

Повышение коррозионной стойкости жаропрочных сталей методом лазерной термической обработки

Improving the Corrosion Resistance of Heat-Resistant Steels by Laser Heat Treatment

Шлякова Е.В.

канд. техн. наук, доцент кафедры физико-математических дисциплин Омского автобронетанкового инженерного института
e-mail: elena6500462@yandex.ru

Shlyakova E.V.

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Department of physical and mathematical disciplines, Omsk Automobile and Armored Engineering Institute
e-mail: elena6500462@yandex.ru

Безруков Д.А.

курсант Омского автобронетанкового инженерного института

Bezrukov D.A.

Cadet, Omsk Tank-Automotive Engineering Institute

Аннотация

Детали современных транспортных средств, изготовленные из жаропрочных сталей и сплавов, в ходе эксплуатации испытывают колоссальные механические нагрузки и воздействие агрессивной высокотемпературной среды. Эти факторы обуславливают стремительное развитие коррозионных процессов различных типов: межкристаллитная коррозия, газовая химическая коррозия, фреттинг-коррозия; на поверхностях сталей появляются эрозии и трещины, проявляется термическая усталость. Эффективным является использование лазерного излучения для модификации поверхностей жаропрочных сталей и сплавов с целью получения упрочненных и устойчивых к коррозионному разрушению структур. В статье описаны методика проведения эксперимента и результаты исследования воздействия лазерной термообработки на скорость коррозионных процессов жаропрочной стали мартенситного класса 40X10C2M и ее микротвердость. Коррозионные испытания, выполненные весовым и электрохимическим методами, убедительно доказывают, что воздействие лазерного излучения, при котором не происходит плавление поверхностных слоев стали, повышает коррозионную стойкость в 3,68 раз, при этом эффективность лазерной термообработки составляет 73%. Воздействие лазерного излучения приводит к образованию на обрабатываемой поверхности зон термического влияния, в которых металлы претерпевают существенные структурные изменения. В результате лазерной термической обработки поверхность исследуемой стали значительно упрочняется, наблюдается рост микротвердости. В рамках выполненных исследований доказано увеличение микротвердости стали 40X10C2M после облучения отдельными импульсами лазера в режимах без оплавления поверхности в 1,5 раза. В сталях мартенситного класса лазерная термическая обработка вызывает образование скрытокристаллического

мартенсита, который и обеспечивает стойкость к коррозионному разрушению и упрочнение обрабатываемого материала.

Ключевые слова: коррозия, коррозионная стойкость, микротвердость, лазерная термообработка, жаропрочные стали.

Abstract

Parts of modern vehicles made of heat-resistant steels and alloys experience enormous mechanical stress and influence of aggressive high-temperature environment in the course of operation. These factors cause rapid development of different types of corrosion processes: intercrystalline corrosion, gas chemical corrosion, fretting corrosion; erosion and cracks appear on steel surfaces, thermal fatigue is manifested. The use of laser radiation to modify the surfaces of heat-resistant steels and alloys in order to obtain structures that are hardened and resistant to corrosion damage is effective. The paper describes the experimental procedure and the results of research of laser heat treatment effect on the rate of corrosion processes of 40X10C2M martensitic class heat-resistant steel and its microhardness. Corrosion tests carried out by weight and electrochemical methods convincingly prove that exposure to laser radiation, in which no melting of steel surface layers takes place, increases corrosion resistance by 3.68 times, with laser heat treatment efficiency of 73 %. Laser irradiation exposure leads to the formation of heat-affected zones on the treated surface, in which metals undergo significant structural changes. As a result of laser heat treatment the surface of the investigated steel is significantly hardened, an increase in microhardness is observed. Within the limits of the executed researches it is proved the increase in microhardness of steel 40X10C2M after irradiation by separate pulses of the laser in modes without surface melting in 1,5 times. Laser heat treatment causes formation of hidden crystalline martensite in martensitic steels, which provides corrosion fracture resistance and hardening of the treated material.

Keywords: corrosion, corrosion resistance, microhardness, laser heat treatment, heat resistant steels.

