УДК 669.14+541.13

Изучение влияния лазерной обработки на коррозионно-электрохимические характеристики высоколегированных сталей 14Х17Н2, 12Х18Н10Т и сплава ХН77ТЮР

Е.В. Коробейникова,[1]* С.М. Решетников,[1,2] М.Д. Кривилев,[1,2] А.А. Белослудцева,[1] А.С. Широбокова[1] и Е.А. Дурман[1]

[1]Удмуртский государственный университет, ул. Университетская, 1, Ижевск, 426034 Россия
[2]Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН, ул. Т. Барамзиной, 34, Ижевск, 426067 Россия
**E-mail: kathoran02@gmail.com*

Аннотация

Проведено исследование коррозионно-электрохимических характеристик высоколегированных сталей 14Х17Н2, 12Х18Н10Т и сплава ХН77ТЮР. Подобран оптимальный, с точки зрения коррозионной стойкости, режим лазерной обработки поверхности. Коррозионно-электрохимические свойства указанных сталей исследовали методом потенциодинамической поляризации в водном боратном буферном растворе (ББР) при pH = 7,4. С целью увеличения коррозионной стойкости исследованные стали подвергались лазерной обработке в атмосфере воздуха или аргона при мощности излучения 4,5 и 17,9 Вт. Показано, что лазерная обработка на воздухе с мощностью 4,5 Вт улучшает коррозионную стойкость стали 12Х18Н10Т и сплава ХН77ТЮР по сравнению с исходными данными в растворе ББР. Для стали 14Х17Н2 оптимальной является обработка на воздухе с мощностью излучения 17,9 Вт.

Ключевые слова: *высоколегированные стали, лазерная обработка, коррозионно-электрохимические свойства, потенциодинамический метод.*

Поступила в редакцию 18.11.2024 г. После доработки 26.11.2024 г.; Принята к публикации 26.11.2024 г.

doi: 10.61852/2949-3412-2024-2-4-159-170

Введение

Многие отрасли промышленности нуждаются в материалах с высокими коррозионными свойствами. Однако разработка и создание новых материалов с заданными химическими, физическими и электрохимическими свойствами занимает большое количество времени. В связи с чем, актуальной задачей является поиск

методов увеличения коррозионной стойкости уже имеющихся материалов. Среди таких методов чаще применяют легирование металла, нанесение защитных покрытий, рациональное конструирование [1].

В качестве объектов исследования в данной работе были выбраны высоколегированные стали 14Х17Н2, 12Х18Н10Т и сплав ХН77ТЮР. Сталь 14Х17Н2 применяется при изготовлении оборудования и деталей энергетических установок, в частности, приводов системы управления, пружин, шестерен, валов, штанг, штоков и т.д. В связи с этим к таким деталям предъявляются повышенные требования по прочностным свойствам, а для деталей, которые работают в среде теплоносителя и эксплуатируются в условиях коррозии под напряжением, дополнительно необходимо обеспечить коррозионную стойкость [7]. Сталь 12Х18Н10Т является коррозионностойкой и применяется в различных отраслях промышленности, включая производство пищевых продуктов, медицинские препараты, химическую промышленность. Коррозионная стойкость, проявляющаяся в значительном интервале температур, позволила использовать ее в энергетическом машиностроении. Этим объясняется необходимость повышения качества заготовок из этого материала, в частности, используемых в агрессивных средах [8]. Сплав ХН77ТЮР является жаропрочным конструкционным материалом и применяется для изготовления различных деталей, таких как лопатки, кольца, диски. Также сплав используется для оформления технических устройств, работающих с расплавленными солями [9].

Целью данной работы является сравнение базовых коррозионно-электрохимических характеристик сталей 14Х17Н2, 12Х18Н10Т и сплава ХН77ТЮР до и после лазерной обработки. На основе полученных данных сделана попытка установления закономерности между режимами лазерной обработки и улучшением коррозионно-электрохимических свойств материалов.

Методика эксперимента

Материалы для исследования представляли собой пластины размером 10×10×2 мм, вырезанные электроискровой резкой из бруска в состоянии поставки. Химический состав исследованных материалов представлен в таблице 1. Далее проводилась механическая обработка образцов – шлифовка абразивом (Р1000, размер зерна 14–20 мкм, ГОСТ Р 52381-2005) с последующей промывкой дистиллированной водой и обезжириванием этанолом.

