УДК 621.793 (07)

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ СТАЛИ 10 С АЛМАЗОПОДОБНЫМ ПОКРЫТИЕМ

[1]Клевцов Г.В., [2]Валиев Р.З., [1]Клевцова Н.А., [1]Ильичев Л.Л., [1]Кушнаренко Е.В., [1]Кашапов М.Р., [2]Рааб А.Г., [2]Ганеев А.В.

[1]Оренбургский государственный университет, Оренбург, e-mail: Klevtsov11948@mail.ru;
[2]Институт физики перспективных материалов, Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа, e-mail: RZValiev@mail.rb.ru

Исследовали коррозионную стойкость образцов из стали 10 в исходном состоянии и после равноканального углового прессования (РКУП) в субмикрокристаллическом состоянии без покрытия и с упрочняющим покрытием. Тонкопленочное упрочняющее алмазоподобное покрытие наносили на поверхность образцов с помощью установки финишного плазменного упрочнения. Толщина покрытия составляла 1 мкм. Образцы полностью погружали в испытательный раствор (5 %-й раствор NaCl + 0,5 %-й раствор CH_3COOH, насыщенный сероводородом, pH ≤ 3,5; T = 297 К). Время коррозионного воздействия – 96 часов. Скорость коррозии (г/м^2·ч) определяли по разности масс образцов до и после коррозионных испытаний. Проведено металлографическое исследование поверхности образцов до и после коррозии. Результаты исследования показали, что РКУП повышает коррозионную стойкость стали 10 в 1,4 раза по сравнению с исходным состоянием. Коррозионная стойкость стали 10 после РКУП с покрытием также выше по сравнению с коррозионной стойкостью стали 10 в исходном состоянии с покрытием.

Ключевые слова: равноканальное угловое прессование (РКУП), коррозионная стойкость стали, упрочняющее покрытие

CORROSION RESISTANCE NANOSTRUCTURED STEEL 10 WITH DIAMOND-LIKE COATINGS

[1]Klevtsov G.V., [2]Valiev R.Z., [1]Klevtsova N.A., [1]Ilichev L.L., [1]Kushnarenko E.V., [1]Kashapov M.R., [2]Raab A.G., [2]Ganeev A.V.

[1]Orenburg State University, Orenburg, e-mail: Klevtsov11948@mail.ru;
[2]Institute of Physics of Advanced Materials, Ufa State Aviation Technical University, Ufa, e-mail: RZValiev@mail.rb.ru

Corrosion resistance of specimens of steel 10 in the initial state and in the sub micro crystalline state after equal-channel angular pressing (ECAP) uncoated and coated reinforcing was investigated. Thin-film diamond-like hardening coating applied to the sample surface by setting the finishing plasma hardening. The coating thickness was 1 micron. The samples were completely immersed in the test solution (5 % solution of NaCl + 0,5 % solution of CH_3COOH, saturated with hydrogen sulfide, pH ≤ 3,5; T = 297 K). Time corrosion was 96 hours. The corrosion rate (g/m^2·h) was determined by the mass difference between the samples before and after corrosion tests. The surface of specimens before and after corrosion was investigated by metallographic. It was shown, equal-channel angular pressing enhances the corrosion resistance of steel 10 in 1,4-fold compared with baseline. Corrosion resistance of specimens of steel 10 after ECAP + hardening coating also higher compared with the corrosion resistance of steel 10 with hardening coating in the initial state.

Keywords: equal channel angular pressing (ECAP), corrosion resistance, hardening coating

В последнее время широкое распространение получил новый класс конструкционных материалов: класс объемных наноструктурированных металлических материалов с субмикрокристаллической структурой, полученных методами интенсивной пластической деформации (ИПД), например, равноканальным угловым прессованием (РКУП) [1, 2]. Данные материалы обладают высокой прочностью, что способствует их внедрению в различные области техники [3, 4]. В настоящее время наиболее актуальными проблемами в области физического материаловедения наноструктурированных металлических материалов является изучение стабильности структуры в процессе воздействия внешних факторов [5], прежде всего, коррозионных сред. Весьма перспективным направлением повышения коррозионной стойкости металлических материалов является нанесение на их поверхность коррозионностойких упрочняющих покрытий [6]. Однако сведений о коррозионной стойкости наноструктурированных материалов с покрытием в литературе практически нет.

