

УДК 541.138.2:669.017.16

ВЛИЯНИЕ ДИАМЕТРА ЗЕРНА ФЕРРИТА СТАЛИ 08Ю НА ТОК КОРРОЗИИ

© 2000 г. Г. В. Макаров, С. Н. Салтыков

Липецкий государственный технический университет

Поступила в редакцию 18.12.98 г.

Совокупное металлографическое и электрохимическое исследование стали 08Ю позволило выявить математическую модель зависимости тока коррозии от среднего диаметра вдоль и поперек прокатки, а также от относительного распределения зерен феррита по величине диаметра.

Близкие или одинаковые по химическому составу партии стали после различных технологий и производственных режимов термической обработки приобретают разные структуры [1], ведущие к возникновению поверхностной электрохимической неоднородности [2]. Отжиг стали 08Ю производят либо в агрегате непрерывного отжига (АНО), либо в колпаковых печах типа “Сталь-проект” или “Эбнер”, что и ведет к дивергенции размеров ферритного зерна. Цель настоящей работы – найти математическую модель зависимости тока коррозии стали 08Ю от параметров ее структуры.

32.5–42.5 (4); 42.5–52.5 (5); 52.5–62.5 (6); 62.5–72.5 (7); 72.5–82.5 (8) и 82.5–92.5 (9) мкм (табл. 1).

Видимую плотность тока коррозии ($I_{кор}$) находили по потенциодинамическим (1 мВ/с) поляризационным кривым (рис. 2а, 2б), полученным в трехэлектродной ячейке с платиновым вспомогательным электродом и хлорид-серебряным электродом сравнения (потенциостат ПИ-50-1.1) в водном растворе 0.2 моль/л сульфата натрия и 5.0 ммоль/л серной кислоты. Предварительно образцы поляризовали катодным током [4], экспериментально подобрав условия, дающие наилучшую воспроизводимость результатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Металлографическое и электрохимическое исследование стали проводили после холодной прокатки и термической обработки. При подготовке образцов и оценке параметров структуры [3] использовали оптический микроскоп ЕРИQUANT. Измеряли истинные и рассчитывали средние диаметры зерен феррита вдоль (d_x) и поперек (d_y) направления прокатки, определяли коэффициент вытянутости $K = d_x/d_y$ и оценивали разнотернистость структуры (рис. 1) путем подсчета относительного количества зерен (α_i) с диаметром в интервалах 2.5–12.5 (1); 12.5–22.5 (2); 22.5–32.5 (3);

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Микрофотографии структуры стали и гистограммы, полученные в результате их обработки, показывают, что зернистость сплава определяется не только отжигом, но и другими операциями, поскольку разные партии стали одной и той же марки, одинаково отожженные в АНО, характеризуются резко отличными гистограммами (рис. 1, образцы А, В, Д), хотя, в общем, во всех партиях преобладающую долю составляют зерна 2-, 3- и 4-х интервалов диаметра.

Несимметричность катодной и анодной ветви поляризационных кривых всех исследуемых образцов (как в натуральных, так и в полулогариф-

Таблица 1. Относительное распределение зерен по величине диаметра

| Образец | Доля зерен (α_i), относящихся к интервалам | | | | | | | | |
|---------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| А | 0.090 | 0.195 | 0.220 | 0.175 | 0.145 | 0.065 | 0.040 | 0.035 | 0.030 |
| Б | 0.085 | 0.370 | 0.285 | 0.160 | 0.060 | 0.020 | 0.015 | 0.005 | 0 |
| В | 0.100 | 0.370 | 0.255 | 0.160 | 0.085 | 0.020 | 0.005 | 0.010 | 0 |
| Г | 0.090 | 0.215 | 0.300 | 0.190 | 0.130 | 0.030 | 0.040 | 0.010 | 0 |
| Д | 0.295 | 0.460 | 0.190 | 0.050 | 0.010 | 0 | 0 | 0 | 0 |

