

Эффект повышения коррозионной стойкости стали 15X13МФ при облучении лазером в режиме генерации ударных волн

**В. А. Янушкевич, Ю. Н. Никифоров, М. М. Нищенко,
Б. П. Ковалюк, В. Б. Гладь, В. С. Мочарский**

Исследована коррозионная стойкость стали 15X13МФ (1,5 С – 13 Cr – Мо – V) после облучения лазером ГОС-1001 в режиме модулированной добротности. С помощью гравитационного метода контроля коррозии и микротвердости показано увеличение коррозионной стойкости стали в сравнении с исходным образцом.

Ключевые слова: сталь 15X13МФ, коррозионная стойкость, лазерное облучение, ударные волны.

The corrosion resistance of steel 15Kh13MF (1,5 C – 13 Cr – Mo – V) after irradiation by Q-switched laser was investigated. The increasing of corrosion resistance after laser treatment in comparison with the original sample has been shown.

Key words: steel 15Kh13MF, corrosion resistance, laser irradiation, shock wave.

Введение

Коррозионное воздействие на материал является сложным многофакторным видом деградации материалов, в результате которого в поверхностных слоях происходят изменения, связанные с образованием поврежденного поверхностного слоя. С теоретической точки зрения коррозию поверхностного слоя образца можно охарактеризовать как резкое и необратимое увеличение масштаба дефектов, сопоставимых с размерами самого образца.

В [1] впервые было установлено повышение коррозионной стойкости стали X18H10T-ВД (18 Cr – 10 Ni – Ti – W – Cu), обработанной лазерными ударными волнами (УВ). Исследования на коррозионную стойкость проводили в среде жидкого лития. После обработки стали лазерными УВ практически не было выявлено коррозионного разрушения при температуре 873 К в течение 100 ч выдержки в агрессивной среде. О повышении коррозионной стойкости сталей после воздействия на них лазерных УВ сообщалось также в [2].

В настоящей работе исследована коррозионная стойкость теплостойкой стали 15X13МФ в жидкой

кислотной среде после её обработки мощными лазерными импульсами наносекундного диапазона. Сталь 15X13МФ принадлежит к феррито-мартенситному классу. Микроструктура данной стали представляет собой мартенсит со значительной частью феррита, выделениями карбидов и дисперсных частиц [3]. Наличие в феррите карбидных включений, которые являются эффективными барьерами на пути перемещения дислокаций, приводит к дополнительному упрочнению стали 15X13МФ.

Эта сталь используется в роликах машин непрерывного литья заготовок и подвергается при этом влиянию высоких температур и механических напряжений.

Цель данной работы — исследование коррозионная стойкость стали 15X13МФ (1,5 С – 13 Cr – Мо – V) после облучения лазером ГОС-1001 в режиме генерации УВ.

Методика исследований

Образцы стали 15X13МФ размером 8 × 15 × 1,5 мм предварительно шлифовали и полировали. Облучение проводили лазером ГОС-1001 с LiF-затвором,

в режиме модулированной добротности с длительностью импульса 50 нс. Плотность потока излучения регулировали в пределах $5 \cdot 10^8 - 2 \cdot 10^9$ Вт/см². Диаметр пятна облучения составлял 4,2 мм. Лазерную обработку проводили путем импульсного сканирования по верхней поверхности образца через каждые 3 мм в прозрачной конденсированной среде (ПКС) — дистиллированной воде. Амплитуда обрабатываемой при этом волны сжатия составляла в среднем 2 ГПа [5].

Испытания на коррозионную стойкость проводили путем травления зоны облучения через определенные промежутки времени в 10%-м растворе азотной кислоты при комнатной температуре (всю необработанную поверхность защищали канифолью). Суммарное время травления составляло 400 мин. Микротвердость, которая служит механическим параметром, используемым при контроле коррозионной стойкости, измеряли на микротвердомере ПМТ-3, а изменение массы облученного и необлученного образцов до и после травления проводили на аналитических весах ВЛА-200г-М с точностью 10^{-4} г. Глубину травления определяли по изменению массы после травления.

