

РОЛЬ ПРОЦЕСІВ РЕПАСИВАЦІЇ В СХИЛЬНОСТІ СТАЛЕЙ ТА СПЛАВІВ ДО КОРОЗІЙНОЇ ВТОМИ

Подано результати досліджень процесів репасивації нержавіючих сталей різних класів та титанового сплаву VT5B після зачищення поверхні склом в деаерованому аргоні хлоридвмісному середовищі та при вільному доступі кисню. Одержано математичні моделі репасивації корозійнотривких сталей. На основі порівняння їх схильності до корозійної втоми та кінетичними параметрами процесу відновлення пасивних плівок зроблено висновок, що швидкість репасивації корозійнотривких сталей після їх механічного активування не є визначальним фактором їх корозійної витривалості.

Вступ

Циклічне деформування пасивних металів в агресивних середовищах передбачає механічне руйнування поверхневих плівок і електрохімічну активацію процесів взаємодії із середовищем. Інтенсивність розчинення активованих ділянок і утворення локальних виразок буде гальмуватися репасивацією. Можна припустити, що чим швидше протікає відновлення пасивної плівки, тим повільніше утворюються на поверхні корозійно-втомні пошкодження, зароджуються тріщини і протікає руйнування металу. Для уточнення цього питання в даній роботі вивчено характер репасивації різних корозійнотривких сплавів після знімання пасивної плівки зачищенням у взаємозв'язку із зниженням їх витривалості у корозивному середовищі.

Матеріали та методика досліджень

Об'єктами досліджень були нержавіючі сталі різного класу (табл. 1) та титановий сплав VT5B (5,1%Al, 1,5%V, 1,1Mo, решта-Ti). Кінетику відновлення пасивних плівок вивчали за характером зміни потенціалу та струму поляризації після зачищення поверхні зразка, що обертається в 3%-ому водному розчині NaCl з частотою 50 Гц, склом. Сила притискання скла до зразка дорівнювала 40Н, що ще не викликало його видимого зношування [1]. В електричну схему вимірювання електрохімічних параметрів входили потенціостат ПИ-50-1.1, запам'ятовуючий осцилограф С8-13 та мікроампервольтметр Н3012. Температуру робочого середовища підтримували за допомогою термостата в межах $293 \pm 0,5$ К. В конструкції електрохімічної комірки передбачена можливість підведення інертного газу, що дає можливість виключити вплив розчиненого в електроліті кисню на процеси репасивації. Використовували насичений хлоридсрібний електрод порівняння.

Таблиця 1

Хімічний склад та механічні властивості сталей

Сталі	Вміст елементів, %						σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Інші компоненти		
20X13	0,13	0,50	0,60	12,8	–	–	850	685
08X18H10T	0,07	0,43	0,38	17,6	10,6	Ti–0,9	480	200
08X18Г12Н5АБ	0,08	0,70	12,5	18,7	5,1	Nb–1,0 N–0,35	800	520
08X17H6Г	0,08	0,39	0,36	17,6	6,3	Ti–0,9	890	790
09X17H7Ю	0,09	0,80	0,74	16,7	7,3	Al–0,7	870	780
10X26H5M2	0,07	0,69	1,25	26,4	5,2	Mo–1,5	640	530

Результати досліджень та їх обговорення

Встановлено, що знімання пасивної плівки на усіх досліджених сталях та сплавах шляхом зачищення поверхні склом зміщує електродний потенціал в область негативних значень та зростання густини струму поляризації при потенціалі поляризації,

рівному потенціалу корозії (рис. 1). Припинення активації поверхні супроводжується ростом потенціалу, інтенсивність якого для різних металів є різна. Найбільш негативні значення потенціалу при зачистці характерні для титанового сплаву ПТ5В ($E_3 = -1200 \pm 10$ мВ). Упродовж першої секунди репасації він зростає до $E = -815 \pm 5$ мВ, що складає 55% всієї зміни за 1 хвилину. Для часу, більшого за 1 с, зміна E проходить плавніше.