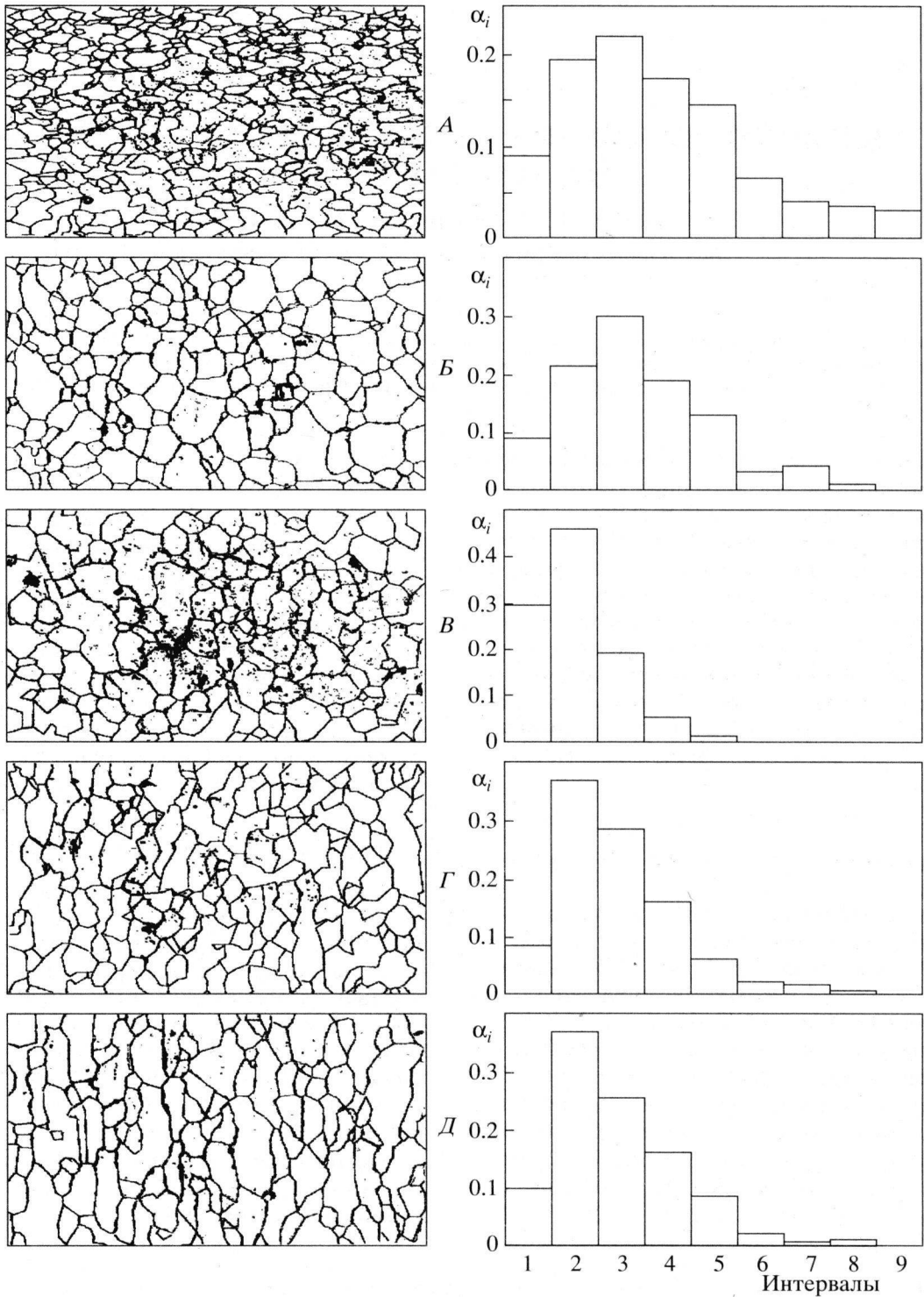


Рис. 1. Микрофотографии структуры стали 08Ю ($\times 400$), отожженной в АНО (А, В, Д), печах “Стальпроект” (Б) и “Эбнер” (Г), и гистограммы распределения зерен по диаметрам: 2.5–12.5 (1), 12.5–22.5 (2), 22.5–32.5 (3), 32.5–42.5 (4), 42.5–52.5 (5), 52.5–62.5 (6), 62.5–72.5 (7), 72.5–82.5 (8), 82.5–92.5 (9) мкм.