Скорость коррозии (K), представляющую собой отношение удаленной массы образца к площади протравленной поверхности за единицу времени, определяли в г/(м²·ч).

Структурные исследования проводили на оптических микроскопах “Neophot-21” и “Axiovert 40 MAT” (Carl Zeiss) с использованием дифференциально-интерференционного контраста, а при изучении рельефа поверхности образцов и ее химического состава, до и после облучения, — применяли растровый электронный микроскоп РЭМ-106И с энергодисперсионной приставкой ЭДАР для анализа химического состава.

Структура стали 15X13МФ до и после лазерного воздействия

На рис. 1 представлена растровая электронная микроскопия поверхности образцов стали 15X13МФ после облучения. Как видно из рисунка, рельеф поверхности обработанного лазером образца имеет вид волнообразных ячеистых периодических структур с периодом повторения, зависящим от плотности потока энергии лазера и среды облучения. Размеры ячеек достигают величины 0,5 – 5 мкм. Наплывы металла высотой до 1,5 мкм повторяются с периодом 20 – 30 мкм. На их поверхности имеются поры диаметром 1 – 10 мкм и отдельные мелкие поры диаметром 200 – 400 нм.

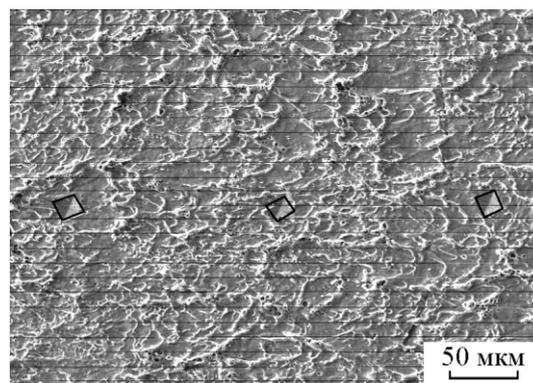


Рис. 1. Поверхность образца после облучения лазером в ПКС, (черными квадратиками выделены отпечатки индентора), плотность потока $1,5 \cdot 10^9$ Вт/см².

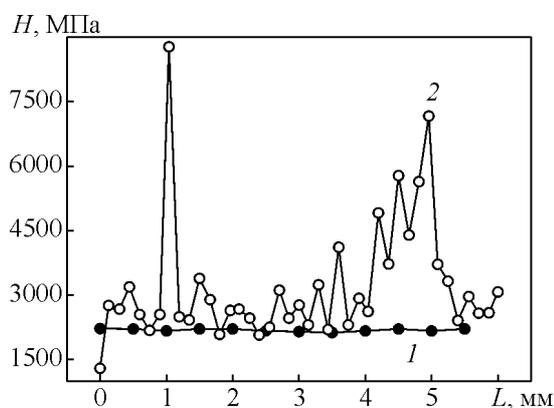


Рис. 2. Распределение микротвердости по поверхности необлученного (1) и облученного (2) образца.

На рис. 2 представлено распределение микротвердости образца стали 15X13МФ в зоне облучения и вне ее после воздействия лазерного импульса плотностью потока $1,5 \cdot 10^9$ Вт/см² (ПКС — вода). Измерение микротвердости проводили вдоль диаметра зоны воздействия с шагом 150 мкм.

Как видно из рис. 2, микротвердость в зоне облучения увеличилась неравномерно. Отдельные наблюдаемые скачки микротвердости достигают значений до 4000 – 8000 МПа. Это можно объяснить разницей в микротвердости материала на горбах (их высота достигает 1,5 мкм) и впадинах, образовавшихся на поверхности в результате облучения и возникающими при этом дополнительно неточностями измерений.

