



Н. М. БОЧАРОВ

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОРРОЗИЯ ТОНКОЛИСТОВОЙ СТАЛИ 08КП В СРЕДЕ ВОЗДУХА

HIGH TEMPERATURE CORROSION OF THIN SHEET STEEL 08KP IN AIR

Исследование характера высокотемпературной коррозии металлов составляет одну из задач в обосновании актуальности применения коррозионно-стойких, термостойких покрытий и барьерных слоёв, полученных на основе естественного процесса окисления. В статье приводится градиция окисления поверхностей тонколистовой стали марки 08кп при разных температурно-временных параметрах одного цикла «нагрев–охлаждение». Для регулирования режимов обработки и регистрации тепловых эффектов применялся прибор дифференциально-термического анализа. Показано, что воздействие повышенных температур на сталь в среде воздуха при атмосферном давлении запускает интенсивный рост окалина, которая отслаивается от металлической основы и разрушается. После удаления окалина на поверхности стали, кроме синей побежалости, в отдельных случаях обнаружены плёнки красного оттенка. На основе данных дифференциально-термического анализа предпринята попытка разделения и интерпретации превращений, относящихся непосредственно к стали и к реакциям в окалине, связанным с оксидами железа.

Ключевые слова: высокотемпературная коррозия, окисление, окалина, тонколистовая сталь, прокатная сталь, 08кп

Введение. Высокотемпературная коррозия возникает в процессе гетерогенных химических реакций на поверхности металла как следствие совместного воздействия высоких температур и агрессивных газов [1, 2]. Аналогичный смысл имеет термин газовая коррозия в ГОСТ 5272–68 «Коррозия металлов. Термины». В отличие от низкотемпературной, высокотемпературная

The study of the nature of high-temperature corrosion of metals is one of the tasks in substantiating the relevance of the use of corrosion-resistant, heat-resistant coatings and barrier layers obtained on the basis of the natural oxidation process. The article presents the gradation of oxidation of surfaces of 08kp thin-sheet steel at different temperature-time parameters of one cycle “heating-cooling”. To regulate the processing modes and register thermal effects, a differential thermal analysis device was used. It is shown that the effect of elevated temperatures on steel in air at atmospheric pressure triggers an intensive growth of scale, which peels off from the metal base and breaks down. After descaling on the steel surface, in addition to blue tarnishing, in some cases, films of a red tint were found. Based on the data of differential thermal analysis, an attempt was made to separate and interpret transformations related directly to steel and to reactions in scale associated with iron oxides.

Keywords: high-temperature corrosion, oxidation, scale, sheet steel, rolled steel, 08KP

коррозия сталей в атмосфере воздуха характеризуется интенсивным образованием окалина и сильной деградацией механических свойств [3]. Различные марки сталей имеют температурный порог начала коррозионного разрушения в разных интервалах в зависимости от ориентации составов и механических свойств на параметры производственных процессов.

Автор работы [4] относит высокотемпературную коррозию сталей при атмосферном давлении к температурам, превышающим 400 °С. В источнике [5] утверждается, что большинство реакций данного вида коррозии происходит выше 500 °С, однако сильные коррозионные повреждения могут происходить и ниже этой температуры.

Тонколистовая сталь марки 08кп обладает высокой пластичностью [6], не относится к жаростойким сплавам, при воздействии температур выше 400 °С подвержена деградации прочностных характеристик и сильному окислению кислородом воздуха. Следовательно, термическая обработка холоднокатаного тонколистового проката должна происходить в защитных газах, за исключением преследования специфических целей. Например, создание особых свойств поверхности синтезом естественных оксидных покрытий. Получение таких покрытий зависит от способности образовывать плотные оксидные плёнки [7], которые обычно защищают металл или сплав от дальнейшего окисления. Соответственно обоснование адаптации стали к агрессивным средам и впоследствии повышение качества жаростойкости или коррозионной стойкости поверхности требует знания о температурных повреждениях в естественном состоянии без покрытия.

Целью работы является исследование градации окисления поверхности тонколистового проката 08кп при разных температурно-временных параметрах одного цикла «нагрев–охлаждение».

Материалы и методы исследования. Образцы размерами 4(±0,1)×5(±0,1) мм и массой 72–76 мг изготавливались нарезкой листового проката толщиной 0,5 мм. Поверхности не обрабатывались абразивами и химическими средствами травления. Состав стали определён оптико-эмиссионным спектрометром ДФС–500. Результаты сведены в таблицу. Значения средних концентраций элементов совпали с требованиями по химическому составу ГОСТ 1050–2013 «Металлопродукция из нелегированных конструкционных качественных и специальных сталей. Общие технические условия», ГОСТ 9045–93 «Прокат тонколистовой холоднокатаный из низкоуглеродистой качественной стали для холодной штамповки. Технические

условия» для качественной нелегированной стали марки 08кп.