Образцы подвергались короткоимпульсной лазерной обработке с помощью оптоволоконного импульсного иттербиевого лазера Laser Scan-44 с длиной волны излучения ~1 мкм. Время продувки камеры для всех образцов – 1 мин. Для обработки материалов в среде инертного газа присоединялась камера, позволяющая устранить влияние других газов. Лазерная обработка проводилась в режимах, представленных в таблице 2.

Таблица 1. Химический состав исследованных образцов.

Марка стали/сплава	Химический состав, масс. %									
	C	**Si**	**Mn**	**Cr**	**Ni**	**Fe**	**S**	**P**	**Ti**	**Al**
14Х17Н2	0,11–0,17	≥0,80	≥0,80	16,00–18,00	1,50–2,50	основа	≥0,25	≥0,030	–	–
12Х18Н10Т	≥0,12	≥0,80	≥2,00	17,00–19,00	9,00–11,00	основа	≥0,020	≥0,040	0,40–0,80	–
ХН77ТЮР	≥0,07	≥0,60	≥0,40	19,00–22,00	основа	≥1,00	≥0,007	≥0,015	2,40–2,80	0,60–1,00

Таблица 2. Режимы лазерной обработки.

Обозначение режима	Атмосфера	Мощность излучения, Вт
Режим 1	воздух	17,9
Режим 2	воздух	4,5
Режим 3	аргон	17,9
Режим 4	аргон	4,5

Поляризационные измерения образцов проводились путем снятия анодных потенциодинамических кривых на потенциостате EcoLab 2A-100 в боратном буферном растворе (ББР) с pH=7,4 при естественной аэрации. Использовалась стандартная электрохимическая ячейка ЯСЭ-2. Электродные потенциалы E (мВ) приведены относительно насыщенного хлорид-серебряного электрода сравнения. Скорость сканирования потенциала составляла 1 мВ/с. Плотность тока I (мкА/см^2) на рисунках и в тексте приведена в расчете на видимую (геометрическую) поверхность электрода. Перед электрохимическими исследованиями все неработающие поверхности образцов были изолированы лаком.

Электронно-микроскопические исследования проводили на растровом электронном микроскопе FEI Inspect S50. Съемку осуществляли в режиме высокого вакуума при ускоряющем напряжении 20 кВ и геометрических увеличениях 5000×, постоянная времени 7,68 мкс, рабочее расстояние 10 мм. Время накопления 200 с. Детектирование поверхности осуществляли в режиме вторичных электронов (ETD). Рентгеноспектральный микроанализ образцов проводили после обдува поверхности воздухом. Количественный анализ проводили точечно по дефектам структуры образцов.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В качестве количественных характеристик пассивного состояния материалов в работе выбраны потенциал перепассивации и анодные токи растворения в области пассивного состояния образцов. Чем больше потенциал перепассивации и меньше анодные токи, тем более устойчив пассивный слой. На рисунке 1 (обозначения сталей указаны в левом верхнем углу рисунка) представлены анодные потенциодинамические кривые исследованных материалов до лазерной обработки. Можно отметить, что ход анодных кривых имеет разный вид для каждого образца. Для сплава ХН77ТЮР наблюдаются меньшие значения токов в области пассивации. Однако сплав быстрее других образцов достигает область перепассивации при значении потенциала 514,5 мВ. Для стали 12Х18Н10Т отчетливо наблюдается бóльшая область пассивности, значение плотности тока в этой области не превышает 30 мкА/см^2. Область перепассивации образец этой стали достигает при потенциале 952,6 мВ. Сталь 14Х17Н2 в области пассивности ведет себя аналогично образцу 12Х18Н10Т, однако плотность тока превышает 60 мкА/см^2 и перепассивация достигается при потенциале 851,7 мВ. Таким образом, по устойчивости стали в области потенциалов перепассивации лучшие результаты показывает сталь 12Х18Н10Т.