Детали механизма газораспределения двигателей работают в тяжелых эксплуатационных условиях. Впускные и выпускные клапаны механизма газораспределения испытывают существенные температурные и механические нагрузки. На них воздействуют горячие газы в камере сгорания, а головка и стержень выпускных клапанов нагреваются и в периоды выпуска, когда скорость газов составляет 400–600 м/с, а температура достигает 1200 °С. Действие высоких температур снижает механическую прочность материала клапана, а высокоскоростные газовые потоки и агрессивность среды порождают коррозию и газовую эрозию поверхностей клапана [1]. Большие перепады температуры определяют высокий уровень температурных напряжений. Все это приводит к коррозионным разрушениям клапанов механизма газораспределения двигателей.

Для впускных клапанов форсированных двигателей применяют специальные жаропрочные клапанные стали: 40X10C2M, 12X18H9T, 45X14H14B2M, 45X22H4M3 и им подобные, которые способны сохранять свои свойства при высоких температурах и знакопеременных нагрузках в агрессивных средах.

Перспективным методом упрочнения и повышения коррозионной стойкости поверхности сталей представляется лазерное облучение [2–6]. Излучение лазера имеет специфические свойства: оно монохроматично, когерентно, концентрировано, обладает особой пространственно-временной структурой.

Параметры лазерного излучения определяют характер процессов, протекающих в поверхностных слоях обрабатываемых сталей и сплавов. Возможно образование закалочных структур, оплавление поверхности и аморфизация [7]. На облученной

поверхности возникает зона термического влияния, так называемый «белый слой», структура которого специфична, что и обуславливает поверхностные свойства: коррозионную стойкость, более высокую микротвердость, стойкость к износу [7, 8]. В результате воздействия лазерного излучения происходит измельчение зерен металла, структура гомогенизируется, уменьшается количество дефектов (вакансий, дислокаций, микропор и др.), которые и являются очагами коррозионных процессов [9].

Таким образом, исследование влияния лазерного облучения на стойкость к коррозии и микротвердость жаропрочных сталей, которые являются материалом для изготовления ресурсопределяющих деталей, эксплуатируемых в агрессивной высокотемпературной среде, актуально в научном и прикладном аспектах [10].

Объект исследования – сталь 40X10C2M. Высоколегированная сталь 40X10C2M мартенситного класса используется для изготовления впускных и выпускных клапанов, крепежных деталей двигателей.

В рамках проведенных исследований использованы весовой и потенциостатический методы определения скорости коррозии, математическая обработка полученных результатов, построение графических зависимостей выполнено средствами пакета MS Excel.

Весовой метод определения скорости коррозии основан на вычислении массового показателя коррозии, который характеризует потерю массы образца металла в результате коррозии с единицы поверхности металла в единицу времени [11]:

$$\rho = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau},$$

где ρ – скорость коррозии, $\text{г/см}^2 \cdot \text{час}$; Δm – потеря массы, г; S – площадь поверхности образца, см^2 ; τ – время, час.

Для проведения эксперимента было изготовлено 30 образцов стали 40X10C2M прямоугольной формы площадью 4 см^2 . Поверхность образцов отшлифована с целью удаления оксидных пленок, промыта водой, обработана этанолом, образцы на сутки помещены в эксикатор с термически обработанным силикагелем.

Лазерная термическая обработка осуществлялась на технологической установке ЛТУ-2М при следующих значениях плотности мощности лазерного излучения: $2 \cdot 10^4 \text{ Вт/см}^2$; $3 \cdot 10^4 \text{ Вт/см}^2$; $5 \cdot 10^4 \text{ Вт/см}^2$; $7 \cdot 10^4 \text{ Вт/см}^2$; $9 \cdot 10^4 \text{ Вт/см}^2$. Длительность импульса лазерного излучения равна 1,5 миллисекунды, коэффициент перекрытия пятен составлял 50%. Для уменьшения отражения лазерного луча от поверхности образцов в качестве поглощающего покрытия использовался технический углерод.

