

Министерство образования и науки Российской Федерации  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ТОЛЬЯТТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт машиностроения

Кафедра Нанотехнологии, материаловедение и механика

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Закономерности коррозионного повреждения  
наноструктурированной стали 10

Направление подготовки 22.04.01

Материаловедение и технологии материалов

Магистерская программа - Материаловедение и технологии наноматериалов  
и покрытий

Студент \_\_\_\_\_ Федоров М.В.

(подпись, дата)

Научный руководитель д.т.н., профессор \_\_\_\_\_ Клевцов Г.В.

(ученая степень, звание) (подпись, дата)

Руководитель программы д.т.н., профессор \_\_\_\_\_ Клевцов Г.В.

(ученая степень, звание) (подпись, дата)

Заведующий кафедрой к.ф-м.н., доцент \_\_\_\_\_ Прасолов С.Г.

(ученая степень, звание) (подпись, дата)

Тольятти 2016

## **Аннотация**

Пояснительная записка содержит: 72 страницы, в том числе 24 рисунка, 5 таблиц, 81 источник, одно приложение.

Во введении приведены цели и задачи работы, обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована научная новизна.

Первый раздел посвящен аналитическому обзору литературных источников по теме диссертации. В обзоре рассмотрены механизмы и типы коррозии, факторы, влияющие на механизм и кинетику коррозионного разрушения, методы оценки коррозионного разрушения металлов и сплавов. Также в разделе описаны методы получения наноструктурированных материалов и их коррозионные свойства.

Во втором разделе приведена методика исследования. Описана методика подготовки образцов, проведенные эксперименты, оборудование, приведены формулы для расчета искомых характеристик.

В третьем разделе приведены результаты экспериментов и их обсуждение.

Далее следует заключение, в котором сформулированы основные выводы.

## Содержание

|   |    |
|---|----|
| Введение.....   | 4  |
| 1 Аналитический обзор.....  | 6  |
| 1.1 Коррозионное повреждение материалов.....  | 6  |
| 1.2 Исследование механизмов коррозии .....  | 16 |
| 1.3 Наноструктурированные материалы.....  | 29 |
| 1.4 Коррозия наноструктурированных сталей.....  | 35 |
| 2 Материал и методики исследования .....  | 38 |
| 2.1 Исследуемый материал.....   | 38 |
| 2.2 Методики исследования структуры и механических свойств .....                                  | 38 |
| 2.3 Методика определения скорости коррозии.....   | 41 |
| 2.4 Методика исследования коррозионного повреждения поверхности образцов .....                    | 42 |
| 3 Результаты исследования и их обсуждения .....   | 46 |
| 3.1 Структура и свойства наноструктурированной стали 10 .....                                     | 46 |
| 3.2 Скорость коррозии стали 10 в различном состоянии.....   | 50 |
| 3.3 Металлографическое исследование поверхности образцов после коррозионного воздействия .....    | 51 |
| 3.4 Исследование поверхности образцов после коррозионного воздействия на лазерном микроскопе..... | 54 |
| Заключение .....  | 62 |
| Список использованной литературы:.....  | 63 |
| Приложение А .....  | 72 |

## Введение

Развитие нефтегазового комплекса связано с широким использованием малоуглеродистых ферритных сталей, типа стали 10, отличающихся высокой пластичностью и хорошей свариваемостью. Внедрение в данную отрасль малоуглеродистой стали 10 с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой в качестве конструкционных материалов видится перспективным ввиду высоких прочностных характеристик. Однако такие важные характеристики наноструктурированных сталей, как коррозионные свойства и механизмы коррозии изучены пока крайне слабо. В изучении коррозионных свойств УМЗ стали 10 *заключается актуальность исследования.*

**Цель исследования:** Установление закономерностей коррозионного повреждения наноструктурированной стали 10.

**Задачи исследования:**

1. Исследовать механические свойства стали 10 в исходном состоянии, после РКУП и после ИПДК.
2. Подготовить образцы для коррозионных испытаний
3. Провести коррозионные испытания образцов, согласно ГОСТ 9.908-85.
4. Определить скорость коррозии стали 10 в различном состоянии.
5. Исследовать с помощью особенности коррозионного повреждения стали 10 в исходном состоянии, после РКУП и после ИПДК.

В качестве **объекта исследования** была выбрана являющаяся распространенным конструкционным материалом сталь 10 в УМЗ состоянии после обработки методом интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) и после равноканального углового прессования (РКУП).

**Предметом исследования** являются коррозионные свойства стали 10 с УМЗ структурой, полученной с помощью РКУП и ИПДК.

**Научная новизна:**

1. Установлено, что после РКУП и ИПДК скорость коррозии увеличивается.
2. Показано, что после РКУП преобладает коррозия пятнами, тогда как в исходном состоянии основным механизмом является язвенная коррозия.
3. Установлено, что в периферийной области дисковых образцов стали 10 после ИПДК совместное воздействие коррозии пятнами и коррозионными язвами находится на уровне коррозии стали после РКУП и понижается в процессе приближения к центру образца.

**Теоретическая значимость**

Экспериментально показана зависимость скорости коррозии от режима интенсивной пластической деформации.

**Практическая значимость**

Изучено влияние интенсивной пластической деформации на изменение коррозионных свойств наноструктурированной стали 10.

# 1 Аналитический обзор

## Механизмы коррозии сталей и наноструктурирование металлических материалов

### 1.1 Коррозионное повреждение материалов

Коррозия является одной из основных проблем материаловедения, а также очень частой причиной выхода из строя металлических конструкций. Проявляются проблемы такого рода в первую очередь у конструкций, работающих в сложных условиях, таких, как например агрессивная химическая среда, высокие и повышенные температуры, воздействие электрического тока, внутренние напряжения в материале и многие другие.

Граница *металл–внешняя среда* является местом, где происходят процессы коррозионного разрушения. Внешнюю среду принято в этом случае называть коррозионной. Два основных вопроса, возникающих при исследовании любого коррозионного процесса: что является его причиной и каким образом он протекает [1]. Под этим подразумевается необходимость получения термодинамической и кинетической характеристик рассматриваемой системы. Определяющее значение в данных вопросах носят ряд внутренних и внешних факторов. Ко внутренним следует отнести особенности состояния металла, его состав и структуру, которые, в свою очередь, определяются термообработкой и механическим воздействием на металл. В результате термического воздействия на поверхности могут сформироваться слои, находящиеся под действием внутренних напряжений (сжатие или растяжение). К механической обработке относят фрезеровку, шлифовку, токарную обработку и т.д. От способа обработки поверхности металла зависят его параметры поверхности, в частности, шероховатость, которая влияет на способность поверхности металла удерживать влагу, а значит, и на протекание его коррозии.

Ко внешним факторам коррозии относятся температура, скорость перемещения относительно поверхности металла и иные факторы внешней среды, способные сильно повлиять на скорость протекания процесса, его локализацию, характер и даже механизм [1-5].

Характерные особенности коррозионных процессов обусловлены определенной совокупностью внешних и внутренних факторов. На основе этих особенностей создана классификация процессов коррозии. Подобное деление облегчает разработку средств борьбы с коррозией [1-5].

К классификационным признакам относятся сам механизм коррозии, геометрические параметры коррозионных разрушений, факторы взаимодействия металла и коррозионной среды, дополнительные воздействия внешней среды на корродирующий материал, а также многие другие.

По механизму разрушения коррозионные процессы делят на *электрохимическую, химическую, биохимическую* и некоторые другие виды коррозии [6]. При химической и электрохимической коррозии в процессе разрушения принимают участие электроны. Оба процесса сопровождаются окислением металла.

Биохимическая коррозия, как и следует из названия, обусловлена участием живых организмов, таких, как, например, бактерии, обитающие в морской воде, почве и т.д., или же продуктов их жизнедеятельности [7].

Различают коррозию *общую и локальную (местную); поверхностную и подповерхностную* [8]. Общей является коррозия, проникающая приблизительно на одну и ту же глубину по всей поверхности металла. К ней относятся компонентно-избирательные и структурно-избирательные виды коррозии. Если из сплава во время коррозии избирательно удаляется один компонент, то данный вид коррозии называется *компонентно-избирательным* [9]. В качестве примера можно упомянуть так называемое обесцинкивание латуни (сплава меди с цинком) в процессе коррозии, когда из сплава избирательно

вытравливается цинк и поверхностный слой сплава обогащается медью. Структурно-избирательная коррозия является видом коррозионного взаимодействия материала с внешней средой, в результате которого в поверхностных слоях материала идет более интенсивное разрушение одной из структурных составляющих сплава [10-13].

Существуют следующие разновидности локальной коррозии:

- *коррозия язвами* – коррозионные разрушения, имеющие больший размер по глубине проникновения в металл, чем размер разрушений вдоль его поверхности;
- *коррозия пятнами* – коррозионные разрушения, размеры которых, вдоль поверхности больше, чем размер разрушений, направленных вглубь металла;
- *коррозия точечная или питтинговая* близка к коррозии язвами, однако, глубина разрушений **значительно** превышает размеры разрушений вдоль поверхности (рисунок 1.1);
- *межкристаллитная* коррозия – коррозия, при которой разрушение распространяется вдоль границ зерен сплава (рисунок 1.5);
- *транскристаллитная* коррозия – коррозия, при которой разрушение распространяется через тело зерна сплава (рисунки 1.2-1.4).

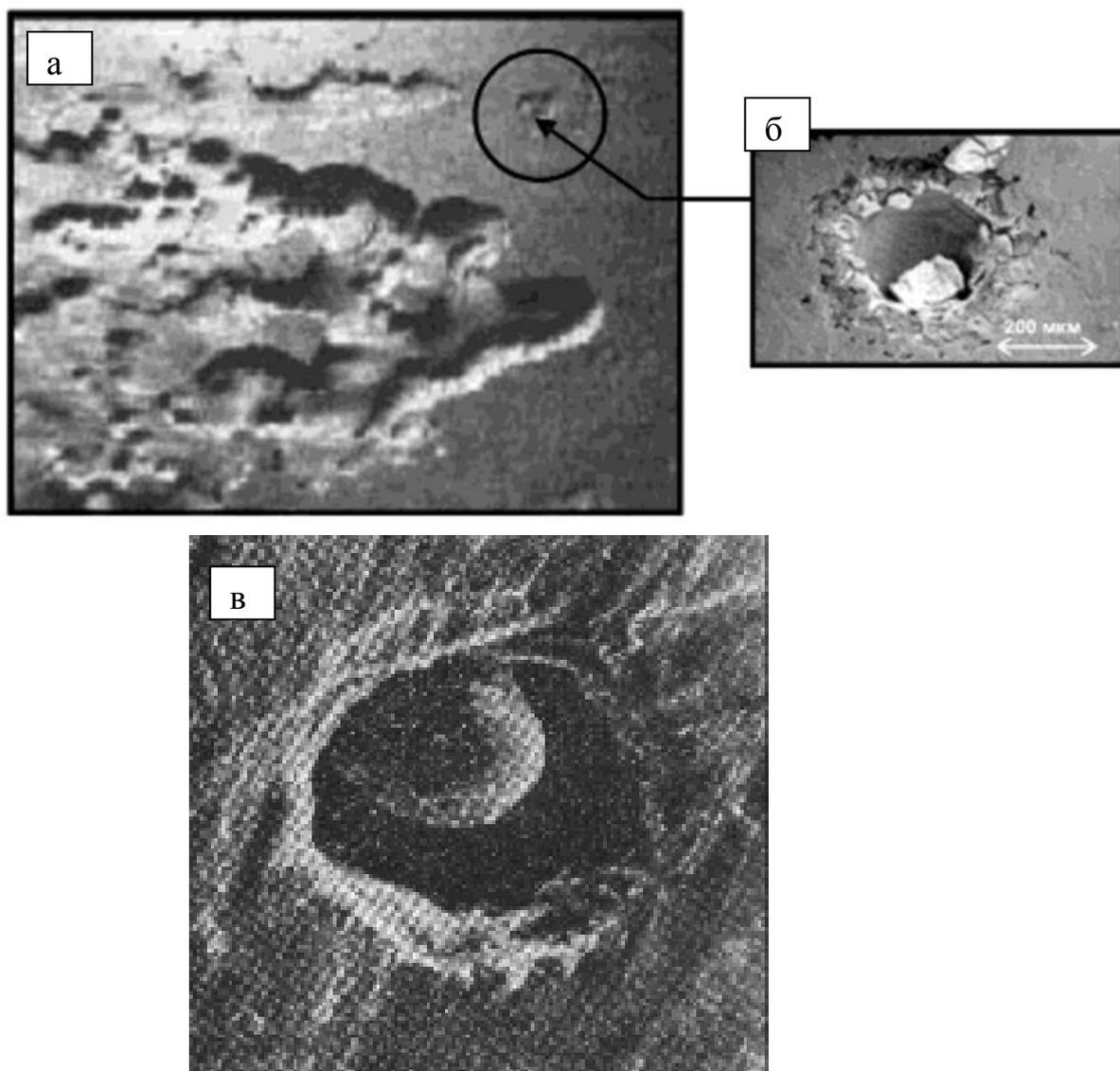


Рисунок 1.1 – Питтинговая коррозия на поверхности хромоникелевой стали (а – скопление питтингов, б – единственный питтинг), в – питтинг у неметаллического включения на поверхности нержавеющей стали X17P14C2 [14]

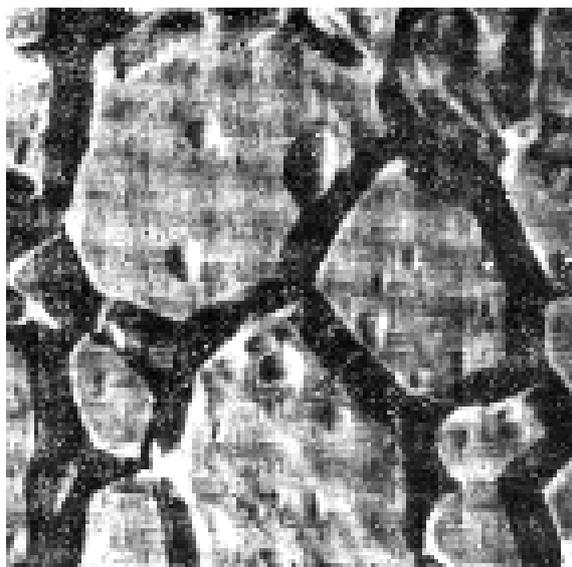


Рисунок 1.2 – Состояние поверхности стали X20H20 после потенциостатического травления в растворе  $H_2SO_4$  при 40 °C [15]

Множество своеобразных коррозионных процессов возникает при сочетании физико-химического воздействия на металл коррозионной среды и различных дополнительных воздействий – механических, электрических, радиационных и других. Так, совместное действие на металл коррозионной среды и механических нагрузок вызывает коррозию под напряжением. В этом случае разрушение металла происходит в виде трещин. Такой коррозионный процесс называют еще и коррозионным растрескиванием под напряжением. Примеры такого разрушения сталей приведены на рисунках 1.5 и 1.6.