мических координатах, рис. 2) свидетельствует о некотором преобладании торможения катодного процесса (восстановления ионов водорода). Об этом говорит не только заметно больший наклон тафелева участка катодной кривой в сравнении с

аналогичным анодным, но и в 1.5 раза большая плотность анодного тока в сравнении с катодным (100 и 69 mA/m^2 соответственно) при одинаково малой (20 мВ) величине анодной и катодной поляризации (рис. 2а). Видимый ток саморастворения,

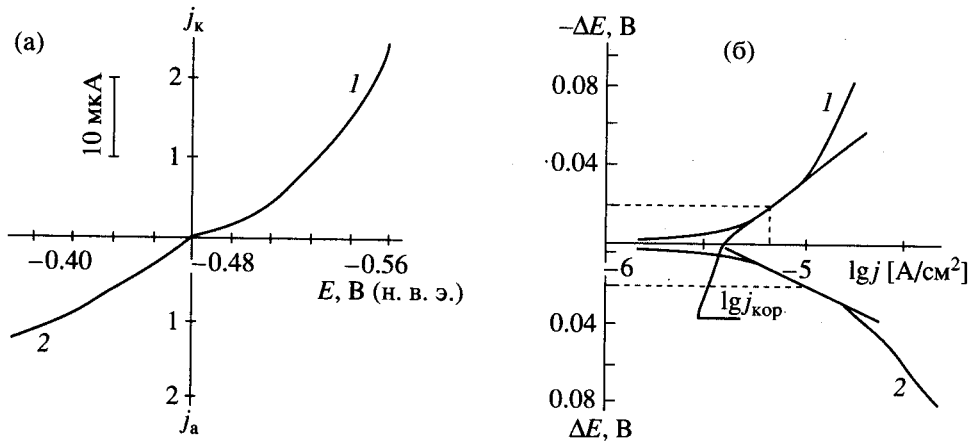


Рис. 2. Потенциодинамические поляризационные кривые, образца А стали 08Ю в кислом растворе сульфата натрия: 1 – катодная, 2 – анодная; а – натуральные координаты; б – полулогарифмические.

определяемый экстраполяцией обоих тафельных участков на нулевую поляризацию (рис. 2б, $\Delta E = \text{const} = 0$ мВ), согласно данным табл. 2, зависит от микроструктуры, т.е. от способа обработки стали. Связь металлографических и электрохимических параметров, отображаемую таблицей, можно представить в форме математической модели (1), коэффициенты для которой рассчитаны методом множественного регрессионного анализа [5]:

$$I_{\text{кор}} = -10.483d_x - 14.944d_y + 0.843d_x d_y + 217.315, \quad (1)$$

где d_x, d_y – диаметры зерна феррита вдоль и поперек направления прокатки стали.

На уравнение (1) накладываются реальные ограничения, а именно: а) $d_x > 0, d_y > 0$; б) $K \geq 1$, т.е. $d_x \geq d_y$; и, наконец, в) $I_{\text{кор}} \geq 0$ (поскольку ток коррозии есть величина положительная). В результате зависимость $I_{\text{кор}}$ от поперечного диаметра зерна d_y представляется серией прямых линий (рис. 3), каждая из которых соответствует конкретному значению продольного диаметра d_x . В анализируемой области диаметров зерен выявлены “критические” значения $d_x = 17.17$ мкм и $d_y = 12.43$ мкм, отвечающие на графике точке, в которой все прямые пересекаются, а плотность тока коррозии равна 31.5 mA/m^2 . При поперечном диаметре $d_y < 12.43$ мкм увеличение продольного диаметра d_x ведет к снижению $I_{\text{кор}}$, а при $d_y > 12.43$ мкм – к увеличению. Зависимость $I_{\text{кор}}$ от одного из диаметров зерна имеет параболический характер при любых значениях $K \geq 1$, поскольку $d_x = Kd_y$.