Эксперимент проводился в среде воздуха на откалиброванной по металлическому ряду веществ установке дифференциально-термического анализа ДТА–1000 конструкции д.х.н. А.С. Трунина, инж. А.В. Мешалкина [8, 9], согласно режимам на рис. 1–3 в двух диапазонах температур 500–850 и 100–600 °С.

В первом случае (рис. 1, 2) проба помещалась в камеру прибора на один из платино-платинородиевых термодатчиков, нагревалась от комнатной до заданной максимальной температуры в диапазоне 500–850 °С с шагом 50 °С, затем охлаждалась в измерительной ячейке без регулирования скорости. Скорости охлаждения программа записывает в области отрицательных значений (рис. 2, б). Кривые ДТА сняты только при охлаждении образцов, так как необходимо показать тепловые эффекты с окисленной поверхности.

Во втором случае (рис. 3) образец закладывали в предварительно нагретую камеру также на одну из термопар, выдерживая в течение 1 мин. По истечении времени образец извлекался для охлаждения на воздухе. Полученная при нагревании кривая иллюстрирует зависимость разницы термоэлектродвижущей силы (ТЭДС) от времени между точкой контакта поверхности образца с первой термопарой и точкой поверхности прибора в месте расположения второй термопары. Геометрически график имеет вид импульса, который описывается функцией по типу распределения *Вейбулла*.

Результаты дифференциально-термического анализа. Результаты ДТА тонколистовой стали 08кп приведены на рис. 4. По кривым ДТА видно, что все зарегистрированные тепловые эффекты в процессе охлаждения протекают с выделением теплоты. Некоторые кривые характеризуются отсутствием фазовых переходов (500, 550, 600 °С) и потерей данных в начальный период быстрого охлаждения, когда график резко устремляется вниз. В таком случае наблюдаются относительно плавные линии с небольшими отклонениями от базовой траектории. Наиболее выраженные профили пиков относительно фона выделены в рамки под номерами 1–6 и перенесены на рис. 5 в детальном виде.

Определяя принадлежность фазовых переходов к той или иной реакции, следует учи-

Результаты анализа концентрации химических элементов стали

Средняя концентрация химических элементов в стали, вес. %															
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Fe	Mn	C	Cu	Cr	Al	Ni	Si	P	As	Mo	Co	S	V	Ti	W
99,411	0,310	0,078	0,042	0,039	0,038	0,026	0,012	0,011	0,009	0,008	0,007	0,006	0,003	0,001	0,001