В местах отпечатков индентора (рис. 1) с помощью энергодисперсионной приставки ЭДАР микроскопа РЭМ-106И определяли химический состав поверхности образца. Анализ химического состава показал, что в результате облучения на поверхности появился кислород, отсутствовавший до облучения. Концентрация кислорода (табл. 1) после облучения

Распределение кислорода по поверхности облученного образца

О, масс. %	1,44	0	2,63	0,99	0,56	0	3,49	2,57	1,2	1,2	0	4,99	4,67	1,92
L, мм	0,45	1,05	1,2	2,7	3,3	3,45	3,6	4,05	4,2	4,35	4,5	4,65	4,8	4,95

колеблется в пределах 0–4,99 масс. %, при среднем значении — 1,83%. Концентрация углерода и других примесей (алюминия, кремния, хрома) не изменилась.

На рис. 3 представлена микроструктура необлученной стали 15X13МФ и облученной после суммарного травления в 10%-й азотной кислоте в течение 400 мин.

Поверхность необлученного материала протравливалась равномерно (рис. 3а). Поверхность облученного образца покрыта пятнами коррозии, что указывает на локализацию данного процесса (рис. 3б). Светлые участки соответствуют области, которая меньше протравливается, темные — больше. Это может быть вызвано с одной стороны неравномерным распределением энергии лазерного импульса по поверхности образца при обработке, а с другой — перераспределением примесей и фаз в приповерхностных слоях стали 15X13МФ вследствие

обработки. При этом отношение площадей светлых и темных участков, как видно из рис. 3г, составляет примерно 1:2 в облученной стали.

На рис. 4 представлена зависимость скорости коррозии от глубины. Как видно из рисунка, скорость коррозии необлученного образца практически не меняется и равна $\approx 100 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. В приповерхностных слоях облученной стали, толщиной до 20 мкм, скорость коррозии значительно меньше по сравнению с необлученной сталью. Повышение коррозионной стойкости в облученных образцах наблюдается на глубине до 55 мкм. Такая глубина, по крайней мере, на порядок превышает глубину термического воздействия лазера, работающего в режиме модулированной добротности.

На рис. 5 представлена зависимость микротвердости от глубины травления для облученного и необлученного образца. Как видно из рисунка, у необлученного образца микротвердость с точностью

