

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВВОДА АЗОТА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ, КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ФИЗИКО–МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ СТАЛЕЙ

*Институт прикладной физики АН Республики Молдова,
ул. Академией, 5, Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

В обычном металлургическом способе легирования для получения сплавов с более высокими противокоррозионными и механическими свойствами, как правило, используются дорогостоящие и дефицитные легирующие компоненты. Однако, поскольку коррозионно- и износостойкость металлов определяется в основном свойствами поверхностных и близлежащих слоев, обычное металлургическое легирование по всему объему металла является весьма расточительным. Поэтому экономически целесообразны и перспективны способы поверхностной обработки, такие как азотирование с использованием лазерного воздействия [1], электролитной плазмы [2–6], ионной имплантации [7–10]. В работе сопоставлены свойства металлических поверхностей после трех способов азотирования, а также после импульсного облучения в воздушной среде мощной газоразрядной ксеноновой лампой.

Методика

Лазерным способом азотировали плоские образцы из стали 45 в состоянии поставки. Струю азота подавали соосно с лучом лазера через сопло. Газовое давление незначительно превышало атмосферное. Использовали неодимовый лазер с длиной волны $\lambda = 1,06$ мкм (длительность импульса $\tau = 20$ нс, частота следования $f = 12,5$ Гц, плотность энергии $3 \cdot 10^6$ Вт/см², площадь пятна $S = 0,15$ см²).

В воздушной среде такие же образцы импульсно облучали газоразрядной ксеноновой лампой марки ИФП–800 со следующими параметрами: энергия вспышки 800 Дж, рабочее напряжение до 1600 В, частота следования вспышек 1 Гц, длительность вспышки 600 ± 50 мкс, число вспышек 20, длина волны $\lambda = 300 - 1000$ нм ($\lambda < 400$ нм – УФ–излучение, $\lambda = 400 - 700$ нм – излучение оптического диапазона и $\lambda > 700$ нм – ИК–излучение).

В электролитной плазме на деталь из сталей 35, 45 или 40Х (состав представлен в табл. 1), включенную как анод, подавали напряжение 150 – 220 В. Плотность тока составляла 1 – 2 А/см². Использовали два электролита: 1) 10% NH₄Cl + 5% NH₄OH (нашатырно-аммиачный) с pH ~ 9 (электролит 10/5); 2) 11% NH₄Cl + 11% NH₄NO₃ (нашатырно-аммониево-нитратный) с pH ~ 5 (электролит 11/11). В процессе азотирования электролит в прианодной области вскипал и отделялся от детали сплошной парогазовой оболочкой. Часть энергии расходовалась на разогрев анода, температуру которого можно было плавно регулировать в пределах 400–950⁰С, но поддерживалась она в основном (кроме особо оговоренных случаев) на уровне 750⁰С. Высокая температура обработки и локализация реакции диссоциации аммиака вблизи поверхности детали позволяют в десятки раз сократить продолжительность технологического цикла. В отличие от ранее известного катодного процесса электролитного нагрева [11] здесь дуговые импульсные разряды отсутствуют, что исключает разрушение поверхности и снижает ее шероховатость. Для коррозионных и электрохимических испытаний использовали образцы цилиндрической формы диаметром 8 и высотой 10 мм. Время обработки 3–7 мин.

Исследования на выносливость проводились на образцах из стали 35, которые предварительно подвергались нормализации, а затем механической обработке (точение и шлифование). Усталостные свойства определялись на гладких образцах длиной 68 мм и диаметром рабочей части 7,5 мм, а также на образцах с диаметром 10 мм с различными типами концентраторов напряжений [12]. Азотирование осуществлялось в электролите 11/11 при 650 и 750⁰С в течение 3–9 мин с последующей закалкой в этом электролите. После азотирования образцы подвергались тонкой механической шлифовке.

Таблица 1. Химический состав сталей, мас. %

Элементы	40X	45	35	1X17H2	X17H13M3T	X25T
C	0,36 – 0,44	0,42 – 0,50	0,32 – 0,40	0,11 – 0,17	0,1	0,15
Cr	0,80 – 1,10	0,25	не > 0,25	16,0 – 18,0	16,0 – 18,0	24,0 – 27,0
Ni	0,30	0,25	–	1,50 – 2,50	12,0 – 14,0	–
Mn	0,50 – 0,80	0,50 – 0,80	0,50 – 0,80	0,8	1,0 – 2,0	0,8
Ti	–	–	–	–	0,3 – 0,6	0,5 – 0,8
Mo	–	–	–	–	0,3 – 0,6	–
Si	0,17 – 0,37	0,17 – 0,37	0,17 – 0,37	0,8	0,8	1,0
P	0,035	0,035	–	–	0,035	0,030

Длительные испытания на многоцикловую усталость, в том числе методом ступенчатого нагружения, проводились при чистом изгибе с вращением на машине МУИ–6000 с частотой 50 Гц. Остаточные напряжения определялись измерением прогиба цилиндрического образца диаметром 10 и длиной 100 мм при постепенном стравливании слоев металла с его полуцилиндрической поверхности, погруженной в электролит до осевой плоскости. Удаление слоев проводилось в электролите, содержащем 150 г/л NaCl и 50 г/л HCl при плотности тока 15 А/дм² и температуре 24⁰С со скоростью 3,5 мкм/мин.

Глубину h и твердость азотированного слоя H_{μ} определяли на приборе ПМТ-3. Предел прочности σ_b , относительное удлинение δ и ударную вязкость a_n определяли стандартными методами, пластичность диффузионного слоя η – на приборе УПМ-1 (конструкция ИМАШ РАН) [12].

Для измерения толщины диффузионных слоев использовали также металлографический анализ. Содержание азота определяли с помощью химического и локального рентгеноспектрального анализов.

Поскольку нитридный слой обладает малой толщиной [2, 4], для исследования механических свойств модифицированной поверхности сталей были выбраны микротвердость (H_{μ}) и акустическая эмиссия (АЭ) при микроиндентировании, так как эти параметры характеризуют прочностные свойства (твердость и хрупкость) именно тонких приповерхностных слоев исследуемого материала. Микротвердость нитридного слоя и зоны внутреннего азотирования определяли на приборе ПМТ-3 с нагрузкой 0,2 Н, а основного металла 0,5 Н.

Акустическая эмиссия – явление испускания деформированным телом упругих волн, вызванное динамической локальной перестройкой его дефектной структуры, и содержит информацию о динамике развития пластической деформации и разрушения. В литературе [14 – 18] чаще всего возникновение сигналов АЭ связывают с процессами трещинообразования, имеющими место при нагружении или разгрузке испытываемого материала.

Установка для возбуждения и приема сигналов АЭ состояла из микротвердомера ПМТ-3 и приспособления для регистрации суммарного счета сигналов АЭ, возникающих в процессе микроиндентирования. Приспособление позволяло регистрировать упругие волны при внедрении индентора в материал (N_1) и за полный цикл микроиндентирования (нагружение–разгружение) (N). Это давало возможность определить число сигналов АЭ, возникающих в процессе разгрузки (подъем индентора) (ΔN): $\Delta N = N - N_1$. ΔN вызвано процессами релаксации материала при разгрузке. Введенный коэффициент $K = \Delta N / N$ оценивает степень релаксации упругих напряжений деформированного материала при разгрузке. Таким образом, параметры N , N_1 и ΔN связаны с эволюцией развития деформационной структуры (скоплением дислокаций, трещин) при микроиндентировании и скорее всего характеризуют хрупкость исследуемого слоя [14, 17, 19]. Нагрузка на индентор выбиралась в пределах 0,2 – 2,0 Н. Измерения проводились при комнатной температуре.

Рентгенофазовые исследования проводили на универсальных дифрактометрах HZG–4В и ДРОН–3М с использованием CoK_{α} -излучения. Использовали обычную рентгеновскую дифракцию по схеме Θ – 2Θ , а также методику со скользящей геометрией падения рентгеновского луча. Морфологию модифицированной поверхности изучали на электронном микроскопе Mini–sem. Микроструктура полученного диффузионного слоя исследовалась на оптическом микроскопе Neofot–30. Микрошлифы травились 4% раствором азотной кислоты в этиловом спирте.

Имплантиацию ионов азота в образцы армко–железа и ряда промышленных сталей (табл. 1) проводили при энергии частиц 100 кэВ и плотности тока до 10 мкА/см² дозой $1 \cdot 10^{16}$ ион/см². Обраба-

тывалась шлифованная торцевая поверхность цилиндрического образца диаметром 10 мм. Профиль концентрации имплантированных ионов по глубине определяли методом вторично-ионной масс-спектрометрии.

Электрохимическое поведение азотированных образцов оценивали по потенциодинамическим поляризационным кривым (4 мВ/с), снятым на потенциостате П-582-7М в растворах Na_2SO_4 различной концентрации и 1% H_2SO_4 , и по значениям потенциала коррозии $\varphi_{\text{кор}}$. Значения потенциалов даны по отношению к водородному электроду.

