

Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского  
Биология. Химия. Том 6 (72). 2020. № 3. С. 283–291.

**УДК 541.1:620.193**

## ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ

*Абхаирова С. В.<sup>1</sup>, Аметов И. Э.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*ГБОУВО РК «Крымский инженерно-педагогический университет имени Февзи Якубова»,  
Симферополь, Республика Крым*

<sup>2</sup>*Академия строительства и архитектуры (структурное подразделение) ФГАОУ ВО  
«Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», Симферополь,  
Республика Крым, Россия  
E-mail: sysana70@gmail.com*

В статье рассмотрены проблемы защиты сварных соединений от коррозии с использованием возможностей лазерной абляции. Дана оценка коррозионной стойкости модифицированных поверхностей гравиметрическим методом. Проведен анализ микроструктуры поверхности, свидетельствующий о питтинговой коррозии. Обнаружено, что текстурированные лазером поверхности улучшили антикоррозионные свойства и обладают различной степенью защиты от коррозии в зависимости от типа нанорельефа. Показано, что процесс лазерной обработки позволяет целенаправленно изменять морфологию поверхности и физико-химические свойства стали с образованием супергидрофобных поверхностных и подповерхностных микро- и наноструктур.

**Ключевые слова:** коррозия, лазерная абляция, сталь Ст3, сварные соединения.

### ВВЕДЕНИЕ

Современные задачи изготовления сварных конструкций, работающих в сложных условиях одновременного воздействия коррозионно-активных сред и рабочих нагрузок, требуют новые перспективные способы обработки материалов, учитывающие сложность структуры, неоднородность свойств, наличие остаточных напряжений и так далее. Как известно, скорость износа сварных соединений очень высока и достигает 1–3 мм/год, а материалы, подвергшиеся коррозии, восстановлению не подлежат и существующий расход, составляющий 15–30 % от объема выплавленных сплавов, необходимо постоянно пополнять. Многочисленные исследования свидетельствуют, что несмотря на многообразие форм проявления коррозионных процессов, для железоуглеродистых сплавов наиболее опасной и зачастую приводящей к аварийному разрушению конструкций является локальная коррозия, протекающая с высокой скоростью на сравнительно небольших участках поверхности [1]. К локальной (местной) коррозии относятся: питтинговая коррозия,

язвенная коррозия, щелевая коррозия, межкристаллитная коррозия. Этот тип коррозии протекает по наиболее широко распространенному электрохимическому механизму, который имеет место при контакте сплавов с жидкими электролитами [2]. Причиной электрохимической коррозии является термодинамическая неустойчивость сплавов в природных и технологических средах, при этом сварные соединения характеризуются повышенной макро- и микронеоднородностью по сравнению с основным металлом. Так, в кислых средах имеет место равномерная коррозия, в нейтральных и щелочных растворах наблюдается язвенная и питтинговая коррозия, межкристаллитная коррозия чаще всего возникает в концентрированных растворах щелочей. Поэтому одним из способов, открывающим возможности модификации поверхности сварных соединений с целью улучшения механических, физико-химических характеристик, является лазерная абляция [3].

Под абляцией подразумевают совокупность сложных физико-химических процессов удаления вещества с поверхности или из объема твердого тела. Более узко термин «абляция» обозначает процесс удаления вещества под действием света, обусловленный разрывом химических связей. Однако большинство исследователей рассматривают лазерную абляцию как метод разрушения твердого вещества лазерным импульсом, осложненный наличием в продуктах разрушения конденсированной фазы. Глубина действия лазерного импульса и объем удаляемого вещества зависят от материала, его оптических свойств, а также мощности лазера. При низкой мощности лазера вещество испаряется или сублимируется в виде свободных молекул, атомов и ионов [1]. Современные технологии лазерной обработки позволяют контролировать мощность и длительность воздействия лазерного луча в диапазоне от нано- до фемтосекунд [4].

Большинство исследований направлено на модификацию поверхностного слоя металлов и сплавов с целью их упрочнения [5], использованию ингибиторов коррозии [6], при этом практически отсутствуют работы по исследованию возможностей лазерной абляции для увеличения стойкости к коррозии сварных соединений.

**Целью настоящей работы** состоит в установлении закономерностей влияния лазерной абляции на коррозионную стойкость сварных соединений из углеродистых сталей.

