

Выбор состава электролита и исследование влияния термической обработки на коррозионную стойкость мартенситно-старяющей стали для силоизмерительных упругих элементов

04, апрель 2015

Унчикова М. В.^{1,*}, Костенко Ю. В.¹

УДК: 621.785.78:669.14.018.8

¹Россия, МГТУ им. Н.Э. Баумана

[*Unchikova_mv@mail.ru](mailto:Unchikova_mv@mail.ru)

Введение

В настоящее время в различных отраслях промышленности широко применяются тензометрические электронные весы, метрологические характеристики которых определяются свойствами силового упругого элемента (СУЭ) - сопротивлением малым пластическим деформациям, необходимым уровнем вязкости при климатических колебаниях температуры, коррозионной стойкостью (общей, межкристаллитной, под напряжением).

Сравнительный анализ различных групп коррозионно-стойких материалов показал [1], что таким требованиям в наибольшей мере удовлетворяют высокопрочные мартенситно-старяющие стали ЭП817 (06X14H6Д2МБТ), ЭП417 (06X15H5Д2Т) и др. Структура и свойства сталей при изготовлении СУЭ формируются в результате сложного технологического процесса, включающего получение прутка, предварительную и окончательную термическую обработку, сварку и другие операции.

Традиционная упрочняющая термическая обработка этих сталей для достижения оптимального сочетания прочности, вязкости и коррозионной стойкости включает закалку от 1000 °С, обработку холодом (только для стали ЭП 817), старение на стадии перестаривания, при котором наряду с выделением упрочняющей фазы ε-Si происходит образование до 25 % ревертированного аустенита [2]. Однако аустенит снижает упругие свойства [3], поэтому условия старения сталей должны исключить возможность образования этой структурной составляющей.

Решение задачи выбора режима старения осложняется тем, что температура, которая обеспечивает максимальную прочность, приводит к уменьшению коррозионной стойкости, вследствие образования крайне неоднородной структуры. Температура старения, оп-

ределяющая степень распада мартенсита, количество и дисперсность выделяющихся фаз, влияет не только на механические, но и коррозионные свойства, поэтому рекомендации по технологии получения и упрочнению детали должны разрабатываться не только с учетом данных об изменении механических свойств, но и по результатам коррозионных исследований.

Известно, что коррозионную стойкость материалов оценивают по результатам натурных и более распространенных лабораторных исследований, которые проводятся в жестких условиях с применением сильнодействующих агрессивных сред, что позволяет существенно сократить время эксперимента.

Коррозионные свойства нержавеющей сталей, которые в условиях электрохимической коррозии находятся, как правило, в пассивном состоянии и подвержены лишь локальным разрушениям, оценивают по поляризационным кривым, построенным потенциодинамическим методом. Коррозионная стойкость материала при этом характеризуется значениями критических точек на поляризационной кривой (рис.1): склонностью к пассивации, скоростью растворения металла в пассивном состоянии, потенциалом перехода в область перепассивации.

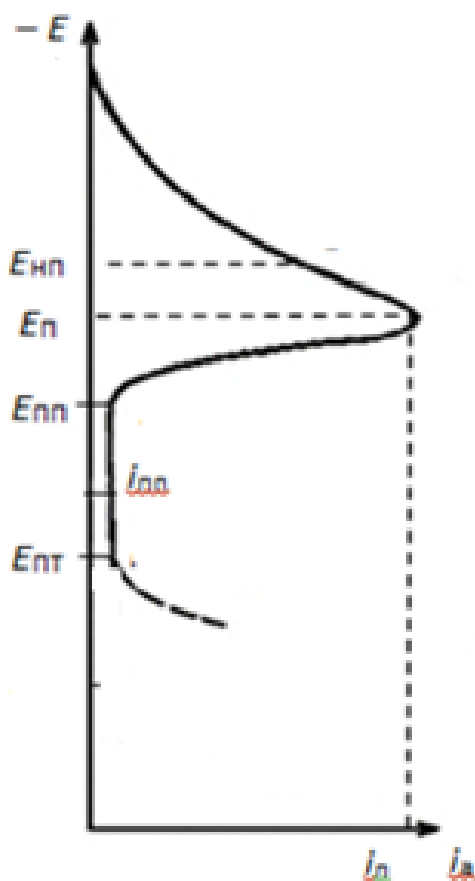


Рис.1. Обобщенная анодная поляризационная кривая для пассивирующихся металлов ($E_{пп}$ – потенциал начала пассивации, $E_{п}$ – потенциал пассивации, $E_{ппп}$ – потенциал полной пассивации, $E_{пт}$ – потенциал питтингообразования, $i_{п}$ – критический ток пассивации, $i_{пп}$ – ток полной пассивации)

Форма поляризационной кривой, а, следовательно, количество параметров, характеризующих коррозионную стойкость сталей, зависят не только от структуры сплава, но и от состава коррозионной среды.

