

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ НА КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СТАЛИ

В.В. Мурга, И.И. Антропов, И.В. Жихарев, Дж. Омеман
Донбасский государственный технический университет,
Алчевск, Украина

E-mail: murga@ukr.net; тел. +38(06442)235-22, факс +38(06442)268-87

Представлены результаты экспериментальных исследований изменения поверхностной энергии стальных изделий после импульсной лазерной обработки. Проведен анализ термодинамического состояния поверхности после локального теплового воздействия, сопровождающегося фазовыми превращениями, и показано, что фазовая перестройка неизбежно приводит к изменению реактивной способности обработанной поверхности. Оценка реактивной способности поверхности проводилась как теоретически, так и экспериментально по интенсивности коррозии. Показана взаимосвязь энергетического состояния поверхности и реактивной способности поверхностного слоя.

При всех видах поверхностной обработки основным критерием, по которому производится выбор режима обработки, является увеличение твердости поверхности за счет измельчения структуры. Однако наряду с поверхностными фазовыми переходами возникает ряд побочных эффектов, которые в комплексе могут как повышать, так и снижать срок службы обработанной детали. Изменение фазового состава неизбежно влечет изменение активности, которая однозначно связана с энергетическим состоянием поверхностного слоя. Кроме того, после обработки в поверхностном слое возникают быстро сменяющие друг друга растягивающие и сжимающие напряжения.

В работе представлены результаты экспериментальных исследований изменения поверхностной энергии стальных изделий после импульсной лазерной обработки.

Также проведен анализ термодинамического состояния поверхности после локального теплового воздействия, сопровождающегося фазовыми превращениями, и показано, что фазовая перестройка неизбежно приводит к изменению реактивной способности обработанной поверхности. В данном случае рассматривается изменение реактивной способности поверхности, которая однозначно связана с энергетическим состоянием поверхности.

Термодинамическое состояние поверхности напрямую зависит от неоднородности структуры, которая, в свою очередь, определяется режимом теплового воздействия эффективного теплового источника. Пирометрический анализ теплового отклика поверхностных слоев показывает, что длительность действия эффективного источника превышает время действия реального источника, и зависит от величины теплоемкости и теплопроводности обрабатываемого материала.

Оценивая механизмы разрушения поверхностного слоя, было установлено, что помимо механического износа достаточно большие потери связаны с коррозионным разрушением поверхности. В случае углеродистых и низколегированных сталей коррозия главным образом протекает по электрохимическому механизму. Направление и скорость химической реакции определяются изменением свободной энер-

гии Гиббса. Следовательно, химическая активность структурно неоднородных участков поверхностного слоя будет определяться характером распределения изобарно-изотермического потенциала вдоль поверхности.

Лазерный нагрев представляет собой нестационарный процесс, однако, принимая определенные допущения [1], для описания процесса взаимодействия лазерного излучения с поверхностью обрабатываемого материала можно воспользоваться уравнением теплопроводности. Приняв лазерное излучение в качестве локального поверхностного теплового источника с гауссовым распределением плотности мощности, тепловую задачу можно представить в виде

$$\frac{\partial U(r, z, t)}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 U(r, z, t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial U(r, z, t)}{\partial r} + \frac{\partial^2 U(r, z, t)}{\partial z^2} \right)$$

с начальными и граничными условиями:

$$U(r, z, 0) = 0; \quad U(\infty, \infty, t) = 0; \quad -\lambda \left. \frac{\partial U}{\partial z} \right|_{z=0} = q_0 \cdot \varphi(x, y, z, t) \tau(t). \quad (1)$$

Решение уравнения теплопроводности имеет вид:

$$U(r, z, t) = \begin{cases} \frac{2q_0 e^{-kr^2} \sqrt{at}}{\lambda} \Phi^* \left(\frac{z}{2\sqrt{at}} \right) & \text{при } 0 \leq t \leq T, \\ \frac{2q_0 e^{-kr^2} \sqrt{a}}{\lambda} \left(\sqrt{t} \Phi^* \left(\frac{z}{2\sqrt{at}} \right) - \sqrt{t-T} \Phi^* \left(\frac{z}{2\sqrt{a(t-T)}} \right) \right) & \text{при } t > T. \end{cases} \quad (2)$$

Обработанная поверхность, которая была подвержена нестационарному нагреву, претерпевает фазовую перестройку. Причем, такая перестройка в сильной степени отображает неоднородность нагрева с характерным распределением микроструктуры по пятну нагрева и достаточно узким переходным слоем между модифицированной областью и основным материалом.