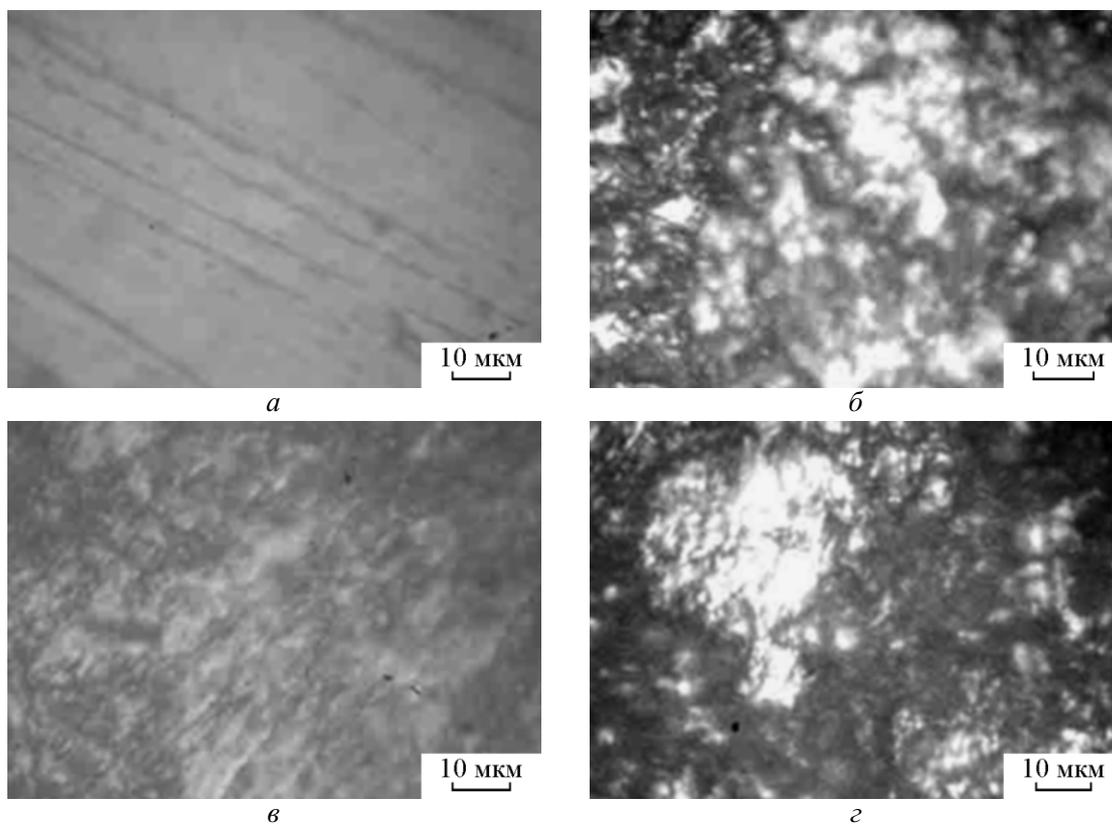


Рис. 3. Структура поверхности образцов стали 15X13МФ: а — в исходном состоянии; б — после обработки лазером; в — после коррозионного воздействия; г — коррозионное воздействие и облучение лазером.

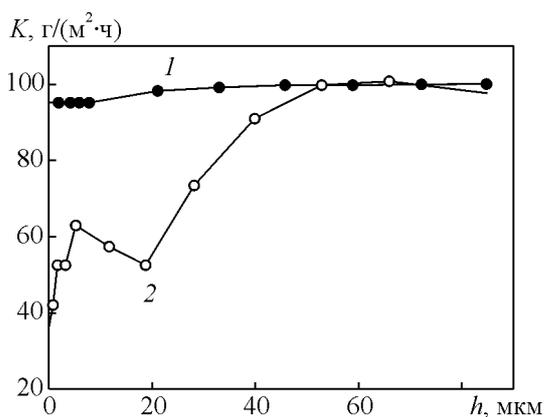


Рис. 4. Зависимость скорости коррозии K стали 15X13МФ от глубины h : 1 – необлученный образец, 2 – облученный образец.

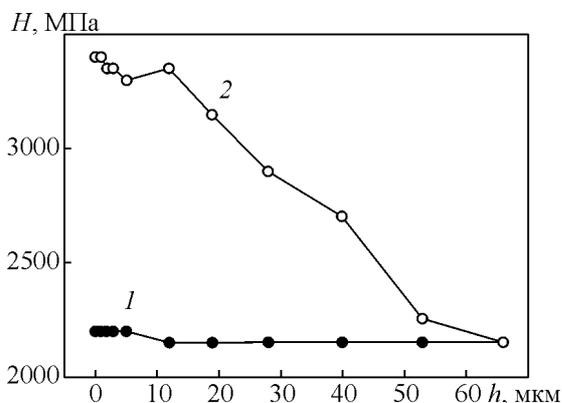


Рис. 5. Зависимость микротвердости образцов стали 15X13МФ в центре пятна облучения от глубины травления h : 1 – необлученный образец, 2 – облученный образец.

до 2,5% не изменяется по глубине и равна 2200 МПа. В то же время у облученного образца наблюдается практически линейное уменьшение микротвердости от 3400 МПа на поверхности до 2200 МПа на глубине 55 мкм. На этой же глубине скорость коррозии, нелинейно увеличиваясь, становится равной скорости коррозии необлученного образца.

Механизм повышения коррозионной стойкости

Рассмотрим возможные причины увеличения коррозионной стойкости после облучения лазером в режиме генерации УВ с использованием ПКС. При наших условиях эксперимента происходит комплексное воздействие: термическое плюс механическое, сопровождающееся переходом нелинейной волны сжатия в УВ.

