

УДК 620.197

Л.Е. БАЙДИЧ, Ю.А. РОГОЖА
Хмельницький національний університет**КОРОЗІЙНА СТІЙКІСТЬ АЗОТОВАНИХ ШАРІВ
НА СТАЛЯХ В ШИРОКОМУ ДІАПАЗОНІ рН**

Виконано експериментальні дослідження корозійної стійкості нітридних шарів після азотування в плазмі тліючого розряду (двох режимах) сталей 20 та 45 в інтервалі рН (2÷11). Відмінність корозійної стійкості нітридних шарів на сталях залежить від вмісту азотистої ϵ -Fe₂₋₃N – фази, утворення якої, в свою чергу, залежить від режиму азотування. Виконаний аналіз результатів дослідження дозволяє оптимізувати процес азотування сталей 20 та 45 для підвищення корозійної стійкості.

Experimental researches of corrosive firmness of nitrid layers after nitrogenning in plasma of rotting digit (two modes) of steel 20 and 45 in the interval of pH (2÷11) are executed in the article. The difference of corrosive firmness of nitrid layers on steel depends on maintenance of nitrous ϵ -Fe₂₋₃N – phase formation of which in it's turn depends on the mode of nitrogenning. The executed analysis of research results allows to optimize the process of nitrogenning of steel 20 and 45 for the increase of corrosive firmness.

Ключові слова: корозостійкість, азотування, плазма тліючого розряду.

Не дивлячись на широке впровадження в наше сьогодення полімерних матеріалів, скла, кераміки, основним конструкційним матеріалом залишається залізо та сплави на його основі. Підвищення корозійної стійкості та фізико-механічних властивостей виробів із сталей можливо досягнути багатьма способами. Термодифузійна обробка поверхні металу є одним із таких способів. Азотування – це насичення поверхні металевих деталей азотом для підвищення твердості, зносостійкості, межі втоми і в тому числі корозійної стійкості [1-5].

Метою роботи було визначення корозійної стійкості азотованих шарів на сталях 20 та 45 в широкому інтервалі рН (2÷11), а також визначення впливу фазового складу отриманого нітридного шару на швидкість корозії сталей, одержаних за вакуумно-дифузійною газорозрядною технологією, а саме безводневу азотуванні в плазмі тліючого розряду.

Дана технологія є екологічно чистою, яка при варіаціях режимів азотування забезпечує оптимальну поверхневу міцність та підвищену корозійну стійкість. Інтенсифікація процесу іонного азотування впливає на всі елементарні процеси: утворення дифузійного шару, активацію газової фази, адсорбцію і дифузію. Висока швидкість насичення азотом значно скорочує тривалість процесу та дає можливість азотувати метали (сплави), що мають здатність пасивуватися [1, 6].

Дослідження проводились на зразках сталі 20 та сталі 45, діаметром та висотою 10 мм, поверхні яких шліфувалися ($R_A = 0,25$ мкм), знежирювалися ацетоном, промивалися дистильованою водою та просушувалися при температурі 100 °С. Азотування проводилося в плазмі тліючого розряду в газовому середовищі (Ar 25 % і N₂ 75 %) протягом чотирьох годин за двома режимами:

- 1) температура 520 °С; тиск 240 Па; тривалість процесу 240 хв;
- 2) температура 570 °С; тиск 240 Па; тривалість процесу 240 хв.

Визначення твердості (мікротвердості) азотованих шарів проводилося на мікротвердомірі ПМТ-3. Фазовий склад азотованих шарів на сталях досліджувався за допомогою рентгеноструктурного аналізу з використанням дифрактометра рентгенівського стаціонарного ДРОН-3М.

Для електрохімічних досліджень корозійної стійкості азотованих шарів на сталях використовували трьохелектродну скляну комірку, що містить робочий електрод з одержаним азотованим шаром, допоміжний електрод та електрод порівняння. Виводи електродів під'єднували до відповідних клем потенціостату ПН-50-1.1, значення стаціонарного потенціалу фіксували через 10÷15 хв. після занурення електроду у відповідний розчин (корозійне середовище). Поляризаційні вимірювання проводили за допомогою потенціостату ПН-50-1.1 та програматора ПР-8. Поляризаційні криві реєструвалися на двокоординатному самописці ПДА-1-01.

Поляризаційні анодні та катодні криві знімали при швидкості розгортки потенціалу 5 мВ/с при температурі 20±2 °С. Корозійні показники азотованих (неазотованих) сталей визначали на основі даних поляризаційних вимірів при побудові залежностей потенціалу від логарифму густини струму поблизу стаціонарного потенціалу електроду. По перетину дотичних до прямолінійних ланок поляризаційних кривих у напівлогарифмічних координатах визначали потенціал корозії $E_{кор}$ та густину струму корозії $j_{кор}$. Потенціали електродів представлені у стандартній водневій шкалі.