Цель работы заключается в выборе электролита, позволяющего провести сравнительную оценку коррозионной стойкости мартенситно-стареющей хромоникелевой стали ЭП817 после различных режимов старения.

Методика проведения исследований

Известно, что высокопрочные нержавеющие стали подвержены локальной коррозии [4], которую в частности вызывают ионы хлора, поэтому в качестве агрессивных сред были выбраны хлорсодержащие электролиты.

Согласно литературным данным [5], форма поляризационной кривой и возможность пассивации сплава определяются как кислотностью среды, т.е. водородным показателем рН, так и концентрацией ионов хлора, в то время как на процессы питтингообразования и перепассивации прежде всего влияет концентрация ионов хлора. Таким образом, в зависимости от кислотности электролита и концентрации ионов хлора, обобщенная поляризационная кривая (рис.2.а) может трансформироваться, приобретая различную форму :

- уменьшение концентрации $[Cl^-]$ может привести к исчезновению участка питтингообразования – рис. 2,б;
- увеличение концентрации $[Cl^-]$ при одновременном уменьшении рН делает пассивацию невозможной – рис. 2, г;
- при повышении рН исчезают активная и переходная области – рис. 2,г

Для сравнения были выбраны три электролита, состав и водородный показатель которых приведен в табл. 1. Как следует из приведенных данных, электролиты 1, 2 являются нейтральными и различаются концентрацией анионов Cl^- . Электролит 3 относится к кислой среде.

Поляризационные кривые снимали на потенциостате П-5848 в режиме автоматической развертки потенциала со скоростью 0,25 мВ/с. Подготовка поверхности образцов к исследованиям включала следующие операции: механическое шлифование, электролитическое травление с целью удаления наклепанного слоя, промывку этиловым спиртом. Площадь исследуемой поверхности составляла 1 см², остальные грани изолировали лаком, устойчивым в растворах, содержащих ионы хлора. Поляризационные кривые, которые последовательно снимались на трех гранях каждого образца, показали удовлетворительную повторяемость результатов.

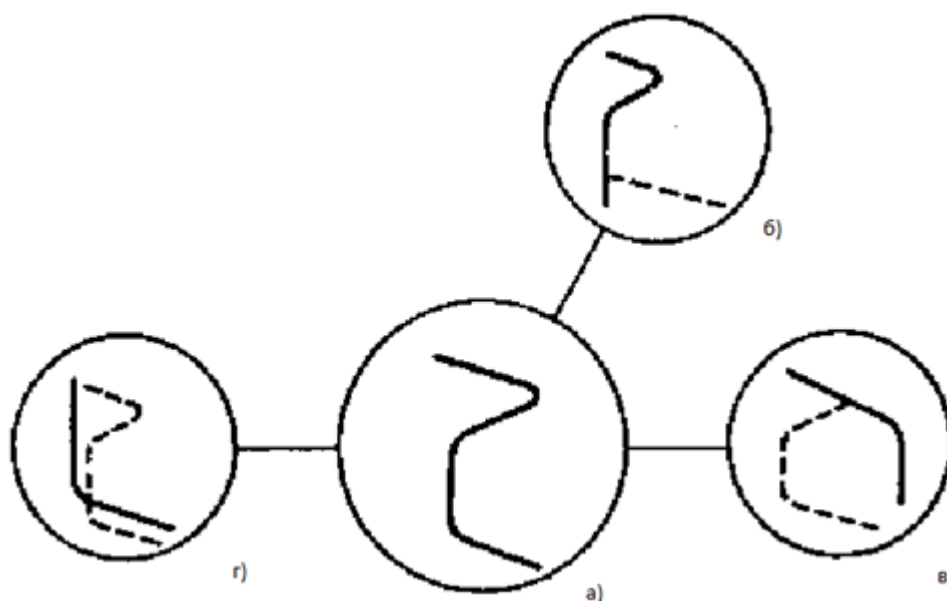


Рис.2. Изменение типа поляризационной кривой в зависимости от состава электролита (условно пунктирными линиями показан первоначальный вид основной анодной кривой).