Как видно из рис. 4, наблюдаются изломы на кривой скорости травления, которые свидетельствуют о разных механизмах процессов, происходящих в

материале при воздействии мощного лазерного импульса в режиме модулированной добротности.

При этом можно выделить 3 зоны по глубине образца, в которых четко различаются скорости коррозии: 1) от поверхности и до глубины 6 мкм, где скорость коррозии меняется от 35 до 62 г/(м²·ч), оставаясь при этом в среднем в 2 раза ниже, чем в необлученном образце; 2) 6 – 20 мкм, где скорость уменьшается от 62 до 52 г/(м²·ч); 3) 20 – 55 мкм, где постепенно уменьшаясь, скорость становится такой же, как и в необлученном образце.

Зона 1. Проведенная нами ранее [3] электронная микроскопия образцов стали 15X13МФ, облученных лазером в режиме генерации УВ, указывает на образование в зоне воздействия на поверхности образца повышенного количества игольчатого мартенсита. Известно, [4], что термообработка, при которой появляется мартенсит, повышает коррозионную стойкость в результате случайного распределения атомов углерода и их взаимодействия с соседними атомами железа, что ограничивает их эффективность как катодов локальных гальванических элементов. Поэтому в разбавленной кислоте скорость коррозии мартенсита относительно низка. Возможно, подобный эффект наблюдается и при лазерном облучении в прозрачной конденсированной среде.

Изменение соотношения феррит – мартенсит в поверхностном слое облученного образца по сравнению с необлученным, что зафиксировано оптической и электронной микроскопией, также, по всей видимости, влияет на скорость коррозии в приповерхностном слое (до 1,5 – 2 мкм).

При этом образование реечного мартенсита, наблюдаемого после облучения, по-видимому, связано не только с резким охлаждением, но и действием импульса разгрузки и деформацией застывающего слоя, которая, как известно, приводит к повышению температуры перехода аустенит – мартенсит. Деформация проявляется также в волнообразной форме застывшей облученной поверхности, имеющей амплитуду около 1,5 мкм.

На повышение коррозионной стойкости поверхности может также влиять кислород, о повышении концентрации которого говорилось выше. Кислород может проникать в образец из воды, служащей в данных экспериментах ПКС и входящий в состав плазмы, возникающей при облучении поверхности образца. Согласно классической схеме, коррозионная стойкость может быть вызвана повышением потенциала вследствие разрушения связи хрома с углеродом, соединения хрома с железом и образования (Fe,Cr)₂O₃. В этом случае пассивация поверхности достигается образованием на деформируемой

поверхности пленки с большой концентрацией кислорода. Переплавление облученной поверхности и действие импульса отдачи способствуют данному процессу. Последнее можно объяснить следующим: возможно, что при прохождении УВ разрушаются связи углерода с хромом, который, став свободным, объединяется с атомами железа и кислорода. В приповерхностном слое образуется пленка $(Fe, Cr)_2O_3$.

Кроме того, можно предположить, что расплавленная при облучении приповерхностная область растекаясь по поверхности под действием импульса отдачи после окончания импульса, “заливает” границы зёрен, препятствуя коррозии в верхнем слое толщиной 1,5 – 2 мкм.

Питтинговая коррозия, которая часто является начальной стадией коррозии и для которой характерно возрастание роли пор, по-видимому, в данном случае не играет определяющей роли. Это следует из того, что, несмотря на возрастание в приповерхностном слое количества пор, наблюдаемых в электронный микроскоп на поверхности при ее облучении в ПКС, скорость коррозии значительно меньше, чем у необлученного образца. Хотя, как известно, именно поры являются одним из типов дефектов, способствующих питтингу.

Зона 2. Изменения скорости коррозии на большей глубине могут быть объяснены ростом градиента напряжений сжатия, связанных с генерацией УВ.