Оцифрування зареєстрованих поляризаційних кривих виконували у програмному додатку GetData 2.22. Чисельні розрахунки та побудова діаграм були реалізовані за допомогою вбудованих функцій та електронних таблиць MS Excel 2003. При визначенні корозійних показників використовували програму Advanced Grapher 2.08.

Результати експериментальних досліджень

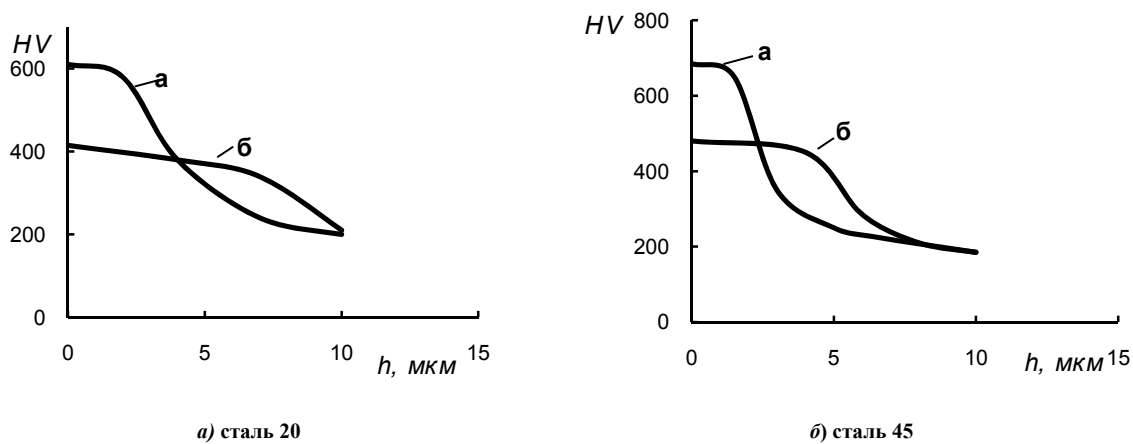
Властивості азотованих шарів після азотування в тліючому розряді за режимами 1, 2 для сталі 20 та сталі 45, а саме мікротвердості по товщині шару наведені у табл. 1.

Таблиця 1

Мікротвердість азотованого шару на сталях

Сталь 20				Сталь 45			
режим 1		режим 2		режим 1		режим 2	
твердість, HV	товщина, мкм	твердість, HV	товщина, мкм	твердість, HV	товщина, мкм	твердість, HV	товщина, мкм
610	0	415	0	685	0	480	0
580	2	380	4	650	1,5	450	4
380	4	370	7	350	3,0	285	6
240	7	210	10	450	5,0	210	8
200	10	200	12	225	6,5	185	10
180	15	180	15	185	10	180	12
170	18	167	18	180	12	175	15

Характер розподілу твердості нітридного шару за товщиною представлено на рис. 1 (а, б).



а) сталь 20

б) сталь 45

Рис. 1. Криві розподілу мікротвердості за товщиною нітридного шару

Підвищеною корозійною стійкістю азотованих шарів на сталях володіє лише високоазотиста ϵ -Fe₂₃N – фаза. Регулюючи параметри іонного азотування, можна отримати дифузійний шар на базі α -твердої розчину без поверхневої нітридної зони, з однофазною зоною γ' -фази і з однофазною зоною ϵ -фази товщиною 5-30 мкм [1].

В табл. 2, 3 і на рис. 2,3 наведені результати рентгеноструктурного аналізу азотованого шару на сталях 20 і 45 за двома режимами, з яких видно, що на поверхні нітридного шару присутні три фази: γ' -Fe₄N, ϵ -Fe₂₃N і α -Fe з різною інтенсивністю піків на рентгенограмах.