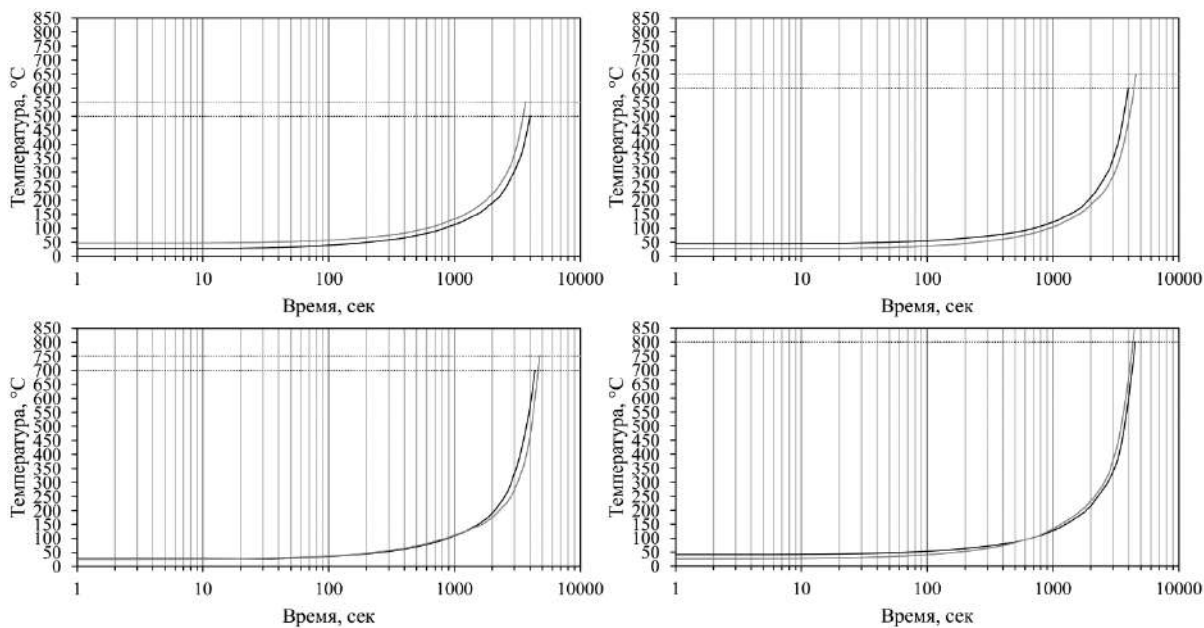


Рис. 1. Температурно-временные параметры нагрева образцов

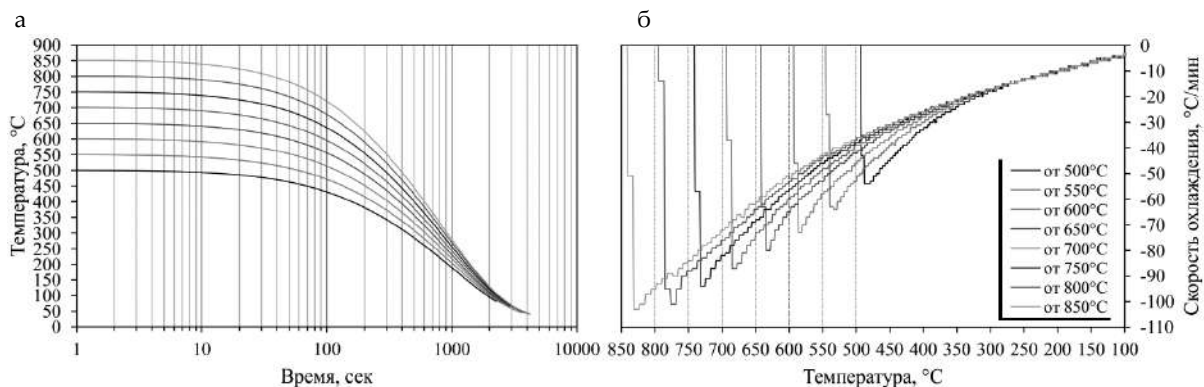


Рис. 2. Температурно-временные параметры охлаждения (а) и графики скоростей охлаждения образцов (б)

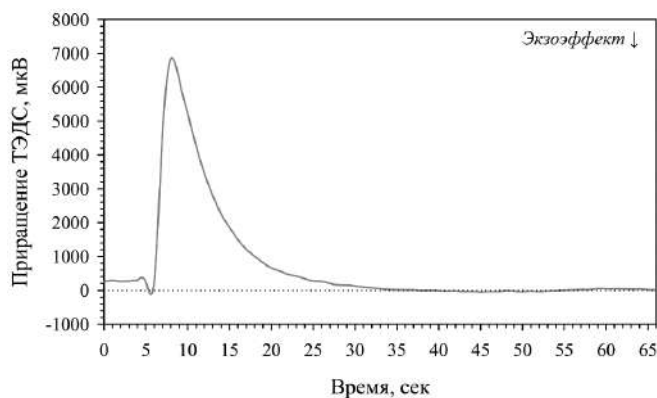


Рис. 3. Пример типового импульса приращения ТЭДС в момент термостатической обработки образца стали 08кп толщиной 0,5 мм при 100 °С