На глубине намного превышающей глубину термического воздействия, по-видимому, происходит очистка границ зерен вследствие разного рассеивания лазерной УВ на примесях и атомах железа в исследованном материале. Этот эффект должен сказываться вследствие перехода волны сжатия в ударную волну. В наших экспериментах глубину образования УВ можно рассчитать по методике, приведенной в [5]. Используя известные параметры для нержавеющей стали, легко получить, что УВ образовывалась на расстоянии около 20 мкм от облучаемой поверхности.

Согласно механизму образования точечных дефектов [6] при лазерном воздействии в режиме генерации УВ эффективность рассеяния энергии УВ существенно зависит от разности масс атомов примеси и основного вещества и разности энергий связи. В исследованных образцах масса атомов углерода отличается от массы атомов железа в 4,5 раза, а для атомов водорода и железа — в 27 раз. Диффузия в объёме имеет на два порядка меньшую скорость, чем по границам зёрен. А главными причинами межкристаллитной коррозии является разница в диффузии на границах зёрен и в их объёме, а также отличие активности различных примесей и роли их соединений в сопротивляемости материала коррозии.

Поэтому можно предположить, что на глубинах, превышающих термическое воздействие, вследствие очистки границ зерен от водорода должна уменьшиться роль контактных коррозионных пар $Fe - H_2$ и в первую очередь за счёт этого повыситься коррозионная стойкость стали.

Зона 3. Образовавшаяся УВ в процессе распространения вглубь материала затухает гораздо быстрее акустической. Мерой этого затухания является отношение расстояния от поверхности к глубине образования УВ. В нашем случае величина 55 мкм почти в 2,5 раза превышает расстояние, на котором происходит опрокидывание волны сжатия. Затуханием УВ, по-видимому, обусловлено постепенное уменьшение ее воздействия. Если механизм повышения коррозионной стойкости имеет пороговый характер, то вероятно на этой глубине амплитуда УВ сравнивается с порогом дефектообразования.

Для проверки роли УВ в повышении коррозионной стойкости стали 15X13МФ были проведены эксперименты по облучению образцов, защищенных медным экраном, той же плотностью потока лазерного излучения, что и незащищенного, по ранее описанной методике [8]. При этом также обнаружено повышение коррозионной стойкости. Так, на глубине 20 мкм скорость коррозии оказалась на 21 % ниже, чем в необлученном. Постепенно увеличиваясь, на глубине 45 мкм она стала равной скорости коррозии в необлученном образце.

Различие в скорости коррозии у защищенного и незащищенного образца обусловлено более низкой амплитудой УВ вследствие перераспределения давления при прохождении поверхностей раздела <экран> – <среда, служащая акустическим контактом> – <образец>. Соответственно снижение амплитуды УВ до порога дефектообразования произошло на меньшей глубине.

Выводы

1. Измерены изменения коррозионной стойкости и микротвердости по глубине образца стали 15X13МФ, облученного лазером в режиме генерации УВ.
2. Показано что микротвердость обработанной лазером поверхности увеличилась в среднем в полтора раза.
3. Скорость коррозии поверхности в 10%-м растворе HNO_3 снизилась более, чем в 3 раза.
4. В приповерхностном слое обработанного образца появился кислород с концентрацией до 4,99 масс.%, что соответствует 17,4 ат.-%.
5. Распределения микротвердости и коррозионной стойкости по глубине облученного образца

обнаруживают аномальные отклонения от монотонности.

6. Анализ характера и амплитуды генерированной волны сжатия показал, что выявленные закономерности обусловлены наличием трех зон: зоны термического влияния, зоны образования УВ и зоны рассеяния энергии УВ.

7. В приповерхностной зоне коррозионная стойкость обусловлена пассивацией в присутствии кислорода и образованием мартенсита. Во второй зоне увеличивается эффект повышения коррозионной стойкости за счет усиления диффузионных процессов и очистки границ зерен. В третьей зоне этот эффект снижается по мере приближения к порогу ударного деформирования.