Коррозионные испытания облученных и необлученных образцов проводились в растворе серной кислоты с молярной концентрацией эквивалентов 4 моль/л в течение 6 часов. По окончании воздействия агрессивной среды образцы были промыты водой, очищены от продуктов коррозии, взвешены.

Эффективность лазерной термообработки как способа повышения коррозионной стойкости рассчитана по формуле [1]:

$$Z = \frac{\rho_n - \rho_o}{\rho_n} \cdot 100 \%,$$

где Z – эффективность защиты от коррозии, ρ_n – скорость коррозии в необлученных образцах, ρ_o – скорость коррозии облученных образцов.

Наименьшее значение скорости коррозии показано образцами, на которые воздействовало лазерное излучение плотностью мощности $3 \cdot 10^4 \text{ Вт/см}^2$, скорость коррозии при этом уменьшается в 3,68 раз. Относительное повышение коррозионной стойкости, которое характеризует эффективность лазерной

термообработки как способа противокоррозионной защиты стали 40X10C2M, достигает 72,86%. По результатам весовых испытаний построен график зависимости скорости коррозии стали 40X10C2M от плотности мощности лазерного излучения (рис. 1).

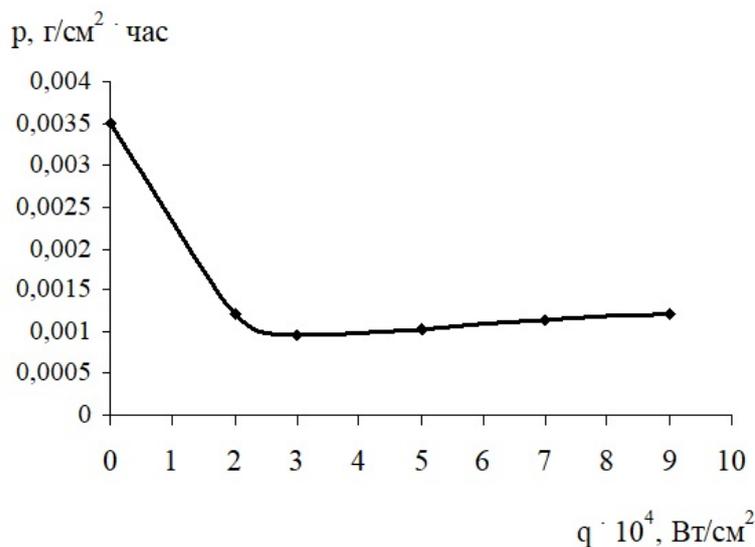


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии стали 40X10C2M от плотности мощности лазерного излучения

В зоне лазерного воздействия образуется специфическая структура – «белый слой», которая характеризуется высокой степенью дисперсности и гомогенности за счет растворения карбидов и равномерного их распределения в поверхностном слое, что и обеспечивает снижение скорости коррозии исследуемого материала.

Микроструктура облученного образца стали 40X10C2M после лазерной термообработки представлена на рис. 2.

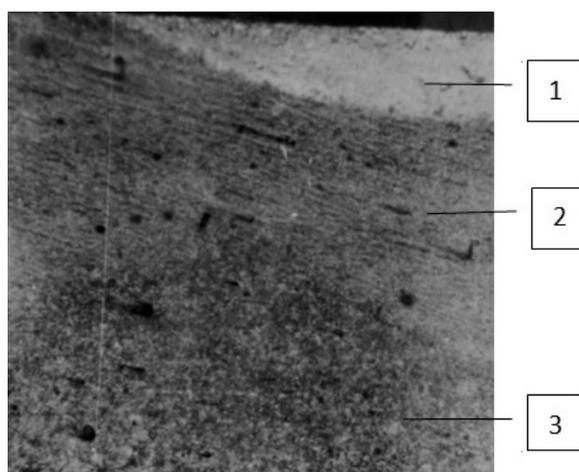


Рис. 2. Микроструктура поверхности стали 40X10C2M после лазерной обработки (100^x): 1 – «белый слой», 2 – переходный слой, 3 – основной слой

С целью подтверждения результатов исследования скорости коррозии весовым методом образцы стали 40X10C2M были подвергнуты электрохимическим испытаниям. Определение коррозионной стойкости стали проводилось электрохимическим способом через построение потенциостатических поляризационных кривых. Потенциостатический метод основан на установлении

с помощью потенциостата постоянного во времени значения потенциала исследуемого электрода по отношению к электроду сравнения и изменения тока в цепи исследуемый-вспомогательный электроды [12]. Эквивалентность скорости электрохимических реакций плотности тока позволяет использовать их как элементы коррозионных испытаний.