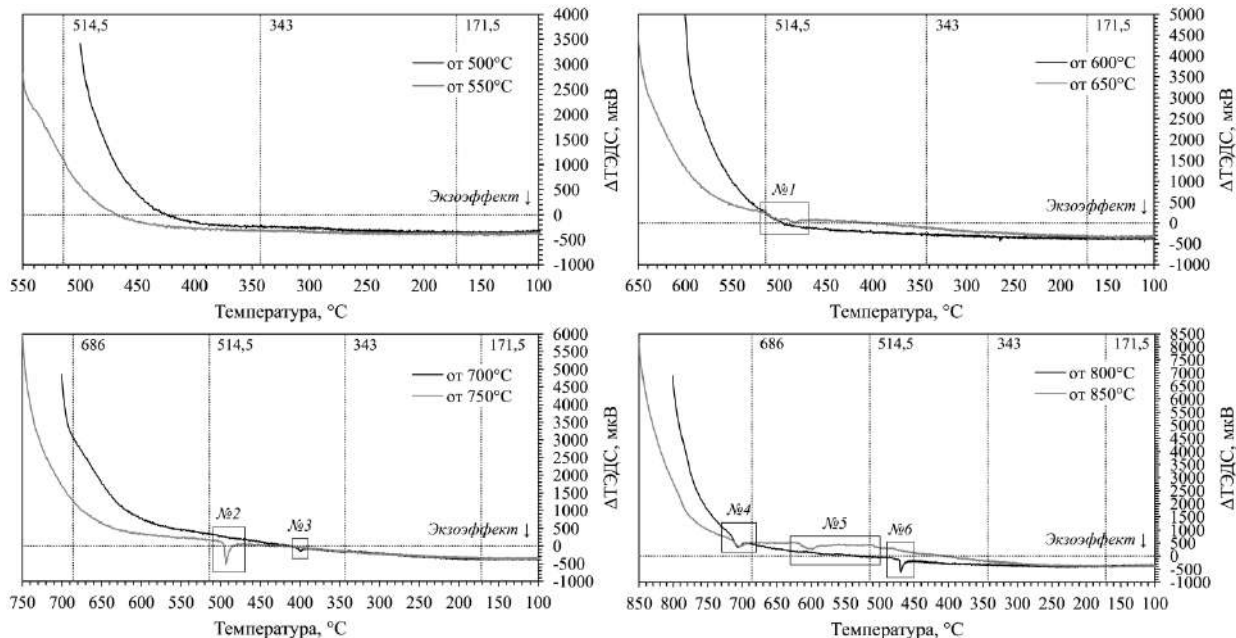


Рис. 4. Кривые ДТА, снятые при охлаждении образцов стали 08кп

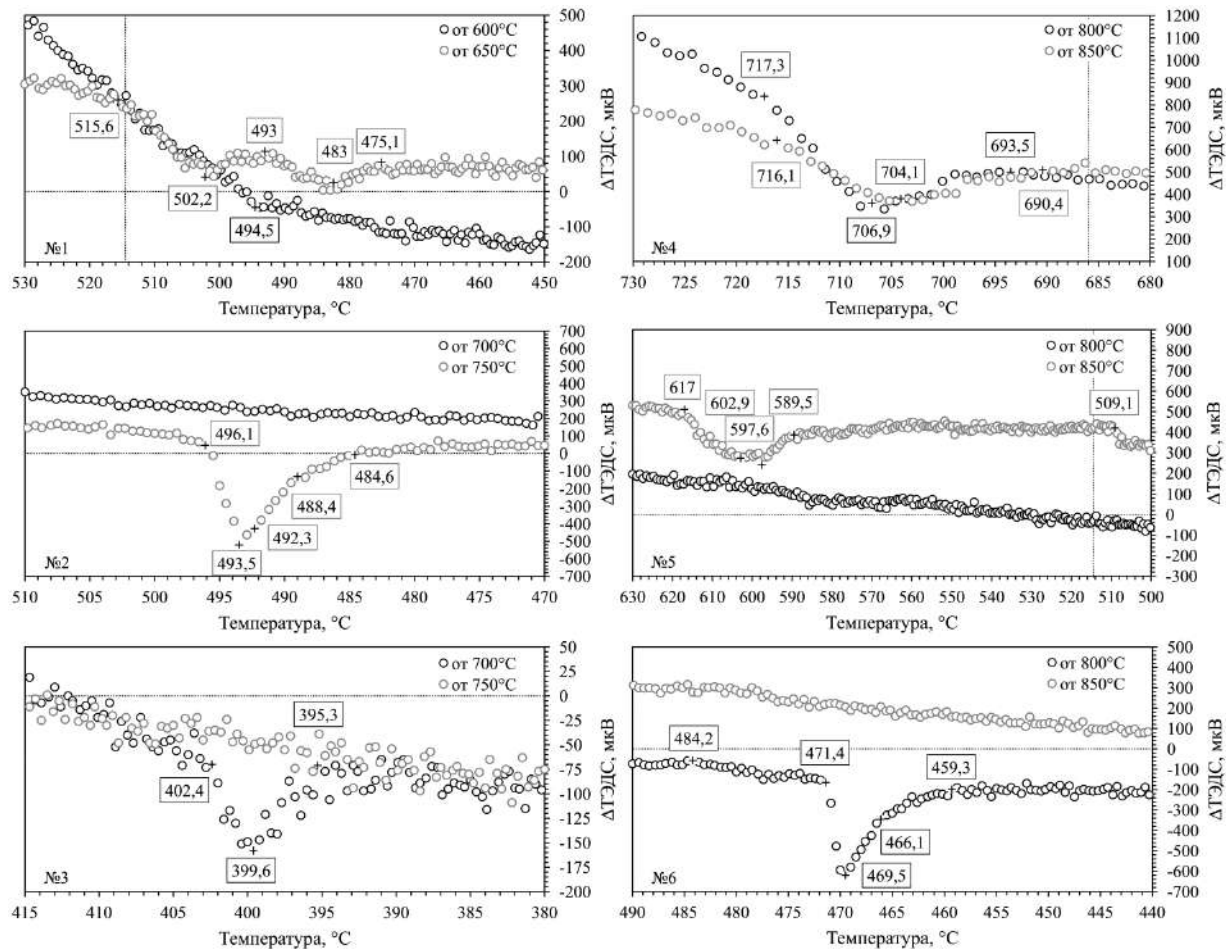


Рис. 5. Детализация областей фазовых переходов в разном масштабе по рис. 4

тывать факт, что при нагреве и охлаждении образцов появление тепловых эффектов зависит не только от кристаллографической ориентации или диссоциации образовавшихся на поверхности оксидов, но и от фазовых переходов в структуре стали. Соответственно учитывались критические температуры [10], фазовая диаграмма Fe–C [11] и термокинетическая диаграмма (ТКД) [12]. Для марки 08кп при охлаждении значения критических температур следующие [10]: $Ar_3 = 854 \text{ }^\circ\text{C}$, $Ar_1 = 680 \text{ }^\circ\text{C}$. По диаграмме Fe–C изотермический распад аустенита происходит ниже $727 \text{ }^\circ\text{C}$. Совмещение кривой охлаждения от $850 \text{ }^\circ\text{C}$ (см. рис. 2, а) и ТКД обозначило область распада аустенита в приблизительном интервале $700\text{--}660 \text{ }^\circ\text{C}$ [12]. Эффекту предшествует температурная область выделения структурно-свободного цементита [12]. Фазовые переходы на рис. 5, № 4 соответствуют изотермическим реакциям распада аустенита на феррит и вторичный цементит. Процессы идут с выделением теплоты в примерно одинаковых интервалах $717,3\text{--}693,5$ и $716,1\text{--}690,4 \text{ }^\circ\text{C}$. Небольшой сдвиг температур является реакцией на более быструю скорость охлаждения (см. рис. 2, б).

Остальные пики (рис. 5, № 1–3, 5, 6), напротив, значительно смещаются по оси температур. Эти реакции, безусловно, связаны с превращениями продуктов окисления стали.

Химический состав стальной окалины может значительно варьироваться в отличие от соединений, образующихся на поверхности чистого железа в воздухе, и содержать не только оксиды основного металла, но и сложные углеродные соединения, оксикарбиды железа, оксиды легирующих элементов, природных примесей, следы раскислителей. Поэтому достаточно затруднительно без привлечения дополнительных методов соотнести фазовые превращения с реагирующими веществами. Трудности расшифровки возникают дополнительно из-за отсутствия данных о локализации сигнала, поступающего на термопару, а именно в разделении отклика от поверхности первичной окалины и эффектов последующего окисления поверхности стали под отслоившейся окалиной.

Однако предполагается, что упомянутые реакции всё же связаны с окислением поверхности магнетита Fe_3O_4 до плёнки Fe_2O_3 . Маленький экзотермический эффект на рис. 5, № 3 относится к высвобождению энергии рекристаллизации слоя или частиц Fe_3O_4 . Окисление Fe_3O_4 может происходить непосредственно с образованием плёнки $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ за один экзотермический эффект, либо с промежуточным превращением «магнетит–гематит» $\gamma \rightarrow \alpha\text{-}Fe_2O_3$ с двумя пиками на кривой, как на рис. 5, № 1,