Коррозионное поведение азотированной стали изучали методами: 1) полного погружения образцов в 0,1 Н раствор Na_2SO_4 ; 2) выдержки в эксикаторе над 3% раствором NaCl . Потери от коррозии определяли гравиметрически. Продолжительность испытаний до 120 часов. Промежуточные съемы образцов проводили через 8, 24, 48 и 96 часов. Опыты вели при 18 – 20⁰С в спокойных растворах при доступе воздуха. Образцы перед опытом обезжиривали этиловым спиртом и сушили фильтровальной бумагой. Для изучения электрохимического и коррозионного поведения нитридной зоны поверхностную оксидную пленку удаляли наждачной бумагой 63-5П. Удаление оксидного слоя контролировали визуально, металлографически, измерением микрометром. Механически удаленный слой обычно не превышал 5–6 мкм. При этом, несомненно, частично затрагивался азотированный слой, но в незначительной степени, учитывая его более высокую твердость. Принимая во внимание, что толщина нитридного слоя составляет не менее 20–40 мкм, механическая зачистка не должна существенно влиять на его свойства.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Физико-механические свойства поверхности. Поверхностный лазерный нагрев выше температуры плавления металла приводил к растворению и химическому взаимодействию азота с расплавом с образованием зон желтоватого и голубоватого цвета. На облученной поверхности рентгенофазовый анализ обнаруживает нестехиометрический нитрид железа, смесь оксидов Fe_2O_3 и Fe_3O_4 (упрочнение происходило с доступом воздуха) и линии железа. По совокупным результатам фазовый анализ отражает малую толщину нитридного слоя. Измерить ее точнее не удалось.

Микротвердость в центре облученной поверхности возрастает до 3600 МПа (по сравнению с 2320 МПа у необработанного металла), а по мере передвижения индентора к периферии плавно снижается до исходной. Если сканировать поверхность лазерным лучом и соосной с ним струей азота, то ее свойства до известной степени выравниваются, хотя местами встречаются зоны отпуска с микротвердостью, близкой к исходной. Износостойкость облученной поверхности обусловлена ее повышенной прочностью и способностью к пластической деформации в условиях изнашивания. Интересно отметить, что продолжительное время выдержки образцов способствует релаксации поверхностных свойств до уровня исходных до облучения.

Число сигналов АЭ на облученной поверхности меньше, чем на исходной (табл. 2). Это свидетельствует о том, что хрупкость приповерхностного слоя образца уменьшилась в результате лазерного облучения и последующего отдыха. Известно, что охрупчивание материала, как правило, сопровождается увеличением микротвердости [14–20]. Можно предположить, что в данном случае хрупкость в результате облучения снизилась не только за счет уменьшения количества одного и того же вида трещин (их залечивания), но и за счет изменения механизма процесса трещинообразования (изменение типа трещин, их размеров, кристаллографии и т.д.) [20]. Например, наряду с кристаллографически направленными трещинами (срединные, радиальные) возникают извилистые, разветвленные, короткие.

Интересными являются изменения коэффициента K , свидетельствующие о степени релаксации упругих напряжений, возникших при внедрении индентора и при его разгрузке. Результаты показывают, что релаксация интенсивнее в облученной области: $K_{\text{обл}} > K_{\text{необл}}$ (табл. 2). Это свидетельствует о том, что при микроиндентировании облученного участка образца в зоне отпечатка остаточные упругие напряжения значительно выше, чем на необлученной поверхности, то есть при одних и тех же условиях индентирования доля (накопление) упругой деформации (упругих напряжений) выше в облученном слое. С этим связан, по-видимому, тот факт, что суммарное количество сигналов АЭ меньше в первом случае, то есть количество трещин, ответственных за АЭ, образуется меньше, а доля (накопление) упругих напряжений выше в облученном образце. Последнее приводит к более интенсивной релаксации при разгрузке, к росту коэффициента K . Это хорошо согласуется с тем фактом, что в результате облучения поверхностный слой образца упрочняется, что позволяет оказывать большее упругое сопротивление внедрению индентора и проявлять значительную релаксацию при разгрузке.

Поверхностное облучение импульсной газоразрядной ксеноновой лампой образцов из стали 45 в воздушной атмосфере при выбранных параметрах процесса приводило к определенному

разогреву поверхности образца, степень которого нами не определялась. Однако этого разогрева недостаточно для появления нитридной фазы. Наблюдается только некоторое изменение параметров тонкой структуры металла, что, по-видимому, свидетельствует о повышении степени кристалличности в поверхностном слое, уменьшении микроискажений и плотности дислокаций. На поверхности ряда образцов фиксируется образование островков кубического оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Таблица 2. Влияние лазерной обработки образцов стали 45 на число сигналов акустической эмиссии ($P = 1,0 \text{ Н}$)

№ образца	N		N_1		$K = \Delta N/N$	
	обраб.	необраб.	обраб.	необраб.	обраб.	необраб.
1	740	1090	202	380	0,73	0,65
2	1080	1208	328	428	0,71	0,65

Наблюдается некоторое изменение микротвердости, определяемое рабочим напряжением на лампе и величиной нагрузки на индентор (табл. 3). Микротвердость уменьшается с ростом внешнего деформирующего усилия P на облученной и необлученной поверхностях при $U_{\text{раб}} = 1600 \text{ В}$, но при $U_{\text{раб}} = 1400 \text{ В}$ изменяется сложнее, имея пик при $P = 0,5 \text{ Н}$. При этом микротвердость H_{μ} облученной поверхности в большинстве случаев выше, чем необлученной, и свидетельствует о том, что облучение приводит к упрочнению поверхности, что особенно четко проявляется при большем значении $U_{\text{раб}}$.

Таблица 3. Влияние нагрузки на индентор на микротвердость образцов, облученных лампой при $U_{\text{раб}} = 1400 \text{ В}$ (числитель) и $U_{\text{раб}} = 1600 \text{ В}$ (знаменатель)

$P, \text{ Н}$	$H_{\mu}, \text{ МПа}$	
	необлученная	облученная
0,2	2235	2090/2270
0,5	2210	2240/2250
1,0	2050	2210/2190
2,0	1990	1900/2140

Регистрация сигналов АЭ при микроиндентировании показала, что их число на облученной поверхности стало меньше, чем на необлученной. Этот эффект четко прослеживается при всех использованных нагрузках (табл. 4). Видно, что нешлифованная поверхность при всех P звучит интенсивнее: N_1 и N больше этих параметров для шлифованной поверхности. Облучение также вызывает уменьшение количества сигналов АЭ, причем чем выше рабочее напряжение лампы, тем значительнее эффект. Одновременно установлено, что величина нагрузки P на индентор существенно влияет на количество сигналов АЭ, увеличивая их с ростом P . При этом зарождения трещин вокруг отпечатков индентора не обнаружено.

Таблица 4. Влияние обработки поверхности на сигналы акустической эмиссии при микроиндентировании.

Тип обработки поверхности	$P, \text{ Н}$					
	0,5		1,0		2,0	
	N_1	N	N_1	N	N_1	N
Не шлифована, не облучена	77	540	155	490	2195	4010
Полирована, не облучена	67	440	90	445	2415	2990
Полирована, облучена при $U_{\text{раб}} = 1400 \text{ В}$	40	196	28	250	2090	4040
Полирована, облучена при $U_{\text{раб}} = 1600 \text{ В}$	10	62	56	180	1120	1965

Подобные эффекты, возможно, объясняются повышением дефективности материала (точечных и линейных), вызванной обработкой поверхности (шлифовка, облучение). Точечные дефекты

закрепляют дислокации и они становятся менее подвижными. Последнее сопровождается меньшей вероятностью срывов дислокационных ансамблей и соответственно уменьшением АЭ. Возможно также, что облучение изменяет механизм образования трещин, меняется их тип.

Технологические преимущества азотирования при электролитном нагреве по сравнению с азотированием в печах заключаются в следующем:

1. Продолжительность обработки сокращается в десятки, а то и в сотни раз.
2. Сравнительно легко осуществляется локальное упрочнение изделий. Погружение в электролит заданной поверхности либо перемещение по ней струи спрейера позволяет исключить операции по защите мест, не подлежащих азотированию.
3. Закалка детали осуществляется при выключении напряжения после обработки. При этом паровая оболочка вокруг детали схлопывается и закалка происходит в том же электролите.
4. Анодная поляризация обрабатываемой детали исключает разрушение ее поверхности импульсными дуговыми разрядами, наблюдаемыми при катодной обработке, и снижает ее шероховатость за счет растворения, тем самым ликвидируются концентраторы напряжений.

Особенностью азотирования в электролитной плазме является совмещение процессов внедрения азота в металл и окисления его поверхности кислородом, образующимся при прохождении электрического тока через парогазовую оболочку. В этом случае кислород может глубоко проникать в металл. В результате в диффузионной зоне образуются дисперсные оксидные включения типа Fe_2O_3 , которые совместно с нитридами участвуют в повышении микротвердости диффузионного слоя (табл. 5).