## **МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ**

Материалом исследования в работе служили углеродистая сталь марки Ст3, которая широко используется в производстве несущих элементов сварных и несварных конструкций, деталей машин и механизмов, работающих при положительных температурах. Химический состав стали приведен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав стали Ст3 [7]

Марка стали	Содержание элементов, масс. %									
	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	As	Fe
Ст3	0,14– 0,22	0,05– 0,17	0,40– 0,65	до 0,3	до 0,05	до 0,04	до 0,130	до 0,30	до 0,08	~ 97

В работе исследовано воздействие лазерного излучения длиной волны 1,064 мкм на сталь Ст3 при длительности импульса 10 нс и с максимальной энергией в импульсе – 1 мДж. Модифицирование поверхности сварного шва методом лазерной абляции было проведено на экспериментальной установке МиниМаркер 2-20А4 с волоконным иттербиевым лазером, IPG Photonics. Поверхности образцов были отполированы тонкой бумагой карбида кремния для удаления естественного слоя окисления и загрязнения. Воздействие происходило в воздушной среде, максимальная мощность излучения составляла 20 Вт, частота повторения импульса – 200 кГц. Образец, помещенный под линзу объектива, перемещался с помощью точного компьютерного управления X-Y-Z при шаге разрешения 50 нм и максимальной скорости 1000 мм/с. Режимы лазерной абляции образцов в воздухе для проведения экспериментальных исследований представлены в таблице 2.

Таблица 2

Режимы лазерной абляции пластин из стали марки Ст3 в воздухе

№	Мощность импульса P, Вт	Скорость обработки V, мм/с	Длительность импульсов, нс	Количество проходов
1	20	1000	10	Одинарное покрытие
2	20	1000	10	Одинарное покрытие
3	20	1000	10	Двойное перекрестное покрытие

Анализ микроструктуры поверхности проводился на металлографическом микроскопе модели 4XB при увеличении в 250 и 650 раз. Оценку коррозионной стойкости полученных модифицированных поверхностей проводили гравиметрическим методом по ГОСТ 9.905 [8]. Для испытаний использовали плоские образцы размером 80 x 50 x 2 мм<sup>2</sup>, предварительно взвешенные на аналитических весах ВЛ-224В с точностью до 0,0001 г. Для проведения испытаний

в качестве агрессивной среды выбрали 3 % раствор хлорида натрия плотностью 1,02 г/см<sup>3</sup> при 20 °С и атмосферном давлении, в котором пластины выдерживали в течение 14 суток. Для определения потери массы поверхность образцов промывали дистиллированной водой, очищали от продуктов коррозии, высушивали фильтровальной бумагой. Обработку результатов исследований и определение массового ( $K_m$ ) и глубинного ( $\Pi$ ) показателей коррозионной стойкости проводили согласно ЕСЗКС ГОСТ 9.908 [9] по следующим формулам:

$$K_m = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}$$

где  $K_m$  – массовый показатель коррозионной стойкости, г/м<sup>2</sup>·сут;  $\Delta m$  – изменение массы образца, г;  $S$  – площадь поверхности, м<sup>2</sup>;  $\tau$  – время коррозии, сут

$$\Pi = \frac{K_m}{\rho \cdot 10^{-3}} \cdot 365$$

где  $\Pi$  – массовый показатель коррозионной стойкости, мм/год;  $\rho$  – плотность материала, г/см<sup>3</sup>; 365 – число дней в году. Эффективность действия лазерной абляции оценивали по величине степени защиты поверхности:

$$Z = \frac{K_{m_0} - K_m}{K_{m_0}} \cdot 100\%$$

где  $K_{m_0}$  – массовый показатель коррозионной стойкости необработанного образца, г/м<sup>2</sup>·сут;  $K_m$  – массовый показатель коррозионной стойкости обработанного образца, г/м<sup>2</sup>·сут.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе исследования по величине глубинного показателя определили группу и балл коррозионной стойкости образцов, результаты расчетов представлены в таблице 3.

Было обнаружено, что текстурированная лазером поверхность улучшила антикоррозионные свойства, значения массового и глубинного показателей коррозии оказались значительно ниже, чем для необработанной поверхности. При этом коррозионная стойкость первого образца по сравнению с контрольным необработанным образцом увеличилась на 25,1 %, второй и третий образцы оказались менее чувствительными к агрессивной среде, эффективность действия лазерной абляции составила 29,1 % и 33,3 % соответственно. Лучший результат был получен для образца с перекрестным покрытием.