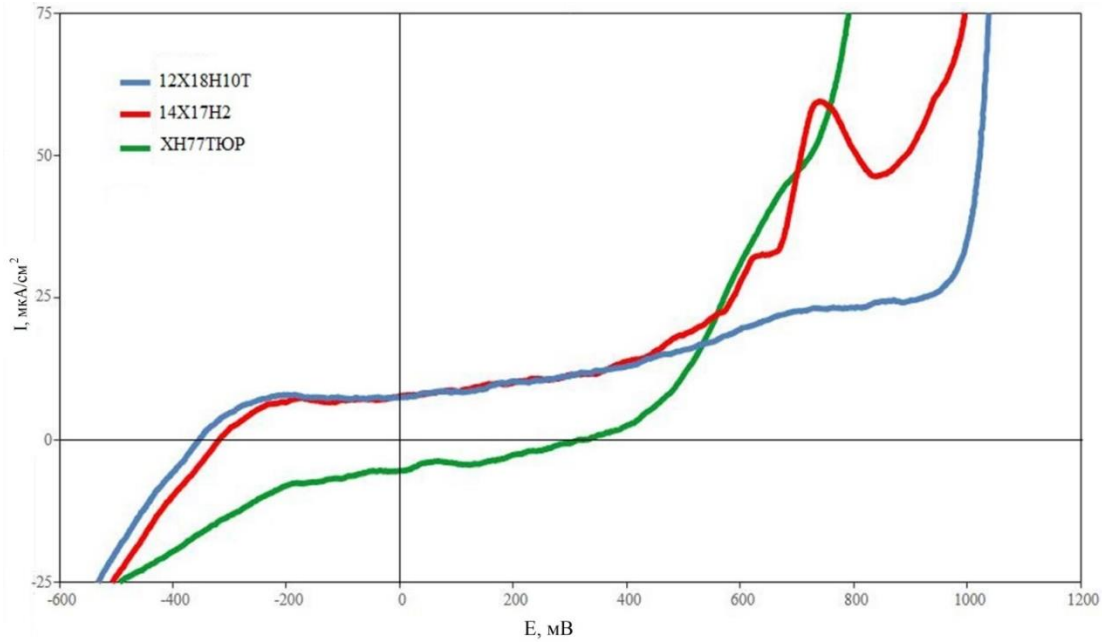


Рисунок 1. Потенциодинамические кривые исследованных материалов в ББР.

Лазерная обработка в режимах 1, 2 и 4 заметно улучшают ход анодных кривых для стали 14Х17Н2 в сравнении с образцом без обработки (рисунок 2). Ход кривых при данных режимах аналогичен. Можно отметить наличие двух потенциалов перепассивации, что часто фиксируется для хромоникелевых сталей. Основную роль

в образовании поверхностного защитного слоя играют никель и хром. Лазерная обработка в данном случае способствует образованию шпинельных фаз (смешанных плотноупакованных оксидов). Самые низкие токи анодной поляризации характерны для обработки в режиме 1, перепассивация при такой обработке стали наблюдается при значении потенциала 860,1 мВ. Исходя из этого с точки зрения коррозионной стойкости лучшие результаты для стали 14Х17Н2 достигаются после лазерной обработки в режиме 1.

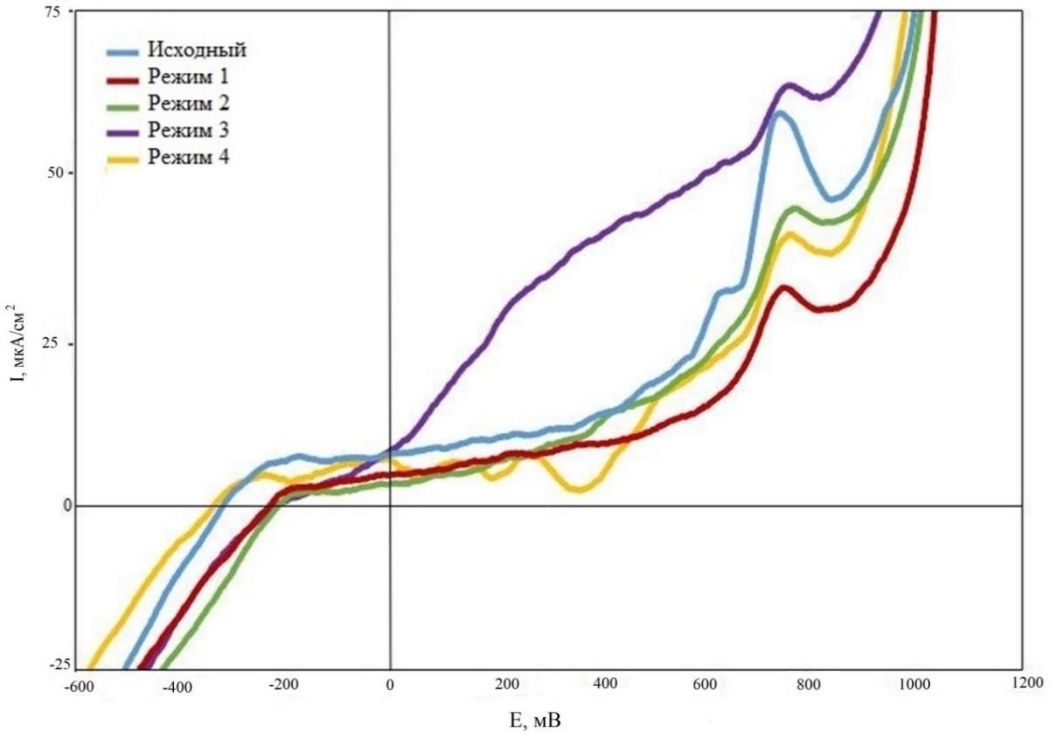


Рисунок 2. Потенциодинамические кривые стали 14Х17Н2 в ББР при различных режимах лазерной обработки.