Таблица 5. Микротвердость H_u (МПа) сталей 40X и 45, азотированных в электролитной плазме ($T = 750^{\circ}C$, 5 мин)

Электролит	Охлаждение	Азотированный слой	Основа	
			у границы	диффузионная зона
Сталь 40X				
10/5	В электролите	5500	9250	6450
10/5	там же	4120	6450	6450
Сталь 45				
10/5	На воздухе	9250	2860	2860
11/11	там же	4120	4120	2570
11/11	В электролите	3620	7650	7650

Насыщающим компонентом, по-видимому, в обоих электролитах является аммиак, который непосредственно содержится в электролите 10/5 и образуется в электролите 11/11 в результате взаимодействия ионов NH_4^+ с OH^- . Разогрев электролита вблизи анода до температуры кипения приводит к испарению аммиака в оболочку, где он диссоциирует на водород и азот, адсорбирующийся на поверхности обрабатываемого образца.

Приблизительные оценки коэффициента диффузии азота при азотировании стали 40X в условиях электролитного нагрева в обоих электролитах показали, что его величина не более чем в несколько раз превосходит данные для печного азотирования, поэтому интенсификацию процесса нельзя объяснить только ускоренной диффузией. Должно быть, основной причиной этого является сравнительно высокая концентрация активного азота, адсорбированного на поверхности образца за счет процессов в оболочке [21]. Наиболее вероятно, что малая толщина оболочки, не превышающая десятки микрометров, способствует локализации реакции распада аммиака по аналогии с азотированием при нагреве токами высокой частоты. Таким образом, кинетика азотирования среднеуглеродистых сталей, а также характер образования фаз зависят от специфических условий транспортировки аммиака при анодном процессе электролитного нагрева.

Характер защитных покрытий, полученных в электролитах 10/5 и 11/11 (охлаждение на воздухе или в электролите), различен до и после снятия оксидной пленки и зависит от режима обработки. После обработки в электролите 10/5 нитридный слой получается сплошным, а в 11/11 – пористым (рис.1).

Результаты рентгенофазового анализа содержатся в табл. 6 – 8. В скобках приведены относительные интенсивности I/I_1 наиболее интенсивных линий соответствующих фаз: I – (110) α -Fe; II – (111) γ -Fe; III – (111) γ' - Fe_4N ; IV – (101) ε - Fe_3N ; V – (100) ε - $Fe_{2.3}N$; VI – (200) FeO; VII – (311)

Fe₃O₄; VIII – (104) α-Fe₂O₃; IX – (020) γ-FeOOH. Буквами «п» и «ч» обозначено соответственно полное или частичное (последовательное) удаление оксидного слоя с поверхности образца после обработки, а «н» – отсутствие удаления.

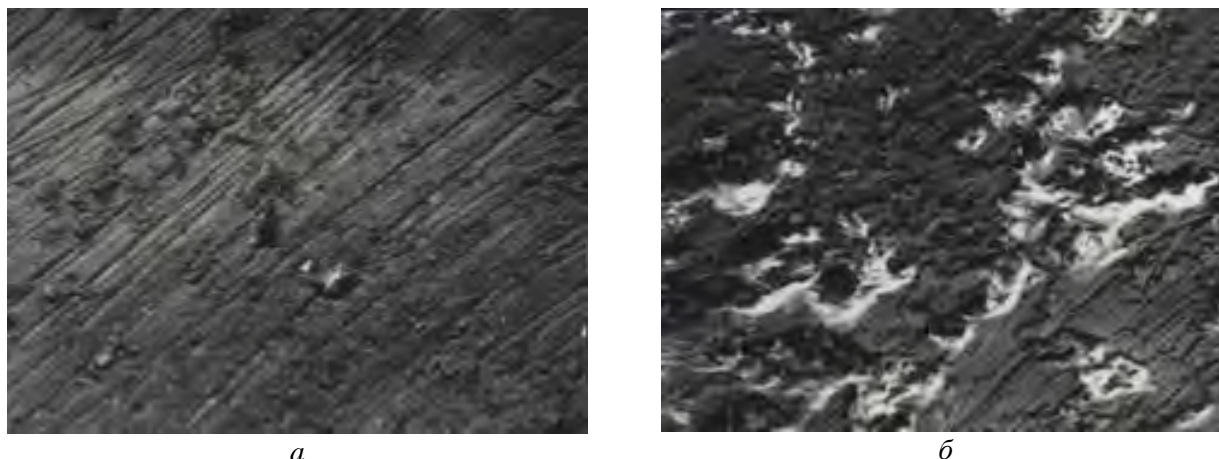


Рис. 1. Морфология поверхности стали 45, азотированной в электролитах 10/5 (а) и 11/11 (б) x400

Таблица 6. Фазовый состав поверхностного слоя образцов, азотированных в электролитной плазме и охлажденных в электролите

Электролит	Характеристика поверхности	Фазовый состав
Сталь 45		
–	–	I (100)
10/5	п	IV (100), II (7)
10/5	ч	II (100), VI (94), VII (81), I (21)
10/5	п	IV(100), II(83), I(20), III(5)
10/5	п	IV(100)
10/5	ч	IV(100), VII(19), II(6), VI(3)
10/5	ч	IV(100), VII(23), VI(14)
11/11	п	I(100), II(1)
11/11	н	I(100), VII(3), II(2)
11/11	н	VII(100), I(33), VI(27), VIII(23)
11/11	п	I(100), VI(7)
11/11	н	VII(100), I(95), VI(80), VIII(15), II(6)
11/11	ч	I(100), VI(38), VII(26), VIII(3)
Сталь 40X		
–	–	I (100)
11/11	Светлый участок	I (100), V (74), II(21), III(4)
11/11	Темный участок	I (100), V (52), VIII(35), VII (23), II(10), III(3)
11/11	Участок с ржавчиной	I(100), IX(41), II(4), V(1)
11/11	То же	I(100), IX(4), V(2)
11/11	Участок без ржавчины	I(100), II(9), VI(3), V(2)
11/11	Темный участок	I(100), V(46), VIII(21), II(18), VII(12), III(9)
10/5	ч	I(100), II(6), V(2), VI(2)
10/5	н	II(100), VII(43), I(30), VIII(7), III(2), VI(2)
10/5	н	I(100), VII(95), II(73), VI(19), VIII(11), V(10), III(2)
10/5	н	II(100), I(35), V(12), IX(9), VI(12), VII(2)

Данные таблиц позволяют сделать вывод о том, что в результате азотирования в электролитной среде в поверхностном слое на основном металле (в направлении наружу) формируются три зоны: А – внутреннего азотирования, Б – нитридная, В – оксидная (рис. 2). Фазовый состав защитного конверсионного покрытия (при всех технологических режимах) примерно одинаков. Наиболее протяженная зона – зона внутреннего азотирования (от 240 до 800 мкм в зависимости от состава электролита).

Таблица 7. Фазовый состав поверхностного слоя образцов, азотированных в электролитной плазме и охлажденных на воздухе

Электролит	Характеристика поверхности	Фазовый состав
Сталь 45		
10/5	п	II (100), I (71)
10/5	н	VI (100), VII (89), II (59), I (28), VIII(13)
10/5	н	II(100), I(58), VII(34), VI(25), V(7), VIII(6)
10/5	н	I(100), VII(43), II(32), VI(12), VIII(2)
10/5	н	VII(100), VI(86), VIII(13), I(9), II(3)
10/5	н	II(100), I(51), VII(23), VI(14)
10/5	н	II(100), VII(83), VI(76), I(32), VIII(22)
11/11	н	VII(100), VI(58), VIII(10), I(7)
11/11	п	I(100)
11/11	н	VII(100), VI(77), II(24), I(13), VIII(10)
11/11	ч	VII(100), VI(96), I(40), VIII(16), II(8)
11/11	ч	VII(100), VI(81), I(35), II(6)
11/11	ч	I(100), II(15), VI(6), VII(2)
11/11	н	VII(100), VI(62), VIII(15), I(11)
Сталь 40X		
10/5	ч	II(100), I(10), VII(8)

Таблица 8. Соотношение составляющих кристаллических фаз по зонам в поверхностном слое образцов после обработки в электролитной плазме

Электролит	Зона	Охлаждение	
		в электролите	на воздухе
Сталь 45			
10/5	А	$\gamma\text{-Fe} > \alpha\text{-Fe}$	$\gamma\text{-Fe} \geq \alpha\text{-Fe}$
	Б	$\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N} \gg \gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$	$\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ (немного, редко)
	В	FeO, Fe ₃ O ₄	FeO, Fe ₃ O ₄ > $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
11/11	А	$\alpha\text{-Fe} \gg \gamma\text{-Fe}$	$\alpha\text{-Fe} > \gamma\text{-Fe}$
	Б	Нет	Нет
	В	FeO, Fe ₃ O ₄ > $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe ₃ O ₄ > FeO > $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Сталь 40X			
10/5	А	$\gamma\text{-Fe} > \alpha\text{-Fe}$	$\gamma\text{-Fe} > \alpha\text{-Fe}$
	Б	$\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N} > \gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$	Нет
	В	FeO, Fe ₃ O ₄ , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-FeOOH}$	Fe ₃ O ₄
11/11	А	$\alpha\text{-Fe} > \gamma\text{-Fe}$	Нет данных
	Б	$\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N} > \gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$	
	В	FeO, Fe ₃ O ₄ , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-FeOOH}$	