Таблица 3  
 Результаты коррозионных испытаний до и после лазерной абляции

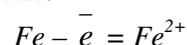
№	Материал пластины и вид обработки	$K_m$ , г/м <sup>2</sup> ·сут	П, мм/год	Эффективность, %	Балл / группа коррозионной стойкости
1	Ст3 необработанный образец	2,9188	0,1356	-	6/ пониженностойкая
2	Ст3 одинарное вертикальное покрытие	2,1876	0,1016	25,1	6/ пониженностойкая
3	Ст3 одинарное горизонтальное покрытие	2,079	0,0962	29,1	5/ стойкая
4	Ст3 двойное перекрестное покрытие	1,9450	0,0904	33,3	5/ стойкая

Обработанные лазером поверхности были исследованы при помощи металлографического микроскопа модели 4XB при увеличении в 250 и 650 раз (табл. 4). На изображении микроструктур коррозионные поражения на поверхности текстурированных пластин распределены неравномерно, что свидетельствует о наличии питтинговой коррозии, которая протекает с разной скоростью на разных участках поверхности [9].

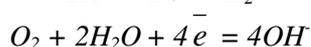
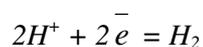
Причиной коррозии обычной углеродистой стали во влажной атмосфере является возникновение гальванических микроэлементов, анодными участками которых является ферритная фаза, а катодными – включения углерода в виде графита или цементита [10].

В процессе коррозии, т.е. при самопроизвольном растворении металлов, с одинаковой скоростью протекают как минимум две сопряженные параллельные электродные реакции [11]:

анодное окисление железа по схеме:



и реакция катодного восстановления окислителя (деполяризатора), которая зависит от величины pH:



общее уравнение коррозии имеет вид:

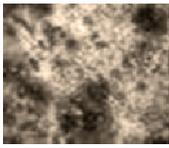
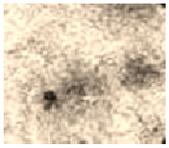
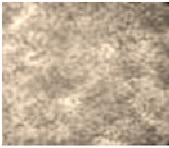


а гидроксид железа (II) окисляется на воздухе до гидроксида железа (III). Образующийся на поверхности микрогальванический элемент можно представить следующей схемой:



Таблица 4

Результаты металлографического исследования

№ п/п	Материал пластины и вид обработки	Поверхность текстурированных пластин после испытаний на коррозионную стойкость	
		250х	650х
1	Ст3 необработанный образец		
2	Ст3 абляция в воздухе/одинарное вертикальное покрытие		
3	Ст3 абляция в воздухе/ одинарное горизонтальное покрытие		
4	Ст3 абляция в воздухе/ перекрестное покрытие		

Наличие в стали примесей серы, меди и фосфора способствуют протеканию коррозионных процессов с кислородной и водородной деполяризацией. Ионы хлора агрессивных сред также оказывают влияние на процесс коррозии и причиной активирующей способности ионов хлора является их высокая адсорбируемость на металле. Хлор-ионы вытесняют пассиваторы с поверхности металла, способствуют

растворению пассивирующих плёнок и облегчают переход ионов металла в раствор. Особенно большое влияние ионы хлора оказывают на растворение железа, хрома, никеля, алюминия.

Абляционные процессы приводят к существенным изменениям физико-химических и морфологических свойств поверхности и способствуют образованию супергидрофобных поверхностей. Полученные данные подтвердили, что различная степень защиты от коррозии зависит от типа нанорельефа. При действии лазера на обработанной поверхности двухуровневые микро- и наношероховатости в виде микровыступов размером  $\sim 15$  мкм в форме шипов, которые в свою очередь покрыты небольшими наночастицами диаметром  $\sim 100$  нм («эффект лотоса»). При контакте с агрессивной водной средой, в нашем случае, с раствором хлорида натрия 3%, на такой поверхности возникают воздушные зазоры между водой и микро- и наноструктурами соответственно. Для сравнения: размеры радиусов молекулы воды, атома хлора и иона хлора соответственно равны 0,280, 0,099 и 0,181 нм. Площадь контакта воды с супергидрофобной металлической поверхностью намного меньше, чем с необработанной поверхностью, что и способствует улучшению антикоррозионных свойств материала. Кроме того, углерод обладает большим количеством аллотропных модификаций благодаря наличию различных гибридизаций ( $sp^3$ ,  $sp^2$  и  $sp$ ), возможно, что в графитовой фазе стали могут происходить фазовые изменения с образованием более упорядоченной структуры, что также способствует увеличению коррозионной стойкости стали. Таким образом формируется новая морфология поверхности и новая внутренняя структура материала, изменяются физико-химические свойства [2].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате гравиметрических испытаний установлено, что текстурированная лазером поверхность обладает лучшими антикоррозионными свойствами в сравнении с необработанной поверхностью.
2. Обнаружено, что степень защиты от коррозии зависит от типа нанорельефа и достигается за счет уменьшения площади контакта воды с супергидрофобной поверхностью. Максимальная эффективность предотвращения коррозии (33,3%) наблюдается для поверхностей с перекрестным покрытием.