Для стали 12Х18Н10Т отчетливо прослеживается положительное влияние лазерной обработки в режиме 2 (Рисунок 3). Для режима 2 характерны наиболее низкие токи анодной поляризации и достаточная протяженность области пассивности. Ход анодных кривых во многом аналогичен и потенциал перепассивации для всех образцов составляет примерно 960 мВ. Отметим, что режимы обработки 1, 3 и 4 не уменьшают плотность токов в области пассивности.

На рисунке 4 представлены результаты электрохимических исследований сплава ХН77ТЮР. Отметим, что лазерная обработка в режиме 2 оказывает положительное влияние на сплав ХН77ТЮР (Рисунок 4). Для образца, обработанного в данном режиме, характерны более низкие токи анодной поляризации и более поздний переход в состояние перепассивации по сравнению с исходным образцом. После обработки в режимах 1, 3 и 4 наблюдается увеличение анодных токов в области пассивности и более быстрое достижение потенциала перепассивации.

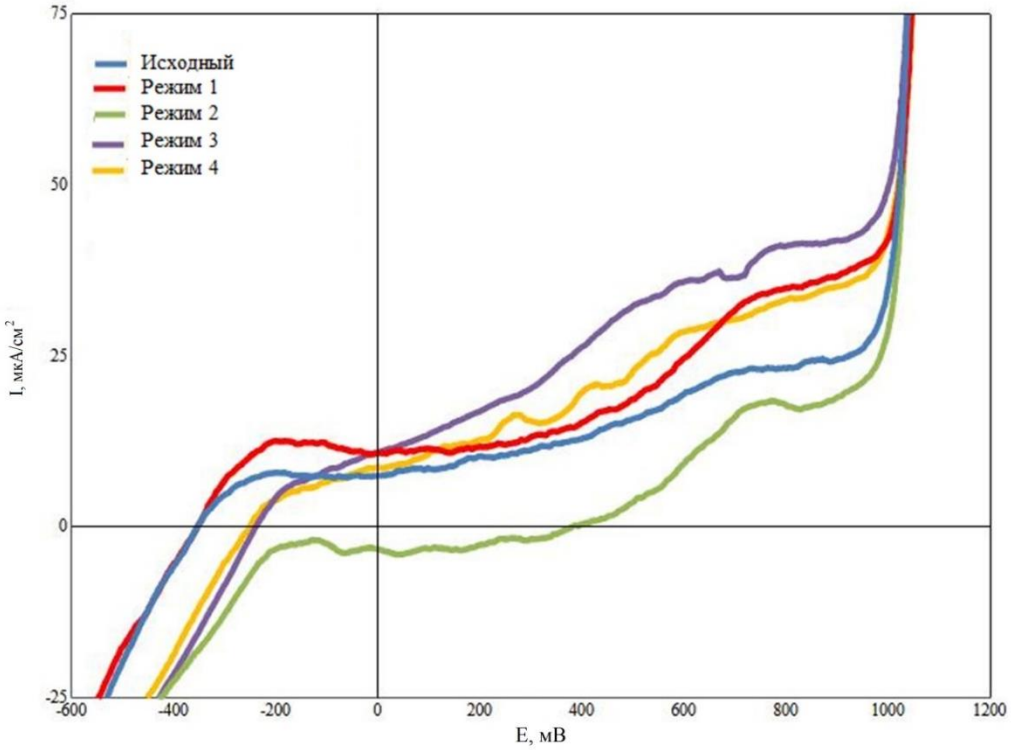


Рисунок 3. Потенциодинамические кривые стали 12Х18Н10Т в ББР при различных режимах лазерной обработки.

