

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАКАЛКИ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ ШХ 15 В КИСЛЫХ СУЛЬФАТНЫХ СРЕДАХ

© 2001 г. В. Г. Маклецов, В. В. Забильский*, Р. М. Никонова*, А. В. Бусыгин

*Удмуртский государственный университет, Ижевск
Физико-технический институт Уральского отделения РАН, Ижевск

Поступила в редакцию 18.01.2000 г.

Исследовано электрохимическое поведение в кислых сульфатных растворах стали ШХ 15, закаленной в области высокотемпературного вязкохрупкого перехода при 1100–1300°C. Найдено, что основным фактором, определяющим электрохимическое поведение закаленной стали, является содержание примесных элементов Cr, Si, S, P на границах зерен, которое определяется температурой закалки. Установлено, что порядок катодной реакции по ионам водорода уменьшается с ростом содержания примесных элементов на границах зерен. Порядок анодной реакции по ионам гидроксидов, наоборот, уменьшается с уменьшением концентрации примесей на границах зерен.

Известно [1, 2], что при нагревании сталей до температур, близких к температуре солидуса, наблюдается явление вязкохрупкого перехода, которое заключается в резком падении механических свойств (величины относительного сужения и предела прочности стали) и сопровождается ее хрупким разрушением по границам зерен. В [1, 2] показано, что это явление охрупчивания границ зерен наблюдается на любых сталях и обусловлено образованием жидкой фазы по границам зерен. Целью работы является исследование и выявление взаимосвязи механических и физико-химических свойств стали, с одной стороны, и ее электрохимического поведения, с другой.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили на высокоуглеродистой стали ШХ15, которая широко используется в производстве шарикоподшипников (состав стали, %: 0.97 C, 1.45 Cr, 0.30 Mn, 0.26 Si, 0.04 Ni, 0.02 S, 0.023 P). Методом высокотемпературных механических испытаний (установка ИМАШ 2075) обнаружено явление вязкохрупкого перехода, температура которого составляет 1290°C. Образцы исследуемой стали размером $4 \times 10 \times 60$ мм³ нагревали в защитной атмосфере аргона в лабораторной печи типа СУОЛ до температур в интервале 1100–1400°C. Затем проводили закалку в 10%-ном водном растворе NaCl, охлажденном до –4°C. После закалки образцы разрушали ударной нагрузкой (разрушение происходило по границе исходного аустенитного зерна). Затем проводили измерения размера зерна и рентгеноэлектронные

исследования поверхности разрушения по границам зерен. Содержание примесей на изломе определяли методом масс-спектрометрии на приборе МС-720-1М (бомбардировку осуществляли ионами аргона при напряжении 4 кВ и плотности тока 50 мкА/см²). Микротвердость границ зерен определяли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 40

Изучение электрохимических процессов проводили методом потенциодинамических измерений с применением потенциостата П5848 (скорость развертки потенциала 5 мВ/с с шагом 10 мВ). Полученные результаты обрабатывали на компьютере с использованием программной оболочки GRAFER и EXELL. Наклоны b_k и b_a находили методом линейной регрессии на катодных и анодных участках при потенциалах, отклоняющихся больше чем на 10 мВ от потенциала коррозии. Для характеристики процессов, протекающих на электроде, определяли порядок катодной реакции по ионам гидроксония и порядок анодной реакции по ионам гидроксидов методом экстраполяции при потенциалах –0.58 и –0.40 В соответственно. Рабочая часть электрода шлифовалась наждачной бумагой, нерабочая часть изолировалась эпоксидной смолой. Все измерения проводились в 0.5 М сульфатном фоновом электролите (H₂SO₄ + Na₂SO₄) относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения. Все результаты приведены относительно этого электрода сравнения. В ходе эксперимента каждый образец в среднем растворялся не более чем на 3 мкм.

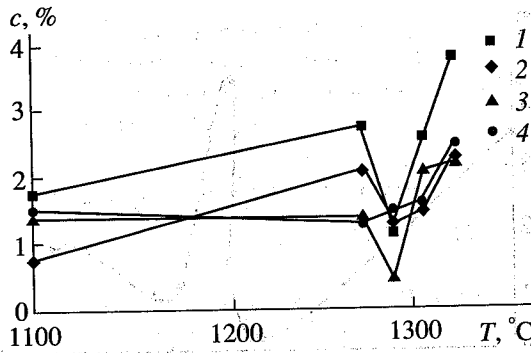


Рис. 1. Зависимость концентрации примесей на поверхности стали ШХ15 от температуры закалки: 1 — Si, 2 — Cr, 3 — P, 4 — S.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показано влияние температуры закалки на изменение концентрации основных примесей кремния, хрома, фосфора и серы на поверхности границ зерен до погружения стали в раствор. С ростом температуры закалки обнаруживается обогащение границ зерен такими компонентами, как сера, фосфор и кремний. С повышением температуры отмечается тенденция сегрегации примесных элементов по границам зерен. При температуре вязкохрупкого перехода отмечается очистка границ зерен от таких элементов, как фосфор, хром, кремний. Косвенно на это указывает изменение микротвердости границ зерен с температурой, что показано экспериментально (тогда как микротвердость большинства металлов с уменьшением концентрации примесей понижается). В области температур, близких к вязкохрупкому переходу, наблюдается минимум