Целью настоящей работы является исследование коррозионной стойкости образцов из стали 10 в исходном состоянии и после РКУП в субмикрокристаллическом состоянии без покрытия и с упрочняющим покрытием.

Материалы и методы исследования

В качестве исследуемого материала использовали промышленную сталь 10 (0,11 % C) в исходном состоянии (средний размер зерна $d_{ср}$ = 45 мкм) и после РКУП при 200 °C, 4 прохода, маршрут Вс, угол φ = 120° [1, 2] (средний размер зерна $d_{ср}$ = 300 нм). Твердость стали определяли по методу Бринелля

(ГОСТ 9012–59). Прочностные характеристики определяли на разрывной машине Р-10 по ГОСТ 1797–84. Диаметр образцов для определения механических свойств равен 3 мм.

Механические свойства стали 10 в исходном состоянии и после РКУП в субмикрокристаллическом состоянии представлены в табл. 1.

Таблица 1

Механические свойства стали 10 в исходном состоянии и после РКУП

Состояние стали	НВ	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_т$, МПа	δ, %
Исходное состояние	121	460	350	25
После РКУП при 200 °С, 4 прохода	235	1028	989	8

Для коррозионных испытаний использовали образцы размером 10×10×3 мм с упрочняющим покрытием и без покрытия. Тонкопленочное упрочняющее алмазоподобное покрытие на основе оксикарбонитрида кремния наносили на поверхность образцов с помощью установки финишного плазменного упрочнения УФПУ-111. Толщина покрытия составляла 1 мкм. Далее образцы полностью погружали в испытательный раствор (5 %-й раствор NaCl по ГОСТ 4233 + 0,5 %-й раствор CH_3COOH по ГОСТ 19814, насыщенный сероводородом, pH ≤ 3,5; T = 297 К). Время коррозионного воздействия – 96 часов. Скорость коррозии (г/м^2·ч) определяли по разности масс образцов до и после коррозионных испытаний. Металлографические исследования поверхности образцов до и после коррозии проводили с помощью металлографического микроскопа МИМ-8.

Результаты исследования и их обсуждение

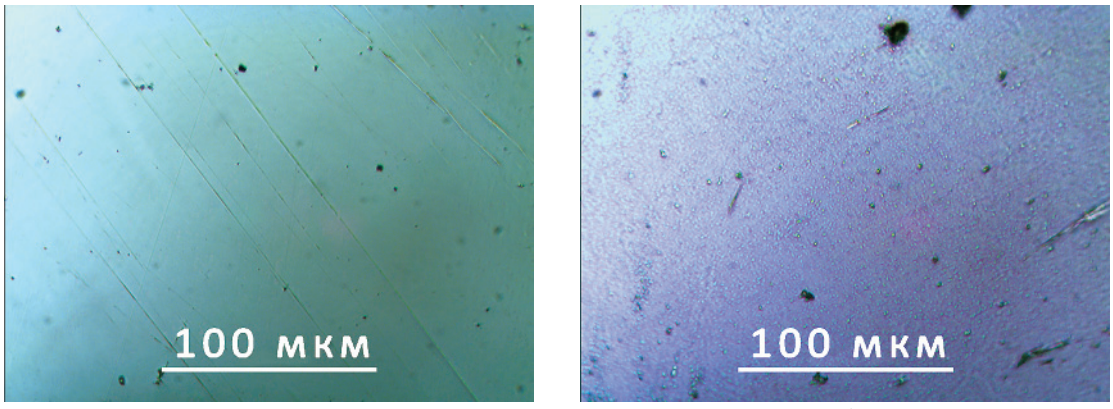
Результаты испытаний образцов на коррозионную стойкость приведены в табл. 2. Из данной таблицы видно, что скорость коррозии образцов из стали 10 после РКУП в 1,4 раза ниже по сравнению с исходным состоянием. После нанесения упрочняющего покрытия скорость коррозии образцов в исходном состоянии уменьшилась в 2,3 раза, а образцов после РКУП – в 3,1 раза. Можно предположить, что покрытие, нанесенное на поверхность образцов стали 10 после РКУП, обладает большей адгезионной прочностью, обеспечивающей лучшую защиту стали от коррозии.