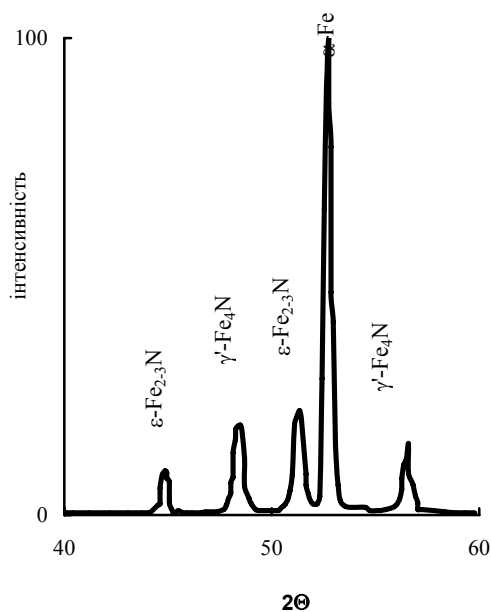
Таблиця 2

Результати рентгеноструктурного аналізу азотованого шару на сталях 20 і 45 в режимі 1

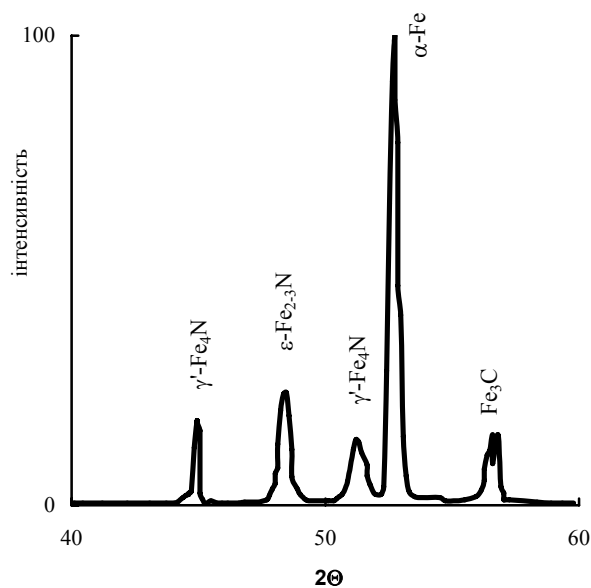
	Лінія	Кут дифракції, 2 θ	Відношення міжплощинних відстаней до порядку дифракції, d/n	Інтенсивність	Фаза
сталь 20	1	44,86	2,188	9	ϵ -Fe ₂ ₃ N
	2	48,27	2,072	18	γ' -Fe ₄ N
	3	51,35	2,051	21	ϵ -Fe ₂ ₃ N
	4	52,75	2,017	100	α -Fe
	5	56,40	1,894	15	γ' -Fe ₄ N
сталь 45	1	48,30	2,188	24	γ' -Fe ₄ N
	2	51,20	2,072	18	ϵ -Fe ₂ ₃ N
	3	52,70	2,017	15	γ' -Fe ₄ N
	4	56,40	1,894	100	α -Fe
	5	67,80	1,605	10	Fe ₃ C

Результати рентгеноструктурного аналізу азотованого шару на сталях 20 і 45 при режимі 2

	Лінія	Кут дифракції, 2θ	Відношення міжплощинних відстаней до порядку дифракції, d/n	Інтенсивність	Фаза
сталь 20	1	44,60	2,359	5	Fe_3C
	2	48,30	2,188	30	γ' - Fe_4N
	3	51,00	2,079	14	γ' - Fe_4N
	4	52,60	2,020	100	α -Fe
	5	56,30	1,897	12	Fe_3C
сталь 45	1	48,30	2,188	22	γ' - Fe_4N
	2	51,20	2,072	8	Fe_3C
	3	52,70	2,017	100	α -Fe
	4	56,40	1,894	11	γ' - Fe_4N
	5	68,35	1,605	10	α -Fe