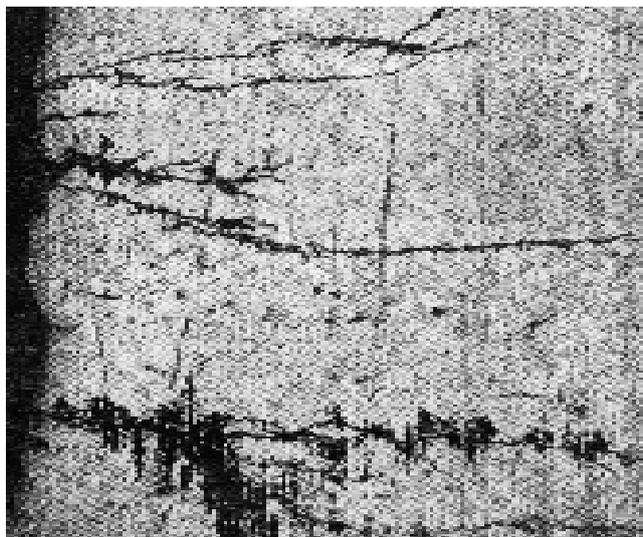


Рисунок 1.3 – Коррозионное растрескивание стали 12X18H10T в среде  $C_3Cl_6$  с фазовой влагой (x120) [16]

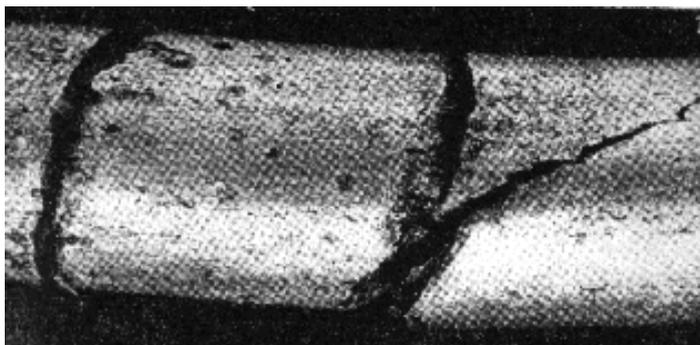


Рисунок 1.4 – Разрушение вследствие коррозионного растрескивания образца холоднотянутой высокопрочной стали С60 в среде инсектицида. Диаметр проволочного образца 5 мм [17]

Существуют материалы, у которых при коррозии в специфических условиях проявляются только присущие им виды коррозии. Как пример: алюминиевые сплавы в средах, содержащих галоидные ионы, например, в морской атмосфере, как оказалось, подвержены *расплаивающей коррозии*, главная опасность которой заключается в том, что ее развитие происходит за

сравнительно небольшой период времени и приводит к полному разрушению металла.

При классификации коррозионных процессов на основе сопоставления условий их протекания, обычно выделяют:

- коррозию в электропроводящих (морской и речной воде, кислоте, щелочи, растворах солей и рассолах) и неэлектропроводящих жидкостях;
- газовую коррозию – самопроизвольное разрушение металла, который находится в соприкосновении с газами в температурных условиях, когда конденсация влаги на поверхности металла исключена;
- атмосферную коррозию, являющуюся промежуточным видом двух предыдущих коррозионных процессов. В случае атмосферной коррозии непосредственно на поверхности металла конденсируется (или адсорбируется) жидкость, которая соприкасается с внешней стороны со влажным газом, содержащим кислород и/или другие коррозионные агенты;
- почвенную коррозию, при которой металл, контактирующий с влажной почвой, подвергается электрохимической коррозии;
- коррозию «по ватерлинии». Она происходит, когда металл погружен в жидкость частично и имеет несколько зон: первая находится в жидкости и соответствует коррозии в жидкой среде, вторая находится над поверхностью жидкости и соответствует атмосферной коррозии, а третья непосредственно представляет собой «зону коррозии по ватерлинии», как правило характеризующуюся усиленным коррозионным разрушением.

Эффект совместного действия коррозионной среды и механической нагрузки на металл превосходит эффекты, производимые каждым процессом (химическим и механическим) в отдельности.

Механические напряжения, способствующие образованию коррозионных трещин, могут возникать по разным причинам: при растяжении или сжа-

тии деталей внешними (приложенными извне) нагрузками, вследствие проявления их внутренних напряжений, возникающих под действием термической обработки металла или в процессе электроосаждения в гальванических покрытиях как следствие процесса электрокристаллизации металла.

Важно отметить, что коррозионное растрескивание может иметь межкристаллитный или транскристаллитный [11-13, 19, 20] характер, что можно обнаружить при травлении металлографического шлифа (рисунок 1.5).

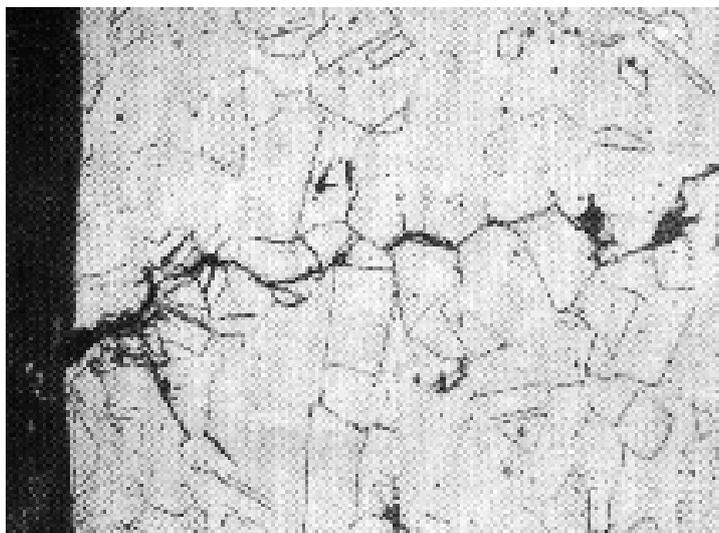


Рисунок 1.5 – Межкристаллитные трещины на образце хромо-марганцевой нержавеющей стали при коррозионных испытаниях в течение 200 ч при постоянной нагрузке (x200)

При приложении внешних знакопеременных нагрузок возникает своеобразный вид коррозионного процесса, вызывающий растрескивание металла; он именуется *коррозионной усталостью*.

Внешний ток также может воздействовать на корродирующий металл. Для многих металлов коррозионный процесс усиливается при протекании тока анодного направления через границу соприкосновения металла с коррозионной средой. Протекание катодного тока в некоторых случаях приводит к

уменьшению скорости разрушения этих металлов. Однако есть металлы, для которых протекание и катодного тока сопровождается увеличением скорости разрушения. Эти металлы подвержены «катодной коррозии».

Существует группа металлов и условий, при которых протекание через границу анодного тока приводит к уменьшению скорости растворения металла. Это уменьшение происходит при превышении некоторого критического значения плотности тока, вследствие чего металл переходит в *пассивное состояние*. С этим замечательным свойством металлов связаны многие методы защиты от коррозии. Это явление используют и при создании *коррозионно-стойких сплавов*.

Внешние токи могут возникнуть по разным причинам. Чаще всего через границу соприкосновения металла с коррозионной средой протекают «*блуждающие токи*» и тогда такой вид коррозии называют коррозией под действием блуждающих токов. Источниками их являются электрифицированные дороги (трамвайные линии), различные электрические установки, линии электропередач.

Разновидностью *электрокоррозии* является контактная коррозия, когда коррозионный ток генерируется вследствие контакта двух разнородных металлов, находящихся одновременно в соприкосновении с коррозионной средой.

Коррозионный процесс, осложненный трением поверхностей корродирующих металлов, обычно усиливается. Этот вид коррозии носит название «*фреттинг-коррозия*». Одной из причин усиления коррозионного процесса при трении является удаление с поверхности металла продуктов взаимодействия его с коррозионной средой, которые могут проявлять в стационарных условиях защитное действие.

Можно также выделить так называемую *кавитационную коррозию*. Кавитацией называется процесс, происходящий при достаточно быстром пере-

мещении жидкостей у их поверхности, и заключающийся в формировании и исчезновении мелких пузырьков. Такой тип коррозии может возникнуть, если на материал воздействовать ультразвуком, или при больших скоростях движения жидкости у поверхности материала. Второй случай имеет место быть у поверхностей гребных винтов судов, а также лопастей насосов и т.д.

При перераспределении скоростей электрохимических реакций по поверхности возникает *щелевая* коррозия. Щели образуются в результате механической обработки поверхности, неплотного соединения металлических деталей (неполная проварка сварочного шва) или возникают под прокладочными материалами в уплотнениях узлов (болтовые соединения).

Среди перечисленных видов коррозии иногда выделяют так называемые «старые» и «новые». Такое деление связано с тем, что по мере развития техники изменялись не только масштабы коррозионных разрушений, зависящие от количества металла, находящегося в эксплуатации, но вместе с изменением условий его службы происходило «перераспределение ролей» между разнообразными видами коррозии.

К наиболее «старым» видам коррозии относится общая коррозия, характеризующаяся относительно равномерным проникновением коррозионного разрушения вглубь металла. Для этого вида коррозии характерно относительно небольшое изменение прочности конструкции при довольно больших коррозионных потерях металла. По мере развития техники изделия из металлов стали подвергаться все большим механическим, тепловым и другим нагрузкам, усиливающим коррозионные процессы. Для таких условий разрабатывались все более стойкие материалы. Однако сочетание новых внутренних и внешних факторов коррозии породило и новые разновидности коррозионных процессов, новые виды «болезней» металлов. Обычная ржавчина («старая болезнь») перестает быть основной опасностью. На самом деле в последние десятилетия вследствие расширения ассортимента конструкцион-

ных сплавов и изменения условий эксплуатации металлических материалов у них появилось много новых «болезней», значительно более коварных. К ним относятся коррозионное растрескивание, питтинговая, щелевая, межкристаллитная, ножевая коррозия и некоторые другие виды. Эти новые «болезни» металлов проявляются во многих условиях, но особенно ярко они дают о себе знать при эксплуатации химического оборудования. Нержавеющие и высокопрочные стали и сплавы, широко применяемые в тепловой и атомной энергетике, химической и других отраслях промышленности, оказались подверженными коррозионному растрескиванию. При этом коррозионные потери металла ничтожно малы, а детали машин, иногда целые конструкции, выходят из строя полностью. Вместе с тем трудно не согласиться с автором следующего высказывания. «Все чаще мы говорим или слышим, что в ходе научно-технической революции «обычное» ржавление отступило на задний план перед «новыми» видами коррозии. Объективно («обычное») ржавление – едва ли не самый сложный, многовариантный и многоступенчатый из коррозионных процессов, и в деталях мы представляем его себе не лучше, чем «новейшее» коррозионное растрескивание» [22-24].

## **1.2 Исследование механизмов коррозии**

При исследовании коррозии и коррозионной стойкости следует руководствоваться положениями ГОСТа [25]:

1. Показатели как коррозии, так и коррозионной стойкости определяются в конкретно заданных условиях. При этом учитывается их зависимость от таких факторов, как структура и химический состав материала, химический состав среды, температуры, аэродинамических и гидродинамических условий, механических напряжений, и, разумеется, конструкции детали и ее назначения.

2. Показатели коррозионной стойкости классифицируются, как качественные, количественные или полуколичественные (так называемые, балльные).

3. Количественные показатели наиболее часто используются для характеристики коррозионной стойкости. Выбор же их зависит от эксплуатационных требований и вида коррозии. Как правило, такие показатели основываются на определенной величине заданной (допустимой) степени коррозионного поражения, достигаемой в определенных условиях. Во многих случаях показатели коррозионной стойкости определяют срок эксплуатации изделия, его долговечность, например, время достижения максимально допустимой глубины коррозии.

4. Основные количественные показатели коррозии и коррозионной стойкости металла приведены в таблице 1.1. Для ряда коррозионных эффектов (интегральные показатели коррозии) приведены соответствующие им скоростные (дифференциальные) показатели коррозии. Если зависимость коррозионного эффекта от времени имеет линейный вид, соответствующий скоростной показатель находят отношением изменения коррозионного эффекта за определенный промежуток времени к величине этого временного промежутка. Если же вид зависимости нелинейный, то соответствующий скоростной показатель коррозии находят как первую производную по времени аналитическим или графическим методом.

Таблица 1.1 - Скоростные показатели коррозии [25]

| Вид коррозии      | Основные количественные показатели коррозии и коррозионной стойкости |                   |  |                   |
|-------------------|--|-------------------|--|-------------------|
|                   | Коррозионный эффект (интегральный показатель коррозии)               |                   | Коррозионный эффект (интегральный показатель коррозии) |                   |
| Сплошная коррозия | Глубина проникновения коррозии                                       | Сплошная коррозия | Глубина проникновения коррозии                         | Сплошная коррозия |
|                   | Потеря массы на единицу площади                                      |                   | Потеря массы на единицу площади                        |                   |
| Коррозия пятнами  | Степень поражения поверхности  | Коррозия пятнами  | Степень поражения поверхности                          | Коррозия пятнами  |

Продолжение таблицы 1.1

|                           |  |  |   |
|---------------------------|--|--|---|
| Питтинговая коррозия      | Наибольшая глубина питтинга                    | Наибольшая скорость проникновения питтинга | Наименьшее время проникновения питтингов на допустимую (заданную) глубину*                |
|                           | Наибольший размер поперечника питтинга в устье |  | Наименьшее время достижения допустимого (заданного) размера поперечника питтинга в устье* |
|                           | Степень поражения поверхности питтингами       |  | Время достижения допустимой (заданной) степени поражения*                                 |
| Межкристаллитная коррозия | Глубина проникновения коррозии                 | Скорость проникновения коррозии            | Время проникновения на допустимую (заданную) глубину*                                     |
|                           | Снижение механических свойств                  |  | Время снижения механических свойств до допустимого уровня*                                |

Продолжение таблицы 1.1

|                             |   |                       |  |
|-----------------------------|---|-----------------------|--|
| Коррозионное растрескивание | Глубина (длина) трещин  | Скорость роста трещин | Время до появления первой трещины**  |
|                             | Снижение механических свойств (относительного удлинения, сужения) |                       | Время до разрушения образца**<br>Уровень безопасных напряжений** (условный предел длительной коррозионной прочности**)<br>Пороговый коэффициент интенсивности напряжений при коррозионном растрескивании** |
| Коррозионная усталость      | Глубина (длина) трещин  | Скорость роста трещин | Количество циклов до разрушения образца**<br>Условный предел коррозионной усталости**<br>Пороговый коэффициент интенсивности напряжений при кор. усталости**   |

Продолжение таблицы 1.1

|                           |   |                                 |   |
|---------------------------|---|---------------------------------|---|
| Расслаивающая<br>коррозия | Степень поражения поверхности<br>отслоениями<br>Суммарная длина<br>торцов с трещинами |                                 | - |
|                           | Глубина проникновения коррозии  | Скорость проникновения коррозии |   |

5. Показатели коррозионной стойкости, отмеченные в таблице знаком \*, определяются из временной зависимости соответствующего интегрального показателя коррозии графически, так, как показано на рисунке 1.6. Допускается находить их аналитическим способом из эмпирической временной зависимости  $y = f(\tau)$ , определяя для конкретного допустимого (заданного) значения  $y_{\text{доп}}$  соответствующую величину  $\tau_{\text{доп}}$ .

Показатели коррозионной стойкости при воздействии на металл механических факторов, в том числе остаточных напряжений, отмеченные в таблице знаком\*\*, определяют непосредственно при коррозионных испытаниях.