При перекрытии пятен происходит повторное нагревание, которое сопровождается повторным изменением фазового состава, вызывая увеличение неоднородности свойств поверхности. Безусловно, такое неравновесное состояние приводит к неоднородному распределению энергии поверхностных атомов и, как следствие, к изменению реактивной способности поверхности.

В процессе резкого охлаждения поверхностный слой характеризуется размерами зерна значительно меньшими, чем до обработки (рис. 1–3). На снимках, сделанных на электронном микроскопе при увеличении $\times 1000$, хорошо видно, что в кратере (центральная часть зоны термического воздействия) структура более мелкозернистая. В результате последующих рентгеноструктурных исследований были получены рентгенограммы с несимметричным откликом (рефлексом), соответствующим метастабильной фазе, т.е. мартенситу.

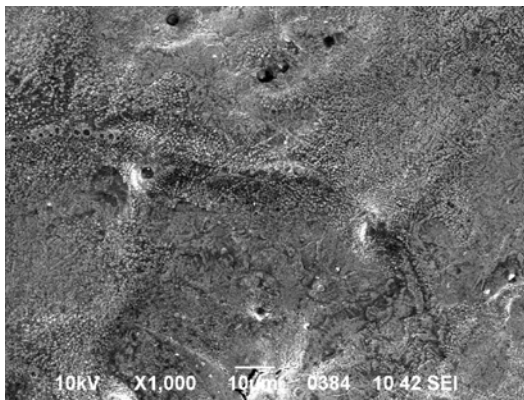


Рис. 1. Изменение состояния поверхности после лазерной обработки

Степень преобразования структуры в мартенсит определяется уравнением:

$$1 - V_{\alpha'} = \exp(\beta(M_s - T_q)) \quad (3)$$

где $V_{\alpha'}$ – доля мартенсита; T_q – температура, до которой охлаждается образец; $\beta \approx -0.011 K^{-1}$.

Данные (см. рис. 2 и 3) иллюстрируют изменение размеров зерен при лазерной обработке. Их сравнение позволяет сделать вывод об увеличении площади границ зерен, что влечет за собой увеличение свободной энергии поверхности.

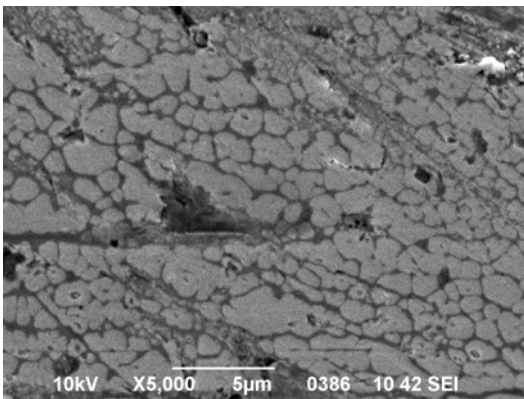


Рис. 2. Поверхность стали до обработки

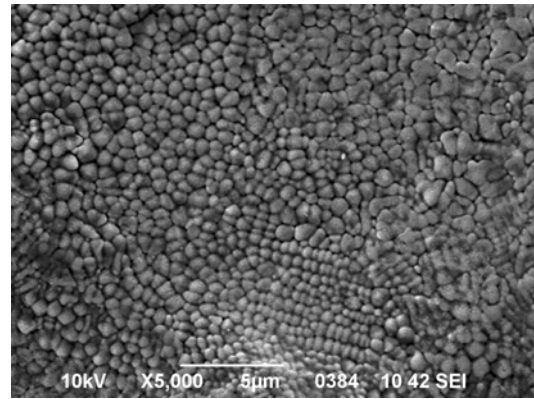


Рис. 3. Поверхность стали после обработки, центр ЗТВ

Неравномерность увеличения площади границ помимо неравномерности распределения структурных образований приводит к образованию остаточных напряжений, изменению химической свободной энергии:

$$\Delta g = g^{\alpha'} - g^{\gamma} \quad (4)$$

росту энергии взаимодействия между матрицей и новыми структурными образованиями. Изменение свободной энергии внутри зоны термического воздействия (ЗТВ) относительно равновесной структуры можно представить в виде