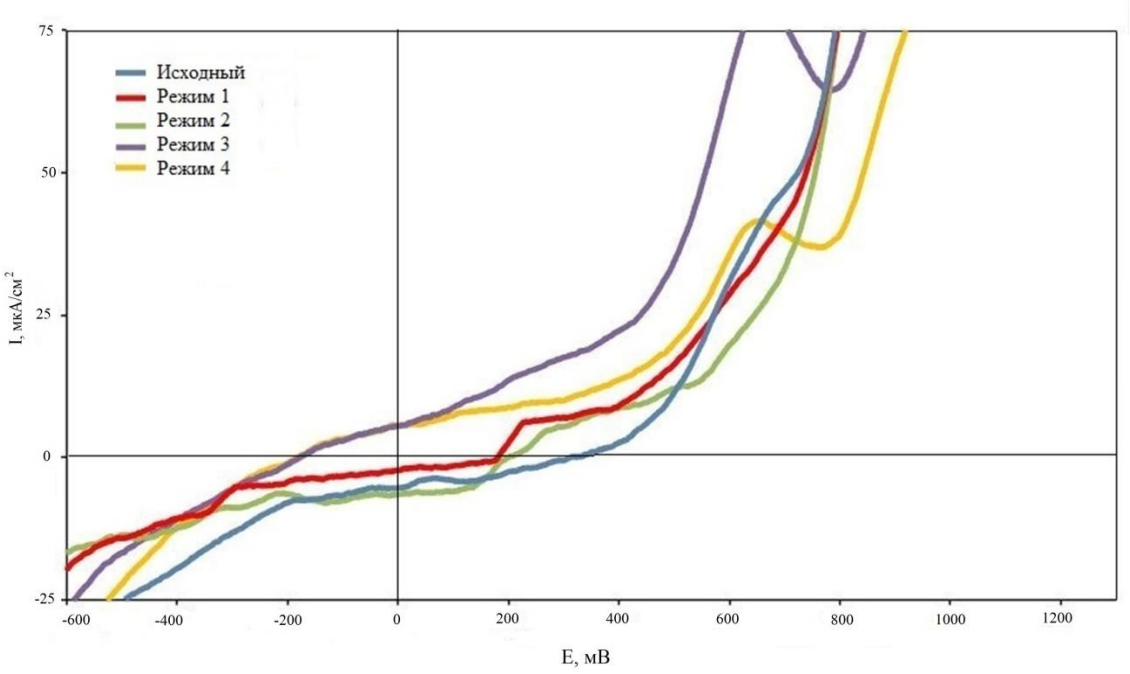


Рисунок 4. Потенциодинамические кривые сплава ХН77ТЮР в ББР при различных режимах лазерной обработки.

В таблице 3 представлены сводные результаты электрохимических испытаний для всех образцов сталей до и после лазерной обработки. Для характеристики анодных токов выбран потенциал 0 мВ, при котором все образцы находятся в пассивном состоянии, а также 400 мВ и 700 мВ, находящиеся вблизи потенциалов перепассивации, где токи заметно выше. Данные таблицы 3 в целом подтверждают выводы, приведенные выше.

Таблица 3. Анодные токи растворения образцов при двух фиксированных потенциалах в среде ББР.

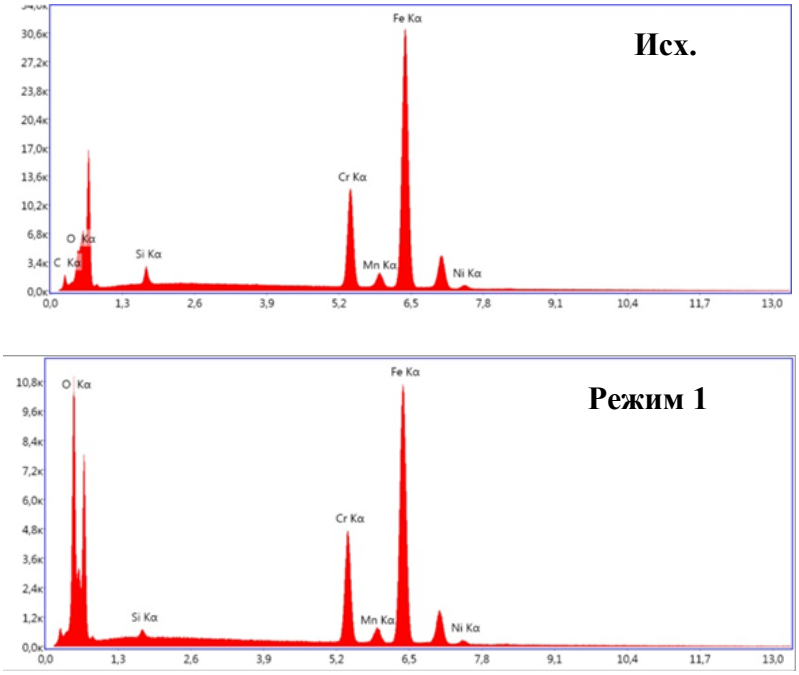
Режим обработки	**I_1, мкА/см^2 при E = 0 мВ**			**I_2, мкА/см^2 при E = +700 мВ, при E = +400 мВ (для ХН77ТЮР)**			**$E_{пп}$, мВ**		
	1	**2**	**3**	**1**	**2**	**3**	**1**	**2**	**3**
исх.	11,7	5,5	–3,4	58,3	25,4	2,7	851,7	952,6	514,5
Режим 1	5,8	12,0	0,3	31,0	33,3	8,9	860,5	977,9	410,9
Режим 2	5,0	–8,2	–5,8	40,6	16,4	12,4	871,4	970,9	522,5
Режим 3	7,8	11,6	6,1	64,1	37,3	25,4	161,4	961,5	805,6
Режим 4	4,5	7,5	3,5	39,7	35,7	13,1	845,7	967,0	792,3