При равноосной структуре металла, $d_x = d_y$, минимальное значение $I_{\text{кор}}$, соответствующее вершине параболы, равно 25.7 mA/m^2 (рис.3). При $K > 1$ парабола смещается в сторону меньших значений d_y . Путем математических преобразований из

уравнения (1) выведена зависимость (2) минимального значения тока коррозии ($I_{\text{мин}}$), соответствующего вершине параболы (рис. 3), от коэффициента вытянутости K зерна феррита:

$$I_{\text{мин}} = -32.589K - 66.228/K + 124.40. \quad (2)$$

Графический образ зависимости (2), представленный на рис. 4, свидетельствует, что в интервале K от 1.0 до 1.43 значение $I_{\text{кор}}$ возрастает (до 31.5 mA/m^2), а далее уменьшается вплоть до $\sim 5 \text{ mA/m}^2$ при $K = 3$.

Коэффициенты перед переменными в уравнении (1) определяют формальный вклад в ток коррозии каждого из параметров: d_x, d_y и их произведения $d_x d_y$. Для оценки и сравнения влияния указанных факторов необходимо для данной выборки (табл. 2) перейти к нормированным, лежащим в пределах от -1 до $+1$, значениям диаметров зерна ($d_{xн}$ и $d_{yн}$) [5]:

$$x_i = \frac{X_i - \bar{X}_i}{\Delta X_i}, \quad (3)$$

где x_i – нормированное значение; X_i – натуральное значение; \bar{X}_i – среднее значение фактора по вы-

Таблица 2. Металлографическая и электрохимическая характеристика стали 08Ю

| Образец | d_x , мкм | d_y , мкм | K | $I_{\text{кор}}$, mA/m^2 | $I_{\text{расч}}$, mA/m^2 |
|---------|------------------|------------------|------|------------------------------------|-------------------------------------|
| А | 15.00 ± 0.50 | 10.00 ± 0.25 | 1.5 | 37.1 | 37.1 |
| Б | 23.00 ± 0.75 | 14.30 ± 0.50 | 1.61 | 40.6 | 39.8 |
| В | 21.50 ± 0.75 | 16.80 ± 0.75 | 1.28 | 45.6 | 45.4 |
| Г | 20.50 ± 0.75 | 15.30 ± 0.25 | 1.34 | 37.8 | 38.2 |
| Д | 28.00 ± 1.25 | 14.00 ± 0.50 | 2.00 | 44.9 | 45.0 |

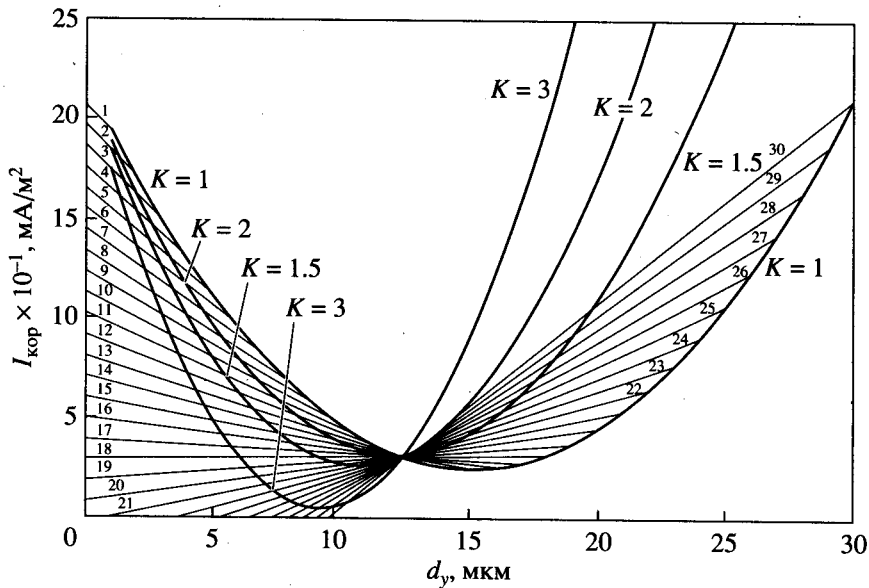


Рис. 3. Влияние размера зерна феррита поперек направления прокатки (d_y) на ток коррозии стали при $d_x = 1, 2, 3, \dots, 28, 29, 30$ и различном соотношении $d_x/d_y = K$.