т. е. первый эффект – окислирование Fe_3O_4 до образования $\gamma\text{-}Fe_2O_3$, второй – смена модификации на $\alpha\text{-}Fe_2O_3$. Не стоит пренебрегать вероятностью слияния в одном диапазоне температур двух превращений. К такому выводу можно прийти, анализируя геометрию правых фронтов пиков на рис. 5, № 2, 6. Существует вероятность, что обнаруженные эффекты относятся только к смене $\gamma \rightarrow \alpha$ модификации оксида Fe_2O_3 , которые имеют широкий температурный интервал смещения и сопровождаются выделением теплоты. Отклонение линии ЭДС при охлаждении в интервале $617\text{--}589,5 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 5, № 5) ассоциируется с окислением верхнего слоя Fe_3O_4 , образовавшегося на поверхности стали под пузырьём, до одной из модификаций Fe_2O_3 , так как состав оболочки пузыря в указанном диапазоне в основном состоит из ещё не распавшегося вюститита $Fe_{1-x}O$, очень тонких слоёв Fe_3O_4 и Fe_2O_3 .

Результаты окисления поверхностей образцов. Съёмка кривых ДТА по режимам на рис. 1, 2 в среде лабораторного воздуха сопровождается ростом толстой оксидной плёнки, которая отслаивается от металлической основы в местах слабого сцепления. Образовавшиеся полости могут занимать значительную часть поверхности, искажая процесс окисления стали под слоем окалины (рис. 6, $700\text{--}850 \text{ }^\circ\text{C}$). Градация окисления поверхностей (рис. 6) показывает, что сталь, нагретая ниже температуры *Шодрона* до $500, 550 \text{ }^\circ\text{C}$, покрыта пятнами серой окалины. Проба с маркировкой предельной температуры $600 \text{ }^\circ\text{C}$ окислена сильнее, небольшие обособленные участки окалины становятся достаточно толстыми и хрупкими, чтобы отколоться под действием внутренних напряжений. Участки в месте отвалившейся окалины имеют оттенки синей побежалости, как и на образцах с маркировкой $650, 750, 800 \text{ }^\circ\text{C}$. На поверхности стали с температурами нагрева $650, 700 \text{ }^\circ\text{C}$ при охлаждении выделяется чёрный оксид железа – магнетит Fe_3O_4 . В последнем случае (рис. 6, $700 \text{ }^\circ\text{C}$) продукт коррозии занимает практически всю площадь поверхности между пузырями. В соответствии с диаграммой Fe–O по *Кубашевскому* [15] и с диаграммой *Шодрона* основная фаза стальной окалины – вюстит $Fe_{1-x}O$ [13], образующаяся при высокотемпературном нагреве в атмосфере воздуха, становится термодинамически неустойчива ниже $570\text{--}560 \text{ }^\circ\text{C}$ и распадается при охлаждении с выделением магнетита Fe_3O_4 и обеднённого раствора кислорода в αFe .