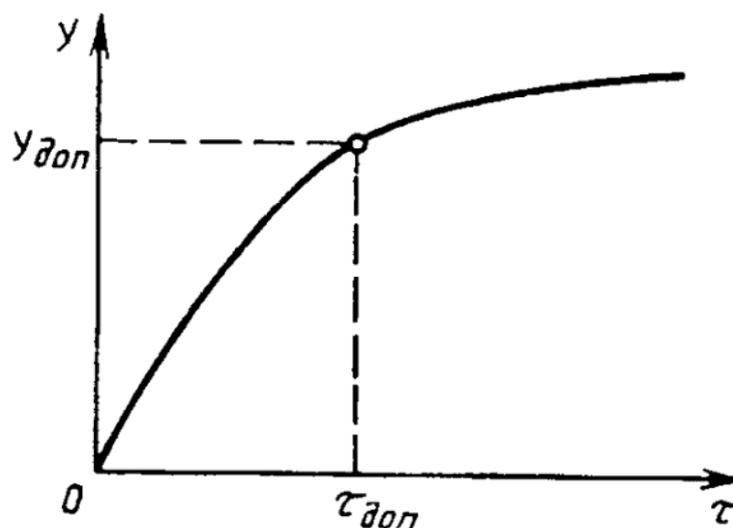


Рисунок 1.6 - Схема зависимости коррозионного эффекта (интегрального показателя)  $y$  от времени [25]

6. Допустимо использование вместе с приведенными в таблице показателями других количественных показателей, определяемых высокой чувствительностью экспериментальных методов, эксплуатационными требованиями или же наличием возможности использования их для дистанционного контроля процессов коррозии, при условии предварительного установления зависимости между основным и применяемым показателями. В качестве подобных показателей коррозии с учетом ее вида и механизма иногда используются: количество водорода - выделившегося и/или поглощенного металлом, количество поглощенного (восстановившегося) кислорода, изменение (увеличение) массы образца при сохранении на нем твердых продуктов коррозии, изменение концентрации продуктов коррозии в среде при их полной или частичной растворимости, изменение (увеличение) электрического сопротивления, изменение (уменьшение) отражательной способности, а также коэффициента теплопередачи, изменение акустической эмиссии, внутреннего трения и др.

Для электрохимической коррозии допустимо использование электрохимических показателей коррозии и стойкости к коррозии.

При щелевой или контактной коррозии коррозионные показатели и показатели коррозионной стойкости выбирают по таблице соответственно виду коррозии (сплошная или питтинговая) в зоне щели (зазора) или контакта.

7. Для одного вида коррозии допустимо описывать результаты коррозионных испытаний несколькими показателями коррозии.

При наличии двух и/или более видов коррозии в одном образце и/или изделии каждый вид коррозии описывают собственными показателями. Стойкость к коррозии в этом случае оценивают по показателю, определяющему работоспособность системы.

8. Если определение количественных показателей коррозионной стойкости невозможно и/или нецелесообразно, допустимо использовать качественные показатели, например, изменение внешнего вида поверхности металла. В этом случае визуально устанавливают наличие потускнения, коррозионных поражений, наличие и характер слоя продуктов коррозии, наличие или же отсутствие нежелательного изменения среды и т.д. На основе качественного показателя коррозионной стойкости дают оценку типа: стоек или не стоек; годен или не годен и т.д. Изменению внешнего вида допустимо давать оценку баллами условных шкал, к примеру, для изделий электронной техники по ГОСТ 27597.

9. Допустимые показатели коррозии и коррозионной стойкости устанавливают в нормативно-технической документации на материал, изделие, оборудование.

Показатели коррозии рассчитываются в зависимости от ее типа и условий протекания:

**Для сплошной коррозии:** потерю массы на единицу площади поверхности  $\Delta m$ , кг/м<sup>2</sup>, считают по формуле (1.1):

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_1}{S}, \quad (1.1)$$

где

$m_1$  - масса образца после испытаний и удаления продуктов коррозии, кг

$m_0$  - масса образца до испытаний, кг;

$S$  - площадь поверхности образца, м<sup>2</sup>.

Бывают случаи, когда твердые продукты коррозии удалить либо крайне сложно, либо это делать нецелесообразно. В этом случае допускается ставить количественную оценку сплошной коррозии относительно увеличения массы. Для этого определяется разность масс до испытания и после него, после чего делится на площадь поверхности образца. Таким образом получают увеличение массы на единицу площади поверхности. Если же требуется найти потерю массы металла, то необходимо определить состав продуктов коррозии. Этот показатель коррозии металла в газах при высокой температуре определяют по ГОСТ 6130. Изменение размеров определяется прямыми измерениями, как разность между размерами образца до и после испытаний и удаления продуктов коррозии. Изменение размеров по потере массы с учетом геометрии образца допустимо вычислять по формуле (1.2):

$$\Delta L = \frac{\Delta m}{\rho}, \quad (1.2)$$

где  $\rho$  - плотность металла, кг/м<sup>3</sup>;

$\Delta m$  - потери массы на единицу площади, кг/м<sup>2</sup>.

Количественные показатели коррозионной стойкости против сплошной коррозии при условии отсутствия специальных требований (в части загрязнения среды) определяются по таблице. Показатели коррозионной стойкости при протекании сплошной коррозии с постоянной скоростью определяют по формулам (1.3) и (1.4):

$$\tau_m = \frac{\Delta m}{v_m}; \quad (1.3)$$

$$\tau_1 = \frac{\Delta l}{v_1}, \quad (1.4)$$

где  $\tau_m$  - время до уменьшения массы на единицу площади на допустимую величину  $\Delta m$ , год;

$v_m$  - скорость убыли массы, кг/м<sup>2</sup>·год;

$\tau_1$  - время проникновения на допустимую (заданную) глубину ( $l$ ), год;

$v_1$  - линейная скорость коррозии, м/год.

При наличии специальных требований к оптическим, электрическим и другим свойствам металла, его коррозионная стойкость оценивается временем изменения указанных свойств до допустимого (заданного) уровня.

**Для коррозии пятнами:** площадь у каждого пятна определяют планиметром.

Если такое измерение невозможно, пятно очерчивают прямоугольником и вычисляют его площадь. В процентах степень поражения поверхности металла коррозией пятнами ( $G$ ) вычисляется по формуле (1.5):

$$G = \frac{\sum_{i=1}^n S_i}{S} \cdot 100, \quad (1.5)$$

где  $n$  - количество пятен;

$S_i$  - площадь  $i$ -того пятна, м<sup>2</sup>;

$S$  - площадь поверхности образца, м<sup>2</sup>.

Допустимо определять степень поражения поверхности коррозией с помощью сетки квадратов. Показателем коррозионной стойкости при коррозии пятнами является время ( $\tau_n$ ) достижения допустимой степени поражения поверхности (определяют графически).

**Для питтинговой коррозии:** максимальная глубина проникновения питтинговой коррозии определяется:

1. если размеры питтинга позволяют осуществлять свободное проникновение игольчатого щупа к его дну - механическим индикатором с передвижным щупом, как расстояние между плоскостью устья и дном питтинга после удаления продуктов коррозии в случаях;

2. микроскопически на поперечном шлифе при соответствующем увеличении;

3. микроскопически, после удаления продуктов коррозии, как расстояние между плоскостью устья и дном питтинга (так называемый метод двойной фокусировки);

4. последовательным механическим удалением слоев металла заданной толщины, например, по 0,01 мм до исчезновения последних питтингов.

Учитывать необходимо питтинги с поперечным размером устья 10 и более микрон. Размер общей площади для рабочих поверхностей: от 0,005 м<sup>2</sup> и более.

При измерении максимальной глубины питтингов необходимо вырезать шлиф в области расположения самых больших питтингов на рабочей поверхности, при этом крайне важно, чтобы линия разреза проходила через как можно большее количество таких питтингов.

Максимальная глубина проникновения питтинговой коррозии находится как среднее арифметическое измерений наиболее глубоких питтингов в зависимости от их количества ( $n$ ) на поверхности: при  $n < 10$  измеряют 1-2 питтинга, при  $n < 20$  - 3-4, при  $n > 20$  - 5. При сквозной питтинговой коррозии в качестве максимальной глубины проникновения принимается толщина образца. Наибольший размер поперечника питтинга допускается определять как используя специальный измерительный инструмент, так и с помощью

оптических средств. Степень поражения поверхности металла определяется в процентах, как площадь поверхности, занятой питтингами относительно всей поверхности образца.

Как правило, за основной показатель стойкости к питтинговой коррозии принимается либо наименьшее время проникновения на максимально допустимую глубину ( $\tau_{\text{пит}}$ ), либо отсутствие питтингов, как таковых. Определяется  $\tau_{\text{пит}}$  графическим способом исходя из зависимости максимальной глубины питтингов ( $l_{\text{max}}$ ) от времени. Также стоит упомянуть, что в некоторых случаях показателем стойкости против питтинговой коррозии может служить время достижения допустимой степени поражения поверхности питтингами.

*Для межкристаллитной коррозии:* Глубина межкристаллитной коррозии определяется на травленном шлифе изготовленном в поперечной плоскости образца, на расстоянии от кромок не менее чем 5 мм при увеличении  $50\times$  и более металлографическим методом по ГОСТ 1778. Допускается определять глубину проникновения коррозии алюминия и алюминиевых сплавов на нетравленных шлифах. Режим травления соответствует ГОСТ 6032, ГОСТ 9.021 и НТД.

Изменение механических характеристик при межкристаллитной коррозии, таких как временного сопротивления разрыву, относительного удлинения, ударной вязкости - определяют сравнением свойств образцов металла, подвергавшихся и не подвергавшихся коррозии. Показатели механических характеристик образцов металла, не подвергавшихся коррозии, принимают за 100 %.

Показатели коррозионной стойкости против межкристаллитной коррозии в общем случае определяют графически или аналитически из временной зависимости глубины проникновения.

Качественную оценку стойкости против межкристаллитной коррозии типа стоек / не стоек на основе ускоренных испытаний коррозионностойких

сплавов и стали устанавливают по ГОСТ 6032, алюминиевых сплавов - по ГОСТ 9.021.

*Для коррозионного растрескивания или усталости:* При коррозионном растрескивании и коррозионной усталости трещины определяют визуально или же с применением оптических и иных дефектоскопических средств контроля.

Иногда может допускаться применять и косвенные методы измерения. К таковым следует отнести, например, определение величины изменения электрического сопротивления образца.

Количественные показатели стойкости против коррозионного растрескивания определяют в соответствии с ГОСТами: для высокопрочных сталей и сплавов - ГОСТ 9.903, для алюминиевых и магниевых сплавов - ГОСТ 9.019, сварных соединений стали, медных и титановых сплавов - ГОСТ 26294-84.

*Для расслаивающей коррозии:* Степень поражения поверхности при расслаивающей коррозии выражают долей в процентах площади с отслаиваниями на каждой поверхности образца по ГОСТ 9.904. Суммарную длину торцов с трещинами для каждого образца ( $L$ ) в процентах вычисляют по формуле (1.6):

$$L = \frac{\sum_{i=1}^n L_i}{\Pi} \cdot 100, \quad (1.6)$$

где  $L_i$  - длина участка торца, пораженного трещинами, м;

$\Pi$  - периметр образца, м.

Допускается использовать в качестве обобщенного полуколичественного (балльного) показателя расслаивающей коррозии балл условной шкалы по ГОСТ 9.904.

Показатели стойкости против расслаивающей коррозии для алюминия и его сплавов определяют по ГОСТ 9.904, для других материалов - по НТД [25].

### **1.3 Наноструктурированные материалы**

Объемные нанокристаллические материалы получают, как правило, двумя методами:

1. Методом кристаллизации из аморфного состояния (КАС);
2. Методом интенсивной пластической деформации (ИПД).

В первом случае нанокристаллическая структура создается в аморфном сплаве при помощи его кристаллизации. Во втором ее получают, подвергая материал ИПД, такой как равноканальное угловое прессование (РКУП) или кручение под давлением (ИПДК), тем самым измельчая зерно материала.

Наиболее популярным методом для относительно крупных стальных заготовок является метод интенсивной пластической деформации. В течение 20 лет, с открытия Гляйтером и Мороховым И.Д. первых концепций получения наноструктурных материалов, ученые всего мира активно их развивают и ведут разработки новых методов интенсивной пластической деформации. Основные усилия ученых направлены на совершенствование методов ИПД и оптимизацию их режимов для устранения ряда недостатков нанокристаллических (НК) материалов, например, остаточной пористости, загрязнения, небольших геометрических размеров. Используя эти методы, удалось получить объемные наноструктурные и субмикрокристаллические образцы и заготовки из самых различных металлов и сплавов, в том числе промышленные сплавы и интерметаллиды. Применяется ИПД и для компактирования порошков [26-29].

На сей день используются разнообразные *варианты ИПД*, такие как равноканальное угловое прессование (и его модификации), кручение под давлением, винтовая экструзия, всесторонняя ковка, различные варианты глубокой деформации методом прокатки, комбинированные методы (совмещение кручения и прокатки) и др. [29-31].

Наибольшую популярность имеют методы *кручением под гидростатическим давлением и равноканальное угловое прессование*. Интенсивная пластическая деформация кручением под гидростатическим давлением (КГД) – метод, в котором заготовки, как правило, имеющие форму диска с диаметром от 10 до 20 мм и толщиной от 0,2 до 2,0 мм, с целью формирования ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры подвергаются сдвиговой деформации за счет кручения при высоком гидростатическом давлении (Рисунок 1.7, а) [29-31]. Заготовка помещается на плоские бойки или внутрь полости, выполненной в бойках, и к ней прилагается давление  $P$  величиной, как правило, от 1 до 10 ГПа. Пластическая деформация образца кручением осуществляется за счет вращения только одного из бойков. При помощи метода КГД можно достигать больших величин пластической деформации с истинными степенями, равными 10 и более, при чем без разрушения образцов. У данного метода есть и свои недостатки. Один из них – невозможность получения одинаковой структуры по всему объему металла образца из-за того, что степени деформации на различном удалении от центра также различны. Это обуславливает необходимость предварительно выбрать конкретную область образца для исследования его свойств, т.к. эти свойства будут существенно отличаться в центре образца и на периферии. Однако, наиболее явным недостатком данного метода является слишком малый размер получаемых заготовок. В связи с этим, для решения прикладных задач, которые связаны с осуществлением больших пластических деформаций в массивных заготовках, в работах [29-31] описывается способ деформирования металлов простым сдвигом, реали-

зуюмом в процессе равноканального углового прессования (РКУП) (Рисунок 1.7, б). Суть метода заключается в продавливании заготовки через два пересекающихся канала одинакового сечения [26-36]. Процесс РКУП является стационарным и обеспечивает равномерную деформацию всего объема материала. УМЗ структура формируется в процессе многократно повторяющихся циклов прессования, в результате которых накапливается деформация сдвигом. В процессе получения УМЗ структуры РКУП в материалах могут быть задействованы различные системы скольжения за счет вращения заготовки вокруг продольной оси между каждым проходом [29]. Обычно используется четыре основных маршрута прессования: маршрут без вращения заготовки (А), с вращением на  $90^\circ$  в разных направлениях или в одном направлении (ВА, ВС) и с вращением на  $180^\circ$  (С) [29].