микротвердости, хотя при закалке в исследуемом интервале температур твердость стали монотонно увеличивается. Данное явление можно объяснить снижением содержания примесей на границах зерен. Очистка границ зерен от примесей происходит в результате плавления неметаллических включений, например сульфидов, фосфидов, силицидов и оксидов [1, 2]. На рис. 2 представлены типичные поляризационные кривые для анодного растворения стали ШХ15 при различных рН и температуре 1295°C (близкой к температуре вязкохрупкого перехода). Поляризационные кривые имеют хорошо выраженные катодные тафельские наклоны b_k 0.11–0.12 В при всех исследуемых значениях рН. Наклон b_a с ростом рН увеличивается от 0.02 до 0.04 В. Потенциалы коррозии $E_{кор}$ для всех температур закалки по мере увеличения рН раствора смещаются в сторону более отрицательных величин. Значения плотности анодного тока при $E_{кор}$ с ростом рН раствора уменьшаются. При потенциалах положительнее $E_{кор}$ в области активного растворения стали достигается предельный ток, который мало зависит от рН раствора и, вероятно, определяется концентрацией сульфат-анионов [3]. Величина предельного тока практически не зависит от условий термообработки. Зависимость порядка катодной реакции (n) по ионам водорода от температуры закалки представлена на рис. 3. Порядок катодной реакции по протонам изменяется сложным образом в интервале от 0.4 до 0.8, причем при температуре 1250°C наблюдается максимум. При этом порядок анодной реакции (m) по анионам гидроксила изменяется от 0 до 0.5 (рис. 4). Максимум соответствует значению температуры закалки 1280°C.

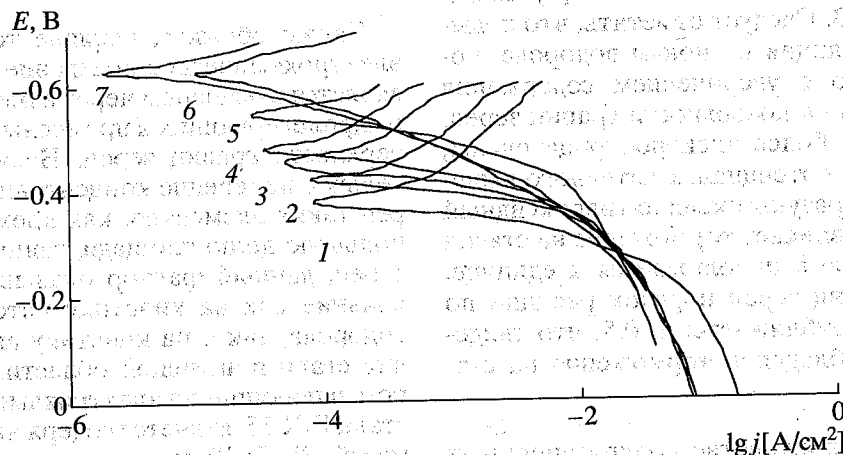


Рис. 2. Поляризационные кривые стали ШХ15 с температурой закалки 1295°C при рН: 1 — 0.33; 2 — 1.13; 3 — 1.66; 4 — 2.22; 5 — 2.95; 6 — 3.39; 7 — 3.84.

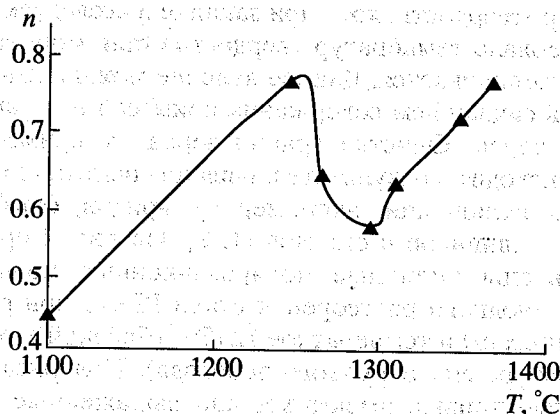


Рис. 3. Зависимость порядка катодной реакции по ионам гидроксония $n = -\frac{\partial \lg j_K}{\partial \text{pH}}$ стали ШХ 15 от температуры закалки.