Таблица 2

Скорость коррозии (г/м^2·ч) образцов из стали 10 без покрытия и с покрытием в исходном состоянии и после РКУП

Исходное состояние		После РКУП	
без покрытия	с покрытием	без покрытия	с покрытием
5,104	2,270	3,615	1,153

Металлографические исследования поверхности образцов из стали 10 до (рис. 1, а) и после коррозионных испытаний (рис. 2, а, б) показали, что в результате коррозионного воздействия поверхность образцов из стали в исходном состоянии практически полностью повреждена путем питтинговой коррозии (рис. 2, а). Поверхность образцов из стали после РКУП повреждена в меньшей степени (рис. 2, б). Такой вид поверхности образцов хорошо согласуется с данными определения скорости коррозии стали 10 в исходном состоянии и после РКУП (см. табл. 2).



а б

Рис. 1. Поверхность образцов стали 10 до (а) и после (б) нанесения покрытия

После нанесения упрочняющих покрытий (рис. 1, б) на поверхность образцов из стали 10 в исходном состоянии и последующего коррозионного воздействия (рис. 2, в) поверхность образцов повреждена в меньшей степени, чем в образцах без покрытия. Хорошо видны округлые следы питтинговой коррозии размером не более 50 мкм (см. рис. 2, в). Поверхность образцов из стали 10 после РКУП с нанесенным покрытием после воздействия коррозионной среды (рис. 2, г) также повреждена питтинговой коррозией. Однако на такой поверхности большую площадь занимают свободные от коррозии участки, что также согласуется с результатами оценки скорости коррозии (см. табл. 2).