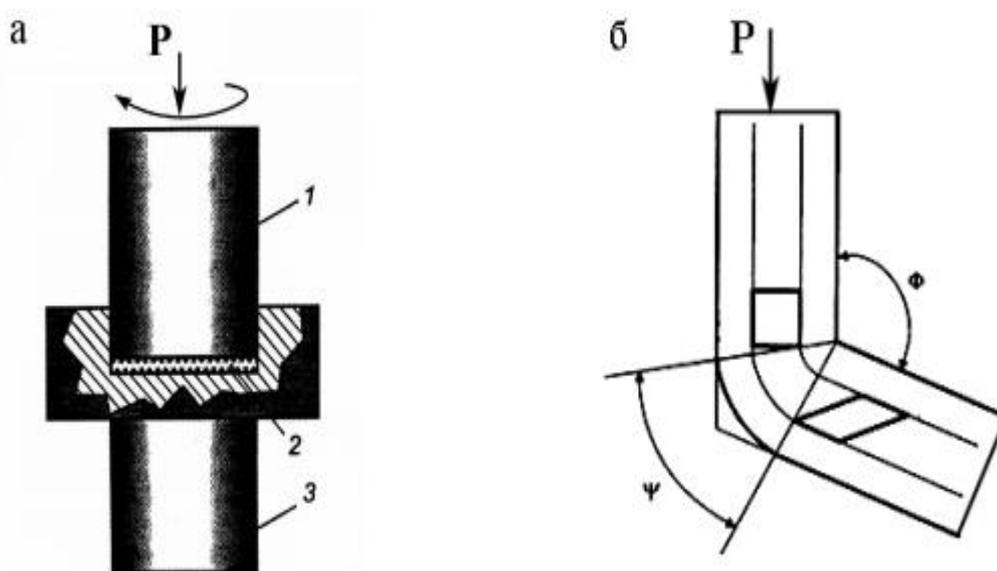


Рисунок 1.7 – Интенсивная пластическая деформация методом КГД (а) (1 - пуансон, 2 - образец, 3 - суппорт) и РКУП (б) (Φ и Ψ - внутренний и внешний углы, соответственно) [29]

К сравнительно новым разновидностям методов ИПД можно отнести РКУП во вращающейся оснастке, показанный на рисунке 1.8 (а) [29-31]. По сравнению с обычным РКУП данная разновидность более технологична, так как сокращает время обработки и предотвращает охлаждение заготовки в случае, если процесс осуществляется при повышенных температурах. Однако же, у данной модификации РКУП есть ряд недостатков: это неоднородность сформированных структур, а также возможность использования оснастки только с углом сопряжения каналов  $90^\circ$ . Интенсивно развивается метод РКУП плоских заготовок, полученных на оригинальных установках [4-6]. При том сформированные заготовки показывают изотропные механические свойства и характеристики трещиностойкости [29-31]. Данный метод представляет значительный практический интерес, так как полуфабрикаты в виде плит, вместе с прутковыми заготовками, широко используются в промышленности. Среди новых направлений модификации традиционного РКУП является его проведение в оснастке с двумя параллельными каналами (ПК) (Рисунок 1.8, б) [31]. Простой сдвиг реализуется последовательно в двух очагах деформации, которые соответствуют двум последовательным пересечениям каналов в оснастке, из-за чего значительно уменьшается число проходов, которое необходимо для формирования УМЗ структуры в материалах, и, как следствие, повышается процент выхода годного материала. Развитие непрерывного метода РКУП имеет направление на получение длинномерных заготовок с использованием усовершенствованных установок для РКУП. В основе метода лежит совмещение процессов прокатки и РКУП. Наиболее эффективной модификацией непрерывного метода РКУП, позволяющей получать длинномерные заготовки с УМЗ структурой, является метод РКУП-«конформ» (Рисунок 1.8, в) [31]. При реализации комбинированного процесса РКУП-конформ сила трения, обеспечивающая проталкивание заготовки, создается с использованием того же принципа, что и в случае традиционного

«конформ»-процесса. Современные исследования демонстрируют, что создание в материале ультрамелкозернистой структуры и уровень механических характеристик (например, прочности) характерный для традиционного метода равноканального углового прессования достигается и при реализации РКУП-«Конформ» [32]. Данный метод может применяться для повышения прочностных свойств и формирования ультрамелкозернистой структуры в металлических заготовках в форме прутков или проволоки. Существует другой, относительно новый метод ИПД, так называемая «винтовая экструзия». Этот метод сочетает в себе процесс экструзии и деформацию кручением. Формирование МУЗ структуры происходит за счет продавливания длинномерной заготовки через специальную «винтовую» оснастку (Рисунок 1.8, г).

Также одним из известных методов ИПД является всесторонняя ковка. Процесс ковки включает в себя несколько этапов деформации в условиях постоянной температуры с постепенным снижением температуры деформации.

Каждый этап обработки включает несколько высотных осадок со степенями деформации от 40 до 60%, а также последующую ее протяжку в изначальный размер. По результатам исследований последних лет ИПД вызывает структурные изменения в материалах, сильно изменяя их зависимые от структуры механические и физические свойства, которые тесно связаны с маршрутами и режимами ИПД. Это основная причина того, что интерес исследователей направлен на создание и развитие методов ИПД, позволяющих получать материалы с конкретной совокупностью физико-механических свойств.

Существуют и другие, менее распространенные методы ИПД, в частности достаточно много в последнее время уделяется методам придания ультрамелкозернистой структуры поверхностным слоям. К примеру, метод равноугловой прокатки заключается в деформации поверхности плоской (чаще всего листовой) заготовки валками с целью измельчения зерна и придания

поверхности особых свойств. Существуют также методы поверхностного наноструктурирования и для заготовок других форм, например, вдавливание твердого сферического тела в поверхность вращающейся заготовки – это позволяет получать УМЗ структуру поверхностных слоев у заготовок цилиндрической формы.

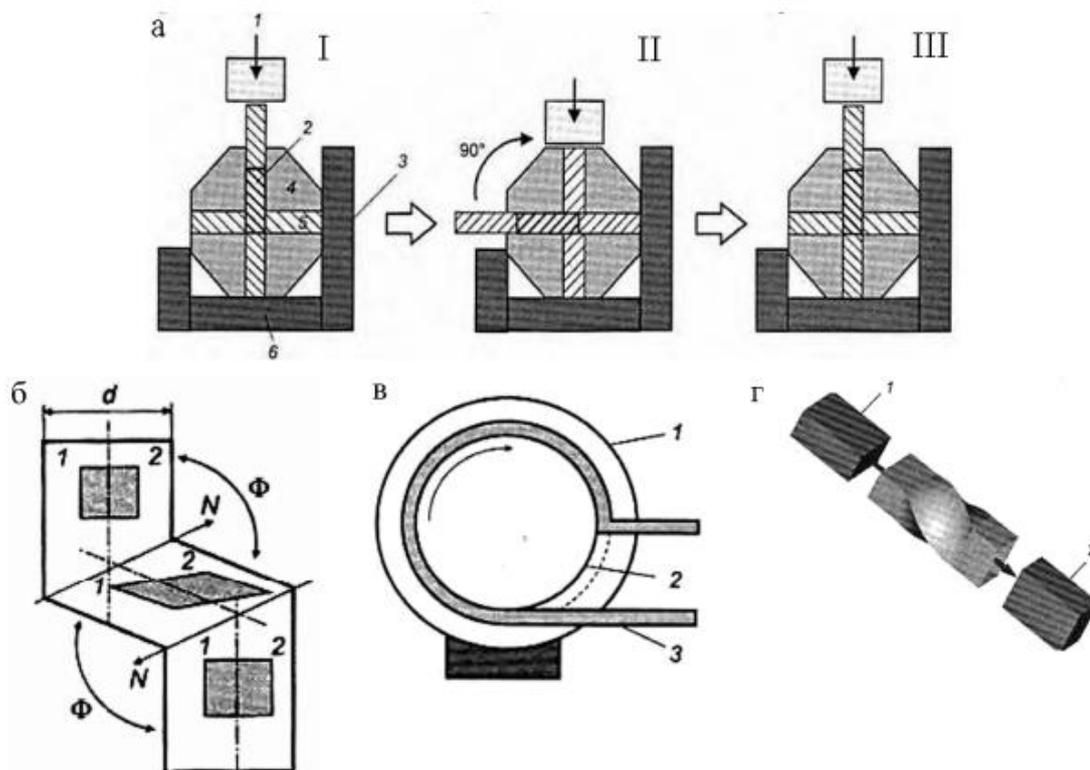


Рисунок 1.8 – Схемы интенсивной пластической деформации: а) РКУП с вращающейся оснасткой [26, 36]; б) РКУП с параллельными каналами [26, 36]; в) РКУП-«конформ»; г) винтовая экструзия

## 1.4 Коррозия наноструктурированных сталей

Исследований, посвященных коррозии наноструктурированных сталей в настоящее время значительно больше, чем десять лет назад – изучено влияние наноструктурирования на коррозию различных марок стали при различных условиях эксплуатации.

Ряд исследований, посвященных воздействию сульфид-ионов и хлорид-ионов на стали с УМЗ структурой [37, 38] доказывает, что в наноструктурированном состоянии сталь, может иметь очень большую чувствительность к воздействию агрессивной внешней среды. Однако, в то же время, в обоих случаях исследователи отмечают, что УМЗ структура способствует образованию более плотной пленки на поверхности металла, способной противостоят дальнейшему разрушению.

Если же говорить конкретно о предмете нашего исследования, то существуют работы, посвященные скорости коррозии данной стали в наноструктурированном состоянии [39]. В данной работе исследовалась скорость коррозии стали 10:

- а) после РКУП и в исходном состоянии;
- б) с алмазоподобным покрытием и без него

Разумеется, нас интересует второе направление исследования. В качестве исследуемого материала использовалась промышленная сталь 10 (0,11 % С) в крупнозернистом состоянии (средний размер зерна  $d_{ср} = 45$  мкм) и после РКУП при  $t=200$  °С, 4 прохода, маршрут Вс, угол  $\varphi = 120^\circ$  (средний размер зерна  $d_{ср} = 300$  нм). Сравнение механических характеристик представлено в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Механические характеристики материала [39]

| Состояние стали    | НВ  | $\sigma_{в}$ , МПа | $\sigma_{т}$ , МПа | $\delta$ , % |
|--------------------|-----|--------------------|--------------------|--------------|
| Исходное состояние | 121 | 460                | 350                | 25           |
| После РКУП         | 235 | 1028               | 989                | 8            |

Исследователями было установлено, что скорость коррозии наноструктурированной стали ( $3,615 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ ) в 1,4 раза меньше, чем у стали в исходном состоянии ( $5,104 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ ). Коррозионные испытания заключались в образцы полностью погружали в испытательный раствор (5 %-й раствор NaCl по ГОСТ 4233 + 0,5 %-й раствор  $\text{CH}_3\text{COOH}$  по ГОСТ 19814, насыщенный сероводородом,  $\text{pH} \sim 3,5$ ;  $T = 297 \text{ K}$ ). Время коррозионного воздействия – 96 часов. Скорость коррозии ( $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$ ) определяли по разности масс образцов до и после коррозионных испытаний. Изображения образцов после испытания представлены на рисунке 1.9.

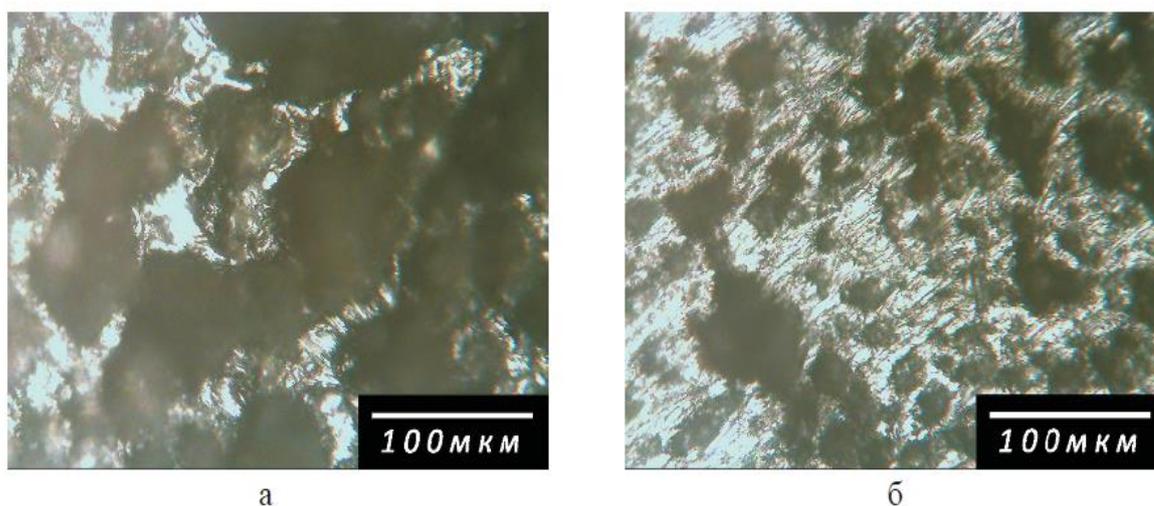


Рисунок 1.9 – Микроскопия поверхности образцов после испытаний: а – в исходном состоянии, б – после РКУП [39]

Также стоит отметить, что при исследовании алмазоподобного покрытия было выявлено, что образцы подвергнутые и РКУП, и нанесению покрытия показывают наименьшую скорость коррозии из всех, принимавших участие в испытании ( $1,153 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ ). Это доказывает, что благотворное влияние защитных покрытий и УМЗ структуры на коррозионные свойства суммируется.

## **2 Материал и методики исследования**

### **2.1 Исследуемый материал**

В качестве исследуемого материала была использована низкоуглеродистая сталь 10 (0,11 % С). Сталь 10 исследовали в трех состояниях: в исходном состоянии (кринозернистое состояние) и в наноструктурированном состоянии с УМЗ структурой (после РКУП и ИПДК). Наноструктурированное состояние было получено <sup>1</sup>:

Путем равноканального углового прессования (РКУП) при 200 °С, количество проходов – 4, маршрут Вс, угол пересечения каналов инструмента составлял  $\varphi = 120^\circ$  [29].

Путем кручения под квазигидростатическим давлением (ИПДК) [1] при  $P = 6$  ГПа, 10 оборотов при температуре 350 °С. Диаметр полученного образца равнялся 20 мм, толщина – примерно 0,5 мм.

### **2.2 Методики исследования структуры и механических свойств**

Структуру стали 10 в исходном состоянии исследовали в растровом электронном микроскопе (РЭМ), после РКУП и ИПДК – в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEOLJEM2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Испытания сплава на твердость проводили на твердомере ТН 300 (рисунок 2.1); на микротвердость – на скрэтч-тестере Nanovea (рисунок 2.2) с нагрузкой 10 Н. Статическое растяжение круглых образцов диаметром 5 мм (рисунок 2.3) проводили на универсальной испытательной машине Н50КТ (рисунок 2.4). Скорость растяжения составляла 5 мм/мин.

---

<sup>1</sup> РКУП и ИПДК стали 10, а также исследование тонкой кристаллической структуры стали после РКУП и ИПДК проводили сотрудники ИФПМ УГАТУ



Рисунок 2.1 – Твердомер ТН 300



Рисунок 2.2 – Скрэтч-тестер Nanovea



Рисунок 2.3 – Образец для испытания на растяжение



Рисунок 2.4 – Универсальная испытательная машина H50KT

### 2.3 Методика определения скорости коррозии

Определение скорости коррозии образцов проводили согласно ГОСТ 9.908-85 [25]. «Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости»<sup>2</sup>.

Для коррозионных испытаний использовали образцы из стали 10:

- в исходном состоянии, размером 30x10x3 мм в количестве 5 шт.;
- после РКУП, размером 30x10x3 мм в количестве 5 шт.;
- дисковые образцы, диаметром 20 мм после ИПДК в количестве 5 шт.