Порядок катодной реакции по H^+ -ионам формально не соответствует ни теории замедленного разряда, ни теории замедленной рекомбинации. Можно предположить, что обе стадии протекают на поверхности стали ШХ15 с соизмеримыми скоростями. Из анализа изменения содержания примесей на границах зерен (рис. 1) и порядка катодного процесса по ионам водорода (рис. 3) можно сделать вывод, что при очистке границ зерен от примесей описать реакцию катодного выделения водорода можно преимущественно теорией замедленной рекомбинации, а при обогащении границ зерен примесными элементами — теорией замедленного разряда. Параметры катодного выделения водорода на стали ШХ 15 близки к параметрам этой реакции на поверхности аустенитной хромоникелевой нержавеющей стали (15–15) в кислом сульфатном растворе [4]. Порядок этой реакции по ионам водорода, согласно [4], составил 0.85, а b_K 0.13 В. Следует отметить, что повышение порядка реакции по ионам водорода, по-видимому, связано с увеличением содержания примесей Si и Cr на поверхности границ зерен. Данные элементы более электроотрицательны, чем железо, и при потенциалах катодного выделения водорода образуют оксидно-гидроксидный слой. Вероятно, возникает торможение на стадии разряда, и значение n приближается к единице. При очистке границ зерен порядок реакции по ионам водорода приближается к 0.5, что свидетельствует о преобладании торможения на стадии рекомбинации.

Анализируя анодные ветви поляризационных кривых при рассмотрении графика зависимости порядка анодного процесса по ионам гидроксидов от температуры закалки (рис. 4), можно заклю-

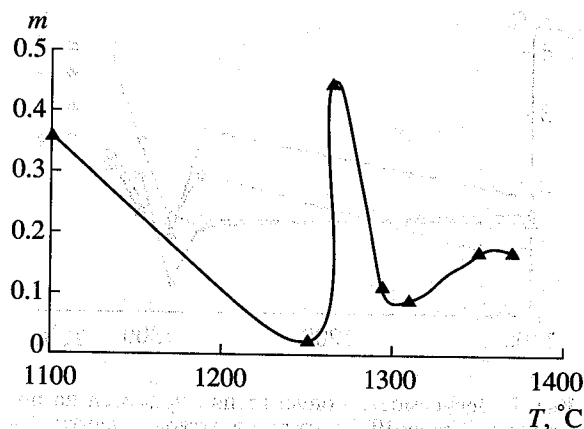


Рис. 4. Зависимость порядка анодной реакции по OH^- -ионам $m = \frac{\partial \lg j_A}{\partial \text{pH}}$ стали ШХ15 от температуры закалки.

чить, что порядок реакции скачкообразно увеличивается и достигает максимального значения вблизи температуры вязкохрупкого перехода (1250–1295°C). Это соответствует результатам, приведенным на рис. 1. Изменение порядка анодной реакции хорошо согласуется с изменением содержания кремния и хрома как акцепторов кислорода. Отсюда следует, что с ростом содержания кремния и хрома на границах зерен порядок анодной реакции по ионам гидроксидов уменьшается. Кинетические параметры анодного растворения стали ШХ 15 не согласуются со схемой анодного растворения железа в сульфатных растворах, предложенной Я.М. Колотыркиным [5] и схемой В.И. Вигдоровича [6]. Это, по-видимому, обусловлено как неравновесностью γ -фазы железа, так и отличающимся распределением примесей в металле, подвергнутом термообработке при различных режимах.

Таким образом, влияние термообработки на электрохимическое поведение стали ШХ 15 проявляется в основном через изменение содержания микролегирующих и примесных элементов на поверхности границ зерен. Несмотря на незначительное изменение концентрации на границах зерен таких элементов, как кремний и хром, и небольшую долю площади, занимаемой границами зерен, данный фактор оказывает существенное влияние как на кинетику катодного выделения водорода, так и на кинетику анодного растворения стали в активной области. Главным фактором, влияющим на электрохимическое поведение стали ШХ 15, является содержание основных примесей (Si, Cr, P) на поверхности границ зерен, которое в свою очередь определяется температурой закалки. Но несмотря на небольшую по глубине сегрегацию примесей на поверхности металлов

(1–10 мкм) [7] и незначительное их суммарное содержание в стали, общее влияние этих показателей на электрохимическое поведение является наиболее существенным.

3. *Каришулин М., Делсет-Ковач И., Ступичек Е.* // Электрохимия. 1977. Т. 13. С. 690.

4. *Becelli L.P., Potagnani C.* // J. Chem. Phys. et phys.-chem. Biolog. 1975. V. 72. P. 327.

5. *Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М.* // Защита металлов. 1965. Т. 1. С. 7.

6. *Вигдорович В.И., Циганкова Л.Е.* // Электрохимия. 1976. Т. 12. С. 1430.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Забильский В.В., Никонова Р.М.* // МИТОМ. 1999. № 6. С. 19.— ?

2. *Забильский В.В., Никонова Р.М., Маклецов В.Г.* // Материаловедение. 1999. № 8. С. 7.—

7. *Канунникова О.М., Гильмутдинов Ф.З.* // Изв. РАН. Неорган. материалы. 1996. Т. 32. С. 120.