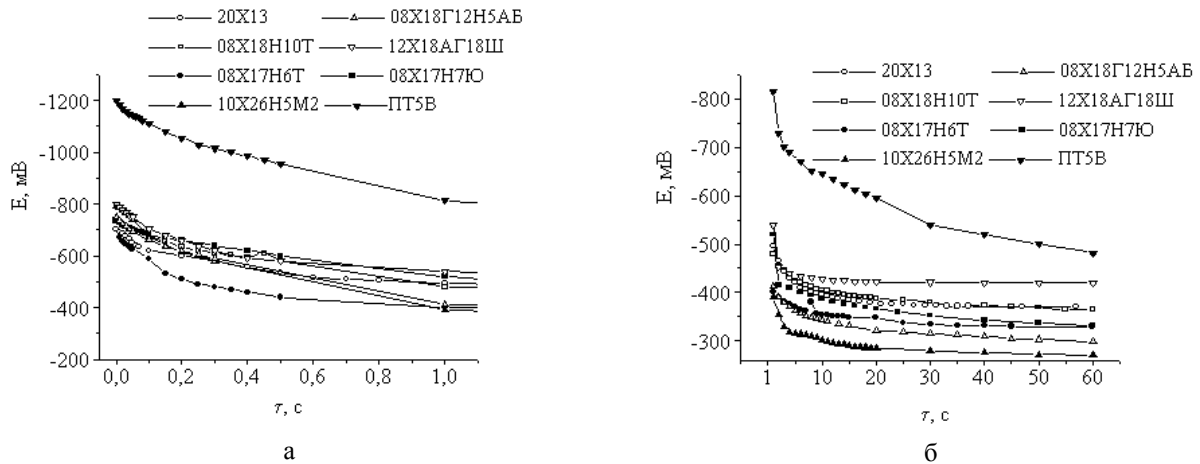


Рис. 1. Залежність електродного потенціалу від часу репасації корозійнотривких сталей та сплавів після зачищення в 3% розчині NaCl: а – 0...1 с; б – 1...60 с.

Репасація нержавіючих сталей протікає інтенсивніше, ніж титанового сплаву: протягом першої секунди зміна потенціалу складає $\sim 60\text{--}80\%$. Найшвидше зростає потенціал сталі 08X17H6T і найповільніше – 08X17H7Ю. Для сталей аустенітного класу цей показник складає $\sim 65\text{--}75\%$. Базуючись на характері зміни потенціалу з часом важко оцінити інтенсивність розчинення при репасації активованої поверхні. Ці результати складно також узгодити із схильністю до корозійної втоми випробуваних сталей та сплавів: швидше зростання потенціалу не відповідає вищій корозійній витривалості [2]. Тому було досліджено зміну струму поляризації при потенціалі поляризації рівному корозійному (рис. 2). При цьому початковий струм поляризації рівний нулю і всі його зміни пов'язані лише із механічною активацією та електрохімічною репасацією поверхні зразка.

На кривих струм поляризації – час репасації ($i_{пол} - \tau$) для всіх досліджених металів спостерігається (рис. 2) початкова різка зміна $i_{пол}$. Через деякий час (τ_n) хід цих кривих стає плавнішим. Цей час є найбільшим для сталей 20X13 та 08X17H6T ($\tau_n \approx 0,3$ с) і найменшим для 10X26H5M2 ($\tau_n \approx 0,1$ с). Для решти досліджених металів $\tau_n \approx 0,15$ с. За цей час значення струму поляризації зменшується на $\sim 70\text{--}95\%$, тобто більше, ніж на половину. Згідно літературних джерел [3-5], первинна поверхнева, переважно адсорбційна, плівка, що є основним гальмуючим фактором анодного процесу, формується за проміжок часу, що сумірний із $\tau = \tau_n$, і надалі йде її трансформування та ріст. Тобто основне гальмування процесів розчинення протікає в початковий проміжок часу репасації.