Примечание: исходным обозначен образец без лазерной обработки.
Обозначения образцов: 1 – 14Х17Н2, 2 – 12Х18Н10Т, 3 – ХН77ТЮР.

Влияние лазерной обработки на поверхностный слой исследованных материалов было изучено на электронном микроскопе с помощью приставки EDAX. Данное исследование дает информацию о составе поверхности по элементам. Как видно из рисунка 5, для стали 14Х17Н2 лазерная обработка в режиме 1 уменьшает на 0,87 вес. % количество кремния в поверхностном слое, количество никеля на 0,29 вес. % и железа на 9,7 вес. % по сравнению с исходным образцом. Это связано с тем, что в ходе лазерной обработки происходит перераспределение элементов, и возможно элементы, концентрация которых согласно данным анализа уменьшается, фактически распределяются в более глубокие слои. Увеличении концентрации кислорода свидетельствует о синтезе защитных оксидных пассивационных слоев, которые обладают более высокими защитными свойствами по сравнению с исходной поверхностью.

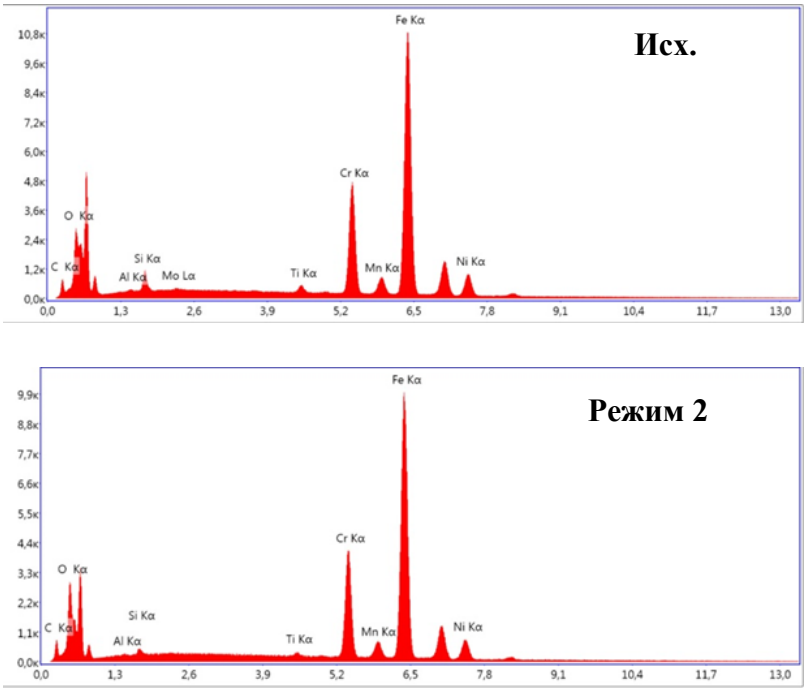
На рисунке 6 представлены результаты EDAX исследования для стали 12Х18Н10Т в исходном состоянии без обработки и после лазерной обработки в режиме 2. Можно отметить, что после обработки в режиме 2 наблюдается уменьшение содержания кремния (на 0,86 вес. %), марганца (на 0,53 вес. %), никеля (на 0,47 вес. %) и титана (на 0,41 вес. %) в поверхностном слое. С другой стороны,

происходит увеличение содержания углерода (на 0,3 вес. %), железа (на 1,79 вес. %) и кислорода (на 0,79 вес. %) по сравнению с исходным образцом.