#### Список литературы

1. Cha G. Nanoscale patterning of microtextured surfaces to control superhydrophobic robustness / G. Cha, J. W. Yi, M.-W. Moon, [et al.] // *Langmuir*. – 2010. – Vol. 26, № 11. – P. 8319–8326.
2. Тюрин А. Г. Диаграммы химической и электрохимической устойчивости железоуглеродистых сплавов в водных средах, содержащих сероводород / А. Г. Тюрин, И. В. Костицына, Д. А. Мананников, В. П. Паршуков // *Материалы VI Международного симпозиума. Фундаментальные и прикладные проблемы науки*. – М.: РАН, 2011. – Т.2. – С. 234–241.
3. Солдатов А. Н. Эффект лазерной резонансной абляции в микро- и нанотехнологиях / А. Н. Солдатов, А. В. Васильева // *Известия Томского политехнического университета. Математика и механика. Физика*. – 2008. – Т. 312, № 2. – С. 81–85.
4. Chen F. Anisotropic wetting on microstrips surface fabricated by femtosecond laser / F. Chen, D. Zhang, Q. Yang, X. [et al.] // *Langmuir*. – 2011. – Vol. 27, №. 1. – P. 359–65.

5. Костицына И. В. Влияние концентрации хрома, температуры и давления CO<sub>2</sub> на коррозионную стойкость насосно-компрессорных труб / И. В. Костицына, А. Г. Тюрин, В. П. Паршуков, А. И. Бирюков // Вестник ЮурГУ. Серия «Химия». – 2012. – Вып. 8, № 13 (272). – С. 30–37.
6. Вигдорович В. И. Ингибирование сероводородной и уголекислотной коррозии металлов. Универсализм ингибиторов / В. И. Вигдорович, Л. Е. Цыганкова– М.: Изд-во КАРТЭК, 2011. – 244 с.
7. ГОСТ 380 – 2005. Сталь углеродистая обыкновенного качества. Марки. – М.: Стандартинформ, 2005. – 12 с.
8. ГОСТ Р 9.905 – 2007. Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования. – М.: Стандартинформ, 2007. – 21 с.
9. ГОСТ 9.908 – 85. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. – М.: Издательство стандартов, 1990. – 20 с.
10. Иоффе А. В. Влияние химического состава и структуры на стойкость нефтепроводных труб к уголекислой коррозии / А. В. Иоффе, М. А. Выбойщик, Е. А. Трифонова, П. В. Суворов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2010. – № 2. – С. 9–14.
11. Улиг Г. Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Г. Г. Улиг, Р. У. Ревы ; [Пер. с англ. под ред. А. М. Сухотина]. – Л.: Химия, 1989. – 456 с.

## **ENHANCING THE CORROSION RESISTANCE OF CARBON STEEL WELDED JOINTS**

*Abkhairova S. V.<sup>1</sup>, Ametov I. E.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Crimean Engineering and Pedagogical University, Simferopol, Crimea,*

<sup>2</sup>*V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea*

*E-mail: sysana70@gmail.com*

The problem of protecting welded joints from corrosion using the capabilities of laser ablation was studied. An assessment of the corrosion resistance of modified surfaces by the gravimetric method was given. Modification of the weld surface by laser ablation was performed using the experimental setup MiniMarker 2-20A4 with an ytterbium fiber laser, IPG Photonics. For testing purposes, as an aggressive environment 3 % sodium chloride solution with a density of 1,02 g/cm<sup>3</sup> at 20 °C and atmospheric pressure was chosen, and the plates were kept in such an environment for 14 days. The laser-textured surface was found to have improved anti-corrosion properties, but had different degrees of corrosion protection depending on the type of nanorelief. While the corrosion resistance of the first sample increased by 25,1 % in comparison with the control untreated sample, the second and third samples suffered the least corrosion and appeared to be less sensitive to an aggressive environment.