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^2 c \Delta g + \frac{4}{3} \pi r c^2 A + \frac{4}{3} \pi r^2 \sigma \quad (5)$$

где A характеризует упругую деформацию; σ – свободная энергия на единицу площади соприкосновения γ/α ; r , c – линейные размеры зерен мартенсита.

На рис. 4 и 5 приведены результаты измерения величины остаточных напряжений после наложения двух пятен обработки без оплавления поверхности на стали AISI 4140 (0.40%С, 0.85%Mn, 1.00%Cr, 0.25%Mo) и качественная картина распределения остаточных напряжений в глубь материала. Из приведенных зависимостей следует, что всю область обработки можно разбить на три условных участка:

- центральная часть пятна с равномерно распределенными сжимающими напряжениями;
- переходный участок со знакопеременными напряжениями, вызванными наличием сжимающих напряжений из-за тетрагональности решетки в области с завершенным мартенситным преобразованием и релаксационных напряжений в области с неполным преобразованием. Причем напряжения меняются на 200...300 МПа на расстоянии около 0,1 диаметра пятна обработки, соответствующем величине переходного слоя;

- область перекрытия с еще более значительным изменением остаточных напряжений. При наложении первого пятна обработки в центральной части ЗТВ возникают такие же по величине, как и во втором пятне, сжимающие напряжения $\sim 200...250$ МПа. Однако повторный нагрев приводит не только к отпуску в узком переходном участке со снижением твердости [2], но и к значительному градиенту напряжений (порядка 200 МПа/мм), который с обеих сторон направлен к пограничным участкам ЗТВ.

Таким образом, в результате вклада релаксационных механических напряжений внутри и на периферии ЗТВ будет также несколько завышаться значение свободной энергии. На периферии возрастание изобарно-изотермического потенциала относительно равновесного состояния изменяется более значительно из-за одновременно действующих противоположно направленных растягивающих напряжений. Градиент напряжений будет тем больше, чем меньше диаметр пятна обработки, а следовательно, и величина переходного слоя.

Комплексное действие указанных эффектов, сопровождающих импульсную лазерную поверхностную обработку, приведет к увеличению свободной энергии в ЗТВ, причем на периферии значение потенциала Гиббса будет завышено в большей степени вследствие большей неоднородности структуры, скопления примесей и дефектов, действия существенных знакопеременных остаточных напряжений.

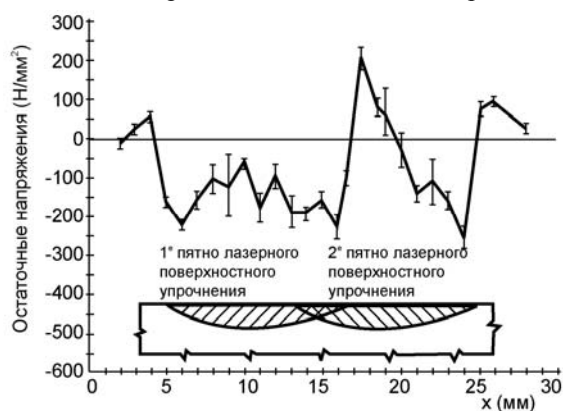


Рис. 4. Распределение остаточных напряжений при перекрытии зон лазерного упрочнения [2]

Поскольку кинетика коррозионных процессов является функцией изменения свободной энергии, то на начальных стадиях разрушения в процесс окисления будут вовлекаться периферийные участки ЗТВ, затем центральные области и только после их пассивации или разрушения — основной материал. Распределение поверхностных токов в пятне обработки исследовалось косвенным электрохимическим методом [3, 4] (рис. 6).



