И. С. Лось, канд. техн. наук, А. Е. Розен, д-р техн. наук, А. В. Дуб, д-р техн. наук,
А. Е. Корнеев**, д-р техн. наук, С. Ю. Киреев, д-р техн. наук,
И. Л. Харина**, канд. техн. наук, И. А. Сафонов*, канд. хим. наук*

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОЗДАНИЯ СЛОИСТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОРРОЗИОННО-СТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ С ВНУТРЕННИМ ПРОТЕКТОРОМ

Пензенский государственный университет, г. Пенза, silverelk@rambler.ru

** Московский институт стали и сплавов, г. Москва, AIVDub@rosatom.ru*

*** ГНЦ РФ АО «НПО «ЦНИИТМАШ», г. Москва, AEKorneev@cniitmash.com*

Рассмотрены закономерности создания слоистых металлических коррозионно-стойких материалов с внутренним протектором, полученных сваркой взрывом. Впервые слоистый материал рассмотрен как техническая система. Для построения конфигурации слоистых материалов использован системный подход. Выявлены функции отдельных элементов, установлен характер связей, выполнена оценка сложности системы. Рассчитаны показатели коррозионной стойкости слоистых материалов при варьировании количества защищаемых и протекторных слоев в сравнении с монометаллическим материалом. Выполнена оценка экономической эффективности использования слоистых металлических коррозионно-стойких материалов с внутренним протектором по сравнению с монометаллическими и биметаллическими материалами.

Ключевые слова: слоистый материал, сварка взрывом, системный подход, коррозионная стойкость

I. S. Los', A. E. Rozen, A. V. Dub, A. E. Korneev**, S. Yu. Kireev, I. L. Kharina**, I. A. Safonov**

REGULARITIES OF CREATION OF LAYERED METAL CORROSION-RESISTANT MATERIALS WITH INTERNAL PROTECTOR

Penza State University, Penza, silverelk@rambler.ru

** National University of Science and Technology MISiS, Moscow, AIVDub@rosatom.ru*

*** JSC RPA CNIITMASH, Moscow, AEKorneev@cniitmash.com*

In this article regularities of the creation of laminated metal corrosion-resistant materials with an internal protector obtained by explosion welding are considered. For the first time, a laminated material is considered as a technical system. A systematic approach was used to construct the configuration of layered materials. The functions of individual elements are identified, the nature of the connections is established, and the complexity of the system is assessed. Corrosion tests were carried out, indicators of corrosion resistance were calculated by varying the number of protected and protective layers in comparison with monometallic material. An assessment of the economic efficiency of using laminated metal corrosion-resistant materials with an internal protector is carried out in comparison with monometallic and bimetallic materials.

Keywords: layered material, explosive welding, system approach, corrosion resistance

Сварка взрывом наряду с горячей пакетной прокаткой и электрошлаковой наплавкой широко используется для получения слоистых металлических материалов, применяемых в различных отраслях. Преимущества сварки взрывом обусловлены, в первую очередь, возможностью соединения двух и более плоских заготовок большой площади за один технологический цикл, высокой прочностью соединения слоев, малой протяженностью переходной зоны, относительно низким уровнем материальных затрат. В настоящей работе технологию сварки взрывом использовали для получения слоистых металлических коррозионно-стойких материалов с

внутренним протектором (СМКМ с ВП), принципы функционирования которых запатентованы и описаны в [1 ... 3]. Конфигурация СМКМ с ВП, предназначенного для одностороннего контакта с коррозионной средой, должна удовлетворять следующим условиям.

1. Слоистый материал должен иметь не менее чем три слоя.
2. Наружный (первый) слой, контактирующий с коррозионной средой, должен пребывать в пассивном состоянии, сохраняя высокую стойкость, т. е. его стационарный электрохимический потенциал должен находиться в диапазоне от электрохимического

потенциала полной пассивации до электрохимического потенциала перепассивации.

3. Второй слой, следующий за наружным слоем, является протектором вследствие более низкого стационарного электрохимического потенциала по сравнению со стационарным электрохимическим потенциалом наружного слоя.

4. Состав третьего слоя аналогичен составу наружного слоя.