Химический элемент	Массовая доля, вес. %	
	исх.	режим 1
C	0,13	0,13
Si	1,40	0,53
Cr	16,91	16,99
Mn	0,45	0,45
Fe	79,48	69,78
Ni	1,62	1,33
O	–	10,92

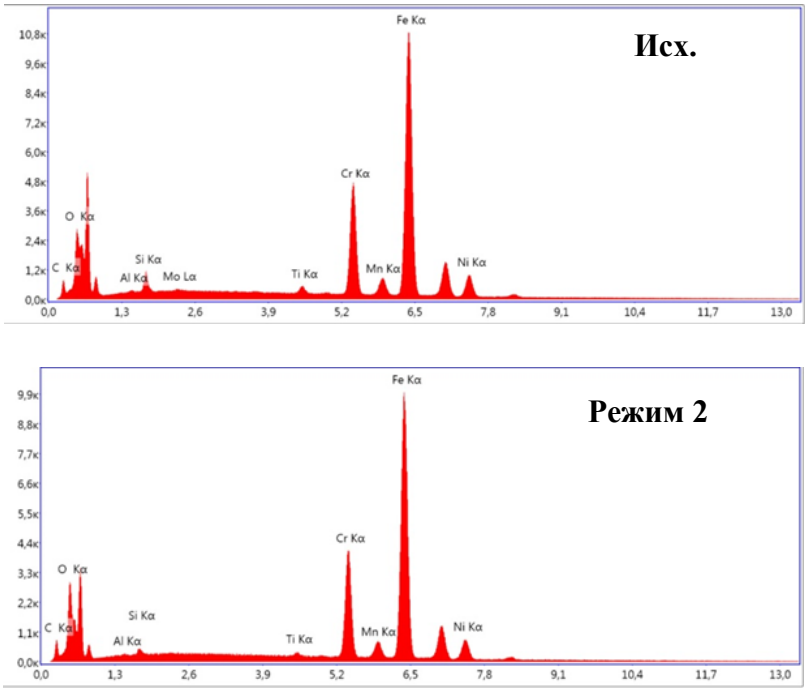
Рисунок 5. Результаты энергодисперсионного анализа стали 14Х17Н2.



Химический элемент	Массовая доля, вес. %	
	исх.	режим 2
C	0,37	0,67
Si	1,34	0,48
Cr	16,63	16,19
Mn	1,23	0,70
Fe	68,43	70,22
Ni	8,37	7,90
O	2,51	3,30
Al	0,10	0,14
Ti	0,81	0,40

Рисунок 6. Результаты энергодисперсионного анализа стали 12Х18Н10Т.

Для сплава ХН77ТЮР в ходе энергодисперсионного анализа отмечается значительное изменение содержания кислорода, его количество возрастает на 3,81 вес. %. Увеличивается также содержание марганца (на 0,26 вес. %), алюминия (на 1,04 вес. %) и титана (на 0,69 вес. %). Наравне с этим наблюдается уменьшение количества углерода (на 0,22 вес. %), кремния (на 0,54 вес. %) и значительное изменение содержания никеля (на 5,1 вес. %) в поверхностном слое по сравнению с исходным образцом.



Химический элемент	Массовая доля, вес. %	
	исх.	режим 2
C	0,22	–
Si	0,79	0,25
Cr	19,33	19,48
Mn	0,40	0,66
Fe	0,56	0,46
Ni	74,31	69,21
O	1,15	4,96
Al	0,88	1,92
Ti	2,37	3,06

Рисунок 7. Результаты энергодисперсионного анализа сплава ХН77ТЮР.

Выводы

Потенциодинамическим методом снятия анодных поляризационных кривых были получены экспериментальные данные о коррозионно-электрохимическом поведении высоколегированных сталей 14Х17Н2, 12Х18Н10Т и сплава ХН77ТЮР в боратном буферном растворе с pH = 7,4. Для всех исследованных образцов найден оптимальный режим лазерной обработки, который увеличивает их электрохимическую коррозионную стойкость в используемом растворе.

По результатам энергодисперсионного анализа показано, что содержание некоторых основных элементов матрицы исходных образцов заметно изменяется после лазерной обработки в оптимально подобранных режимах. Это связано с тем, что под действием лазерного пучка происходит перераспределение элементов матрицы, и некоторые элементы уходят в более глубокие слои материала. Повышенное содержание кислорода, которое отмечается в образцах после лазерной обработки, способствует формированию стойкой пассивационной пленки на поверхности

материалов, которая заметно повышает защитные свойства поверхности в исследованной коррозионной среде.