Поляризация осуществлялась с использованием потенциостата П-5827 М в стационарной ячейке при температуре 25°C и начиналась через 10-15 мин. после погружения образца в раствор электролита и установления стационарного потенциала. Катодная и анодная ветви устанавливались в прямом направлении от стационарного потенциала последовательно, не вынимая образца из раствора. Выдержка при каждом заданном потенциале составляла 3 мин., после чего фиксировалась величина тока (мА). На рис. 3 показана зависимость величин плотности тока на образцах стали 40X10C2M от плотности мощности лазерного излучения.

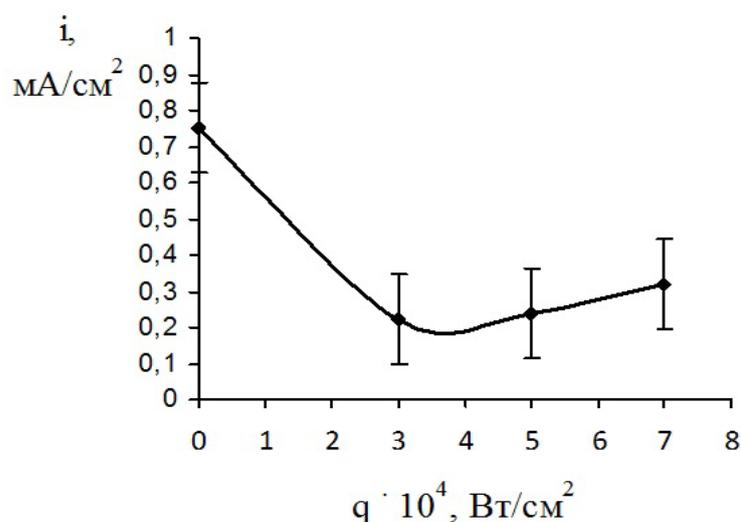


Рис. 3. Зависимость плотности тока коррозии стали 40X10C2M от плотности мощности лазерного излучения

Наименьшие токи коррозии наблюдаются на поверхности образцов исследуемой стали после лазерной термической обработки с плотностью мощности $3 \cdot 10^4$ Вт/см². Таким образом, результаты весовых и электрохимических испытаний тождественны.

Легко пассивирующиеся материалы подвержены межкристаллитной коррозии, что выражается в ускоренном окислении металла по границам зерен. Зачастую скорость растворения приграничных областей на несколько порядков превышает скорость растворения основного металла. Происходит разрушение связей между отдельными зёрнами металла, их последующее выкрашивание, вследствие которого металлическое изделие теряет свои эксплуатационные свойства [11].

Было проведено исследование склонности стали 40X10C2M к межкристаллитной коррозии в агрессивной высокотемпературной среде. Для эксперимента подготовлено 40 образцов стали 40X10C2M площадью 4 см². 15 облученных и 15 необлученных образцов были подвергнуты термической обработке в муфельной печи при температуре 700 °C по 5 облученных и по 5 необлученных — в течение 2, 4 и 8 часов соответственно. Продукты коррозии, которые образовались на поверхности исследуемых образцов, снимали в горячем растворе серной кислоты. После чего проводились электрохимические коррозионные испытания методом построения потенциостатических

поляризационных кривых. В качестве электролита использовался раствор серной кислоты с молярной концентрацией эквивалентов 4 моль/л. Результаты коррозионных испытаний приведены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние времени термической обработки на величины катодного и анодного токов стали 40X10C2M в кислой среде