5. В структуре СМКМ с ВП могут присутствовать два внутренних протектора (второй и четвёртый слой) одинакового состава, которые чередуются с защищаемыми слоями одинакового состава (первым, третьим, пятым).

6. В структуре СМКМ с ВП может находиться слой, который по назначению аналогичен основному слою в коррозионно-стойких биметаллах, его стационарный электрохимический потенциал не регламентирован, а механические показатели должны обеспечивать заданную прочность.

Целью работы является изучение закономерностей создания СМКМ с ВП с позиций системного подхода, определение взаимосвязи коррозионной стойкости и конфигурации слоистых материалов и расчет экономической эффективности их использования взамен монометаллических сталей и биметаллов.

Материалы и методы исследования

В качестве материалов исследования использовали полученные по технологии сварки взрывом слоистые металлические коррозионно-стойкие материалы с внутренним протектором (таблица 1).

Использовали также образцы из листового проката сталей 08Х18Н10Т, 12Х18Н10Т, Ст3 и стали 10. В качестве методов исследования использовали метод системного подхода, включающий функциональный и морфологический анализ, а также оригинальный метод ускоренных коррозионных испытаний на образцах разборного типа.

Результаты и их обсуждение

Повышенная коррозионная стойкость слоистых металлических коррозионно-стойких материалов с внутренним протектором обусловлена наличием в структуре защищаемых слоев из высоколегированных хромоникелевых и хромоникельмолибденовых сталей и протекторных слоев из малоуглеродистых или низколегированных сталей.

В СМКМ с ВП, содержащем 4 слоя, процесс коррозионного разрушения происходит в следующей последовательности. Первый и третий слой имеют состав – сталь 12Х18Н10Т, второй слой – сталь 10, четвёртый – сталь 09Г2С (рис. 1).

Рис. 1. Коррозионный процесс в 4-слойном материале:

- 1 – первый слой, контактирующий со средой; 2 – второй слой (протектор);
3 – третий слой; 4 – четвёртый слой; 5 – питтинги в наружном слое;
6, 7 – каверны в протекторе, 8 – коррозионная среда

Таблица 1 – Состав и толщина слоёв слоистых материалов

Состав слоистых материалов	Толщина слоев, мм
08Х18Н10Т+10+08Х18Н10Т	2+2+20
12Х18Н10Т+Ст3+12Х18Н10Т+Ст3	2+2+2+10
12Х18Н10Т+10+12Х18Н10Т+09Г2С	2+2+2+12
08Х18Н10Т+08+08Х18Н10Т+09Г2С	2+2+2+20
08Х18Н10Т+10+08Х18Н10Т+10+08Х18Н10Т+09Г2С	2+2+2+2+2+10

Первый слой при взаимодействии со средой, получает сквозные поражения в результате питтинговой коррозии 5. Контакт слоев 1 и 2 в электропроводящей среде вызывает анодное растворение протектора 2, в котором образуются каверны 6 и 7. В каверне 7 протектор растворяется на всю глубину и обеспечивает пассивность защищаемых слоев из коррозионно-стойкой стали (слои 1 и 3). Слой 4, выполняющий функции несущего, не контактирует с коррозионной средой в течение длительного времени, т.к. защищен слоем 3. Вследствие изменения механизма коррозионного разрушения скорость сквозного поражения СМКМ с ВП оказывается более низкой по сравнению с монометаллом, толщина которого равна суммарной толщине трёх слоёв. Критерием отказа четырехслойного СМКМ с ВП является сквозная коррозия третьего слоя.

Аналогично выполнен анализ коррозионного разрушения шестислойного СМКМ с двумя ВП, критерием отказа которого является сквозная коррозия пятого слоя.

Представленный четырехслойный СМКМ с одним ВП рассмотрен как техническая система, главной полезной функцией которой является изоляция коррозионной среды от окружающего пространства в течение длительного времени при условии обеспечения заданной прочности. Целостность и разделимость системы «СМКМ с ВП» проявляются в наличии слоистой структуры, которую образуют стали, промышленно выпускаемые в виде листового проката. Слои обладают различным химическим составом, плотностью,

значениями стационарного электрохимического потенциала, характеризуются другими различающимися физико-механическими свойствами. Между слоями существуют связи, имеющими механическую и электрохимическую природу. Система «СМКМ с ВП» характеризуется эмерджентностью, которая проявляется как сочетание высокой коррозионной стойкости, механической прочности и экономических показателей. Внутренняя упорядоченность системы «СМКМ с ВП» предполагает определенную последовательность в чередовании слоев и допустимом одностороннем контакте с коррозионной средой. При этом разработанный СМКМ с ВП по своим свойствам не является эквивалентным биметаллическому коррозионно-стойкому материалу равной толщины.