В качестве коррозионной среды применяли водный раствор НАСЕ: 5% NaCl + 0,5% CH<sub>3</sub>COOH, насыщенный H<sub>2</sub>S, pH ≤ 3,5, температура раствора T=24±3°C.

Сероводород получали из сернистого натрия и соляной кислоты (1:1) на специальной установке. При приготовлении коррозионной среды использовалась дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72 с pH около 5,4-6,6; хлорид натрия по ГОСТ 4233-77 и охлажденную CH<sub>3</sub>COOH по ГОСТ 61-75 марки ХЧ; H<sub>2</sub>S с содержанием примесей ≤ 0,5%, а также азот в газообразной форме первого (или более высокого) сорта. Азот использовался для продувки системы подачи раствора и сероводорода, время продувки составляло 5-10 минут до удаления кислорода, а также для продувки камеры после закрытия (время продувки 1 час или более, расход азота более 100 см<sup>3</sup>/мин на 1 литр раствора). В течение остального времени испытаний не менее 10 см<sup>3</sup>/мин на литр раствора.

Рабочая часть образцов проходила предварительное обезжиривание с использованием органических растворителей, нитротолуола по ГОСТ 23487,

---

<sup>2</sup> Коррозионные испытания стали 10 были проведены сотрудниками ОГУ.

а затем ее промывали этиловым спиртом по ГОСТ 18300. После обезжиривания и промывки спиртом образцы допускалось брать только за нерабочую часть. Затем образцы помещали в ячейки (объем коррозионной ячейки обеспечивает удельный объем коррозионной среды не менее 30 см<sup>3</sup> на 1 см<sup>2</sup> неизолированной рабочей поверхности образца) и подводили коррозионную среду NaCl.

Перед испытаниями, а также после испытаний и удаления продуктов коррозии с поверхности образцы взвешивали на аналитических весах с точностью до 4-го знака и определяли скорость коррозии  $V_k$ , г/м<sup>2</sup>·ч, по формуле (2.1):

$$V_k=(m_1-m_2)/S \cdot t, \quad (2.1),$$

где  $m_1$  – масса до испытаний, г;

$m_2$  – масса после испытаний, г;

$S$  – площадь поверхности образца, м<sup>2</sup>;

$t$  – время выдержки в растворе, час.

Для перевода скорости коррозии  $V_k$ , г/м<sup>2</sup>·ч, в  $V_{k1}$ , мм/год, использовали формулу (2.2):

$$V_{k1}= V_k \cdot a, \quad (2.2),$$

где  $a$  – приведенный коэффициент, равный 1,1216.

#### **2.4 Методика исследования коррозионного повреждения поверхности образцов**

После проведения коррозионных испытаний и вычисления скорости коррозии по стандартной методике производили исследование поверхности образцов при помощи металлографического микроскопа Axiovert и конфокального лазерного сканирующего микроскопа (КЛСМ) LextOLS4000 (рисунок 2.5). Лазерный микроскоп LextOLS4000 позволяет производить рекон-

струкцию трехмерного рельефа поверхности исследуемого объекта за счет использования конфокальной оптической схемы, а также высокоточной системы сканирования с разрешением по оси Z до 10 нм и 100 нм в плоскости XY. Программное обеспечение микроскопа позволяет вычислять площадь получаемых поверхностей, а также параметры линейной шероховатости (в соответствии со стандартами ISO 4287, ISO 4288, ISO 1302, ISO 11562, ISO 12085, ISO 13565, DIN 4762, DIN 4768) и 3D параметры поверхностной шероховатости в соответствии со стандартом ISO25178.



Рисунок 2.5 – КЛСМ LEXT OLS4000

В данной работе для анализа поверхностей с коррозионными повреждениями был выбран ряд 3D параметров поверхностной шероховатости, представляющих собой интегральные характеристики поверхности заданной

площади (площади снимка при данном увеличении). В качестве таких параметров использовали:

- среднеквадратичное отклонение профиля  $S_q$ ,
- среднее арифметическое значение высоты профиля  $S_a$ ,
- объем впадин увеличенной глубины  $V_{vv}$ ,
- объем впадин опорной поверхности  $V_{vc}$ ,

вычисляемые из кривой опорной поверхности Abbot-Firestone в соответствии со стандартом ISO 25178. Параметр  $V_{vv}$  характеризует объем глубоких впадин, которыми могут являться, например, отдельные язвы или глубокие коррозионные пятна, тогда как в  $V_{vc}$  скорее описывает объем впадин, возникших в результате общей коррозии. При этом сумма этих двух параметров ( $V_{cor}$ ) фактически пропорциональна объему потерянного металла в результате коррозионных испытаний.

Следует, однако, отметить, что данные параметры также учитывают любые другие несовершенства поверхности, имеющие не коррозионную природу, в том числе риски и бороздки, появление которых вызвано механическим воздействием на образец. Тем не менее, все образцы были одинаково отшлифованы перед коррозионными испытаниями, а затем одинаково зачищены для удаления продуктов коррозии, поэтому погрешность, связанную с механическим воздействием на образец можно считать одинаковой для всех образцов. Для корректного сравнительного анализа в работе использовали параметр  $V_{cor}$  приведенный к площади данного кадра.

Кроме того, оценивали изменение площади поверхности вследствие коррозионных испытаний в зависимости от типа образца. Поскольку развитие коррозионного поражения поверхности сопровождается увеличением развитости ее рельефа, данный параметр также может служить для оценки степени коррозионного повреждения. Для корректного сравнительного ана-

лиза в работе использовали значения площади поверхности, вычисленные с данного кадра и приведенные к площади этого кадра.

Съемку производили при помощи объектива 50x с результирующим увеличением  $\times 1000$ ; шаг сканирования составлял 0,1 мкм. Размер одного кадра при данном увеличении всегда составлял 260x260 мкм. Для образцов в исходном состоянии и после РКУП съемку производили по схеме, представленной на рисунке 2.6 (а). Образец условно делили на три равные части и в центре каждой из этих частей получали панорамный снимок, состоящий из 4-х кадров.

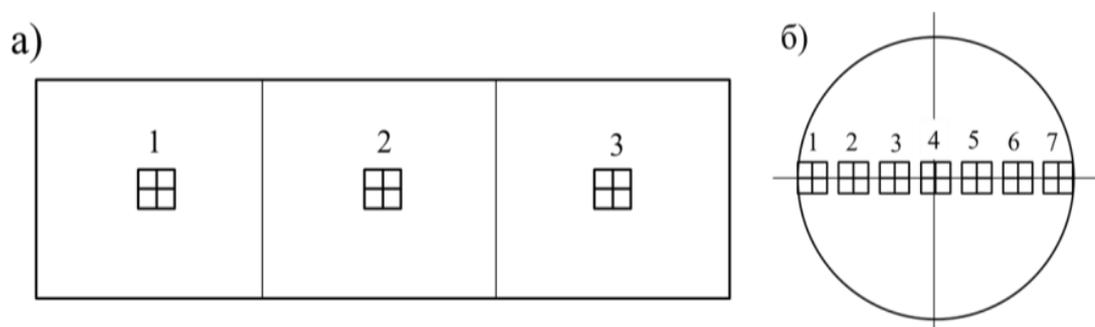


Рисунок 2.6 - Схема съемки образцов в исходном состоянии и после РКУП (а), и после ИПДК (б)

Съемку поверхности образца после ИПДК производили по схеме, представленной на рисунке 2.6 б. В радиальном направлении образца, имеющего форму диска, с равным шагом было сделано 7 панорамных снимков, также состоящих из 4-х отдельных кадров. При этом 1 и 7-й кадры оказывались на противоположных краях образца, а 4-й в центре диска. Далее для каждого отдельного кадра из каждой панорамы вычисляли значения площади поверхности и 3D параметров шероховатости, указанных выше ( $S_q$ ,  $S_a$ ,  $V_{vv}$ ,  $V_{vc}$ ,  $V_{cor}$ ), а затем вычисляли средние их значения и стандартные отклонения для каждой панорамы и для всего образца.

### 3 Результаты исследования и их обсуждения

#### 3.1 Структура и свойства наноструктурированной стали 10

Исследование структуры стали 10 в исходном состоянии и после равноканального углового прессования (рисунок 3.1 а, б) продемонстрировало, что после РКУП имеет место ярко выраженная полосчатость и большая плотность дислокаций (рисунок 3.1 б).

В исходном состоянии (горячекатаное состояние) сталь 10 имела средний размер зерна порядка 20 мкм. Средний размер зерен стали после РКУП составил  $d_{\text{ср.}} = 300$  нм. Средний размер зерен стали после ИПДК составил 200 нм.

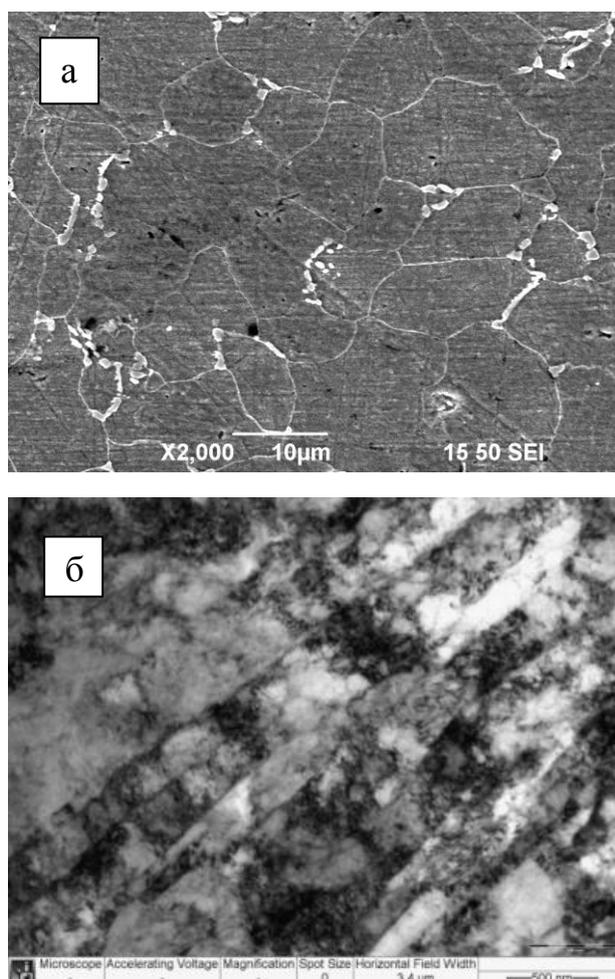


Рисунок 3.1 – Структура стали 10 в исходном состоянии (а) (РЭМ) и после РКУП при 200 °С, 4 прохода (б) (ПЭМ)

Структура стали 10 после ИПДК имеет зависимость от положения относительно центра образца. Наиболее значительное измельчение структуры можно наблюдать на периферийных участках образца, где размер зерен составил 200 нм (рисунок 3.2 а). Ближе к центру степень микроструктурных изменений снижается. Если на половине радиуса наблюдается УМЗ структура с размером зерен порядка 300 нм (рисунок 3.2 б), то в центральной области дискового образца отмечаются только грубые полосы сдвига и повышение плотности дислокаций (рисунок 3.2 в). Такие закономерности изменения микроструктуры в процессе кручения под давлением связаны с неоднородным распределением деформации по радиусу: в центральной части на оси кручения степень деформации минимальна и обеспечивается только осевой деформацией, тогда как по мере удаления от центра возрастает сдвиговая компонента, которая достигает пика на периферии образца.

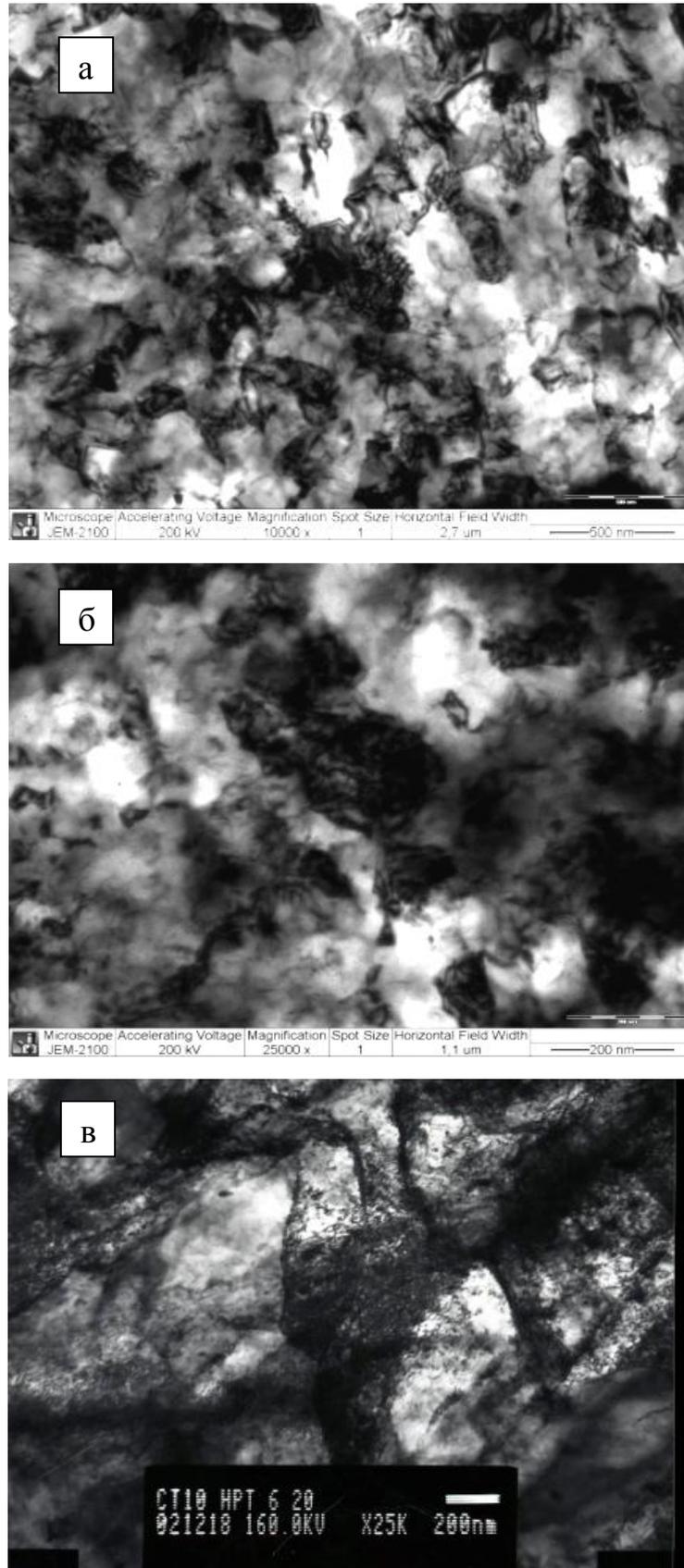


Рисунок 3.2 – Тонкая структура стали 10 после ИПДК, 10 проходов (ПЭМ) на различном расстоянии R (а), 0,5 R (б) и 0 (в) от центра образцов

Характеристики стали 10 при испытаниях образцов на растяжение приведены в таблице 3.1. Можно видеть, что исходное состояние стали 10 характеризуется низкой твердостью и прочностью, а также высокой пластичностью. После РКУП твердость стали 10 увеличивается в 1,9 раза, а прочностные характеристики увеличиваются в 2,2-2,8 раза по сравнению с исходным состоянием. Пластичность при этом снижается примерно в 3 раза.