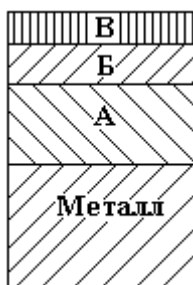


Рис. 2. Схема расположения зон поверхностного слоя образца после электролитного нагрева: А – внутреннего азотирования, Б – нитридная, В – оксидная

Металлографический анализ показывает, что толщина нитридного слоя может достигать 20–40 мкм (рис. 3). Толщина оксидного слоя, установленная послыльным рентгеноструктурным анализом, находится в пределах 5–30 мкм. В зоне внутреннего азотирования в большинстве случаев нахо-

дятся азотистый мартенсит и азотистый аустенит. Количественное соотношение фаз α -Fe / γ -Fe в диффузионной зоне зависит в основном от состава электролита азотирования и условий охлаждения. Так, после азотирования в электролите 10/5, независимо от способа охлаждения, в зоне внутреннего азотирования γ -Fe-фазы больше, чем α -Fe-фазы, но по мере углубления в образец начинает преобладать α -Fe-фаза.



Рис. 3. Структура азотированной стали: а – сталь 45 (x320): I – нитридный слой (ϵ -фаза Fe_3N и γ' -фаза Fe_4N); II – перлитно-ферритная структура; б – сталь 40X (x500), I – нитридный слой, II – обогащенный нитридами мартенсит

Иное соотношение этих фаз в зоне внутреннего азотирования наблюдается после обработки в электролите 11/11. Чаще всего α -фазы много больше, чем γ -фазы. При этом благодаря разной степени и скорости растворения в них азота в γ -фазе его содержание в более чем десять раз выше, чем в α -фазе [22, 23]. Очевидно, после обогащения азотом γ -фаза становится более устойчивой и в значительном количестве сохраняется в диффузионной зоне охлажденного образца. Так, после обработки в электролите 10/5 глубина изменения структуры металла составила $\sim 0,8$ мм.

Изменение способа охлаждения также влияет на структуру как зоны внутреннего азотирования, так и основного металла и существенно отражается на механических свойствах азотированной стали. Например, при охлаждении в электролите из-за образования азотно-углеродистого мартенсита, возможно упрочненного мелкодисперсными нитридами, твердость на границе основного металла и нитридного слоя значительно возрастает по сравнению со сталью, азотированной в том же электролите, но затем охлажденной на воздухе (табл. 5). Некоторое понижение микротвердости на поверхности образца можно объяснить наличием сплошной оксидной пленки над твердой мартенситной фазой [24].

Различные технологические режимы дают возможность варьировать механические свойства нитридных покрытий и зоны внутреннего азотирования (табл. 5).

Толщина нитридного слоя, полученного при азотировании в электролите 11/11, при изученных технологических режимах меньше, чем в образцах, обработанных в 10/5. Параметры технологического процесса влияют на структуру нитридного слоя, но при их постоянстве в электролите 10/5 этот слой получается более напряженным и хрупким, чем в электролите 11/11, что, по-видимому, связано с более высоким содержанием в нем азота [25, 26]. В свою очередь, нитридный слой, полученный в электролите 11/11, содержит больше трещин и несплошностей из-за более высокой скорости охлаждения, что связано с меньшей устойчивостью парогазовой оболочки в хлоридно-нитратном растворе. В исследуемых образцах нитридная зона включает фазы ϵ - $Fe_{2,3}N$, ϵ - Fe_3N и γ' - Fe_4N , при этом количественно преобладают ϵ - $Fe_{2,3}N$ - и ϵ - Fe_3N фазы.

Наружный оксидный слой состоит из оксидов FeO , α - Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и лепидокрокита γ - $FeOOH$. Количественное соотношение фаз в этом слое может колебаться и некоторые из указанных фаз могут отсутствовать. При послойном удалении наружного слоя прилегающей к нитридной зоне иногда оказывается FeO -фаза, что отражает стадийность окислительного процесса при азотировании в электролитной плазме. Для сравнения отметим, что при газовом азотировании в атмосфере, содержащей кислород, химический анализ оксидного слоя обнаруживает лишь смесь фаз Fe_2O_3 и Fe_3O_4 [27].

При этом высокие скорости разогрева, насыщения и охлаждения детали в процессе азотирования в электролитной плазме вызывают структурные и термопластические изменения, что приводит не только к изменению механических свойств материала, но и возникновению остаточных напряжений [12]. Так, в обоих электролитах с ростом напряжения на электродах и температуры процесса уве-

личиваются глубина азотированного слоя h , микротвердость конверсионного покрытия, предел прочности σ_b (табл. 9). Однако при этом наблюдается уменьшение относительного удлинения δ , ударной вязкости a_n и пластичности диффузионного слоя η . Интересно отметить факт более высоких механических свойств деталей, обработанных в электролите 10/5.

Таблица 9. Влияние параметров азотирования в электролитной плазме (5 мин) на механические свойства стали 45

Электролит	U , В	t , °С	h , мм	Микротвердость, МПа	σ_b , кгс/мм ²	δ , %	a_n , кгсм/см ²	η , %
10/5	130	650	0,4	5600–6000	73	14	21	85
10/5	140	700	0,8	8000–9000	82	11	12	83
10/5	150	750	1,0	8000–9000	90	10	–	75
11/11	110	650	0,4	5500–6500	74	12	22	80
11/11	120	700	0,8	8500–9500	88	6	13	76

Для всех азотированных в электролитной плазме гладких образцов характерно повышение усталостной прочности по сравнению с нормализованной сталью. Однако степень его зависит от температурных и временных условий процесса [12]. Увеличение длительности насыщения при 650°С снижает эффект упрочнения на ~ 15%, снижается также и микротвердость покрытия. Этот эффект, по-видимому, связан с уменьшением концентрации азота в поверхностном слое. Более высокая температура обработки (750°С), наоборот, способствует увеличению пределов выносливости упрочненных образцов с возрастанием времени насыщения. Так, азотирование в течение 9 мин повышает предел выносливости в 2,1 раза, так же изменяется и твердость. Например, при обработке в течение 3 мин микротвердость упрочненной поверхности стали 35 составляет 8500 МПа (сердцевина – 6100 МПа), для 9 мин – уже 9900 МПа (сердцевина – 7300 МПа).

Положительное влияние азотирования на выносливость валов с концентраторами напряжений (повышение предела выносливости на 70 – 100%) связано с повышением прочности и возникновением остаточных сжимающих напряжений [12]. В зависимости от режимов азотирования величина остаточных напряжений и глубина их распространения существенно изменяются. На поверхности образцов, охлажденных после азотирования на воздухе, возникают остаточные растягивающие напряжения. Применение закалки в электролите после насыщения азотом позволяет резко изменить величину и характер их распределения. В этом случае в упрочненных слоях действуют остаточные сжимающие напряжения, переходящие в растягивающие на глубине ~ 0,3 – 0,35 мм. По абсолютной величине сжимающие напряжения выше при температуре азотирования 650°С, тогда как при 750°С глубина их перехода в растягивающие увеличивается до 0,45–0,6 мм.

Знак и величина остаточных напряжений зависят от особенностей способа охлаждения и определяются взаимодействием структурных и термопластических процессов, связанных с неравномерным разогревом и протеканием фазовых превращений [12]. Возникновение термических напряжений в поверхностных слоях вызвано быстрым разогревом. Внутренние, слабо разогретые слои препятствуют расширению наружного слоя, поэтому в нем появляются термические напряжения, достигающие при температуре насыщения величины предела текучести. После медленного охлаждения на воздухе в поверхностных слоях возникают растягивающие напряжения. При быстром охлаждении в электролите появляются структурные напряжения, связанные с мартенситным превращением. Поверхностные слои стремятся расширить свой объем и в них возникают напряжения сжатия из-за препятствия расширению нижележащих слоев. В процессе дальнейшего охлаждения мартенситное превращение передвигается в более глубокие слои, где образующийся мартенсит уже растягивает наружный слой, и тем самым снижает первоначальные остаточные напряжения сжатия. В зависимости от величины и градиента объемных термических напряжений, противоположных по знаку действия структурным, происходят перераспределение напряжений и сдвиг их максимума в глубину слоя.