Сложность технической системы определяется ее составом, т.е. количеством входящих в неё элементов, и связями между ними [4]. В работе [5] предложено использовать энтропийную меру в качестве оценки субстратно-структурной сложности системы. Для этого все связи между каждой парой элементов системы m_j , находящихся во взаимодействии, должны быть представлены как бинарные отношения управления, подчинения и соподчинения. Если в структуре m , состоящей из n элементов, присутствует k бинарных отношений r_i ($1 < i < k$), то каждое из которых реализуется на одной или нескольких парах элементов m_j из общего их числа ($1 < j < n$). Введено понятие экстенсиональной длины l_{ji} отношения r_i на элементе m_j , которое количественно характеризует число пар,

Таблица 2 – Функции элементов системы «СМКМ с одним ВП»

Элемент	Функции
Первый слой	Обеспечивает коррозионную стойкость при взаимодействии с коррозионной средой Образует неразъёмное соединение со вторым слоем
Второй слой - протектор	Обеспечивает пассивность первого и третьего слоёв при контакте с коррозионной средой Образует неразъёмное соединение с первым и третьим слоями
Третий слой	Обеспечивает длительную целостность четвертого слоя Образует неразъёмное соединение со вторым и четвертым слоями
Четвертый слой	Обеспечивают механическую прочность конструкции в целом Образует неразъёмное соединение с третьим слоем

Рис. 2. Функциональная схема системы «СМКМ с одним ВП»:

$\longleftrightarrow$ – неразъемное соединение; $\rightleftarrows$ – электрохимическое взаимодействие;
 $\dashrightarrow$ – коррозионное воздействие

в которых в отношении r_i элемент m_j входит в качестве первого коррелянта [5]. Сложность системы оценивают количеством разнообразных бинарных отношений, при этом вероятность отношения r_i на элементе m_j составляет:

$$P[r_i(m_j)] = \frac{l_{ji}}{n-1}, \quad (1)$$

где l_{ji} – фактическое значение экстенсиональной длины; $n-1$ – максимально возможная величина экстенсиональной длины отношения r_i на элементе m_j .

По формуле К. Шеннона энтропию $H[r_i(m_j)]$, которая соответствует отношению r_i на элементе m_j , вычисляют как произведение вероятности отношения r_i на логарифм этой вероятности, взятое с обратным знаком:

$$H(m_j, r_i) = -P[r_i(m_j)] \lg P[r_i(m_j)], \quad (2)$$

Энтропию, которая соответствует всем отношениям на элементе m_j , вычисляют путём суммирования по i по формуле:

$$H(m_j, r_i) = -\sum_{i=1}^k \frac{l_{ji}}{n-1} \lg \frac{l_{ji}}{n-1}, \quad (3)$$

Сложность системы характеризуют через её общую энтропию и вычисляют путём суммирования по j по формуле:

$$CR(m_j, r_i) = -\sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^k \frac{l_{ji}}{n-1} \lg \frac{l_{ji}}{n-1}, \quad (4)$$

Для системы «СМКМ с одним ВП», состоящей из 4-х слоёв, построена функциональная схема (рис. 2).

Выполнен анализ функции элементов системы (таблица 2).

В таблице 3 приведено распределение бинарных отношений элементов системы «СМКМ с одним ВП», состоящей из 4-х слоёв.

На основе выявленных бинарных отношений управления, подчинения и соподчинения элементов рассчитана субстратно-структурная сложность системы по формуле (4).

Аналогичным образом выполнен анализ СМКМ с ВП, состоящего из шести слоёв. В таблице 4 приведены результаты оценки сложности систем.