Зменшення струму протягом відновлення пасивної плівки після зачистки поверхні сталей та сплавів описується переважно експоненціальними залежностями [3,8,9]. Найпростішою з них є:

$$i = i_0 \exp(-v\tau), \quad (1)$$

де i – значення струму в момент часу τ після зачищення;

i_0 – максимальне значення струму при зачищенні;

v – постійна репасації, що пропорційна питомому покриттю поверхні металу пасивною плівкою за одиницю часу.

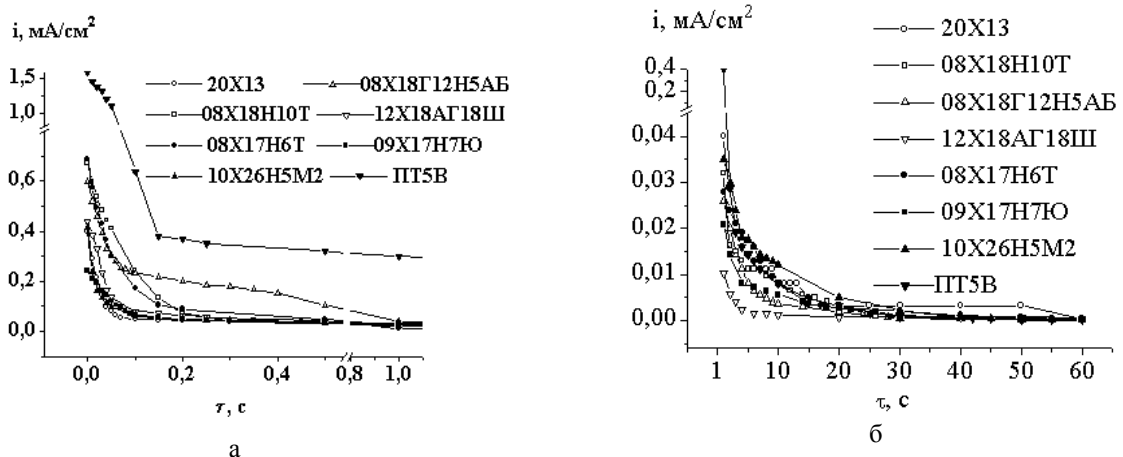


Рис. 2. Залежність густини струму поляризації ($E_{пол} = E_{кор}$) при різних часах репасивації корозійно-тривких сталей та сплавів після зачищення в 3% розчині NaCl: а – 0...1 с; б – 1...60 с.

Для проміжку часу від $\tau=0$ до τ_n було побудовано математичні моделі репасивації корозійно-тривких сталей за рівнянням (1). Для цього використовували комп'ютерну програму Origin 3. Одержано наступні залежності:

20X13:	$i = 0,074 \cdot \exp(-12,5 \tau);$	
08X18H10T:	$i = 0,22 \cdot \exp(-16,7 \tau);$	
08X18G12H5AB:	$i = 0,41 \cdot \exp(-28,0 \tau);$	
12X18G18Ш:	$i = 0,62 \cdot \exp(-18,9 \tau);$	(2)
08X17H6T:	$i = 0,72 \cdot \exp(-5,3 \tau);$	
09X17H7Ю:	$i = 0,034 \cdot \exp(-62,5 \tau);$	
10X26H5M2:	$i = 0,59 \cdot \exp(-40,0 \tau);$	

Враховуючи, що стала репасивації ν практично характеризує інтенсивність відновлення пасивної плівки, можна стверджувати, що найшвидше вона відновлюється на сталі 09X17H7Ю ($\nu=62,5$) і найповільніше на 08X17H6T ($\nu=5,3$). Порівнюючи значення ν і коефіцієнта циклічної міцності за впливу середовища (β) для різних сталей, який є співвідношенням їх границі втоми в середовищі та у повітрі й показує схильність до корозійно-втомного руйнування, можна побачити різні тенденції їх зміни при переході від одного металу до іншого (табл.2). Послідовність розташування нержавіючих сталей за зростанням β (зниження чутливості до середовища) не співпадає із такою за зменшенням сталої репасивації ν . Тобто важко провести паралелі між швидкістю відновлення пасивної плівки на сталі і її схильністю до корозійної втоми.