Таблица 3.1 – Механические свойства стали 10

| Состояние стали   | dcp., мкм | НВ/НV, МПа | σв, МПа | σт, МПа | δ, % |
|-------------------|-----------|------------|---------|---------|------|
| Исходное          | 20        | 121/171    | 460     | 350     | 25   |
| РКУП              | 0,3       | 235/251    | 1028    | 989     | 8    |
| ИПДК <sup>3</sup> | 0,03      | - / -      | 1220    | 1170    | 4    |

В дисковых образцах из стали 10 после ИПДК, ввиду неравномерного распределения пластической деформации по радиусу цилиндрического образца при кручении [1], максимальная микротвердость (НV 430-440 МПа) имеет место в периферийной области, минимальная (НV 260-270 МПа) – в центре образцов (рисунок 3.3). Из таблицы 3.1 и рисунка 3.3 видно, что микротвердость даже в центральной части дисковых образцов выше, чем микротвердость стали после РКУП.

<sup>3</sup> Свойства стали получены на микрообразцах и центральной части дисковых образцов.

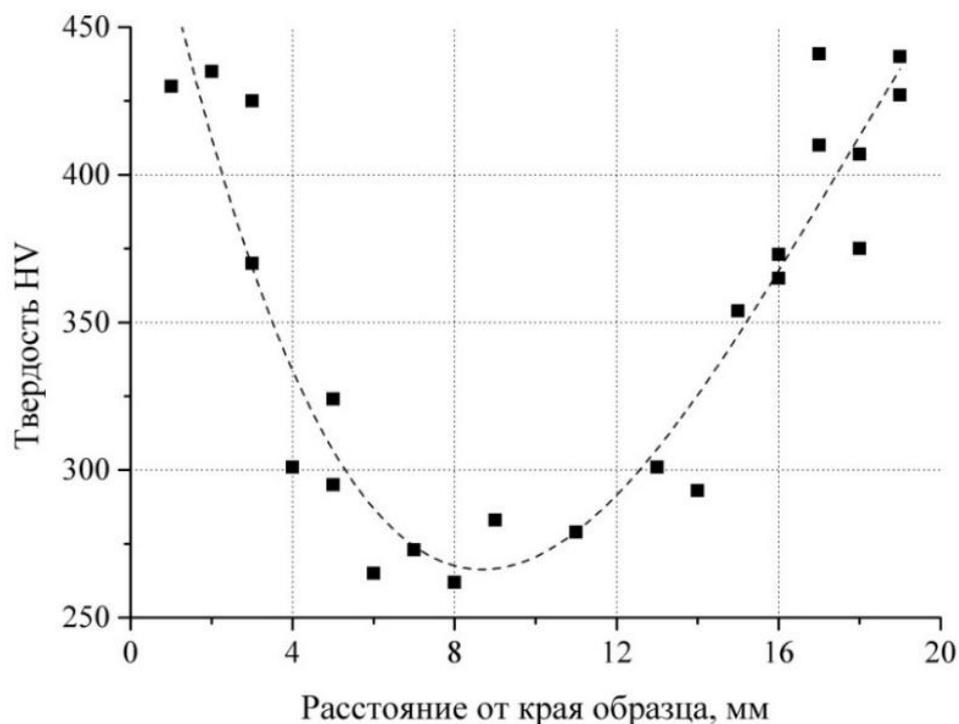


Рисунок 3.3 – Распределение твердости (HV) по диаметру дискового образца стали 10 после ИПДК

### 3.2 Скорость коррозии стали 10 в различном состоянии

Скорость коррозии стали 10 в различном состоянии представлена в таблице 3.2. Можно заметить, что после РКУП скорость коррозии стали незначительно (в 1,1 раза) выше скорости коррозии в исходном состоянии. При этом, после ИПДК средняя скорость коррозии стали 10 по всей поверхности образца в 1,4-1,6 раза выше, чем в исходном состоянии и после РКУП.

Таблица 3.2 – Скорость коррозии стали 10 в различном состоянии.

| Состояние<br>стали 10 | V <sub>k</sub> , г/час.м <sup>2</sup> | V <sub>k1</sub> , мм/год |
|-----------------------|---------------------------------------|--------------------------|
| Исходное              | 0,298                                 | 0,324                    |
| РКУП                  | 0,334                                 | 0,375                    |
| ИПДК                  | 0,492                                 | 0,551                    |

### 3.3 Металлографическое исследование поверхности образцов после коррозионного воздействия

С помощью металлографического микроскопа Axiovert исследовали микрорельеф поверхности образцов после коррозионного воздействия в исходном состоянии (рисунок 3.4 а), после РКУП (рисунок 3.4 б), и после ИПДК (рисунок 3.5 а-в). В последнем случае съемку поверхности проводили с трех участков дисковых образцов: в периферийной области (R) (рисунок 3.5 а), на половине радиуса диска (0,5 R) (рисунок 3.5 б) и в центральной области диска (0) (рисунок 3.5 в).

Можно видеть, что после коррозионного воздействия на сталь 10 в исходном состоянии (рисунок 3.4 а) на поверхности образцов просматриваются отдельные фрагменты, размером, сопоставимым с размером зерна стали. Видны крупные участки коррозионного повреждения неправильной формы. В образцах из стали после РКУП (рисунок 3.4 б) поврежденные участки более мелкие.

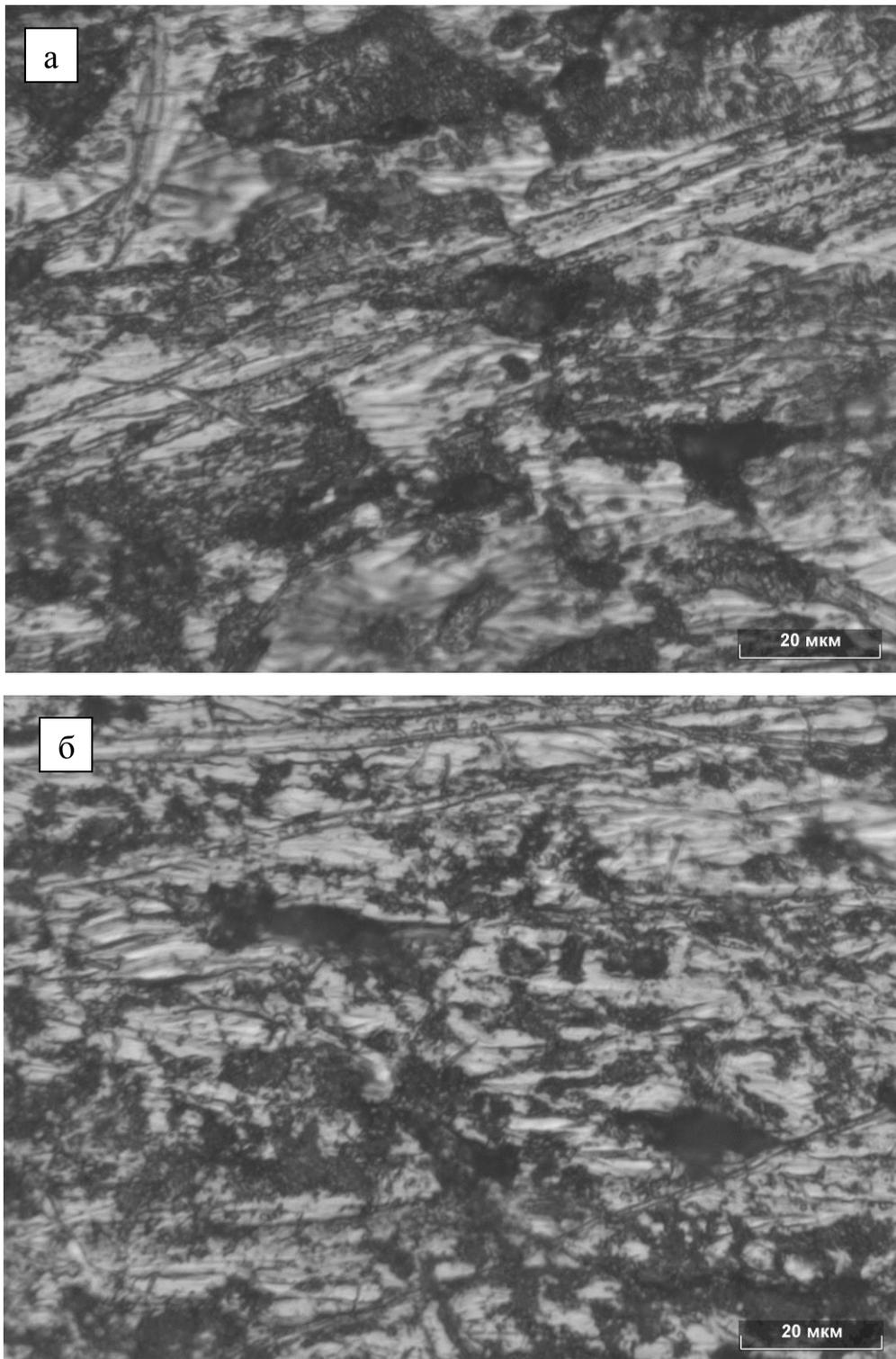


Рисунок 3.4 – Поверхность после коррозионного воздействия образцов из стали 10 в исходном состоянии (а) и после РКУП(б) (металлография)

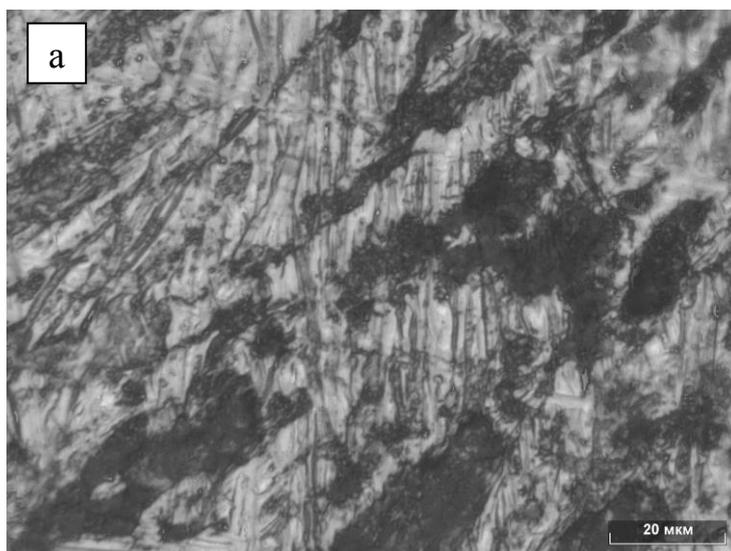


Рисунок 3.5 – Поверхность после коррозионного воздействия образцов из стали 10 после ИПДК на расстоянии R (а), 0,5 R (б) и 0 (в) от центра образца (металлография)

В образцах стали, полученных методом ИПДК, поврежденные участки более крупные и имеют вытянутую форму. Наиболее ярко это видно в случае съемки периферийной области (R) образцов (рисунок 3.5 а).

В целом, металлографические исследования не выявляют четкой картины микрорельефа и количественных характеристик поверхности образцов после коррозионного воздействия. В связи с этим были проведены исследования поверхности образцов на лазерном микроскопе.

### **3.4 Исследование поверхности образцов после коррозионного воздействия на лазерном микроскопе**

Результаты конфокальной лазерной микроскопии поверхности образцов стали 10 после воздействия коррозионной среды приведены на рисунках 3.6 и 3.7. На рисунке 3.6 а можно видеть, что на поверхности образцов из стали в исходном состоянии, подвергнутой коррозионному воздействию, видны коррозионные пятна и коррозионные язвы, ориентированные, в основном, по границам зерен. Эти виды коррозии занимают небольшие участки и имеют неправильную форму. После коррозионного воздействия на сталь, подвергнутой РКУП (рисунок 3.6 б), наблюдаются те же признаки коррозии, но участки коррозии пятнами занимают большую поверхность, и коррозионные язвы имеют более правильную форму по сравнению с повреждениями, характерными для поверхности образцов в исходном состоянии.

Микрорельеф и механизм коррозионного повреждения поверхности образцов из стали 10 после ИПДК в сильно зависит от расстояния относительно центра образца. В периферийной части образцов (R) области повреждения коррозией пятнами и коррозионные язвы имеют вытянутую форму и большие размеры (рисунок 3.7 а). В средней части образцов (0,5 R), области повреждения коррозией пятнами не имеет такой явной вытянутой формы, а

коррозионные язвы имеют в основном округлую форму, хотя встречаются и язвы вытянутой формы (рисунок 3.7 б). В центре образца (0) область повреждения коррозией пятнами не имеет вытянутой формы, а коррозионные язвы имеют округлую форму (рисунок 3.7 в).

В таблице 3.3 приведены относительные площади поверхности образцов из стали 10 в различном состоянии после коррозионного воздействия, нарушенные различными видами коррозии, а также глубина 5-6 наиболее глубоких коррозионных язв [25]. Из таблицы видно, что общая площадь, нарушенная коррозией, во всех случаях составляет более 90-94 %. Ввиду того, что нет четко определенной разницы между коррозией пятнами и коррозионными язвами [25], в таблице 3.3, помимо каждой из вышеуказанных видов коррозии, приведено значение их совместной площади (пятн.+ язв.).

Сопоставляя характер коррозии стали в исходном состоянии и после РКУП (таблица 3.3), можно сделать вывод, что сталь 10 после РКУП больше подвержена совместному воздействию коррозии пятнами и язвенной коррозии; однако, язвенной коррозии больше подвергнута сталь в исходном состоянии. Причем, наибольшая глубина язв стали в исходном состоянии и после РКУП практически одинакова.