Таблица 1. Состав и водородный показатель электролитов [6]

№	Состав электролита	pH
1	0,1 н NaCl	~ 6
2	0,01 н NaCl	~ 6
3	0,01н NaCl + +0,01 н HCl	3 – 4

Исследования проводили на образцах стали ЭП 817 после термической обработки, состоящей из закалки от 1000 °С, обработки холодом при -70 °С в течение 2 ч для предотвращения сохранения в структуре остаточного аустенита, старении при температурах 425, 450, 475 °С в течение 1 ч с последующим охлаждением на воздухе.

Вследствие высокой дисперсности упрочняющей ϵ - Си фазы, образующейся при старении этих сталей, и невозможности её изучения металлографическим методом, структурное состояние стали контролировали по уровню твердости. Твердость измеряли на приборе Роквелл по ГОСТ 9013-59.

Результаты и обсуждение результатов

Твердость стали после закалки и обработки холодом составляла 36 HRC₃. Развитие дисперсионного твердения привело к повышению твердости после старения при 425, 450 и 475 °С по отношению к закаленному состоянию на 9,3, 10,3, 11,4 % соответственно. Максимальная твердость 41 HRC₃ была достигнута после старения при 475 °С (табл.2).

Таблица 2. Влияние температуры старения на твердость закаленной стали ЭП817

Режим старения	Твердость HRC,
425 °С, 1 ч	39,7
450 °С, 1 ч	40,0
475 °С, 1 ч	41,0

Испытания по оценке влияния режимов старения на коррозионную стойкость потребовали выбора электролита, чувствительного к происходящим структурным изменениям. Для этого в трех вышеуказанных электролитах (см. табл.1) были построены поляризационные кривые образцов после старения при 425, 450 и 475 °С. Полученные результаты, представленные на рис. 3, показывают, что ни на одной поляризационной кривой, полученной в электролите №1 вследствие высокой концентрации [Cl⁻] не зафиксированы участки пассивного растворения (рис.3,а). В этом случае потенциостатические исследования практически не фиксируют различий в анодном поведении стали в зависимости от температуры старения.

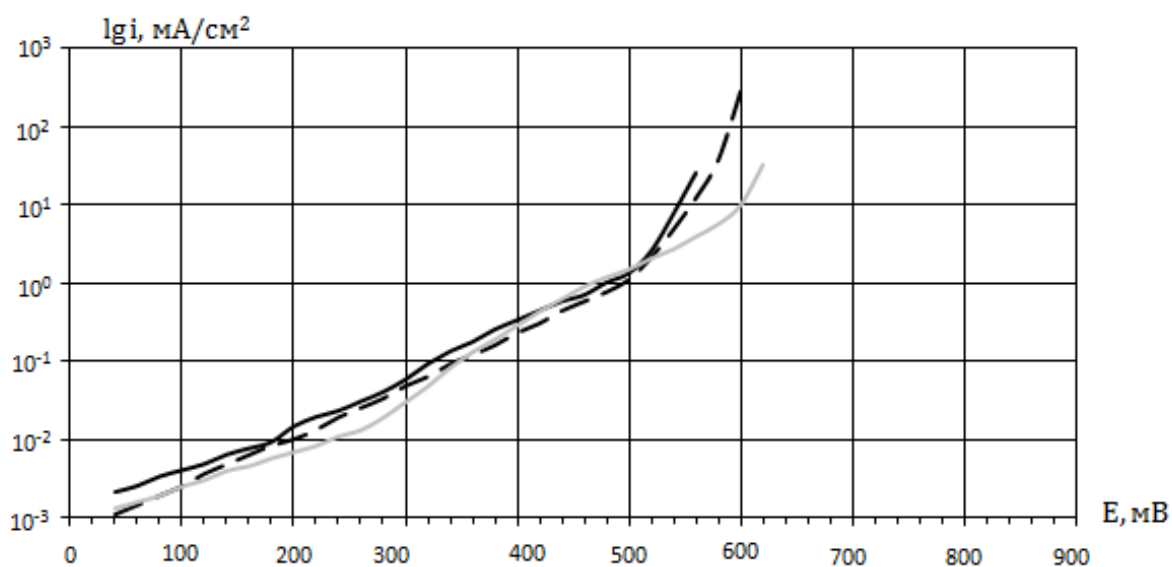
Уменьшение концентрации NaCl в электролите №2 (рис. 3, б) привело к смещению поляризационной кривой в положительную область растворения и появлению пассивного участка.