Це також підтверджується співвідношенням β та кількості електрики, що йде на додаткове розчинення металу при репасивації протягом першої секунди (Q_1) внаслідок електрохімічної активації. Більші матеріальні втрати при локальному розчиненні активованої сталі, що пропорційні до Q_1 , мали би привести до швидшого утворення виразкоподібних корозійновтомних пошкоджень та руйнування зразків. Однак, більші значення Q_1 не відповідають більшій схильності нержавіючих сталей до корозійної втоми.

Тобто основну роль в гальмуванні розчинення механічно активованої поверхні корозійно-тривких сталей грають швидкодіючі адсорбційні процеси, а не ріст і трансформація поверхневої плівки. Це підтверджується також тим, що хоч репасивація титанового сплаву ПТ5В протікає повільніше від нержавіючих сталей (рис. 1, 2) і кількість розчиненого металу за одиницю часу більша ($Q_1=0,412$), він має найменше зниження витривалості в 3% розчині NaCl [6].

Таблиця 2

Значення коефіцієнта циклічної міцності за впливу середовища (β), постійної репасивації (ν) та кількості електрики, що йде на додаткове розчинення металу при відновленні пасивної плівки протягом 1 с (Q_1) для різних корозійно-тривких сталей*

Сталь	β	$\nu, \text{с}^{-1}$	$Q_1, \text{к}$
20X13	0,22	12,5	0,120
08X17H6T	0,48	5,3	0,103
09X17H7Ю	0,54	62,5	0,023
10X26H5M2	0,69	40,0	0,048
12X18Г18Ш	0,76	18,9	0,081
08X18H10T	0,92	16,7	0,049
08X18Г12H5АБ	0,96	28,0	0,058

$$*\beta = \sigma_{1c} / \sigma_1;$$

де σ_1 та σ_{1c} – границя втоми на повітрі та в корозивному середовищі.

Відомо [7], що пасивування металів у водних розчинах може протікати також за рахунок кисню молекул H_2O . На прикладі сталей 08X17H6T та 20X13 (рис.3) було встановлено, що їх репасивація в деаерованому аргоні 3% водному розчині NaCl протікає повільніше (криві 2,4), ніж при вільному доступі повітря (криві 1,3). Це свідчить про те, що захисні плівки на поверхні металу утворюються інтенсивніше, коли в розчині присутній кисень. Значить гальмування розчинення механічно активованої поверхні мало би бути менше і утворення корозійно-втомних пошкоджень прискореним. Однак випробування зразків із сталі 20X13 на корозійну витривалість в деаерованому аргоні 3% розчині NaCl не показало зниження її витривалості.