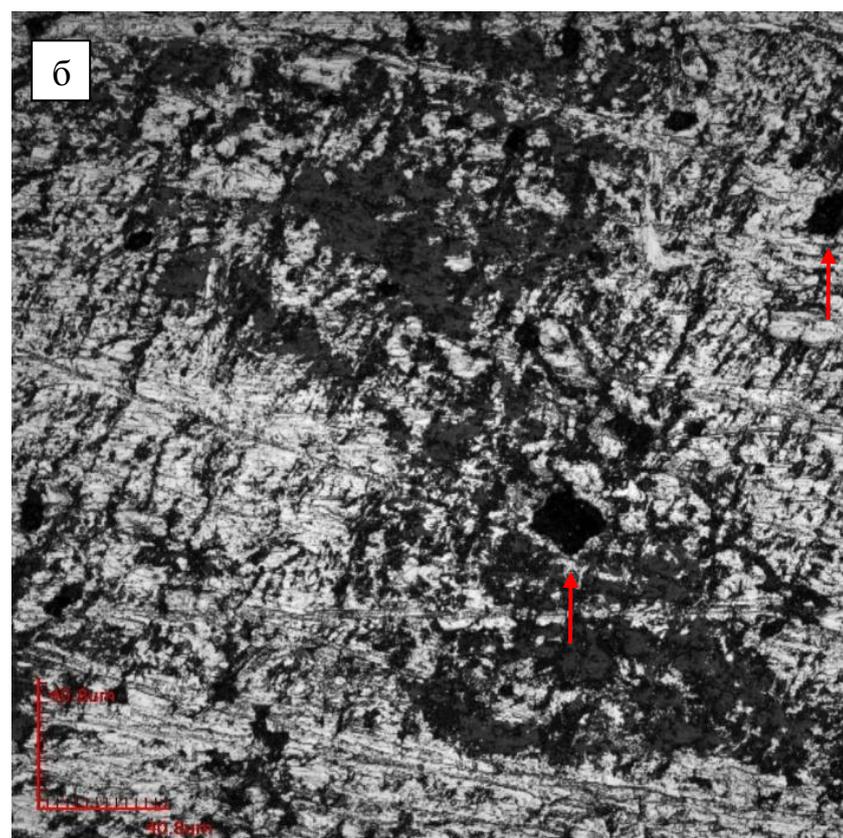
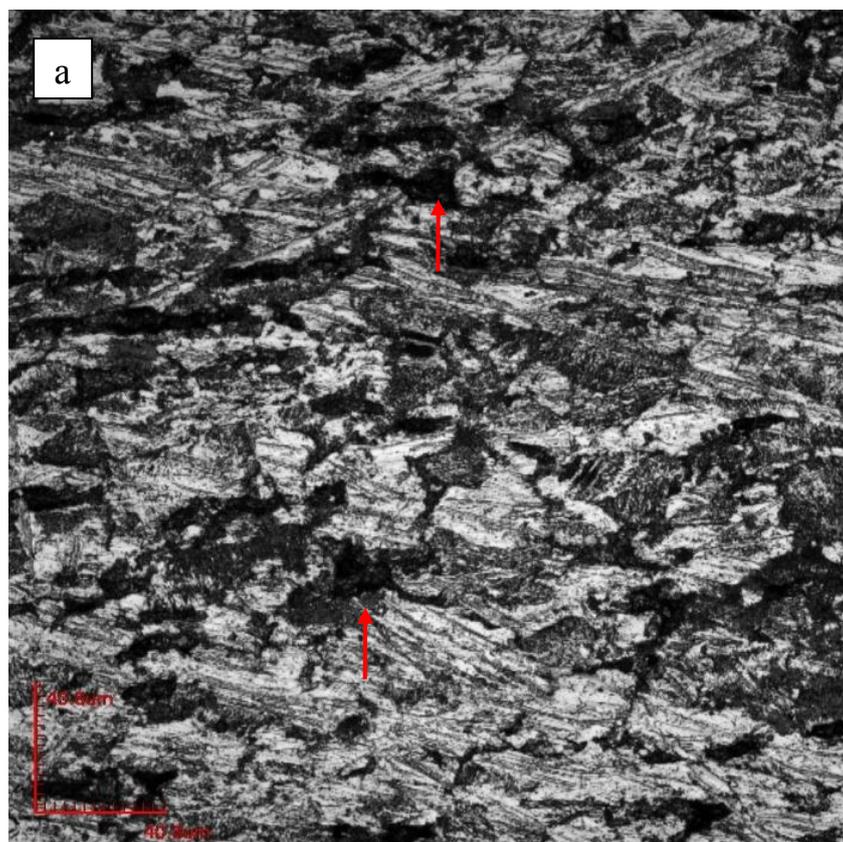


Рисунок 3.6– Поверхность после коррозионного воздействия образцов из стали 10 в исходном состоянии (а) и после РКУП (КЛСМ). Стрелками отмечены некоторые коррозионные язвы

Таблица 3.3 –Площадь поверхности образцов из стали 10 в различном состоянии после коррозионного воздействия, занятая: всеми видами коррозии ( $S_1$ ), совместно коррозией пятнами и коррозионными язвами ( $S_2$ ), коррозией пятнами ( $S_{\text{пятн.}}$ ) и коррозионными язвами ( $S_{\text{язв.}}$ ), а также глубина (h) 5-6 наиболее глубоких коррозионных язв

| Состояние<br>стали 10 |       | $S_1$ , %<br>(общ.+ пятн.+<br>язв.) | $S_2$ , %<br>(пятн.+ язв.) | $S_{\text{пятн.}}$ ,<br>% | $S_{\text{язв.}}$ , % | h, мкм |
|-----------------------|-------|-------------------------------------|----------------------------|---------------------------|-----------------------|--------|
| Исходное              |       | 94,7                                | 15,1                       | 12,3                      | 2,8                   | 7-9    |
| РКУП                  |       | 93,4                                | 18,1                       | 16,4                      | 1,7                   | 6-8    |
| ИПДК                  | R     | 93,9                                | 18,5                       | 14,5                      | 4,0                   | 6-8    |
|                       | 0,5 R | 93,9                                | 17,3                       | 15,9                      | 1,4                   | 4-6    |
|                       | 0     | 90,6                                | 12,1                       | 10,3                      | 1,8                   | 2-3    |

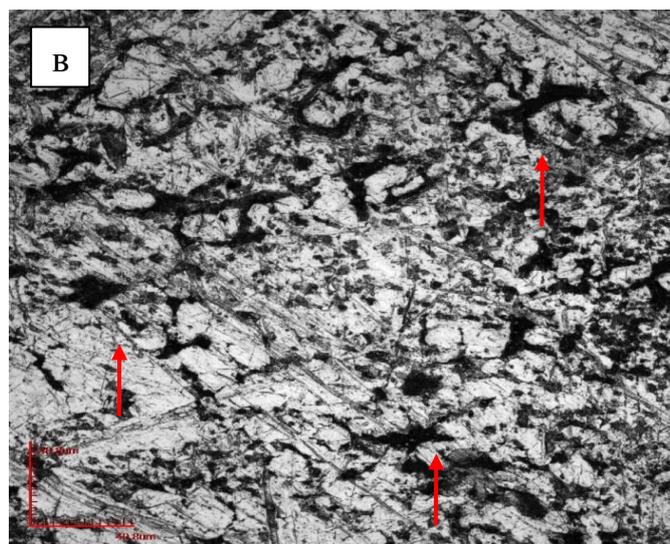
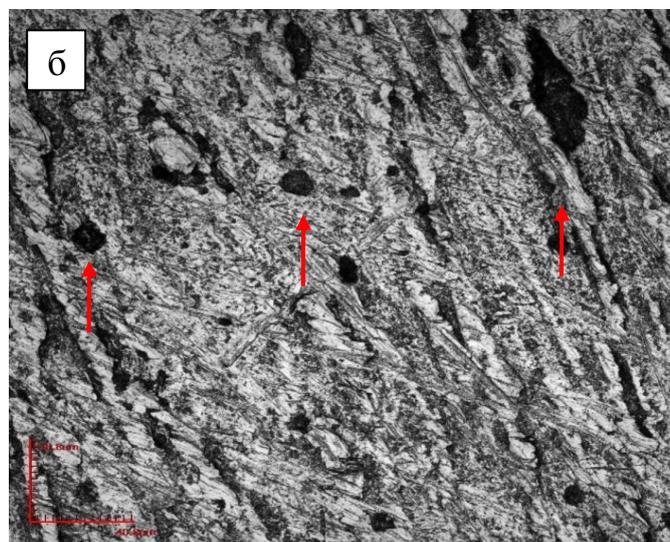
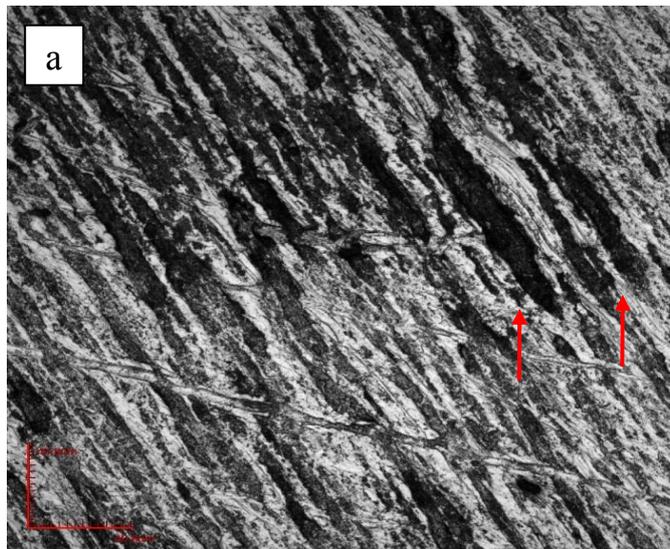


Рисунок 3.7 – Поверхность образцов из стали 10 после ИПДК на расстоянии R (а), 0,5 R (б) и 0 (в) от центра после коррозионного воздействия (ЛКСМ). Стрелками отмечены некоторые коррозионные язвы

Рассматривая особенности коррозионного повреждения стали 10 после ИПДК (таблица 3.3), можно прийти к выводу, что в периферийной области образцов (R) совместное воздействие коррозии пятнами и коррозионными язвами находится на уровне коррозии стали после РКУП и понижается в процессе приближения к центру образца. Обращает на себя внимание относительно большая площадь, занимаемая коррозионными язвами в периферийной (R) части образца. Наибольшая глубина коррозионных язв также понижается от периферии образцов к их центру (таблица 3.3).

В качестве примера на рисунке 3.8 представлены фотографии поверхности образцов в лазерном микроскопе при оценке площади, занятой всеми видами коррозии и площади, занятой коррозионными язвами.

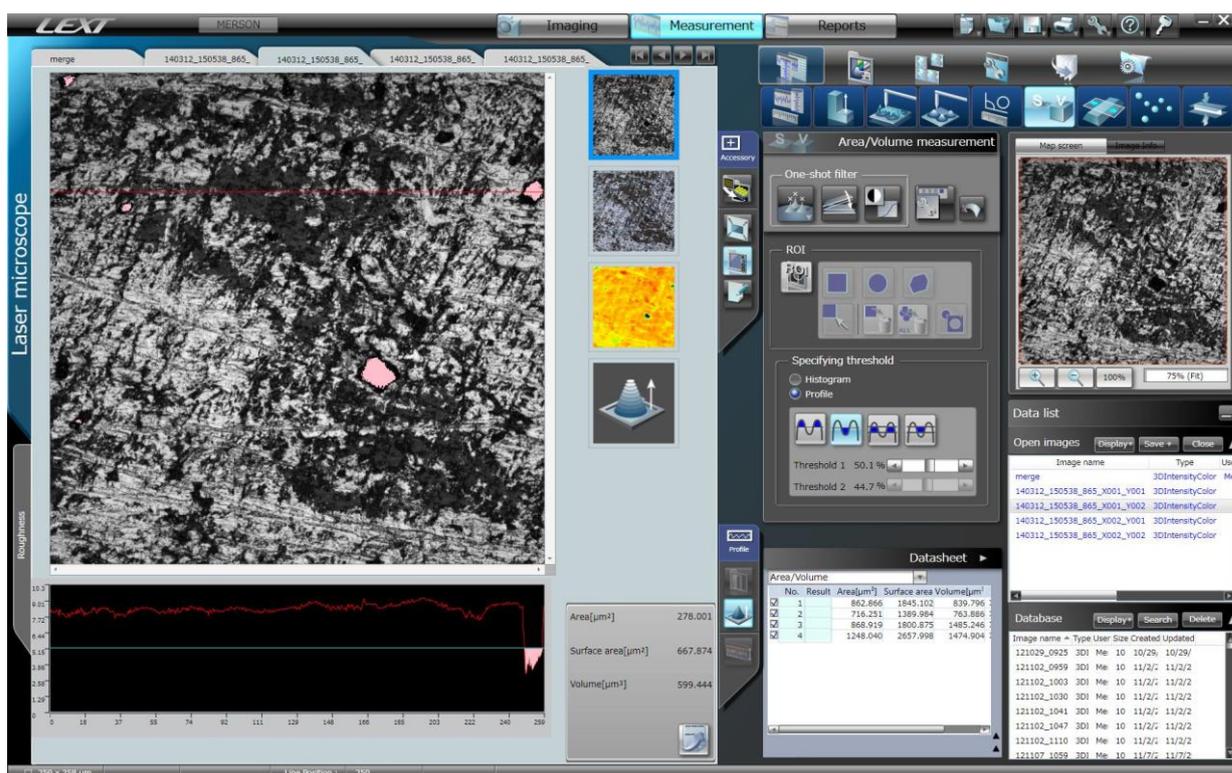


Рисунок 3.8 – Оценка на лазерном микроскопе площади, занятой коррозионными язвами. Красными стрелками отмечены некоторые язвы; белой стрелкой – язва, в которой оценивается глубина

Анализ шероховатости полученных изображений поверхности показал, что минимальными значениями параметров шероховатости  $S_a$ ,  $S_q$ , а также  $V_{\text{сog}}$ , характеризующего объем потерянного металла в результате коррозионных испытаний, обладают образцы стали 10 после РКУП (рисунок 3.9). Это согласуется с данными таблицы 3.3, где показано, что минимальная площадь поверхности, нарушенной всеми видами коррозии ( $S_1$ ), имеет место в образцах из стали после РКУП по сравнению с исходным состоянием, однако, плохо согласуется с данными оценки скорости коррозии (таблица 3.2). Максимальные значения параметров  $S_a$ ,  $S_q$  и  $V_{\text{сog}}$  соответствуют образцам стали после ИПДК (рисунок 3.9).

Следует, тем не менее, отметить, что эти параметры также учитывают любые другие несовершенства поверхности, имеющие не коррозионную природу, в том числе, риски, бороздки и т.д. Ввиду того, что все образцы были одинаково отшлифованы перед коррозионными испытаниями, а затем одинаково зачищены для удаления продуктов коррозии, погрешность, связанная с механическим воздействием на образец, является одинаковой для всех образцов.

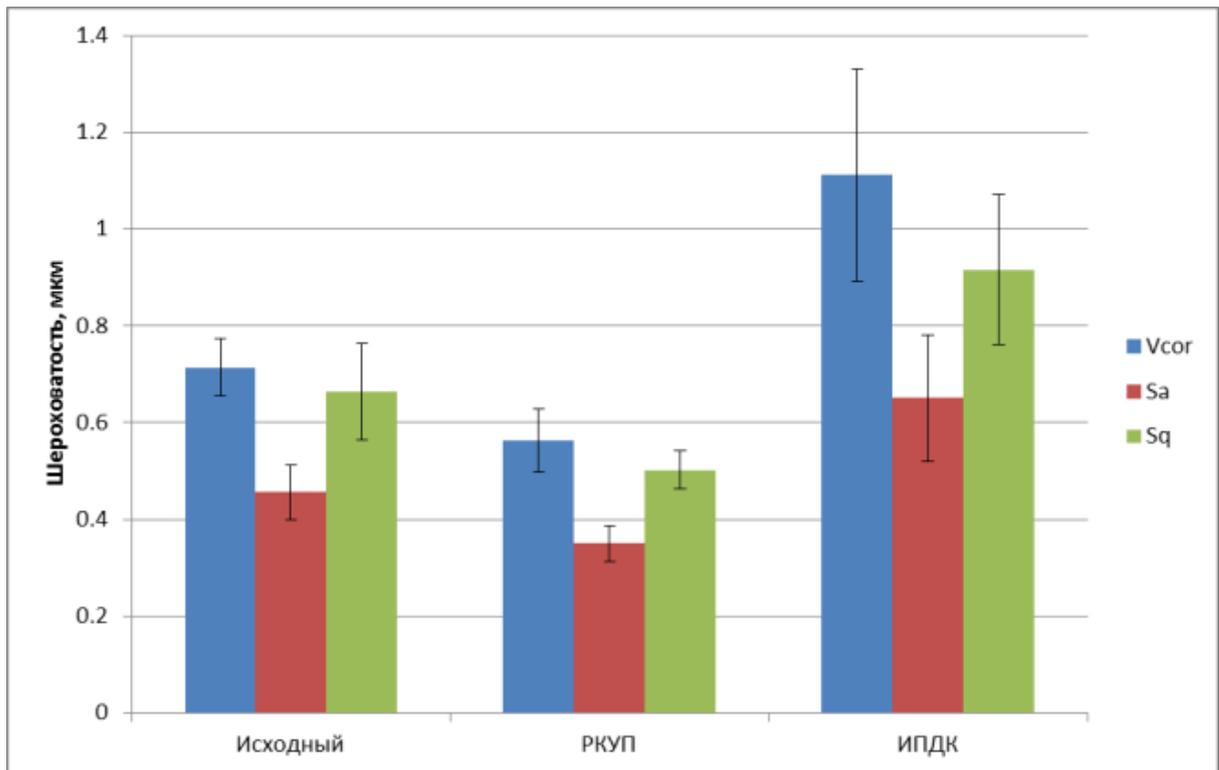


Рисунок 3.9 – 3D параметры средней шероховатости поверхности образцов в различных состояниях после коррозионных испытаний

## Заключение

Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы:

1. Скорость коррозии стали 10 после РКУП незначительно (в 1,1 раза) увеличивается по сравнению с исходным состоянием. Однако после ИПДК скорость коррозии стали в 1,4-1,6 раза выше, чем в исходном состоянии и после РКУП.