время термообработки, час	$E_{кат.} = -550 \text{ мА/см}^2$	$E_{ан.} = +100 \text{ мА/см}^2$
0	2,88	33,9
2	11,0	39,8
4	0,59	3,98
8	0,72	18,23

Максимальная скорость анодного процесса наблюдается после двухчасовой термообработки. Если образцы обрабатывались при температуре 700 °С в течение 4 часов, то величины анодных токов меньше, чем на необработанном образце, т.е. скорость анодного растворения у облученных термически обработанных образцов меньше, чем у образцов, не подвергавшихся термообработке. Такие результаты на облученных образцах обусловлены тем, что при термической обработке в течение 2 часов нарушается структура поверхностного облученного слоя. Эффект защиты, связанный с облучением, нивелируется. Увеличение времени термической обработки до 4 часов приводит к тому, что за это время на металлической поверхности формируется оксидная пленка в виде беспористых или слабопористых слоев, которые защищают металл от анодного разрушения. После термообработки в течение 8 часов анодный ток увеличился по сравнению со значениями на образцах, обработанных в течение 4 часов, но его величина не достигает величины анодного тока термически необработанного образца. Таким образом, термически обработанные облученные образцы более устойчивы в коррозионному разрушению.

Анализ электрохимических параметров анодного процесса показывает, что анодные поляризационные кривые во всех случаях имеют область предельного анодного тока (рис. 4).

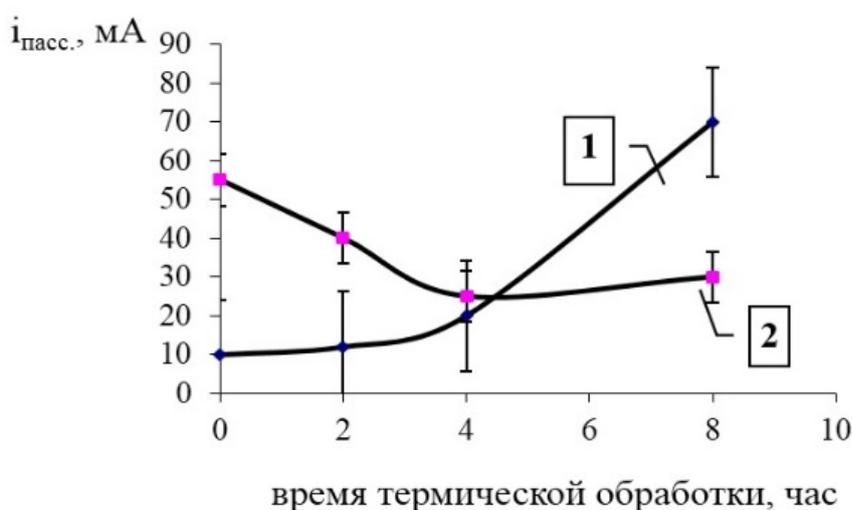


Рис. 4. Зависимости тока пассивации в растворе серной кислоты на неoblученных (1) и (2) облученных образцах стали 40X10C2M от времени термической обработки

В данных случаях это типичная поляризационная кривая (облученные образцы и необлученные без термообработки). В других (необлученные термически обработанные образцы) – предельный анодный ток, очевидно, связан с диффузией ионов через сформировавшийся при термической обработке оксидный слой. Пассивация облученных образцов достигается при более положительных потенциалах, но этот процесс обусловлен реакциями, протекающими при коррозии.

Исследовано влияние лазерной термической обработки на микротвердость поверхности стали 40X10C2M. Цель измерения микротвердости состоит в определении твердости отдельных зерен, фаз и структурных составляющих сплава [13–15]. Исследуемые образцы электролитически отполированы в растворе, состоящем из 0,39 л серной кислоты, 0,29 л воды, 0,02 л хлорной кислоты, 0,04 л уксусной кислоты. Выполнено электролитическое полирование с применением катода из никеля в течение 1 мин. при плотности тока 20 А/дм² и напряжении 30 В. Измерение микротвердости проводилось на приборе ПМТ-3 с нагрузкой 100 кгс с использованием алмазных наконечников с четырехгранной пирамидой и квадратным основанием. Результаты эксперимента представлены на рис. 5.