Рис. 5. Характер распределения напряжений в глубь материала при частичном расплавлении поверхности

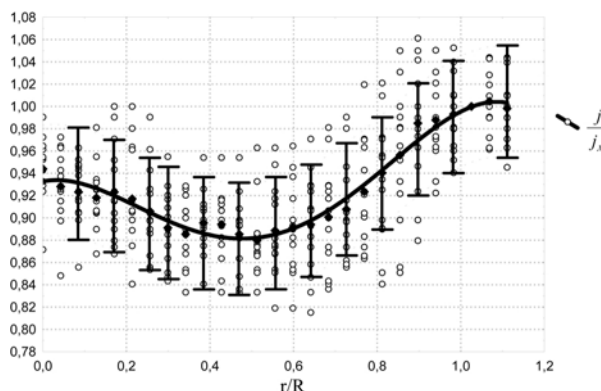


Рис. 6. Плотность поверхностных токов по пятну ЗТВ

Приведенное распределение токов позволяет сделать вывод о действительном снижении поляризационного тока, а следовательно, и химической активности в центральной области по сравнению с периферией пятна обработки. Таким образом, ЗТВ качественно изменяют распределение поверхностных коррозионных токов и способны выступать в роли протекторов для основного материала.

На основании проведенных исследований были выделены режимы лазерной обработки поверхности, при которых наблюдались наименьшие потери для образцов из углеродистых сталей. Оценка проводилась для образцов, имеющих наибольший ресурс. Отмечено, что наилучшие результаты характерны для режимов обработки без перекрытия ЗТВ или с наименьшим перекрытием.

Для проведения испытаний коррозионной стойкости использовались цилиндрические образцы диаметром 30 мм, обработанные импульсным лазерным излучением диаметром пятна 1 мм с перекрытием и без перекрытия зон обработки. Обработанная площадь составляла около 15 % общей площади торца заготовки. На поверхность было нанесено порядка 130 пятен обработки для образцов без перекрытия зон обработки и 280 пятен обработки для образцов с перекрытием.

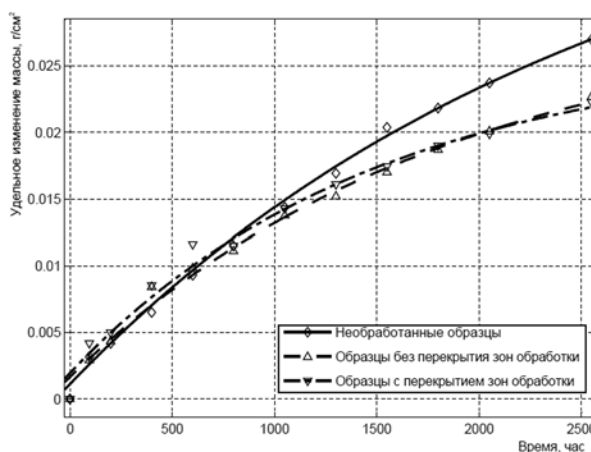


Рис. 7. Удельная потеря массы при коррозии образцов из стали 40X

Обработанные образцы обезжировались и помещались в подготовленную агрессивную среду так, чтобы исключить их взаимное воздействие. В качестве коррозионной среды использовался атмосферный воздух с влажностью 100 % при температуре

(30±2) °С. После выдержки в коррозионной среде образцы извлекались и высушивались на воздухе, затем взвешивались вместе с продуктами коррозии.

Коррозионные потери образцов после лазерной обработки

Вид обработки образца	Удельное изменение массы, г/см ²	Энергия активации, Дж
Необработанный	$\Delta m \approx 0,042(1 - e^{-3,89 \cdot 10^{-4} t})$	220
Без зон перекрытия	$\Delta m \approx 0,029(1 - e^{-5,46 \cdot 10^{-4} t})$	226
С зонами перекрытия	$\Delta m \approx 0,026(1 - e^{-6,675 \cdot 10^{-4} t})$	231

Удельное изменение массы образцов определялось по формуле:

$$\Delta m_{y\partial} = \frac{m - m_0}{S},$$

где m – и m_0 – массы образца после выдержки в коррозионной среде и до начала испытаний соответственно; S – площадь обработанного торца образца.