Для одновременного замера микротвердости H_u и сигналов АЭ были использованы плоские образцы из стали 40Х (размер обрабатываемой части 25×10×2 мм), подвергнутые электролитному нагреву в электролитах 10/5 и 11/11, а затем охлаждению в электролите либо на воздухе. Обработка в обоих электролитах влияет на твердость поверхностного слоя стали (H_u) и упругие свойства (N – количество сигналов АЭ). При этом оба параметра в основном возрастают (табл.10). Следует отметить определенную зависимость эффекта от состава электролита: степень возрастания параметров выше

для электролита 11/11 (табл. 11). Согласованное изменение микротвердости и числа сигналов АЭ, возникающих при микроиндентировании (табл. 10), вполне соответствуют известным из литературы [14–20] закономерностям: акустическая эмиссия интенсивнее при деформировании более твердых материалов. Однако данные, полученные при охлаждении на воздухе образца, обработанного в электролите 11/11, противоречат этому выводу: $H_{ц}$ в этом случае достигает максимальных значений, а число сигналов АЭ, наоборот, является минимальным (табл. 10). Последнее свидетельствует о том, что эффект воздействия при анодном электролитном нагреве определяется не только составом электролита, но и режимом, и способом охлаждения. Режим охлаждения особенно сказывается на эмиссии упругих волн (АЭ), возникающих при индентировании. Различные способы охлаждения после обработки в электролите 11/11 вызывают противоположные изменения числа сигналов АЭ: увеличение значений N при охлаждении в электролите и их уменьшение при охлаждении на воздухе. Однако $H_{ц}$ в обоих случаях увеличивается. Изменения, аналогичные N , испытывают и значения величин N_1 и ΔN (табл. 10, 11).

Таблица 10. Влияние обработки стали 40Х в электролитной плазме на микротвердость и число сигналов акустической эмиссии ($P = 1,0 \text{ Н}$)

Вид обработки	$H_{ц}$, МПа				N			
	Электролит 10/5		Электролит 11/11		Электролит 10/5		Электролит 11/11	
	Охлаждение в электролите	Охлаждение на воздухе	Охлаждение в электролите	Охлаждение на воздухе	Охлаждение в электролите	Охлаждение на воздухе	Охлаждение в электролите	Охлаждение на воздухе
	1	2	3	4	5	6	7	8
Обработанный	4460	4590	4730	5900	3960	3660	4240	2130
Необработанный	415				248			

(продолжение таблицы)

N_1				ΔN				$K = \Delta N/N$			
Электролит 10/5		Электролит 11/11		Электролит 10/5		Электролит 11/11		Электролит 10/5		Электролит 11/11	
Охлаждение в электролите	Охлаждение на воздухе	Охлаждение в электролите	Охлаждение на воздухе	Охлаждение в электролите	Охлаждение на воздухе	Охлаждение в электролите	Охлаждение на воздухе	Охлаждение в электролите	Охлаждение на воздухе	Охлаждение в электролите	Охлаждение на воздухе
9	10	11	12					13	14	15	16
3490	3160	3750	1740	47	50	49	39	0,12	0,14	0,11	0,18
207				41				0,17			

Повышение микротвердости поверхностного диффузионного слоя стали качественно согласуется и с данными табл. 5 и 9, полученными на других образцах. Более существенный рост микротвердости после обработки в электролите 11/11 при охлаждении на воздухе (табл. 10, 11), возможно, определяется особенностью распределения азота и стабильностью его положения в этом слое. При медленном охлаждении вероятнее всего формируются более стабильные и более прочные границы зерен нитридного и оксидного слоев¹, усиливается граничное натяжение между ними. Это увеличивает степень блокировки дислокаций внутри зерен и сопротивление деформированию [28, 29], вызывая упрочнение (рост $H_{ц}$) и значительные упругие напряжения при деформировании, и сопровождается заметной релаксацией последних при разгрузке. Как видно из табл. 10, значение $K = 0,18$ (электролит 11/11, охлаждение на воздухе) является максимальным по сравнению со значениями этого параметра для других режимов обработки ($K = 0,11 - 0,14$). Этот факт свидетельствует о том, что

¹ Рассматриваются оксидный и нитридный слои диффузионного слоя стали, так как глубина проникновения индентора Виккерса при нагрузке 1,0 Н не превышает 10 мкм, что меньше толщины этих слоев (~ 40 мкм).

при обработке в электролите 11/11 и охлаждение на воздухе диффузионный слой стали приобретает большую упругость и более значительные прочностные свойства по сравнению с другими режимами обработки.

Таблица 11. Относительные изменения микротвердости и сигналов АЭ обработанных образцов к необработанным

$H_{\mu}^{обр}/H_{\mu}^{необр}$				$N_{обр}/N_{необр}$				$N_1^{обр}/N_1^{необр}$				$K_{обр}/K_{необр}$			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1,07	1,11	1,14	1,42	1,6	1,5	1,7	0,86	1,7	1,5	1,8	0,84	0,7	0,8	0,65	1,06

Поверхность металла, модифицированная имплантацией азота, имеет свои особенности. Изменение структурных характеристик различных марок сталей до и после обработки пучком ионов азота представлены в табл. 12. Параметры кристаллической решетки меняются очень мало. Следовательно, имплантация ионов азота затрагивает тонкий поверхностный слой. Видимо, в результате обработки (при данной температуре поверхности образца в условиях вакуума) остаточная плотность атомов азота сосредоточена в тонком поверхностном слое, и основные изменения параметров решетки и внутренних напряжений происходят именно в нем.

Таблица 12. Рентгеноструктурные характеристики сталей до (числитель) и после (знаменатель) ионной имплантации

Марка стали	Параметр решетки, a (Å)	Фаза	Полуширина (220) $K_{\alpha 1}$ – линии (град.)
X17H13M3T	3,5965/3,5971	γ -Fe	0,42/0,32
Армко-железо	2,8672/2,8666	α -Fe	0,38/0,36
X25T	2,8723/2,8723	α -Fe	0,59/0,32
40X	2,8672/2,8672	α -Fe	0,30/0,24
1X17H2	2,8742/2,8672	α -Fe	0,56/0,32

После обработки лучше проявляются расщепление $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ и уменьшение полуширины $K_{\alpha 1}$ (220) линий. Степень изменения этих характеристик определяется условиями облучения, размерами образцов и свойствами материала. Рост упорядочения структуры является результатом отжига в условиях вакуума.

Определение профиля концентрации имплантированных ионов по глубине с помощью вторично-ионной масс-спектропии показало, что ионы имеют гауссовское распределение с максимумом концентрации на глубине 0,1 мкм. В слоях с имплантированным азотом обнаружены различные нитриды (в основном $Fe_{16}N_2$), с появлением которых и связано увеличение сопротивления изнашиванию. Выделяющиеся нитриды закрепляют дислокации как генерируемые во время имплантации, так и возникающие во время последующей работы, упрочняют ферритную фазу.

При этом наблюдается определенное разупрочнение поверхностного слоя: $H_{\mu}^{облуч} < H_{\mu}^{необлуч}$ (табл. 13). Причем степень разупрочнения тем выше, чем ближе измеряемая область образца к поверхности: $\Delta H_{\mu} = H_{\mu}^{необлуч} - H_{\mu}^{облуч}$ больше при $P = 0,2$ Н, то есть когда индентор проникает на глубину меньшую, чем при $P = 1$ Н.

Противоположным образом ведет себя АЭ: N , N_1 и ΔN значительно выше на облученной поверхности. При этом, чем глубже внедряется индентор в образец, тем существеннее различие: $N_{облуч} > N_{необлуч}$ приблизительно в два раза при $P = 0,2$ Н, но уже в шесть раз при $P = 1,0$ Н (табл.13).

Таблица 13. Влияние имплантации азотом и величины нагрузки на индентор на значения микротвердости и АЭ стали 1X17H2

Параметр	$P = 0,2$ Н		$P = 1,0$ Н	
	имплантированный	неимплантированный	имплантированный	неимплантированный
N	1844	822	6012	1088
N_1	1668	780	5527	989
ΔN	176	42	485	99
K	0,1	0,05	0,08	0,09
H_{μ}	2410	3050	2240	2340

Электрохимическое и коррозионное поведение азотированных сталей. Способ и условия ввода азота определяют не только структуру и механические свойства, но и электрохимическое и коррозионное поведение модифицированной поверхности. Это прежде всего характеризуется сдвигом потенциала коррозии $\Phi_{кор}$ в положительную сторону и снижением токов анодного растворения во всех электролитах, использованных для изучения электрохимических свойств азотированной стали (рис. 4, 5). Видно, что азотированный слой наименее устойчив в 1% H_2SO_4 (рис. 5, кривые 1' и 3'). Подобно ведет себя и азотированный слой, полученный в печах [25]. Наибольшее различие в электрохимическом поведении азотированных и неазотированных сталей наблюдается в 0,05 М растворе Na_2SO_4 (рис. 4 и 5, кривая 2'). Например, для стали 45 $\Delta\Phi = 0,367$ В плотность токов анодного растворения изменяется на 4 – 5 порядков. Это и обусловило выбор раствора для изучения влияния таких параметров азотирования в электролитной плазме, как состав электролита и условия охлаждения (рис. 6).