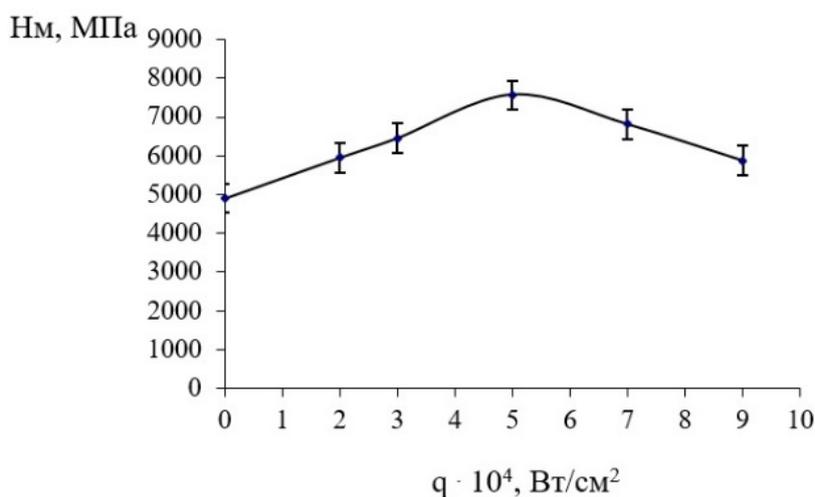


Рис. 5. Зависимость микротвердости поверхности образцов стали 40X10C2M от плотности мощности лазерного излучения

Эффект упрочнения при лазерном воздействии является результатом высокотемпературного сверхбыстрого нагрева поверхности сплава и последующего охлаждения. В облученном материале создаются структуры с высокой степенью дисперсности и гомогенности, характеризующиеся уникальными свойствами [16, 17]. Лазерная термообработка приводит к увеличению микротвердости образцов исследованной стали, что объясняется образованием в обработанном слое мартенситных структур [16]. Твердость мартенсита определяется, главным образом, содержанием углерода в твердом растворе и особой структурой. Повышение микротвердости в результате лазерной термической обработки, по мнению ряда исследователей [18–20], связано со скрытокристаллической формой мартенсита. Кроме высокой микротвердости, поверхностные слои со скрытокристаллическим мартенситом имеют низкую травимость в растворах кислот и значительную износостойкость. Именно такая структура в ряде работ отмечена как «белый слой» [16, 19, 20].

В рамках выполненных исследований установлено, что воздействие лазерного излучения на образцы жаропрочной стали 40X10C2M существенно повышают устойчивость ее к коррозии в кислой среде за счет измельчения зерен металла, растворения карбидов поверхностного слоя, образования гомогенных структур. Скорость коррозии образцов стали 40X10C2M зависит от параметров лазерного излучения. Оптимальный результат достигается при лазерной термической обработке с плотностью мощности излучения $3 \cdot 10^4$ Вт/см², эффективность лазерной обработки как способа противокоррозионной защиты составляет 72,86 %.

Доказано, что лазерная термообработка увеличивает микротвердость поверхностных слоев жаропрочной стали 40X10C2M в 1,5 раза. Упрочнение обусловлено образованием скрытокристаллического мартенсита.