В диапазоне $750\text{--}850 \text{ }^\circ\text{C}$ толстая оксидная корка полностью отслаивается от металлической основы в плоскости горизонтальной поверхно-

сти, но частично сохраняет сцепление по боковым граням. Такие нарушения непрерывности на границе раздела «металл–оксид» блокируют диффузионные потоки ионов и останавливают рост слоя окиси железа $Fe_{1-x}O$, одновременно ускоряя сборку плёнок магнетита Fe_3O_4 и гематита Fe_2O_3 [14]. По мере увеличения площади отслаивания и роста пузыря, внутренние напряжения в окалине превышают прочность. Впоследствии оболочка пузыря разрушается, и на открывшейся поверхности металла инициируются реакции атомной хемосорбции кислорода воздуха и молекулярной сорбции с выделением теплоты. Поверхности стальных образцов под окалиной окисляются по-разному в корреляции с объёмом поступающих реагентов в полости, ограниченные свёрху оксидной оболоч-

кой, а снизу стальной подложкой. Как видно по рис. 6, одна сторона стали (750 °С) частично покрыта серой окалиной, синей побежалостью и чешуйками красного оттенка, в отдельных случаях это светопрозрачные тонкие плёнки. Другая сторона (750 °С) имеет «однородный» продукт окисления только в виде оксидной плёнки синей побежалости, прочно сцепляющейся с металлом. Характер деформации красных плёнок после отслаивания и растрескивания похож на типичные дефекты лакокрасочного покрытия. Некоторые чешуйки завиваются, подобно стружке, что свидетельствует о наличии остаточных напряжений.

Результаты изотермической обработки стальных образцов в среде воздуха сведены в спектр цветов побежалости на рис. 7. Цвето-

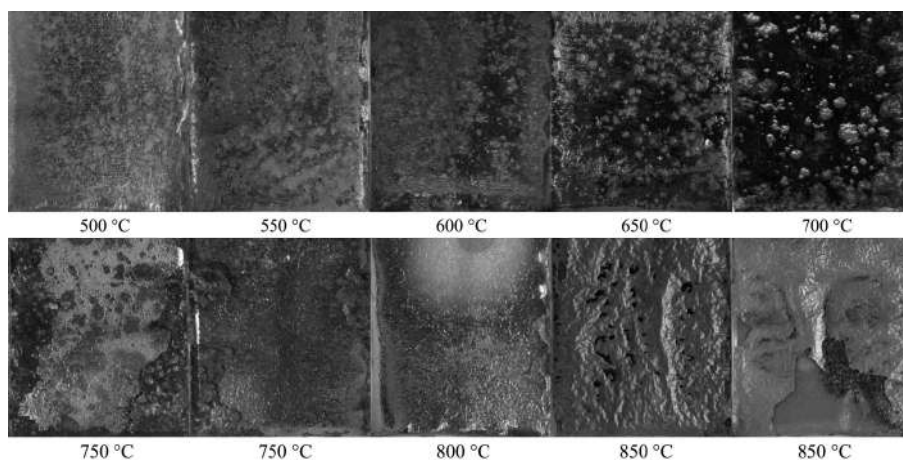


Рис. 6. Продукты газовой коррозии на поверхности стали 08кп при разных температурно-временных циклах «нагрев–охлаждение» в воздушной среде