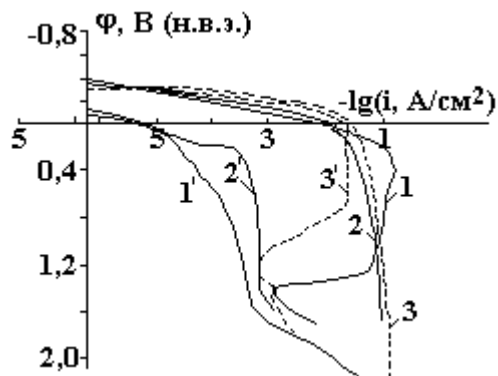


Рис. 4. Поляризационные кривые для азотированной в электролитной плазме стали (со штрихом) и без термообработки (без штриха): 1 и 1' – 0,5 М Na_2SO_4 ; 2 и 2' – 0,05 М Na_2SO_4 ; 3 и 3' – 1% H_2SO_4

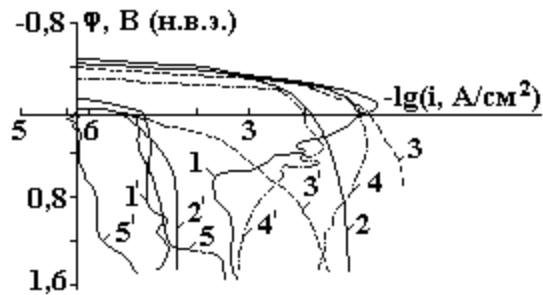


Рис. 5. Поляризационные кривые для азотированной в электролитной среде стали 45 (со штрихом) и без термообработки (без штриха): 1 и 1' – 0,5 М Na_2SO_4 ; 2 и 2' – 0,05 М Na_2SO_4 ; 3 и 3' – 0,1 М $NaCl$; 4 и 4' – 1% H_2SO_4 ; 5 и 5' – боратный буферный раствор с pH 8,4

Видно, что поведение азотированной стали значительно отличается от поведения стали, не подвергнутой химико-термической обработке. При азотировании как в электролите 10/5, так и в 11/11 наиболее благоприятно отражается на защитных свойствах покрытия охлаждение образца на воздухе (рис.6,а, кривые 1 и 3), что обусловлено наличием толстого оксидного слоя. Более положительные значения $\Phi_{кор}$ и меньшие токи на потенциодинамических кривых сталей, азотированных и охлажденных в электролите 10/5 (кривая 2) по сравнению с 11/11 (кривая 4), обусловлены лучшими защитными свойствами оксидной пленки, сформированной при охлаждении в щелочном электролите. Большая кислотность электролита 11/11 приводит к образованию оксидной пленки с меньшими защитными свойствами.

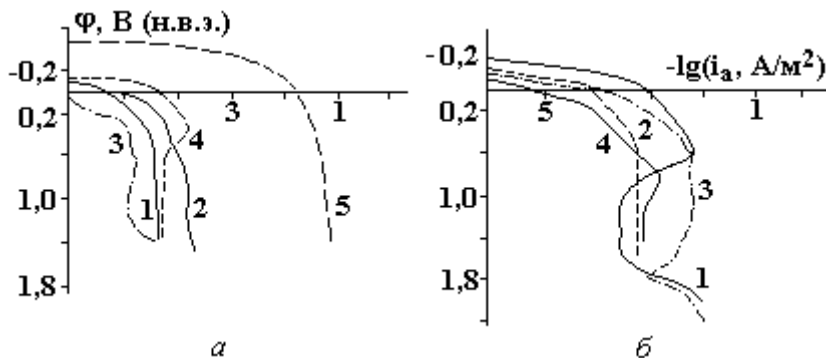


Рис. 6. Поляризационные кривые для стали 45(5), азотированной по технологическим режимам: с оксидной пленкой (а) и после ее удаления (б), при охлаждении на воздухе после обработки в электролитах 10/5 (1) и 11/11 (3) и при охлаждении в электролитах 10/5 (2) и 11/11(4)

При охлаждении на воздухе раскаленная поверхность стали окисляется дополнительно, при этом увеличиваются толщина оксидной пленки и ее защитные свойства. При поляризации такого образца в области положительных потенциалов происходит его пассивация. Лучшие защитные свойства

оксидной пленки, образовавшейся на воздухе после обработки в электролите 11/11 (рис. 6,а, кривая 3), по сравнению с электролитом 10/5 (кривая 1), по-видимому, могут быть объяснены наличием в электролите 11/11 ионов NO_3^- , которые сохраняются в порах азотированного слоя и способствуют эффективному окислению азотированной поверхности.

Снятие оксидной пленки (рис.6,б) приводит к увеличению токов анодного растворения во всех случаях. Наибольшую устойчивость при анодной поляризации (токи в активной области от $-0,2$ до $+0,4$ В) показывает азотированный слой, полученный при охлаждении в электролите 10/5 (кривая 2), несколько хуже – в 11/11 (кривая 4). Для образцов, обработанных в электролите 11/11 с последующим охлаждением на воздухе (кривая 3), анодные токи значительно выше, и пассивация при положительных потенциалах не наблюдается. Это может быть вызвано большей пористостью азотированного слоя, полученного в электролите 11/11 по сравнению с электролитом 10/5 (рис.1). Большая проницаемость первого объясняется и тем, что толщина его значительно меньше, чем у нитридного слоя, полученного в электролите 10/5. Наиболее низкие анодные токи, соответствующие образцам, азотированным в электролите 10/5 и охлажденным в нем, обусловлены, по-видимому, очень малой пористостью азотированного слоя вследствие дополнительного окисления пор при выдержке в растворе с более высоким рН.

В табл. 14 приведены потенциалы свободной коррозии и плотность тока анодного растворения различно обработанных электродов при потенциале 0,3 В в 0,05М растворе Na_2SO_4 при 20⁰С. Потенциал анодного растворения выбран произвольно (как максимальный), ни один образец при нем не пассивировался. При удалении оксидной пленки $\phi_{\text{кор}}$ становится отрицательнее, а плотность тока анодного растворения увеличивается. Характернее всего это видно на стали 45, азотированной в электролите 11/11, а также в электролите 10/5, при охлаждении на воздухе. Можно отметить и защитную роль нитридных слоев, особенно полученных в электролите 10/5 (охлаждение в растворе).

Таблица 14. Влияние условий азотирования стали 45 и состояния поверхности образцов на потенциал коррозии $\phi_{\text{кор}}$ и плотности тока при потенциале 0,3 В (н.в.э.)

Охлаждение	Оксидная пленка	$\phi_{\text{кор}}$, В	i_a , А/м ²
Электролит 10/5			
Воздух	Есть	- 0,075	0,21
То же	Нет	- 0,315	35,0
Электролит	Есть	0,000	0,48
То же	Нет	- 0,095	1,80
Электролит 11/11			
Воздух	Есть	+0,130	0,12
То же	Нет	-0,190	23,0
Электролит	Есть	-0,130	1,35
То же	Нет	-0,170	2,40
Без обработки		-0,420	330,0

Выводы по результатам исследования потенциодинамических зависимостей азотированной стали 45 подтверждены потенциостатическими изменениями тока во времени при $\phi = 0,3$ В (рис.7). Это подтверждено и весовым определением скорости растворения. Преимущества защитных свойств теряются с увеличением потенциостатической выдержки в области активного растворения.

Потенциал коррозии стали с имплантированным азотом в 1% растворе H_2SO_4 (рис.8,а) почти на 0,15 В положительнее, чем необработанной, а предельный ток анодного растворения ниже примерно на три порядка величины. Азотирование в электролитной плазме снижает ток растворения примерно в десять раз слабее, а потенциал коррозии повышает на 50 – 70 мВ. Сталь, азотированная в струе азота, демонстрирует практически ту же поляризационную кривую, что и обработанная в электролитной плазме с последующим снятием оксидной пленки (хотя следы оксидов в первом случае на рентгенограммах заметны).

В 0,5 М растворе Na_2SO_4 (рис. 8, б) потенциал коррозии стали 40Х с имплантированным азотом положительнее, чем у необработанной, почти на 0,35 В, а у азотированной в электролите – всего на 0,20 В. Соответственно предельный ток анодного растворения ниже, чем у необработанной стали в первом случае, на три порядка величины, во втором – на два с небольшим. Сталь, азотированная в струе азота, занимает промежуточное положение между двумя состояниями стали, азотированной в

электролитной плазме: с оксидной пленкой и без нее. Подобная же картина наблюдается и в растворе 0,05M Na₂SO₄ (рис. 8, в).