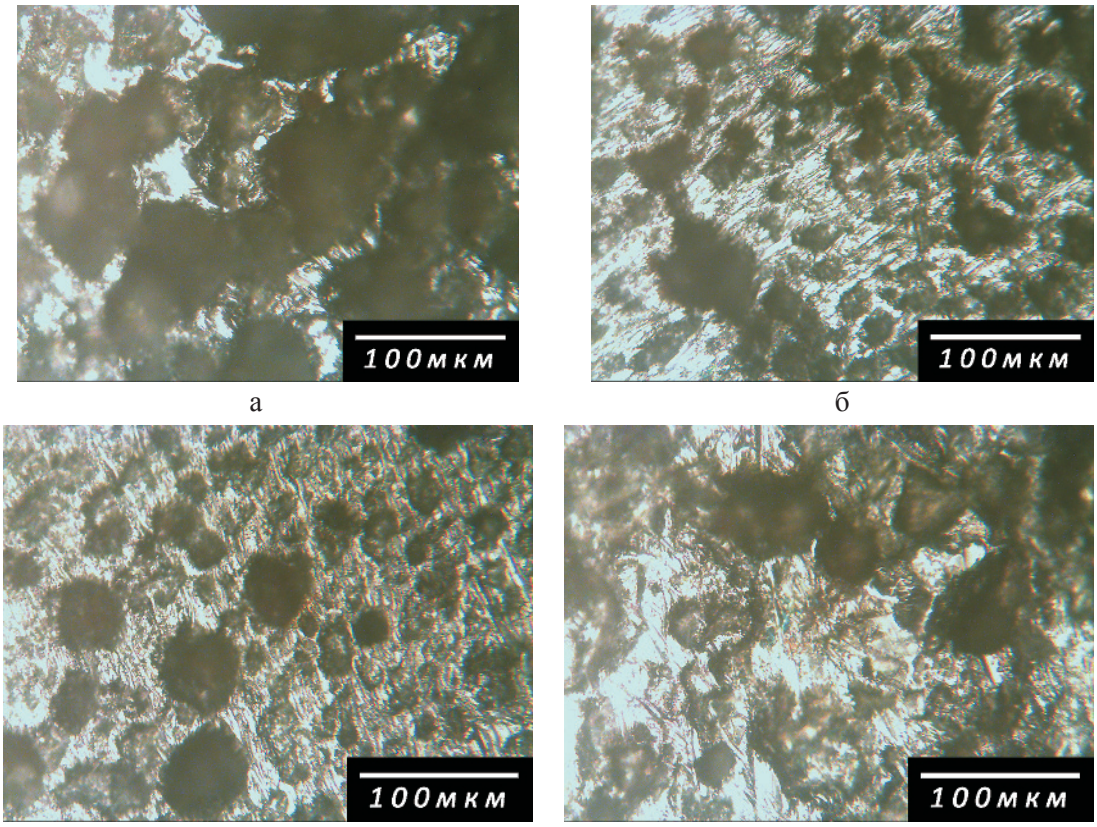


Рис. 2. Поверхность образцов стали 10 после коррозии:
а – исходное состояние; б – после РКУП;
в – исходное состояние с покрытием; г – после РКУП с покрытием

Выводы

1. Равноканальное угловое прессование (РКУП), формируя субмикрокристаллическую структуру, повышает коррозионную стойкость стали 10 в 1,4 раза по сравнению с исходным состоянием.

2. Нанесение упрочняющего алмазоподобного покрытия повышает коррозионную стойкость стали 10, причем в образцах из стали 10 после РКУП с покрытием коррозионная стойкость выше, чем в образцах из стали в исходном состоянии.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП (ГК № 16.513.11.3018).

Список литературы

1. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 272 с.

2. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 398 с.

3. Гусев А.И., Рempель А.А. Нанокристаллические материалы. – М.: Физматлит, 2000. – 224 с.

4. Наноструктурный титан для биомедицинских применений: новые разработки и перспективы коммерциализации / Р.З. Валиев, И.П. Семенова, В.В. Латыш, А.В. Щербаков, Е.Б. Якушина // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3, № 9–10. – С. 80–89.

5. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Прочность наноструктур // Успехи физических наук. – 2009. – Т. 179, № 4. – С. 337– 358.

6. Использование ионно-плазменных покрытий для повышения прочности и коррозионной стойкости изделий / Л.Л. Ильичев, Г.В. Клевцов, Ш.Г. Насыров, В.И. Рудаков, Н.А. Клевцова. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2007. – 198 с.

References

1. Valiev R.Z., Alexandrov I.V. Nanostrukturnye materialy, poluchennye intensivnoy plasticheskoy deformatsiey (Nanostructured materials produced by severe plastic deformation). Moscow, Logos, 2000. 272 p.

2. Valiev R.Z, Aleksandrov I.V. Obemnye nanostrukturnye metallicheskie materialy: poluchenie, struktura i svoystva (Volume nanostructured metal materials: reception, structure and properties). Moscow, IKTS Akademkniga, 2007. 398 p.

3. Gusev A.I., Rempel A.A. Nanokristallicheskie materialy (Nanocrystalline materials). Moscow, Fizmatlit, 2000. 224 p.

4. Valiev R.Z., Semenova I.P., Latyshev V.V., Scherbakov A.V. Yakushina E.B. Nanostructurnyy titan dlya biomeditsynskirh primeneniy: novye razrabotki I perspektivy kommertsializatsii (Nanostructured titanium for biomedical applications: new prospects for the development and commercialization) // Rosiyskie nanotekhhnologii, 2008. T. 3. no. 9-10. pp. 80-89.

5. Andrievskiy R.A., Glezer A.M., Uspekhi fizicheskikh nauk, 2009, t.179, no.4, pp. 337– 358.

6. Ilichev L.L., Klevtsov G.V., Nasyrov S.H., Rudakov V.I., Klevtsova N.A. Ispolzovanie ionno-plazmennykh pokrytiy dlya povysheniya prochnosti I korrozionnoy stoykosti izdeliy (The use of ion-plasma coatings to improve durability and resistance to corrosion products). Orenburg: SEI OSU, 2007. 198 p.

Рецензенты:

Кушнаренко В.М., д.т.н., профессор, зав. кафедрой деталей машин и прикладной механики Оренбургского государственного университета, г. Оренбург;

Кучеренко М.Г., д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой радиофизики и электроники Оренбургского государственного университета, г. Оренбург.

Работа поступила в редакцию 20.04.2012.