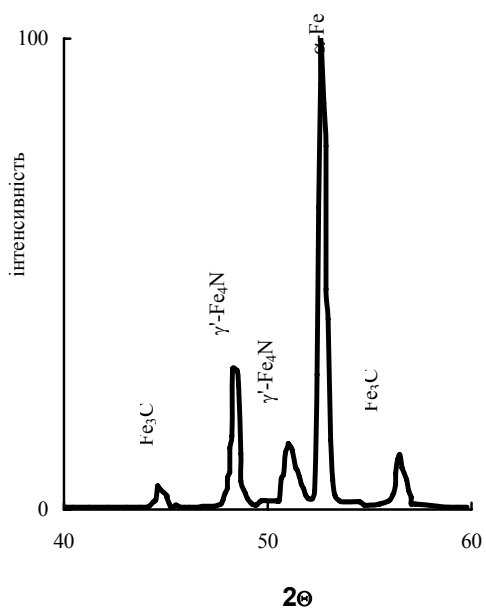


а) сталь 20

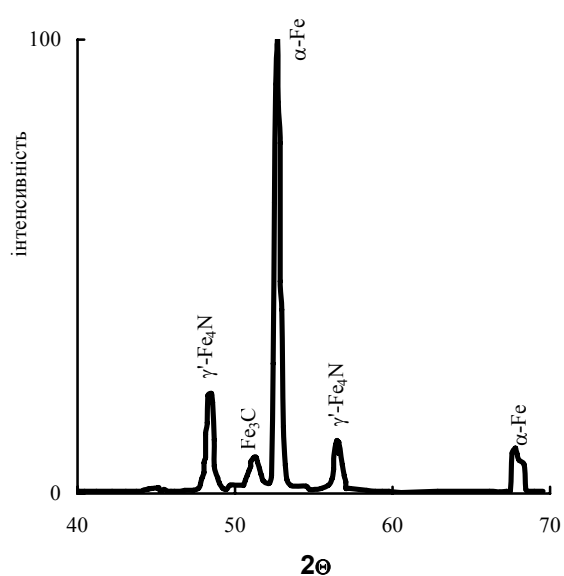


б) сталь 45

Рис. 2. Рентгенограми азотованих шарів отриманих на сталях 20 і 45 в режимі 1



а) сталь 20



б) сталь 45

Рис. 3. Рентгенограми азотованих шарів отриманих на сталях 20 і 45 в режимі 2

Характер формування фаз на сталях 20, 45 пояснюється зміною режиму, а саме температури азотування. З наведених результатів досліджень видно, що при першому режимі на поверхні сталі 20 присутня ϵ -Fe_{2,3}N – фаза, яка відповідно до [1] забезпечує підвищену корозійну стійкість шару, тоді як при другому режимі ϵ -Fe_{2,3}N фаза практично відсутня. Аналогічну картину спостерігаємо і для сталі 45.

Електрохімічні дослідження впливу режиму азотування та рН середовища на корозійну стійкість азотованих зразків сталей 20, 45 та неазотованих зразків проводились зняттям потенціодинамічних анодних (катодних) кривих, які використовували для графічного розрахунку струмів корозії; результати досліджень зведені у таблицю 4.

Таблиця 4

Експериментальні дані струму корозії азотованих сталей 20, 45

рН середовища	Струм корозії, мА/см ²					
	Сталь 20			Сталь 45		
	режим 1	режим 2	неазотований зразок	режим 1	режим 2	неазотований зразок
2	0,0312	0,0426	0,0474	0,0451	0,0552	0,0436
7	0,0243	0,0335	0,0359	0,0279	0,0350	0,0426
11	0,0139	0,0141	0,0214	0,0233	0,0294	0,0362

Паралельно був визначений масовий показник швидкості корозії. Результати розрахунків наведені в табл. 5.

Таблиця 5

Масовий показник швидкості корозії азотованих сталей 20, 45

рН середовища	Масовий показник швидкості корозії г/ (см ² ·год)					
	Сталь 20			Сталь 45		
	режим 1	режим 2	неазотований зразок	режим 1	режим 2	неазотований зразок
2	0,502	0,627	0,717	0,642	0,793	0,963
7	0,438	0,521	0,648	0,625	0,789	1,012
11	0,337	0,411	0,512	0,591	0,740	0,916

Дослідженням встановлено, що вищу корозійну стійкість мають азотовані шари з наявністю на поверхні ϵ -Fe_{2,3}N – фази (режим 1), яка підвищує корозійну стійкість сталей 20, 45 в 1,2-1,3 рази, а в порівнянні з неазотованими сталями – у 1,4-1,5 разів у широкому діапазоні рН (2 ÷ 11).

Література

1. Лахтин Ю. М. Химико-термическая обработка металлов / Ю.М. Лахтин, Б.Н. Арзамасов. – М.: Металлургия. – 1985. – 256 с.
2. Каплун В. Г. Влияние ионного азотирования на сопротивление усталости стали 20 при изгибе / В. Г. Каплун, А. В. Капинос, Ю. И. Бабей // Физико-химическая механика материалов. – 1988. – № 5. – С. 108-109.
3. Каплун В. Г. Коррозионная стойкость стали 45X, азотированной в тлеющем разряде / В. Г. Каплун, А. Е. Рудык, Я. Н. Гладкий, И. М. Пастух, Л. А. Силина // Защитные покрытия на металлах. – 1987. – вып. 21. – С. 75-77.
4. Износостойкость стали 45X в кислой среде в зависимости от температуры поверхности трения / В.Г. Каплун, А.Е. Рудык, М.С. Стечишин // Проблемы трения и изнашивания: Респ. межвед. сб. – 1987. – Вып. 32. – С. 63-66.
5. Козак С. І. Хімічні основи корозії конструкційних металів / С.І. Козак, М.В. Никипанчук, М.Г. Котур. – Львів: Ліга-Прес, 2001. – 240с.

Надійшла 2.11.2009 р.