борке; ΔX_i – интервал варьирования (абсолютное значение разности среднего и минимального значения фактора в выборке). Подставляя выражение (3) в (1), получим уравнение

$$I_{\text{кор}} = 5.32d_{x,н} + 10.84d_{y,н} + 18.64d_{x,н}d_{y,н} + 34.66, \quad (4)$$

из которого следует, что основной вклад в величину тока коррозии вносит площадь зерна феррита $d_x d_y$, наименьший – диаметр d_x .

По своей размерности и формальному смыслу свободный член уравнения (1) – как и его последующих модификаций – должен представлять предел плотности тока коррозии при $d_x \rightarrow 0$ и $d_y \rightarrow 0$, т.е. при сокращении размеров зерна до математической точки (при соответствующем стремлении к бесконечности их числа на единичной площади поверхности). Физически это означало бы исчезновение как границ, так и зерен, т.е. аморфизацию структуры и гомогенизацию состава, подобные достигаемым в металлических стеклах. Од-

нако столь далекая экстраполяция модели реального физического смысла не имеет. Все данные, использованные при моделировании, слишком далеки от реальных границ гомогенизации и аморфизации структуры, а значит, никаким образом учесть их модель не могла.

Поскольку значения d_x и d_y в уравнении (1) усреднены по работающей поверхности, модель, позволяя рассчитывать ток коррозии, не раскрывает механизма влияния размера зерна на скорость электрохимического процесса коррозии. Разнозернистость структуры (рис. 1) и доля интервалов $\alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$, наиболее часто встречающихся размеров зерен (табл. 1) учтены как факторы, влияющие на ток коррозии, в следующем уравнении:

$$I_{\text{кор}} = 265.0\alpha_2 + 83.0\alpha_3 + 585.4\alpha_4 - 4217.6\alpha_2\alpha_3\alpha_4 - 103.6, \quad (5)$$

где коэффициенты определены по уже упомянутому методу [5] на основе экспериментальных данных (табл. 1 и 2).

Расчет токов коррозии по уравнению (5) дает хорошее совпадение с экспериментальными данными, что подтверждает необходимость учета фактора разнозернистости при изучении влияния металлографической структуры на скорость процесса коррозии.

Вместе с тем, сочетание достаточно хороших прогностических возможностей модели с неясностью отображаемых ею физико-химических закономерностей показывает, что теория коррозии даже простейших металлических материалов еще слишком далека от требуемой адекватности.

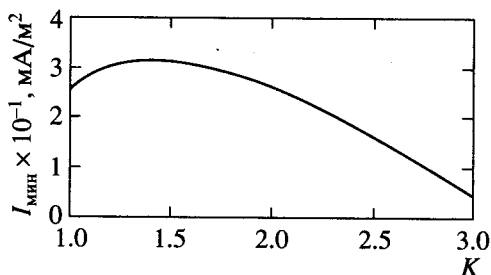


Рис. 4. Влияние коэффициента вытянутости зерна на минимальный ток коррозии.

Следовательно, накопление и статистическая обработка данных о всех параметрах структуры, влияющих на их коррозию, должны целенаправленно продолжаться.

ВЫВОДЫ

1. Получена математическая модель, связывающая ток коррозии стали 08Ю с размером ферритного зерна вдоль и поперек направления прокатки. При равноосной структуре ($K = 1$) минимальный ток коррозии (25.6 мА/м^2) соответствует диаметру зерна 15.08 мкм . При коэффициенте вытянутости $K > 1.43$ меньший поперечник, соответствующий минимальному току коррозии, сокращается до 6.2 мкм .

2. Показано, что, вводя в модель относительное распределение зерен по интервалам размеров

α_i , представленных в структуре, можно учесть и влияние ее разнотерности на скорость коррозии стали.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Франценюк И.В., Франценюк Л.И. Современное металлургическое производство. М.: Металлургия, 1995.
2. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1993.
3. ГОСТ 5639-82. Стали и сплавы. Методы выявления и определения величины зерна.
4. Розенфельд И.Л., Жигалова К.А. Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов. М.: Металлургия, 1966.
5. Орлов А.Г. Методы расчета в количественном спектральном анализе. Л.: Недра, 1977. С. 108; 164.