Установлено, что увеличение числа элементов системы и связей между ними сопровождается повышением степени неопределённости системы «СМКМ с ВП». Взаимодействие слоёв при условии различия их стационарных электрохимических потенциалов достигается за счет высокой сплошности их соединения и отсутствия областей промежуточного состава вдоль границ швов. Для сло-

Таблица 3 – Бинарные отношения системы «СМКМ с одним ВП»

Обозначение	Бинарные отношения	Распределение
r_1	Отношение непосредственного управления	(2,1)·(2,3)·(3,4)
r_2	Отношение непосредственного подчинения	(1,2)·(3,2)·(4,3)
r_3	Отношение опосредованного управления	(2,4)
r_4	Отношение опосредованного подчинения	(4,2)
r_5	Отношение соподчинения на одном уровне	(1,3)·(3,1)
r_6	Отношение соподчинения на более высоком уровне	(1,4)
r_7	Отношение соподчинения на более низком уровне	(4,1)

истого материала, рассмотренного в качестве технической системы, степень неопределённости можно связать с возможностью возникновения структурных несовершенств на каждой межслойной границе, например, несплошностей, зон с промежуточным составом. Наличие таких несовершенств может изменять характер взаимодействия элементов системы, например, снижение прочности или нарушения условий электрохимического взаимодействия. В этой связи сварка взрывом является наиболее приемлемым способом формирования слоистой структуры.

Сварку взрывом выполняли по параллельной схеме за один технологический цикл [6]. Количество слоёв в схемах варьировалось от трех до шести. Технологические параметры выбирали с применением компьютерного моделирования в программе *LS-DYNA* [7, 8].

Важной задачей при создании СМКМ с ВП является оценка коррозионной стойкости. Существующие методы испытаний предназначены для монометаллических сталей и сплавов. Показатели коррозионной стойкости связаны со скоростью коррозии, которую определяют гравиметрическим методом. Основная сложность исследований СМКМ с ВП состояла в том, что слои находятся в неразъемном состоянии, так что использование гравиметрического метода становилось невозможным. Разработан оригинальный метод ускоренных коррозионных испытаний, в котором неразъемное соединение слоев моделируют механическим контактом. Слои СМКМ с ВП образуют образцы листового проката идентичного состава [9]. Трехслойные

образцы моделировали четырехслойный СМКМ с одним ВП, а пятислойные - шестислойный СМКМ с двумя

ВП. Особенностью испытания являлось наличие искусственного питтинга в слое из коррозионно-стойкой стали, контактирующем с коррозионной средой для трех- и пятислойных образцов, и в средней пластине в пятислойных образцах. В протекторах, одном или двух, присутствовали модели каверн, образующихся при анодном растворении. Образцы испытывали в течение 720, 2208 и 4560 ч в 6% растворе трихлорида FeCl_3 с периодической его заменой. На рис. 3 показан трехслойный образец во время испытания.

В качестве образцов сравнения использовали металлические пластины, идентичные по составу со слоями СМКМ с ВП. Рассчитывали массовые показатели коррозии для каждой пластины, по которым определяли время сквозного проникновения единичным питтингом каждой пластины в составе слоистого материала.

Коррозионную стойкость СМКМ с ВП предложено оценивать относительным показателем коррозионной стойкости (ОПКС), который рассчитывают по формуле:

$$\text{ОПКС}_n = \frac{t_{\text{см}}}{t_{\text{моно}}}, \quad (5)$$

где n – число слоёв в СМКМ с ВП; $t_{\text{см}}$ – суммарное время сквозного коррозионного разрушения слоёв СМКМ с ВП, ч; $t_{\text{моно}}$ – среднее время сквозного проникновения единичным питтингом монометаллического материала равной толщины, ч.

В результате испытания были получены следующие результаты (таблица 5).

Таблица 4 – Субстратно-структурная сложность системы «СМКМ с ВП»

Число элементов системы	Количество внутренних протекторов	Сложность системы CR
4	1	1,71
6	2	2,95

Таблица 5 – Результаты расчета ОПКС для СМКМ с ВП

Число слоёв	Число внутренних протекторов	Средний массовый показатель коррозии слоёв, г/(м ² ·ч)					ОПКС
		первый	второй	третий	четвертый	пятый	
4	1	14,55	2,196	1,34	–	–	21,9
6	2	14,55	2,196	1,34	1,09	0,79	56,4

Рис. 3. Трехслойный образец при испытании

Разработанный метод ускоренных испытаний предложено использовать для определения скорости коррозии СМКМ с ВП при варьировании состава слоёв, состава коррозионной среды, для моделирования различных условий коррозионного воздействия и состояний материала, например, влияния высокоскоростного воздействия при сварке взрывом, термического воздействия при технологических переделах.