Присутствие HCl в электролите №3 (рис.3, в) существенным образом повлияло на поляризационную кривую, привело к образованию четко различимых участков, характеризующих различные стадии коррозии - начало пассивации, полную пассивацию и перепассивацию.

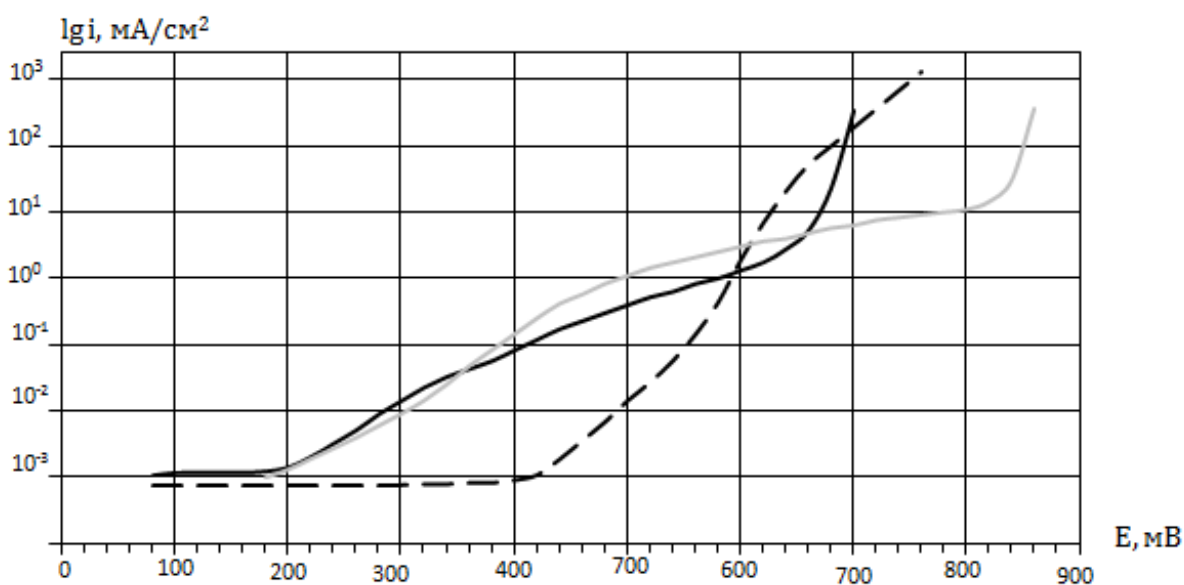
Таким образом, наименее “информативным” и нечувствительным к структурным изменениям при старении является электролит №1, при его использовании возможна лишь приблизительная оценка коррозионной стойкости. При испытаниях в самом “мягком” электролите №2 на поляризационных кривых наблюдается наибольшая протяженность пассивного участка. При использовании электролита №3 коррозионная стойкость оценивается по наибольшему количеству параметров, поэтому именно этот электролит рекомендуется использовать в качестве агрессивной среды при коррозионных испытаниях образцов после различных режимов термической обработки.

Полученные результаты позволили проанализировать влияние температуры старения на коррозионную стойкость. Анодные поляризационные кривые, снятые в электролите №1 показывают, что при повышении температуры старения незначительно растет потенциал растворения и уменьшается ток коррозии, но более полное представление о влиянии температуры старения на коррозионную стойкость можно получить по данным полученным с применением электролита 3 (см. рис.3,в). С повышением температуры старения от 425 до 475 °С облегчается переход металла в пассивное состояние, о чем свидетельствует уменьшение потенциала пассивации $E_{\text{пп}}$ с 240 до 80 мВ. Если старение при 425 °С не приводит к полной пассивации стали электролите №3, то при повышении температуры до

450 и 475 °С полная пассивация поверхности достигается при электродных потенциалах 300-480 и 220-400 мВ соответственно. Сопротивление питтинговой коррозии, определяемое потенциалом питтингообразования и током коррозии, максимально после старения при 450 °С (см. рис.3,в). Таким образом, в исследуемом интервале температур старения наиболее низкая коррозионная стойкость соответствует 425 °С, наиболее высокая – температуре 450 °С. Старение при 475 °С, при котором характеристики прочности максимальны, снижает устойчивость пассивного состояния и усиливает питтингообразование, что согласно ранее проведенным исследованиям [7] может быть связано с обеднением хромом поверхностного слоя в результате его диффузии в оксидный слой и последующим взаимодействием с кислородом воздуха.