2. Общая площадь образцов из стали 10, нарушенная всеми видами коррозии (общая коррозия, коррозии пятнами и язвенная коррозия) во всех случаях (исходное состояние, после РКУП и после ИПДК) составляет более 90-94 %. Причем, площадь поверхности, нарушенная всеми видами коррозии, меньше в образцах из стали после РКУП по сравнению с исходным состоянием.

3. Сталь 10 после РКУП больше подвержена коррозии пятнами, а коррозионными язвами больше подвергнута сталь в исходном состоянии. Причем, наибольшая глубина язв в данных случаях практически одинакова.

4. В периферийной области дисковых образцов стали 10 после ИПДК совместное воздействие коррозии пятнами и коррозионными язвами находится на уровне коррозии стали после РКУП и понижается в процессе приближения к центру образца. Причем, в периферийной области образцов имеет место самая большая относительная площадь, занимаемая коррозионными язвами. Наибольшая глубина коррозионных язв также понижается от периферии образцов к их центру.

## Список использованной литературы:

1. Акимов Г.В. Основы учения о коррозии и защите металлов. М.: Металлургиздат, 1946, 463 с.;
2. Балезин С. А. Отчего и как разрушаются металлы. М., 1971; Колотыркин Я.М. Металл и коррозия. М.: «Металлургия», 1985;
3. Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. Л.: «Химия», 1973;
4. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М., «Металлургия», 1976;
5. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Коррозия и коррозионно-стойкие сплавы. М., «Металлургия», 1973.
6. Никитин В.И. Физико-химические явления при воздействии жидких металлов на твердые. М.: Атомиздат, 1967, 442 с.; Защита металлов, 1984, №4, с.634).
7. Защита металлов, 1985, №6, с.962.
8. Структура и коррозия металлов и сплавов: Атлас. Справ. Изд. / Сокол И.Я. и др. М.: Металлургия. 1989. 400 с.
9. Соросовский образовательный журнал, 2000, №4, с.57.
10. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Коррозия и коррозионно-стойкие сплавы. М.: Металлургия, 1973.
11. Ажогин Ф.Ф. Коррозионное растрескивание и защита высокопрочных сталей. М.: Металлургия, 1974;
12. Герасимов В.В., Герасимова В.В. Коррозионное растрескивание аустенитных нержавеющей сталей, М.: Металлургия, 1976, 173с.;
13. Погодин В.П. и др. Межкристаллитная коррозия и коррозионное растрескивание нержавеющей сталей в водных средах. М.: Атомиздат, 1970, 422 с.;

14. Защита металлов, 1980, № 6, с.660.
15. Защита металлов, 1979, № 2, с.147.
16. Защита металлов, 1978, №3, с.296.
17. Защита металлов, 1975, №5, с.650.
18. Защита металлов, 1976, №5, с.499.
19. Стеклов О.И. Прочность сварных конструкций в агрессивных средах. М: Машиностроение. 1976. 200с.;
20. Стеклов О.И. Стойкость материалов и конструкций к коррозии под напряжением. М.: Машиностроение. 1990. 384с.
21. Защита металлов, 1980, № 4, с.422; 2000, № 2, с.195; 2000, № 4, с.438.
22. Романив О.Н. и др. Механика коррозионного разрушения конструкционных сплавов. М.: Металлургия. 1986.
23. Чигал В. Межкристаллитная коррозия сталей и сплавов. Л.: Химия, 1969.
24. Новаковский В.М. Защита металлов, 1981, №2, с.242.
25. ГОСТ 9.908-85. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости (Дата введения 01.01.87).- М.: ИПК Из-во Стандартов, 1999 г.
26. Балабанов В. Нанотехнологии. Наука будущего (Открытия, которые потрясли мир) – М.: Эксмо, 2009. – 256 с.
27. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2005.– 336с.
28. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. Уч. пособие. М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 117 с.
29. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. – М.: ИКЦ Академкнига, 2007. –397с.

30. Носкова Н.И., Мулюков Р.Р. Субмикросталлические и нанокристаллические металлы и сплавы. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 279 с.
31. Перспективные материалы. Структура и методы исследования / Учебное пособие/ Под ред. Д. Л. Мерсона. ТГУ, МИСиС, 2006. – 536 с.
32. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы – состояние разработок и применение. // Перспективные материалы. 2001. №6. С.5–11.
33. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. // Acta mater., 2000. V.48. P.1-29.
34. Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию. – М.: «Машиностроение –1», 2003 – 112 с.
35. Алымов М.И., Зеленский В.А. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. – М.: МИФИ, 2005. – 52 с.
36. Алымов М.И. Механические свойства нанокристаллических материалов. – М.: МИФИ, 2004. – 32 с.
37. Hadzima B., Janecsek M. Microstructure and corrosion properties of ultrafine-grained interstitial free steel // Materials Science and Engineering A 462, 2007, pp 243–247.
38. Zhang L., Ai-bin M., Jing-hua J. Sulphuric acid corrosion of ultrafine-grained mild steel processed by equal-channel angular pressing // Corrosion Science 75, 2013, pp 434–442.
39. Клевцов Г.В., Валиев Р.З., Клевцова Н.А., Ильичев Л.Л., Кушнаренок Е.В., Кашапов М.Р., Рааб А.Г., Ганеев А.В., Коррозионная стойкость наноструктурированной стали 10 с алмазоподобным покрытием / Клевцов Г. В. [и др.] // Фундаментальные исследования, 2012. - № 6-2. - С. 441-443

40. Son I.J, Nakano H., Oue S., Kobayashi S., Fukushima H., Horita Z. Pitting corrosion resistance of anodized aluminum alloy processed by severe plastic deformation // Mater. Trans. 48, 2007, pp 21–28.
41. Park J.W., Kim J.W. Grain refinement of steel plate by continuous equal-channel angular process // Scr. Mater. 51, 2004, pp 181–184.
42. Wang J.T., Xu C., Du Z.Z., Qu G.Z., Langdon T.G. Microstructure and properties of a low-carbon steel processed by equal-channel angular pressing // Mater. Sci. Eng., 2005, pp 312–315.
43. Kim J., Kim I., Shin D.H. Development of deformation structures in low carbon steel by equal channel angular pressing // Scr. Mater. 45, 2001, pp 421–426.
44. Nagato K., Sugiyama S., Yanagida A., Yanagimoto J. Single-pass severe plastic forming of ultrafine-grained plain carbon steel // Mater. Sci. Eng. , 2008, pp 376–383.
45. Siegel R.W., Fougere G.E. Mechanical properties of nanophase metals. Nanostr.Mat. 1995, V.6, № 1-4, p.205.
46. Kimura Y., Inoue T., Yin F., Tsuzaki K. Inverse temperature dependence of toughness in an ultrafine grain-structure steel. Science, v.320, 2008, pp.1057-1059.
47. Valiev R.Z., Langdon T.G.. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement. Progress in Materials Science. 51 (2006) 881-981.
48. Valiev R.Z., Alexandrov I.V., Zhu Y.T., et al., Paradox of strength and ductility in metals processed by severe plastic deformation. J. Mater. Res., v.17, № 5 (2002), p.5-8.
49. Kimura Y., Inoue T., Yin F., Tsuzaki K. Inverse temperature dependence of toughness in an ultrafine grain-structure steel. Science, v.320, 2008, pp.1057-1059.

50. Валиев Р.З., Рааб Г.И., Гундеров Д.В., Семенова И.П., Мурашкин М.Ю. Развитие методов интенсивной пластической деформации для получения объемных наноструктурных материалов с уникальными механическими свойствами // Нанотехника, 2006.- № 2.- С. 32-42.
51. Валиев Р.З. Создание наноструктурных металлов и сплавов с уникальными свойствами, используя интенсивные пластические деформации. Российские Нанотехнологии – 2006, Т.1, №1-2, стр. 208-216.
52. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы.- М.: Физматлит, 2000.-224 с.
53. Sabirov I., Murashkin M.Yu., Valiev R.Z. Nanostructured aluminium alloys produced by severe plastic deformation: new horizons in development, Materials Science & Engineering A, vol. 560 (2013), pp. 1-24.
54. Караваева М.В., Киселева С.К., Абрамова М.М., Ганеев А.В., Протасова Е.О., Валиев Р.З. Микроструктура и механические свойства среднеуглеродистой стали, подвергнутой интенсивной пластической деформации. Наноинженерия. 2013. № 10 (28). С. 30-35.
55. Valiev R.Z., Murashkin M.Y., Ganeev A.V., Enikeev N.A. Suprestrength of nanostructured metals and alloys produced by severe plastic deformation/ The Physics of Metals and Metallography. 2012. Т. 113. № 13. С. 1193-1201.

56. ГОСТ 25.506-85. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Определение характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении. - М.: Издательство стандартов, 1985.- 62 с.
57. Клевцов Г.В., Ботвина Л.Р., Клевцова Н.А., Лимарь Л.В. Фрактодиагностика разрушения металлических материалов и конструкций.- М.: МИСиС.- 2007.- 264 с.
58. Р 50-54-52/2-94. Расчеты и испытания на прочность. Метод рентгеноструктурного анализа изломов. Определение характеристик разрушения металлических материалов рентгеновским методом.- М.: ВНИИНМАШ Госстандарта России, 1994. - 28 с.
59. Klevtsov G.V., Botvina L.R., Klevtsova N.A. Plastic Zones Formation under Different Types of Loading Conditions // ISIJ International, vol. 36, N 2, 1996.-pp. 215-221.
60. Браун У., Сроули Дж. Испытание высокопрочных металлических материалов на вязкость разрушения при плоской деформации.- М.: Мир, 1972.- 246 с.
61. Р 50-54-52-88. Расчеты и испытания на прочность. Метод рентгеноструктурного анализа изломов. Определение глубины зон пластической деформации под поверхностью разрушения.- М.: ВНИИНМАШ Госстандарта СССР, 1988.- 24 с.

62. Klevtsov G.V., Botvina L.R., Klevtsova N.A. X-ray Diffraction Technique for Analising Failed Components // ISIJ International, vol. 36, N 2, 1996.-pp. 222-228.
63. Новиков И.И., Строганов Г.Б. Новиков А.И. Металловедение, термообработка и рентгенография: Учебник для вузов. - М.: "МИСИС", 1994. - 480 с.
64. Клевцов Г.В., Валиев Р.З., Рааб Г.И., Клевцова Н.А., Фесенюк М.В., Кашапов М.Р. Механизм ударного разрушения стали 10 с субмикрорекристаллической структурой в интервале вязко-хрупкого перехода // Деформация и разрушение материалов.- 2011.- № 8.- С. 9-13.
65. Клевцов Г.В., Валиев Р.З., Клевцова Н.А., Кашапов М.Р., Фесенюк М.В., Ганеев А.В., Рааб А.Г. Прочность и механизмы ударного разрушения наноструктурированных материалов // Фундаментальные исследования, 2011.- №12.- С. 345-350.
66. Исламгалиев Р.К., Нестеров К.М., Хафизова Э.Д., Ганеев А.В., Голубовский Е.Р., Волков М.Е. Прочность и усталость ультрамелкозернистого алюминиевого сплава АК4-1 // Вестник УГАТУ, 2012.- Т. 16, № 8 (53). С. 104–109.
67. Клевцова Н.А., Фролова О.А., Клевцов Г.В. Разрушение аустенитных сталей и мартенситные превращения в пластических зонах.- М.: Изд-во Академии Естествознания.- 2005.- 155 с.
68. Ботвина Л.Р. Кинетика разрушения конструкционных материалов. М.: Наука, 1989.-230с.
69. Клевцов Г.В., Валиев Р.З., Исламгалиев Р.К., Клевцова Н.А., Фролова О.А., Мерсон Е.Д., Пигалева И.Н. Влияние наноструктурирования на статическую трещиностойкость алюминиевого сплава // Деформация и разрушение материалов, 2014.- № 11.- С.8-12.

70. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение.- М.: Машиностроение, 1980.- 493 с.
71. Ralston K.D., Birbils N., Davies C.H.J. Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals, *Scr. Mater.* 63 (2010) 1201–1204.
72. Liu L., Li Y., Wang F.H. Electrochemical corrosion behavior of nanocrystalline materials, review, *J. Mater. Sci. Technol.* 26 (2010) 1–14.
73. Oguzie E.E., Wang S.G., Li Y., Wang F.H. Corrosion and corrosion inhibition characteristics of bulk nanocrystalline ingot iron in sulphuric acid, *J. Solid State Electrochem.* 12 (2008) 721–728.
74. Oguzie E.E., Wang S.G., Li Y., Wang F.H. Influence of iron microstructure on corrosion inhibitor performance in acidic media, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 8420–8429.
75. Oguzie E.E., Li Y., Wang F.H. Effect of surface nanocrystallization on corrosion and corrosion inhibition of low carbon steel: synergistic effect of methionine and iodide ion, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6988–6996.
76. Sherif E.S.M., Seikh A.H. Effects of grain refinement on the corrosion behavior of microalloyed steel in sulphuric acid solutions, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 7569–7578.
77. Ye W., Li Y., Wang F.H. Effects of nanocrystallization on the corrosion behavior of 309 stainless steel, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 4426–4432.
78. Balusamy T., Kumar S., Sankara Narayanan T.S.N. Effect of surface nanocrystallization on the corrosion behaviour of AISI 409 stainless steel, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3826–3834.

79. Branislav Hadzima, Milos Janecek, Yuri Estrin, Hyoung Seop Kim. Microstructure and corrosion properties of ultrafine-grained interstitial free steel. *Materials Science and Engineering, A* 462 (2007) 243–247.
80. Gollapudi S. Grain size distribution effects on the corrosion behaviour of materials, *Corros. Sci.* 62 (2012) 90–94.
81. Pu Z., Song G.L., Yang S., Outeiro J.C., Dillon Jr. O.W., Puleo D.A., Jawahir I.S. Grain refined and basal textured surface produced by burnishing for improved corrosion performance of AZ31B Mg alloy, *Corros. Sci.* 57 (2012) 192–201.

## Приложение А

Список публикаций по результатам выполнения магистерской диссертации:

1. Клевцов Г.В., Валиев Р.З., Кушнарченко В.М., Клевцова Н.А., Мерсон Е.Д., Ганеев А.В., Караваева М.В., Пигалева И.Н., **Федоров М.В.** Закономерности коррозионного повреждения наноструктурированной стали 10. VI Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Москва. 10-13 ноября 2015 г./ Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2015.- С. 151-152.