Получены графические зависимости изменения массы образцов с течением времени (рис. 7, таблица), которые хорошо подчиняются экспоненциальной зависимости вида

$$\Delta m_{y\partial} = \Delta m_{\infty} (1 - e^{-k_c t}). \quad (6)$$

Коэффициенты, входящие в эту формулу, имеют следующий физический смысл: Δm_{∞} – максимальная удельная потеря массы, соответствующая $t \rightarrow \infty$; k_c – коэффициент скорости коррозии, имеющий размерность ч⁻¹. Константа скорости k_c связана с энергией активации U_{0c} и температурой T выражением Аррениуса:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{U_{0c}}{k_B T}\right), \quad (7)$$

где $k_0 \approx 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ [5], k_B – постоянная Больцмана.

ВЫВОДЫ

Лазерная обработка увеличивает значение энергии активации и приводит к уменьшению максимальных коррозионных потерь до 30...37 %.

Снижение коррозионной активности поверхности происходит благодаря перераспределению поверхностной свободной энергии.

Величина свободной энергии зависит от площади границы фазовых составляющих и возникающих в обработанной области механических напряжений, особенно ярко это выражается на периферии ЗТВ.

Неравномерность распределения ΔG сказывается на повышении реактивной способности периферии ЗТВ по отношению к центральным областям обработки и необработанному материалу. Результатом этого является способность зон термообработки выступать в роли протекторов для основного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. И.И. Антропов. Динамика фазовых превращений при лазерной обработке поверхности сталей // *Сборник научных трудов Донбасского государственного технического университета*. Алчевск: ДонДТУ, 2011, №33, с. 396-401.
2. G.P. Mor. Residual stresses measurements by means of X-ray diffraction on electron beam welded joints and laser hardened surfaces // *Proceedings of the 2nd International Conference on Residual Stresses "ICRS2"* / G. Beck, S. Denis, A. Simon. Eds. Elsevier Applied Science: Nancy, London, 1988, p. 696-702.
3. H. Saitoh, T. Ohnishi. Application of imaging plate to visualize hydrogen location in metals // *Journal of Materials Science Letters*. 2000, v. 19, N 9, p. 751-753.
4. И.И. Антропов, В.В. Мурга. Микроструктура поверхности и коррозионная стойкость легированных сталей после лазерной обработки // *Вестник Восточноукраинского национального университета им. В. Даля*. Луганск: ВНУ им. Даля, 2009, №8 [138], ч. 2, с. 105–106.
5. H.H. Ulig, R.W. Revie. Corrosion and Corrosion Control / *An introduction to Corrosion Science and Engineering*. N.Y.: J. Wiley & Sons, 1985, 456 p.

Статья поступила в редакцию 15.06.2011 г.

ВПЛИВ ФАЗОВОГО СКЛАДУ ПОВЕРХНІ НА КОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ СТАЛІ

В.В. Мурга, І.І. Антропов, І.В. Жихарев, Дж. Омеман

Представлені результати експериментальних досліджень зміни енергії поверхні сталевих виробів після імпульсної лазерної обробки. Проведено аналіз термодинамічного стану поверхні після локального теплового впливу, що супроводжується фазовими перетвореннями, і показано, що фазова перебудова неминуче призводить до зміни реактивної здатності обробленої поверхні. Оцінка реактивної здатності поверхні проводилася як теоретично, так і експериментально за інтенсивністю корозії. Показано взаємозв'язок енергетичного стану поверхні та реактивної здатності поверхневого шару.

INFLUENCE OF PHASE COMPOSITION OF SURFACE ON CORROSIVE PROPERTIES OF STEEL

V.V. Murga, I.I. Antropov, I.V. Gikharev, J. Omeman

Results of experimental researches of the energy change of metal surface after pulse laser treatment are presented. The analysis of the thermodynamics state of surface after local thermal influence is provided, attended with phase transformations. It's shown that phase alteration causes a change of reactive ability of the treated surface inevitably. The estimation of reactive ability of surface was conducted both in theory and experimentally by intensity of corrosion. The intercommunication of the power state of surface and reactive ability of superficial layer was determined.