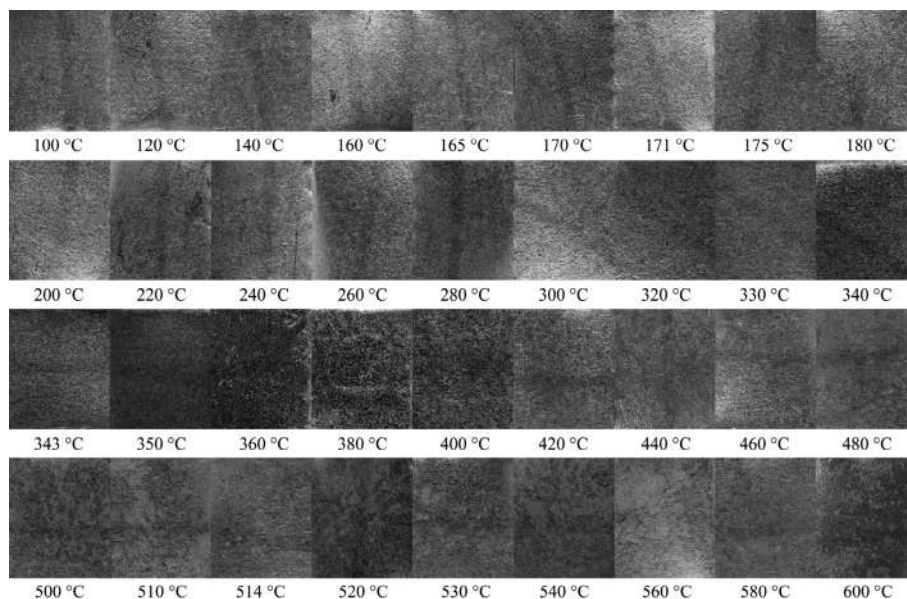


Рис. 7. Состояние поверхности стали 08кп при разных температурах изотермической выдержки в течение 60 секунд

вая гамма смещается в сторону более высоких температур, в отличие от общепринятых для углеродистых сталей. Начало появления пятен окалина серого оттенка соответствует температурам 440, 460 °С. При длительном изотермическом воздействии серый оттенок окалина сместится к более низким значениям температуры.

Выводы. 1. Окисление, как одна из основных реакций высокотемпературной коррозии тонколистовой стали 08кп в атмосфере воздуха, сопровождается активным ростом окалина. При этом для появления пятен окалина достаточно кратковременной изотермической обработки образцов массой 72–76 мг в течение 60 секунд при температурах 440, 460 °С.

2. В результате длительного нагрева исследуемой стали до 750, 800, 850 °С и охлаждения совместно с прибором ДТА до комнатной температуры, окалина практически полностью отслаивается от металлического основания и процесс окисления продолжается в полости пузыря. После удаления оксидной оболочки на поверхности могут быть обнаружены плёнки красного оттенка. Предполагается, что это одна из модификаций Fe₂O₃. Такие результаты являются труднопроизводимыми и зависят от подготовки поверхности и газопроницаемости отделившейся окалина.

3. Тепловые эффекты на кривых ДТА, снятые при охлаждении серии образцов в атмосфере воздуха, в данном случае относятся к экзотермическим реакциям. В первую очередь к перлитному превращению (аустенит–перлит) в металлической подложке, которое минимально смещается относительно оси температур при охлаждении от 800, 850 °С. Во-вторых, к реакциям, связанным с окислами железа, пики которых регистрируются со значительным смещением либо вообще не проявляются на кривых ДТА. Несомненно, что в представленных диапазонах охлаждения стали 08кп должны присутствовать и превращения в окалина с поглощением теплоты, однако в эксперименте на примере данной серии образцов их не обнаружено.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Handbook of environmental degradation of materials / Edited by Kutz M. NY: William Andrew Inc., 2005. 152 p.
2. Handbook of environmental degradation of materials. Third edition / Edited by Kutz M. NY: William Andrew Inc., 2018. 29 p.
3. Cesar A. C. Sequeira High Temperature Corrosion: Fundamentals and Engineering / Edited by R. Winston Revie. Hoboken, NJ: Wiley, 2018. P. 1–3.
4. Omar J. Yepez On the Mechanism of High Temperature Corrosion [Электронный ресурс]. URL:

https://www.researchgate.net/publication/329488067_On_the_Mechanism_of_High_Temperature_Corrosion (дата обращения: 16.12.2020).

5. Lai G. Y. High-temperature corrosion and materials applications. Ohio: ASM International, 2007. P. 1–2. DOI: dx.doi.org/10.1361/hcma2007p001.

6. Коновалов Р. П. Слиток кипящей стали. М.: Металлургия, 1986. 80 с.

7. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов / пер. с англ. Г. С. Петелиной, С. И. Троянова; под ред. О. П. Колчина. М.: Мир, 1969. 275 с.

8. Мобильная малогабаритная установка дифференциального термического анализа с интерактивным управлением через ПК / А. С. Трунин, О. Е. Моргунова, Е. А. Катасонова, О. А. Грибенников, С. Е. Ломаева // Материалы IV Всероссийской с международным участием научной Бергмановской конференции «Физико-химический анализ: состояние, проблемы, перспективы развития». Махачкала, 13–14 апреля 2012 года. С. 76–79.

9. Мешалкин А. В., Трунин А. С. Методическое руководство по эксплуатации установки дифференциально-термического анализа ДТА–500. Самара: Самарский государственный политехнический университет, 2010. 32 с.

10. Марочник сталей и сплавов / М. М. Колосков, Е. Т. Долбенко, Ю. В. Каширский и др.; под ред. А. С. Зубченко. М.: Машиностроение, 2001. 72 с.

11. Ortrud Kubaschewski-von Goldbeck IRON – Binary Phase Diagrams. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 1982. 100 p.

12. Дифференциально-термический анализ и технологии термической обработки: монография / О. П. Клименко, А. И. Карнаух, О. И. Буря, В. И. Ситар. Днепропетровск: «Пороги», 2008. 252 с.