Лазерная обработка в атмосфере воздуха с мощностью излучения 4,5 Вт улучшает коррозионную стойкость для стали 12Х18Н10Т и сплава ХН77ТЮР по сравнению с исходными потенциодинамическими данными. Для стали 14Х17Н2 оптимальной является обработка в атмосфере воздуха с мощностью излучения 17,9 Вт.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотруднику кафедры теоретической и экспериментальной физики УдГУ А.С. Алалыкину за содействие в организации и проведении экспериментов.

Список литературы

1. В.В. Овчинников, Ю.М. Боровин, С.В. Якутина, Е.В. Лукьяненко, Д.А. Козлов и О.А. Парфеновская, Повышение коррозионной стойкости конструкционной стали 30ХГСН2А путем имплантации ионов меди и свинца, *Машиностроение и инженерное образование*, 2013, № 3, 35–41.
2. В.И. Колотыркин, Л.А. Янов и В.М. Княжева, Высокоэнергетические способы обработки поверхности для защиты металлов от коррозии, *Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии*, 1986, **12**, 185–258.
3. В.И. Шастин, Лазерная обработка сопрягаемых пар трения, *Современные технологии. Системный анализ. Моделирование*, 2009, № 4, 202–208.
4. С.М. Решетников, Е.В. Харанжевский и Э.Е. Садиоков, *Повышение коррозионной стойкости металлических материалов при лазерной обработке*, Ижевск, Удмуртский государственный университет, 2016, 116 с.
5. С.М. Решетников, Е.В. Харанжевский, М.Д. Кривилев, Э.Е. Садиоков и Н.С. Матвеева, Коррозионно-электрохимическое поведение стали 40Х, подвергнутой лазерной обработке, *Химическая физика и мезоскопия*, 2011, **13**, № 2, 255–261.
6. Н.А. Смирнова и А.И. Мисюров, Особенности образования структуры при лазерной обработке, *Вестник МГТУ*, 2012, № 6, 115–129.
7. Н.М. Сидоркина, Об исследовании режимов термообработки стали 14Х17Н2, обеспечивающих стойкость против межкристаллитной коррозии в различных диапазонах твердости, *Актуальные вопросы технических наук*, 2008, № 2, 191–203.
8. С.В. Рябошук и П.В. Ковалев, Анализ причин образования дефектов заготовок из стали 12Х18Н10Т и разработка рекомендаций по их устранению, *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*, 2023, 25, № 1, 6–15. doi: 10.17212/1994-6309-2023-25.1-6-15

9. О.И. Клюшникова и Е.В. Никитина, Изучение фазового состава продуктов коррозии нихрома ХН77ТЮР в расплаве карбонатов щелочных металлов методом рентгеноэлектронной спектроскопии, *Химическая физика и мезоскопия*, 2002, **4**, № 1, 108–114.

Study of the influence of laser processing on the corrosion-electrochemical characteristics of high-alloy steels 14Cr17Ni2, 12Cr18Ni10Ti and alloy CrNi77TiAlB

E.V. Korobeynikova,[1]* S.M. Reshetnikov,[1,2] M.D. Krivilyov,[1,2] A.A. Belosludtseva,[1] A.S. Shirobokova[1] and E.A. Durman[1]

[1]Udmurt State University, Universitetskaya str., 1, 426034 Izhevsk, Russian Federation
[2]Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, T. Baramzina str., 34, 426067 Izhevsk, Russian Federation
**E-mail: kathoran02@gmail.com*

Abstract

A study of the corrosion-electrochemical characteristics of high-alloy steels 14Cr17Ni2, 12Cr18Ni10Ti and the CrNi77TiAlB alloy was carried out. The optimal laser processing mode was selected from the point of view of corrosion resistance. The corrosion-electrochemical properties of these steels were studied by the method of potentiodynamic polarization in an aqueous borate buffer solution at pH=7.4. In order to increase corrosion resistance, the studied steels were subjected to laser processing in air and argon atmospheres at the radiation powers of 4.5 and 17.9 W. It has been shown that laser processing in air with the power of 4.5 W improves the corrosion resistance of 12Cr18Ni10Ti steel and CrNi77TiAlB alloy compared to the initial data. For steel 14Cr17Ni2, processing in air with the radiation power of 17.9 W is optimal.

***Keywords**: high-alloy steels, laser processing, corrosion-electrochemical properties, potentiodynamic method.*