Литература

1. *Шлякова Е.В.* Повышение стойкости к коррозии и износу поверхностей изделий из жаропрочных сталей и сплавов методом лазерной обработки [Текст]: дис. канд.техн. наук: 05.02.01/Е.В. Шлякова. – Омск, 2009. – 149 с.
2. *Решетников С.М.* Коррозионно-электрохимическое поведение стали У-10, подвергнутой лазерной обработке [Текст] /С.М. Решетников //Вестник Удмуртского университета. Физика. Химия, 2012. – Вып. 2. – С. 37-42.
3. *Решетников С.М.* Коррозионно-электрохимическое поведение стали 40X, подвергнутой лазерной обработке [Текст] /С.М. Решетников // Химическая физика и мезоскопия, 2011. – Т. 13. – С. 255-261.
4. *Шлякова Е.В., Кунаев И.В.* Исследование коррозионной стойкости жаропрочных сталей[Текст] /Е.В. Шлякова, И.В. Кунаев //Национальные приоритеты России. Серия 1. Наука и военная безопасность. – 2016. – № 3. – С. 99-101.
5. *Абраимов Н.В.* К вопросу об эффективности многокомпонентных покрытий для жаропрочных сплавов [Текст]/ Н.В. Абраимов, Ю.П. Шкретов, А.М. Терехин, В.В. Лукина, Е.В. Борщ // Коррозия: материалы, защита. – 2005. – № 10. – С. 10-14.
6. *Шлякова Е.В.* Упрочнение и повышение стойкости к коррозии деталей двигателя внутреннего сгорания методом лазерной термообработки[Текст] / Е.В. Шлякова, А.А. Соловьев, И.В. Мозговой //Вестник академии военных наук. – 2013. – № 4(45). – С.196-202.
7. *Смирнова Н.А.* Особенности образования структуры при лазерной обработке [Текст] / Н.А. Смирнова, А.И. Мисюров //Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». – 2012. – С. 115-129.
8. *Мозговой И.В.* Антикоррозионная поверхностная обработка металлов [Текст] /И.В. Мозговой, А.А. Соловьев, Е.В. Шлякова. – Омск: ОмГТУ, 2006. – 188 с.
9. *Шлякова Е.В.* Использование лазерной термообработки для повышения стойкости к коррозии и упрочнения жаропрочных никелевых сплавов [Текст]/ Е.В. Шлякова //Вестник технологического университета. – 2021. – Т. 24. – № 3. – С. 55-59.
10. *Шлякова Е.В.* Исследование влияния лазерной термообработки на коррозионную стойкость сплава ХН70ВМТЮ[Текст] /Е.В. Шлякова //Вестник ТвГУ. Серия: Химия. – 2018. – № 4. – С. 53-64.
11. *Семенова И.В.* Коррозия и защита от коррозии [Текст]/ И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. – Москва: Физматлит, 2002. – 335 с.
12. *Томашов Н.Д.* Теория коррозии и коррозионностойкие материалы [Текст] / Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова – Москва: Металлургия, 1986. – 359 с.
13. *Акишнцева Л.П.* Металлография коррозионностойких сталей и сплавов

- [Текст]/Л. П. Акшенцева. – Москва: Металлургия, 1991. – 287 с.
14. *Арзамасов Б.Н.* Конструкционные материалы: справочник [Текст] /Б.Н. Арзамасов, В.А. Брострем, Н.А. Буше. – Москва: Машиностроение, 1990. – 688 с.
15. *Геллер Ю.А.* Материаловедение [Текст] / Ю.А. Геллер, А.Г. Рахштадт – Москва: Металлургия, 1989. – 456 с.
16. *Григорьянц А.Г.* Упрочнение поверхности сплавов лазерным излучением [Текст]/ А.Г. Григорьянц, А.Н. Сафонов, В.М. Тарасенко и др.// Поверхность. Физика, химия, механика. – 1983. – № 9. – С. 124-131.
17. *Коваленко В.С.* Лазерное и электроэрозионное упрочнение материалов [Текст] / В.С. Коваленко, А. Д. Верхотуров, Л.Ф. Головкин. – Москва: Наука, 1986. – 276 с.
18. *Абильсиитов Г.А.* Модифицирование поверхностей материалов с помощью лазерного излучения [Текст] / Г.А. Абильсиитов, В.М. Андрияхин, А.Н. Сафонов – Изв. АН СССР. Сер. Физическая. – 1983. – Т. 47. – № 8. – С. 1468-1478.
19. *Григорьянц А.Г.* Методы поверхностной лазерной обработки [Текст] / А.Г. Григорьянц. – Москва: Высшая школа, 1987. – 192 с.
20. *Рыкалин Н.Н.* Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов: справочник [Текст] / Н.Н. Рыкалин, А.А. Углов, И.В. Зуев, А.Н. Кокора. – Москва: Машиностроение, 1985. – 496 с.