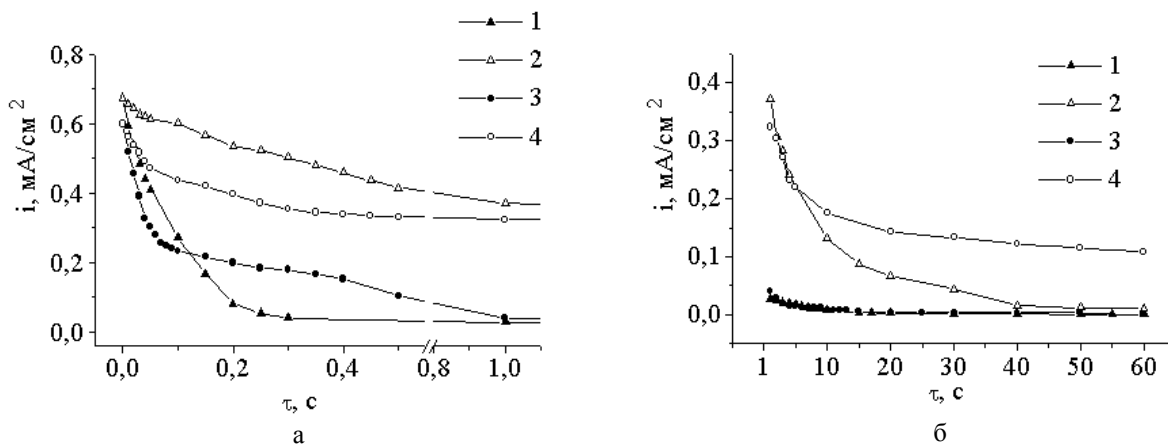


Рис. 3. Залежність густини струму поляризації ($E_{\text{пол}}=E_{\text{кор}}$) при репасивації нержавіючих сталей 08X17H6T (1,2) та 20X13 (3,4) в природно аерованому (1,3) та деаерованому аргоні 3%-му розчині NaCl після зачищення: а – 0...1 с; б – 1...60 с.

Висновки

Швидкість репасивації корозійнотривких сталей після їх механічного активування не є визначальним фактом у їх схильності до корозійної втоми. Ступінь впливу хлоридвмісного середовища на витривалість корозійнотривких сталей в більшій мірі залежить від інтенсивності пошкоджень пасивної плівки, ніж від швидкості її відновлення.

The outcome of studies of processes repassivation of stainless steels of miscellaneous classes and titanium alloy IT5B after a smooth out of a surface by glass in deaerated by an argon chloride inclusive to environment and at free access of oxygen are representing. Is obtained mathematical models repassivation stainless steels. On grounds of comparison of their predilection to a corrosion fatigue and kinetic arguments of a de-

oxidation process of passive films made the concluding, that the velocity repassivation of corrosion-resisting steels after their mechanical activation is not the defining factor of their corrosive endurance life.

Література

1. Хома М., Залужець А., Винар В. Методичні підходи до вивчення активації та репасації металів // Фіз.-хім. механіка матеріалів: Пробл. корозії та протикор. ахисту матеріалів. – 2002. – Спец. випуск № 3 – С. 604-619.
2. Похмурський В.І., Хома М.С. Умови та критерій корозійно-втомного рйнування корозійнотривких сталей // Фіз.-хім. механіка матеріалів. - 2002. - Спец. випуск №3.- С.5-10.
3. Kinetics of passivation of stainless steels in chloride solution / Z. Ying-yang, Z. Ri-zhang, W. Kuang, Z. Wen-qi // 10 th international congress on metallic corrosion (7-11Nov.1987, Madras, India). – 1987. –Vol. IV – P. 3927-3939.
4. Резенфельд И. Л., Афанасьев К.И. Маричев В. А. Исследование электрохимических свойств свежесформированных поверхностей металлов в растворах электролитов // Физ – хим. механика материалов. – 1980. – № 6. – С. 49-54.
5. Похмурський В.І., Хома М.С. Корозійна втома корозійнотривких сталей і сплавів та їх зварних з'єднань / Сучасне матеріалознавство. ХХІ сторіччя. – Київ: Наук. думка, 1998. – С. 604-619.
6. Похмурский В.И. Коррозионная усталость металлов. - М.: Металлургия, 1985. - 208 с.
7. Флорианович Г. М. Теоретическая интерпретация и практическое использование основной характеристики перехода металлов и сплавов из активного состояния в пассивное // Чтение в память о Якове Михайловиче Колотыркине. Третья юбилейная научная сессия посвящённая 90-летию со дня рождения. В 2 томах. Сборник докладов. Том 1. – М.: Изд-во ЛОЗТ “Просветитель”, 2000. – С. 99-108.
8. Нотт Дж. Ф. Влияние среды на рост трещины при монотонном и циклическом нагружении // Коррозионная усталость металлов: Тр.1 сов.-англ. Семинара. – Киев Наук. думка, 1982. – С.7-38.
9. Ambrose J.R. Repassivation Kinetics // Treatise Mater. Sci. Fnd Technol. – 1983. –**23**. – P. 175-204.

Одержано 12.11.2002 р.