The analysis of the surface microstructure was performed, indicating pitting corrosion. Such analysis was carried out using 4XB metallographic microscope at magnifications of 250 and 650 times. In the image of microstructures, corrosion damage on the surface of textured plates is unevenly distributed, which indicates the presence of pitting corrosion that proceeds at different rates in different parts of the surface. Corrosion of ordinary carbon steel in a humid atmosphere is caused by the appearance of galvanic

microelements, having the ferrite phase as anodic areas and carbon inclusions in a form of graphite or cementite as cathodic areas.

The laser-textured surfaces were found to have improved anti-corrosion properties. Under the impact of the laser on the treated surface, two-level micro- and nano-roughness is formed in a form of thorn-looking micro-protrusions with a size of ~ 15 microns, which in turn are covered with small nanoparticles having a diameter of ~ 100 nm («lotus effect»). Upon contact with an aggressive aqueous environment (3 % sodium chloride solution in our case), air gaps appear on such a surface between water and micro- and nanostructures, respectively. The area of contact of water with a superhydrophobic metal surface is much smaller than with an untreated surface, which contributes to the improvement of the anticorrosive properties of the material. In addition, carbon has a large number of allotropic modifications due to the presence of various hybridizations ( $sp^3$ ,  $sp^2$ , and  $sp$ ); it is possible that phase changes can occur in the graphite phase of steel with the formation of a more ordered structure, which also contributes to an increase in the corrosion resistance of steel. Thus, a new surface morphology and a new internal structure of the material are formed, and the physicochemical properties are changed.

**Keywords:** corrosion, laser ablation, steel St3, welded joints.

#### References

1. G. Cha, J. W. Yi, M.-W. Moon, K.-R. Lee, and H.-Y. Kim, Nanoscale patterning of microtextured surfaces to control superhydrophobic robustness, *Langmuir*, **26** (11), 8319 (2010).
2. Tyurin A. G., Kostitsyna I. V., Manannikov D. A., Parshukov V. P. Diagrams of chemical and electrochemical stability of iron-carbon alloys in aqueous media containing hydrogen sulfide. Proceedings of the VI International Symposium, *Fundamental and Applied Problems of Science*, **2**, 234 (Moscow, RAS, 2011)
3. Soldatov A. N., Vasilyeva A. V. Effect of laser resonant ablation in micro- and nanotechnology, *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Mathematics and Mechanics. Physics*, **312** (2), 81 (2008). (in Russ.)
4. F. Chen, D. Zhang, Q. Yang, X. Wang, B. Dai, and X. Li, Anisotropic wetting on microstrips surface fabricated by femtosecond laser, *Langmuir*, **27** (1), 359 (2011).
5. Kostitsyna I. V., Tyurin A. G., Parshukov V. P., Biryukov A.I. Influence of chromium concentration, temperature and pressure of CO<sub>2</sub> on the corrosion resistance of tubing, *Bulletin of YURSU. Chemistry series*, **8** (13), 30 (2012). (in Russ).
6. Vigdorovich V. I., Tsygankova L. Ye. *Inhibition of hydrogen sulfide and carbon dioxide corrosion of metals. Universalism of inhibitors*, 244 p. (Publisher: KARTEK, Moscow, 2011). (in Russ).
7. GOST 380 – 2005. Carbon steel of ordinary quality. Stamps. 12 p. (Standartinform, Moscow, 2005). (in Russ).
8. GOST R 9.905-2007. Unified system of protection against corrosion and aging. Corrosion test methods. General requirements. 21 p. (Standartinform, Moscow, 2007). (in Russ).
9. GOST 9.908 – 85. Unified system of protection against corrosion and aging. Metals and alloys. Methods for determination of indicators of corrosion and corrosion resistance, 20 p. (Publishing house of standards, Moscow, 1990). (in Russ).
10. Ioffe A. V., Vyboyschik M. A., Trifonova E. A., Suvorov P. V. Influence of the chemical composition and structure on the resistance of oil pipelines to carbon dioxide corrosion, *Metallurgy and heat treatment of metals*, **2**, 9, (2010). (in Russ).
11. Uhlig G. G., Revi R. W. *Corrosion and fight against it. Introduction to corrosion science and technology*: transl. from english; edited by A. M. Sukhotina, 456 p. (Chemistry, Leningrad, 1989). (in Russ).