Микроструктура и механические свойства СМКМ с ВП были изучены на примере четырехслойного материала 12Х18Н10Т+Ст3+12Х18Н10Т+Ст3 [10]. Установлены закономерности формирования и изменения структуры в зависимости от технологических параметров сварки взрывом, конфигурации СМКМ с ВП и термической обработки. Микроанализом выявлено, что все межслойные границы имеют упорядоченную волновую геометрию, в них присутствуют взаимно изолированные зоны расплавления, размеры которых обеспечивают достижение относительной прочности 75–81 %. В результате нормализации происходит полная рекристаллизация, формируются участки с

мелкозернистой и крупнозернистой структурой, что обуславливает различие показателей прочности. Показано, что значения сопротивления срезу для каждой межслойной границы после сварки и после нормализации более чем в 2 раза превышает значение 147 МПа, регламентируемое в ГОСТ 10885-85. Испытания на ударный изгиб основного слоя показали удовлетворительную ударную вязкость при нормальной и пониженной температурах. Высокая пластичность и прочность соединения слоев подтверждены испытаниями на изгиб.

Выполнена оценка экономической эффективности применения разработанных СМКМ с ВП по сравнению с монометаллическим материалом и биметаллом, полученным сваркой взрывом, исходя из стоимости производства и увеличения срока эксплуатации при повышении коррозионной стойкости [11]. В таблице 6 приведены исходные данные и результаты расчёта экономической эффективности применения СМКМ с ВП с четырьмя и шестью слоями взамен монометалла – высоколегированной стали 12Х18Н10Т (или аналога 08Х18Н10Т).

Затраты на материал из стали 12Х18Н10Т $Z_{\text{моно}}$ рассчитывали как произведение стоимости 1 м² стали, общей площади конструкции и отношения $T_{\text{СМКМ}}/T_{\text{моно}}$ по формуле:

$$Z_{\text{моно}} = C_{\text{моно}} \cdot S \cdot \frac{T_{\text{СМКМ}}}{T_{\text{моно}}}, \quad (6)$$

где $C_{\text{моно}}$ – стоимость 1 м² стали; руб., S – площадь конструкции, м²; $T_{\text{СМКМ}}$ – срок службы конструкции из СМКМ с ВП; $T_{\text{моно}}$ – срок службы конструкции из 12Х18Н10Т.

Затраты на материал конструкции из СМКМ с ВП с учётом увеличения стоимости

Таблица 6 – Исходные данные и результаты расчёта

Показатель	Число слоёв	
	4	6
ОПКС	21,9	56,4
Коэффициент увеличения срока службы $T_{\text{СМКМ}}/T_{\text{моно}}$	15,5	39,5
Толщина СМКМ, мм	20(2 + 2 + 2 + 14)	25(2 + 2 + 2 + 2 + 2 + 15)
Толщина монометалла для сравнения, мм	20	25
Стоимость сварки взрывом, руб./м ²	18500	20500
Экономическая эффективность $\mathcal{E}_c$	17,5	44,9

технологии электродуговой сварки при выполнении стыковых швов примерно на 10 % составляли:

$$Z_{\text{СМКМ}} = C_{\text{СМКМ}} \cdot S \cdot 1.1, \quad (7)$$

где $C_{\text{СМКМ}}$ – стоимость 1 м² слоистого материала; S – площадь конструкции.

Экономическую эффективность $\mathcal{E}_c$ применения СМКМ с ВП взамен стали 12Х18Н10Т вычисляли по формуле:

$$\mathcal{E}_c = \frac{Z_{\text{моно}}}{Z_{\text{СМКМ}}}, \quad (8)$$

Расчеты показали, что применение четырёх- и шестислойных СМКМ с ВП взамен стали монометаллической стали 12Х18Н10Т обеспечивает экономическую эффективность 17,5 раза и 44,9 раза соответственно.