13. Перспективы использования экологически чистого способа подготовки поверхности бунтового проката к волочению / Э. В. Парусов, А. Б. Сычков, С. И. Губенко, И. Н. Чуйко // Проблемы трибологии. 2016. № 2 (80). С. 74–82.

14. Бенап Ж. Окисление металлов: монография. Т. 2 / пер. с фр. М.: Металлургия, 1969. 80 с.

15. Ortrud Kubaschewski-von Goldbeck IRON – Binary Phase Diagrams. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 1982. 100 p.

REFERENCES

1. Handbook of environmental degradation of materials / Edited by Kutz M. NY: William Andrew Inc., 2005. 152 p.
2. Handbook of environmental degradation of materials. Third edition / Edited by Kutz M. NY: William Andrew Inc., 2018. 29 p.
3. Cesar A. C. Sequeira High Temperature Corrosion: Fundamentals and Engineering / Edited by R. Winston Revie. Hoboken, NJ: Wiley, 2018. pp. 1–3.
4. Omar J. Yepez On the Mechanism of High Temperature Corrosion. Available at: https://www.researchgate.net/publication/329488067_On_the_Mechanism_of_High_Temperature_Corrosion (Accessed 16 December 2020).

5. Lai G. Y. High-temperature corrosion and materials applications. Ohio: ASM International, 2007, pp. 1–2. DOI: dx.doi.org/10.1361/hcma2007p001.

6. Konovalov R.P. *Slitok kipyashhej stali* [Boiling Steel Ingot]. Moscow: Metallurgy, 1986, 80 p. (in Russian)

7. Per Kofstad High-temperature oxidation of metals. New York–London–Sydney: John Wiley & Sons. Inc., 1966. 275 p.

8. Trunin A.S. Mobile compact unit for differential thermal analysis with interactive control via a PC. *Materialy IV Vserossijskoj s mezhdunarodnym uchastiem nauchnoj Bergmanovskoj konferencii «Fiziko-himicheskij analiz: sostoyanie, problemy, perspektivy razvitiya»* [Materials of the 4th All-Russian scientific Bergman conference with international participation “Physical and chemical analysis: state, problems, development prospects”] 13–14 Apr. 2012. Makhachkala, 2012, pp. 76–79. (in Russian)

9. Meshalkin A.V., Trunin A.S. *Metodicheskoe rukovodstvo po e'kspluataczii ustanovki differenczial'no-termicheskogo analiza DTA–500* [Methodical manual for the operation of the DTA–500 differential thermal analysis unit.]. Samara: Samara State Technical University, 2010. 32 p.

10. Koloskov M.M., Dolbenko E.T., Kashirskij YU.V., and others. *Marochnik stalej i splavov* [Grade list of steels and alloys]. Moscow: Mashinostroenie [Mechanical engineering], 2001. 72 p.

11. Ortrud Kubaschewski-von Goldbeck IRON – Binary Phase Diagrams. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 1982, 100 p.

12. Klimenko O.P., Karnaukh A.I., Tempest O.I., and others. *Differenczial'no-termicheskij analiz i tekhnologii termicheskij obrabotki: monografiya* [Differential thermal analysis and heat treatment technologies: monograph]. Dnepropetrovsk: «Porogi», 2008. 252 p.

13. Parusov E.V., Sychkov A.B., Gubenko S.I. and others. Prospects for the use of an environmentally friendly method for preparing the surface of coiled steel for drawing. *Problemi tribologii* [Tribology problems], 2016, no. 2(80), pp. 74–82. (In Russian)

14. Benard J, Oxidation of metals: monograph. Vol.2. Paris: Gauthier-Villars Editeur, Qual des Grands-Augustins, 1964, 80 p.

15. Ortrud Kubaschewski-von Goldbeck IRON – Binary Phase Diagrams. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 1982, 100 p.

Об авторе:

БОЧАРОВ Николай Михайлович

соискатель кафедры производства строительных материалов, изделий и конструкций Самарский государственный технический университет Академия строительства и архитектуры 443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244 E-mail: bocharov_nikoloy@mail.ru

BOCHAROV Nikolay M.

Postgraduate Student of the Production of Building Materials and Structures Chair Samara State Technical University Academy of Architecture and Civil Engineering 443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 244 E-mail: bocharov_nikoloy@mail.ru

Для цитирования: Бочаров Н.М. Высокотемпературная коррозия тонколистовой стали 08кп в среде воздуха // Градостроительство и архитектура. 2021. Т.11, № 2. С. 48–55. DOI: 10.17673/Vestnik.2021.02.08.

For citation: Bocharov N.M. High Temperature Corrosion of Thin Sheet Steel 08KP in Air. *Gradostroitel'stvo i arhitektura* [Urban Construction and Architecture], 2021, vol. 11, no. 2, Pp. 48–55. (in Russian) DOI: 10.17673/Vestnik.2021.02.08.