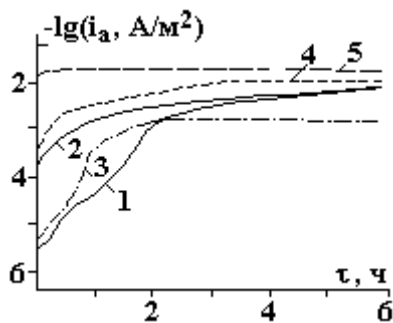


Рис. 7. Характер изменения тока во времени в потенциостатических условиях в 0,05 М Na₂SO₄ при $\phi = 0,3$ В для стали 45. Обозначения те же, что и на рис.6

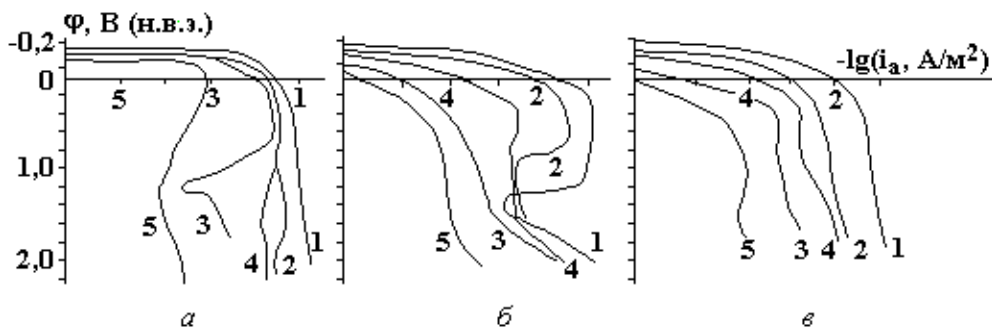


Рис. 8. Поляризационные кривые стали 40X неазотированной (1) и азотированной (2–5). Способ азотирования: 2– в электролитной среде с последующим удалением оксидов, 3– то же без зачистки, 4– в струе азота, 5– ионной имплантацией

При коррозионных испытаниях в 0,05 М растворе Na₂SO₄ выяснилось (табл. 15), что неазотированная сталь покрыта сплошным равномерным слоем продуктов коррозии темно-коричневого и коричневого цвета. На азотированных образцах коррозии подвергается только металл в порах. Коррозия неравномерная – в виде точек и пятен, в то время как остальная поверхность остается без изменений (рис. 9).

Таблица 15. Площадь коррозионных поражений (%) на образцах из сталей 45 и 40X после испытаний в 0,05M Na₂SO₄ при T = 20°C

Электролит	Технологический режим	Продолжительность испытаний, ч			
		8	24	48	96
10/5	Охлаждение на воздухе	8	14	16	21
11/11	Охлаждение на воздухе	7	11	14	17
	Без азотирования	93	98	100	100



Рис. 9. Морфология поверхности стали 45 после коррозии в 0,05 М Na₂SO₄ в течение 96 часов: неазотированной (а) и азотированной в электролите 10/5 (б) x 700

При коррозионных испытаниях в растворе 0,05 М Na₂SO₄ скорость коррозии стали, азотированной в электролите (без зачистки оксидной пленки), втрое меньше, чем у необработанной. Преимущества стали с имплантированным азотом еще больше (рис. 10). Сталь, азотированная в струе

азота, практически эквивалентна азотированной в электролите, с которой удалена оксидная пленка. Коррозионное поведение первой из них определяется, очевидно, неравномерностью обработки, а коррозионные повреждения прежде всего проявляются в местах отпуска, где микротвердость и содержание нитридов ниже.

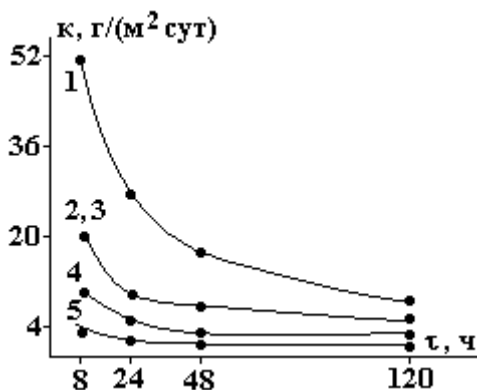


Рис. 10. Скорость коррозии стали 40X в 0,05 M Na₂SO₄: 1 – без обработки, 2 – азотирование в струе азота, 3 – в электролитной плазме с зачисткой, 4 – то же без зачистки, 5 – с имплантированным азотом

Скорость коррозии всех образцов максимальна в первые часы испытаний, а затем падает до стационарной. Наименьшая высота максимума, а соответственно и наименьший спад в случае стали с имплантированным азотом свидетельствует о ее наиболее однородной поверхности.

О вкладе оксидной пленки в защитные свойства полученного конверсионного покрытия свидетельствуют результаты анализа коррозионных сред на содержание в них ионов аммония, образующихся при растворении нитридов железа при коррозионных испытаниях образцов азотированной стали 45 в 0,05M Na₂SO₄ (рис. 11). Фоном служил 0,01M Na₂SO₄ в присутствии 0,2 M раствора K₃C₆H₅O₇ и 5% раствора формальдегида. Железо (III) на этом фоне восстанавливается при φ_n = -0,33 В (относительно Hg – дно), пик продукта взаимодействия ионов NH₄⁺ с формальдегидом регистрировали при φ_n = -1,1 В (относительно Hg – дно) (рис. 12). Пропорциональные зависимости величин токов восстановления метиленимина от концентрации NH₄⁺ в пределах 2,5·10⁻⁵ – 1·10⁻³ M и железа от его концентрации в пределах 1·10⁻⁶ – 1·10⁻⁴ M использовали для их одновременного определения в коррозионных средах. Проведена метрологическая оценка полярографического определения ионов NH₄⁺ и Fe³⁺ в модельных растворах (табл. 16).

Из данных рис.11 видно, что разрушение азотированного слоя лимитируется наличием на его поверхности оксидной пленки. Если пленка присутствует (кривые 2, 3), то концентрация NH₄⁺ в растворе невелика и остается примерно постоянной в течение всего времени экспонирования. При удалении пленки (кривая 1) скорость растворения нитридов становится выше и наблюдается меньшее торможение их растворения во времени по сравнению с азотированными сталями с оксидными пленками, что свидетельствует о растворении нитридов через поры оксидной пленки.

Таблица 16. Метрологическая характеристика полярографического определения ионов NH₄⁺ и Fe³⁺ в модельных растворах.

Взято с·10 ⁴ , M	Найдено \bar{X} ·10 ⁴ , M	N	S·10 ⁴	Sr	($\bar{X} \pm \delta$)·10 ⁴
Для ионов NH ₄ ⁺					
5,7	5,69	4	0,265	0,047	5,69±0,42
3,4	3,34	3	0,091	0,027	3,34±0,23
Для ионов Fe ³⁺					
2,4	2,37	5	0,027	0,011	2,37±0,03
0,96	0,98	5	0,019	0,019	0,98±0,02

Азотированные стали более стойкие при испытании в эксикаторе над 3% раствором NaCl. При этом у азотированной стали независимо от наличия оксидной пленки коррозионных потерь не наблюдалось (10 баллов по шкале ГОСТ 13819-69), тогда как скорость коррозии неазотированных сталей 40X и 45 составляет ~ 0,197 г/м²·сутки (6 баллов).

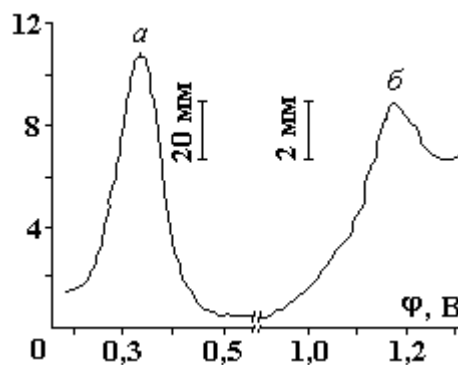
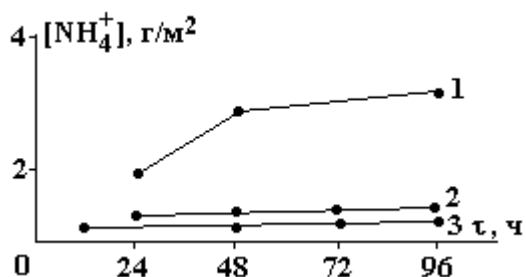


Рис. 11. Влияние продолжительности коррозионных испытаний на содержание NH_4^+ в коррозионной среде. Сталь 45 азотированная ($T = 750^\circ\text{C}$, 5 мин) в электролите: 10/5, охлаждение на воздухе после снятия оксидной пленки (1) и без снятия (3); 11/11, охлаждение на воздухе (2)

Рис. 12. Полярограмма переменного тока коррозионной среды, полученной после испытания азотированной стали 45 (а – пик аммония, $M = 10$ мВ/см; б – пик железа, $M = 100$ мВ/см)

Экспресс-способы оценки коррозионной стойкости покрытий. Одновременно нами разработаны простые, быстрые и надежные способы оценки коррозионной стойкости среднеуглеродистых сталей с защитными нитридными покрытиями в нейтральных средах и атмосферных условиях [30, 31]. При этом учитывалось, что для определения стойкости металлов и сплавов ранее широко использовались ускоренные методы коррозионных испытаний [32], которые однако трудоемки, сравнительно продолжительны и не позволяют контролировать качество защитных покрытий. Измерения с применением более экспрессных электрохимических способов [33, 34], предназначенные для определения стойкости нержавеющей сталей к межкристаллитной, питтинговой коррозии, проводили в сильноагрессивных кислых средах, которые нельзя использовать для оценки защитных свойств покрытий, получаемых на сталях при химико-термической обработке.