Рассчитана экономическая эффективность материала 12х18н10т+10+12х18н10т+09Г2С взамен биметалла 12Х18Н10Т+09Г2С, произведенных сваркой взрывом. Величина экономической эффективности $\mathcal{E}_c$ увеличилась в 14,4 раза.

Выводы

Изучены закономерности создания слоистых металлических коррозионно-стойких материалов с внутренним протектором, обоснованы условия, которым должны отвечать материалы, предназначенные для одностороннего контакта с коррозионной средой, и критерии отказа. Впервые слоистые металлические материалы рассмотрены как техническая система, что позволило выявить функции каждого элемента в точки зрения выполнения главной полезной функции системы. Оценка субстратно-структурной сложности системы показала, что с увеличением числа слоев и связей между ними повышается степень неопределенности системы. Если интерпретировать степень неопределенности как возможность образования структурных несовершенств на межслойных границах, то для достижения высокой прочности соединения слоев целесообразным является применение СМКМ с ВП с минимально достаточным числом внутренних протекторов. Расчет экономической эффективности

применения СМКМ с ВП взамен монометаллического и биметаллического материалов показал, что эффект достигается за счет увеличения срока эксплуатации СМКМ с ВП.

Библиографический список

1. Евразийский патент № 016878 ЕАПВ С23F 13/06 В 32В 7/02. Многослойный материал повышенной коррозионной стойкости (варианты) и способы его получения / А. Е. Розен, И. С. Лось, Ю. П. Перелыгин, Л. Б. Первухин, Ю. А. Гордополов, Г. В. Кирий, П. И. Абрамов, С. Г. Усатый, Д. Б. Крюков, О. Л. Первухина, И. В. Денисов, А. А. Розен. – 2012.
2. Лось, И. С. Многослойные коррозионно-стойкие материалы / И. С. Лось, Ю. П. Перелыгин, А. Е. Розен, С. Ю. Киреев. – Пенза: Издательство ПГУ, 2015, – 127 с.
3. Лось, И. С. Оценка коррозионной стойкости многослойных металлических материалов / И. С. Лось // Вопросы материаловедения. – 2016. – №3 (87). – С. 138-144.
4. Кудж, С. А. Системный анализ в диссертационных исследованиях/ С. А. Кудж, В. Я. Цветков // Perspective of science and education. – 2014. – №3 (9). – С. 26-32.
5. Уемов, А. И. Системный подход и общая теория систем / А. И. Уемов. – М.: Мысль, 1978. – 272 с.
6. Производство металлических слоистых композиционных материалов/ А. Г. Кобелев, В. И. Лысак, В. Н. Чернышев, А. А. Быков, В. П. Востриков. – М.: Интернет Инжиниринг, 2002. – 495 с.
7. Лось, И. С. Компьютерное моделирование задач сварки взрывом с применением программы LS-DYNA / А. Е. Розен, И. С. Лось, А. Ю. Муйземнек // Новые перспективные материалы и технологии их получения НППМ - 2007: сб. науч. тр. Междунар. конф. / ВолгГТУ. – Волгоград: РПК «Политехник», 2007. – С. 193-195.
8. Los', I. S. Explosive welding of multilayer packages: numerical simulation / I. S. Los, A. Yu. Muizemnek, and E. A. Zhuravlev // Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business and Innovations / edited by A. A. Deribas and Yu. B. Scheck. – Moscow: Torus Press Ltd., 2010. – P. 40.
9. Киреев, С. Ю. Методика коррозионных испытаний многослойного металлического материала / С. Ю. Киреев, И. С. Лось, А. Е. Розен, Ю. П. Перелыгин // Коррозия: материалы, защита. – 2017. – № 8. – С. 42-47.
10. Лось, И. С. Исследование механических свойств и коррозионной стойкости многослойных материалов, полученных сваркой взрывом / И. С. Лось // Известия ВолгГТУ. Сер. Сварка взрывом и свойства сварных соединений. – Волгоград, 2016. – № 10 (189). – С. 87-94.
11. Родионова, И. Г. Коррозионно-стойкие биметаллы с прочным сцеплением слоев для нефтехимической промышленности и других отраслей / Родионова И. Г., Павлов А. А., Зайцев А. И., Голованов А. В., Быков А. А., Шарапов А. А., Бакланова О. Н. – Москва: Metallurgizdat, 2011. – 292 с.