Литература

1. Нищенко М.М., Ковалюк Б.П., Никифоров Ю.Н. Влияние ударных волн, генерируемых при воздействии наносекундных лазерных импульсов на фазовые превращения в стали X18H10T. *Металлофизика. Новейшие технологии*, 2004, т. 26, № 9, с. 1227 – 1240.
2. Peyre P., Carboni C., Forget P., Beranger G., Lemaitre C., Stuart D. Influence of thermal and mechanical surface modifications induced by laser shock processing on the initiation of corrosion pits in 316L stainless steel. *Journal of material Science*, 2007, v. 42, no. 16, p. 6866 – 6877.
3. Никифоров Ю.Н., Ковалюк Б.П., Гладь В.Б., Марущак П.О., Мочарский В.С. Влияние наносекундного лазерного облучения, сопровождающегося генерацией ударных волн, на сталь 15X13МФ. Взаимодействие излучений с твердым телом. материалы 7-й Междунар. конф., Минск, 26 – 28 сент. 2007 г., Минск: Изд. центр БГУ, 2007, с. 211 – 213.
4. Улиг Г.Г., Ревы Р.И. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. Пер. с англ. Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1989, 456 с.
5. Иванов Л.И., Никифоров Ю.Н., Янушкевич В.А. Эффект изменения электропроводности полупроводниковых кристаллов при прохождении ударной волны от импульса излучения ОКГ. *Журнал экспериментальной и теоретической физики*, 1974, т. 67, № 7, с. 147 – 149.
6. Янушкевич В. А. Закономерности образования точечных дефектов в ударной волне малой амплитуды. *Физика и химия обработки материалов*, 1979, № 2, с. 47 – 51.
7. Иванов Л. И., Литвинова Н. А., Янушкевич В. А. Глубина образования ударной волны при воздействии лазерного излучения на поверхность поглощающего твердого тела. *Квантовая электроника*, 1977, т. 4, № 1, с. 204 – 206.
8. Янушкевич В.А., Полянинов А.В., Пруцков Е.Г., Полыгалов Г.А. Механизм образования и ионизация точечных дефектов в полупроводниках при импульсном лазерном облучении. *Известия Академии Наук СССР, серия физическая*, 1985, т. 49, № 6, с. 1146 – 1152.

Статья поступила в редакцию 29.03.2012 г.

Янушкевич Виктор Александрович — ЗАО “Конверсия” (г. Москва), доктор физико-математических наук, профессор, генеральный директор. Специалист в области взаимодействия концентрированных потоков энергии с веществом. E-mail: v_yanushkevich@mail.ru.

Никифоров Юрий Николаевич — Тернопольский национальный технический университет им. И. Пулюя (г. Тернополь, Украина), кандидат технических наук, доцент, профессор кафедры физики. Специалист в области взаимодействия концентрированных потоков энергии с веществом. E-mail: yurynikiforov@mail.ru.

Нищенко Михаил Маркович — Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова Национальной Академии наук Украины (г. Киев, Украина), доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, заведующий отделом. Специалист в области электронной структуры дефектов и электронных свойств наноструктурированных и гомогенных систем, физики взаимодействия лазерного излучения с веществом. E-mail: nish@imp.kiev.ua.

Ковалюк Богдан Павлович — Тернопольский национальный технический университет им. И. Пулюя (г. Тернополь, Украина), кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики. Специалист в области взаимодействия концентрированных потоков энергии с веществом. E-mail: kovalyukdan@yahoo.com.

Гладь Владимир Богданович — Тернопольский национальный технический университет им. И. Пулюя (г. Тернополь, Украина), кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры строительной инженерии. Специалист в области электронной микроскопии.

Мочарский Виталий Сергеевич — Тернопольский национальный технический университет им. И. Пулюя (г. Тернополь, Украина), аспирант. Специализируется в области электрохимии и коррозионных процессов. E-mail: vitternop@rambler.ru.