а)



б)

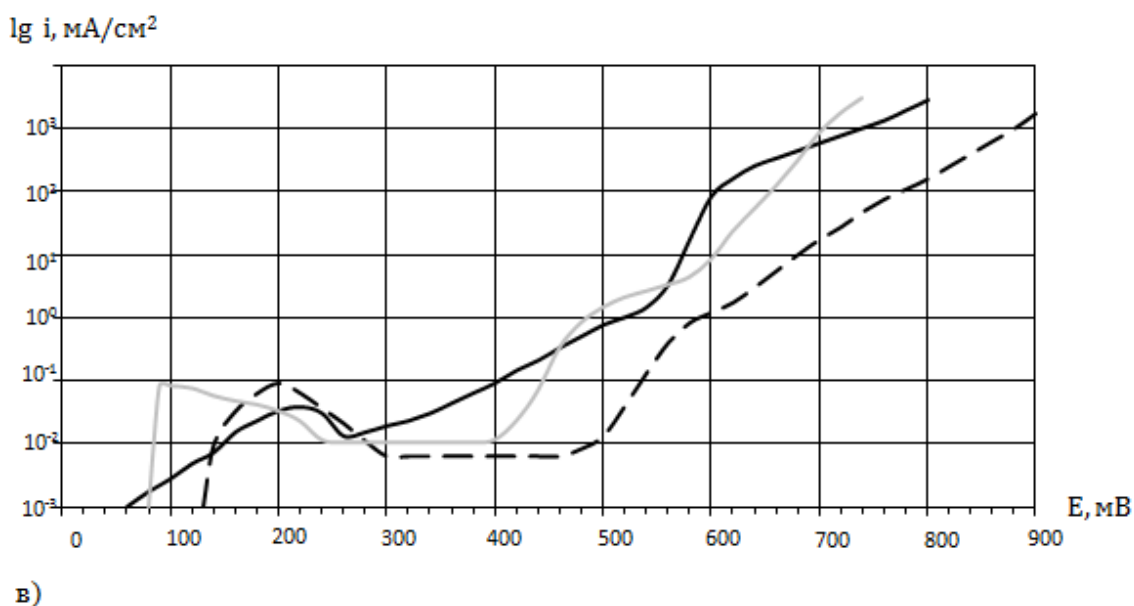


Рис.3. Анодные поляризационные кривые стали ЭП817 (электролиты: 0,1 н NaCl – а; 0,01 н NaCl – б; 0,01 н NaCl + 0,01 н HCl – в) после старения при 425 °С (—); 450 °С (– –); 475 °С (— · —).

Выводы

Важным результатом проведенных исследований является выбор электролита чувствительного к структурным изменениям при старении мартенситно-стареющей стали ЭП817. Применение электролита состава 0,01н NaCl + 0,01н HCl позволило установить, что минимальная скорость анодного растворения предварительно закаленной стали ЭП817 достигается на стадии недостаривания при 450 °С. Состояние наибольшего упрочнения при 475 °С характеризуется некоторым снижением коррозионной стойкости, что проявляется в уменьшении потенциала питтингообразования вследствие образования на поверхности оксидной пленки.

Список литературы

1. Тарасенко Л.В., Красов Т.А., Унчикова М.В. Влияние двухступенчатого старения на свойства мартенситно-стареющей стали 06X14H6Д2МБТ для силоизмерительных упругих элементов // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2004. № 10. С. 7-11
2. Гаврилов Г.Н., Гурашов В.Н., Григорьев В.М. и др. Физико-механические свойства мартенситно-стареющей стали 06X14H6Д2МБТ // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1980. № 4. С. 49-52
3. Рахштадт А.Г. Пружинные стали и сплавы. М.: *Металлургия*. 1982. 400 с.
4. Братухин А.Г., Гурвич Л.Я. Коррозионная стойкость высокопрочных нержавеющей сталей. М.: *Авиатехинформ*. 1999. 208 с.
5. Малахов А.И., Жуков А.П. Основы металловедения и теории коррозии. М.: *Высшая школа*. 1978. 192 с.

6. Шлугер М.А., Ажогин Ф.Ф., Ефимов Е.А. Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия. 1981. 216 с.
7. Тарасенко Л.В., Унчикова М.В. Термическая обработка коррозионно-стойкой стали для изготовления силоизмерительных упругих элементов // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2007. № 2. С. 82-88