Для достижения поставленной цели нами осуществлено одновременное проведение электрохимических измерений и коррозионных испытаний образцов из одной и той же стали и подвергнутых одному виду химико-термической обработки. Сопоставление полученных значений скорости коррозии и результатов электрохимических исследований позволило выбрать основные критерии коррозионной стойкости среднеуглеродистых сталей с защитными нитридными покрытиями при электрохимических измерениях.

Коррозионные испытания проводили по вышеуказанной методике, однако потенциодинамические поляризационные кривые снимали при скорости 10 – 15 В/ч, поскольку этот интервал скоростей обеспечивал экспрессность проведения анализа при хорошей воспроизводимости результатов. Образцы из сталей 40X и 45 без химико-термической обработки подвергали азотированию методом электролитного нагрева в растворе 10/5 при температуре 750°C и продолжительности 5 мин. Охлаждение образцов проводили не вынимая образец (отключением напряжения на ячейке), в электролите (температура 30°C), где осуществлялось азотирование.

Коррозионные испытания и электрохимические исследования проводили в растворах сульфата натрия концентрацией 0,05 – 0,5 М. Ее нижний предел определяется необходимой электропроводностью раствора, ниже которой значительно возрастает время выдержки образцов в электролите, снижается точность метода. Верхний порог концентрации обусловлен выпадением кристаллов сульфата натрия, что может неблагоприятно сказаться на точности измерений.

1. *Способ определения коррозионной стойкости среднеуглеродистых сталей и защитных нитридных покрытий по [30].* В стеклянную электрохимическую ячейку с хлорид-серебряным электродом (х.с.э.) сравнения без разделения катодного и анодного пространств заливали 0,5 М (или 0,05 М) раствор сульфата натрия. В него погружали стальные образцы и высокоомным вольтметром измеряли потенциал коррозии при времени выдержки в электролите от 2 до 5 мин (рис.13,а). Затем образцы оставляли в растворе в течение 120 ч в состоянии полного погружения, периодически повторяя измерение потенциала коррозии и отбирая образцы для определения скорости коррозии (табл. 17).

Как видно, самая высокая скорость коррозии соответствует наиболее отрицательному потенциалу, так что для определения защитной способности покрытия достаточно измерить потенциал

коррозии относительно х.с.э. в растворе сульфата натрия концентрацией от 0,05 до 0,5 М. Если $\varphi_{кор}$ отрицательнее $-0,50$ В, то покрытие неудовлетворительно, если же $\varphi_{кор}$ положительнее $-0,35$ В, то защитные свойства покрытия в 0,05 до 0,5 М растворах сульфата натрия достаточны.

Таблица 17. Потенциал коррозии $\varphi_{кор}$ и скорость коррозии k образцов из сталей 40Х и 45 без покрытий (б) и азотированных (а). Продолжительность испытаний 120 ч, $T = 20^{\circ}\text{C}$

Сталь	Концентрация Na_2SO_4 , М	Время выдержки, мин	$\varphi_{кор}$, В (х.с.э.)	k , $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{сут}$
40Х(а)	0,05	2	- 0,179	3,2
	0,05	5	- 0,240	3,2
40Х(б)	0,05	2	- 0,597	17,8
	0,05	5	- 0,598	17,8
45(а)	0,05	2	- 0,273	3,35
	0,05	5	- 0,276	3,35
45(б)	0,05	2	- 0,610	15,45
	0,05	5	- 0,643	15,45
40Х(а)	0,5	2	- 0,290	4,2
	0,5	5	- 0,315	4,2
40Х(б)	0,5	2	- 0,580	39,7
	0,5	5	- 0,583	39,7
45(а)	0,5	2	- 0,295	5,67
	0,5	5	- 0,297	5,67
45(б)	0,5	2	- 0,650	68,0
	0,5	5	- 0,655	68,0

В целях экономии материалов и времени наиболее удобно использовать 0,05 М раствор при времени измерения потенциала 2 мин.

2. Способ определения коррозионной стойкости защитных покрытий по [31]. В электрохимическую ячейку, описанную в предыдущем способе, но со вспомогательным платиновым электродом, заливали 0,05 М раствор сульфата натрия (рис. 13, б). В нее погружали образцы из среднеуглеродистой стали, прошедшей химико-термическую обработку, и снимали их анодную потенциодинамическую кривую (14,4 В/ч) от $\varphi_{кор}$ до 1,0 В; для этого участка характерна независимость плотности тока от потенциала, а указанные точки являются граничными. Выбор критерия защитных свойств покрытий, полученных при азотировании, осуществляли, сравнивая плотность анодного тока i_a со средней скоростью за 24 часа коррозии таких же образцов при полном погружении в 0,05 М раствор сульфата натрия при 20°C (табл. 18).

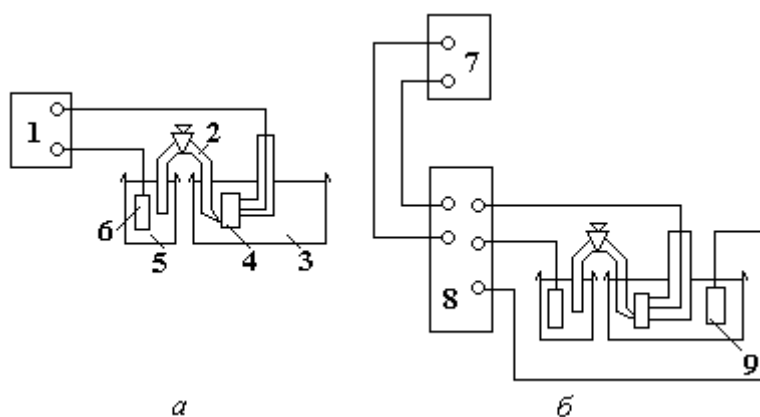


Рис. 13. Схемы измерения потенциала коррозии (а) и снятия анодных поляризационных кривых (б): 1 – высокоомный вольтметр; 2 – электролитический ключ; 3 – электрохимическая ячейка с раствором электролита; 4 – исследуемый электрод; 5 – стакан с насыщенным раствором KCl ; 6 – электрод сравнения; 7 – регистрирующий прибор; 8 – потенциостат; 9 – вспомогательный электрод (Pt)

Как видно, наиболее высокая скорость коррозии соответствует значениям плотности анодного тока, лежащим в пределах $10 \text{ А}/\text{м}^2$ и выше. Аналогичные результаты получены и в 0,5 М растворе сульфата натрия.

Таблица 18. Плотность анодного тока i_a и скорость коррозии k образцов из сталей 40X и 45, азотированных (а) и необработанных (б). Продолжительность испытаний 120 ч, $T = 20^\circ\text{C}$

Образец	i_a , А/м ²	k , г/м ² ·ч
40X(а)	0,37	3,2
40X(б)	340	17,8
45(а)	2,8	3,35
45(б)	340	15,45

Из исследований следует, что для определения защитных свойств покрытия, полученного при азотировании, достаточно снять анодную потенциодинамическую кривую в 0,05 – 0,5 М растворе сульфата натрия от $\varphi_{\text{кор}}$ до $\varphi = 1,0$ В. Если плотность тока при $\varphi = +0,1$ В составляет 1 – 0,1 А/м², то покрытие обладает хорошими защитными свойствами. При плотности тока ≥ 10 А/м² покрытие плохо защищает металл от коррозии.

Выводы

Поверхностное обогащение азотом среднеуглеродистых сталей, независимо от способа введения азота, повышает их пассивируемость в нейтральных средах и коррозионную стойкость в условиях, близких к атмосферным. Особенно эффективно введение азота методами ионной имплантации и электролитного нагрева, обеспечивающими наибольшую однородность слоя, обогащенного нитридами.

При этом существенное повышение выносливости валов с различными концентраторами напряжений и ряд других вышеуказанных преимуществ позволяет использовать азотирование при анодном электролитном нагреве для упрочнения деталей машин и инструментов.

А разработанные экспресс-методы дают возможность быстро (за 10–20 мин) и эффективно оценить коррозионную стойкость азотированных среднеуглеродистых сталей. Эти способы можно рекомендовать для оценки защитной способности нитридных покрытий; по [30] – непосредственно в производственных условиях для контроля химико-термического процесса получения защитных покрытий; способ по [31] – для ускоренных лабораторных испытаний защитных покрытий в нейтральных средах. Кроме того, эти методы можно использовать для контроля качества азотированных покрытий среднеуглеродистых сталей, находящихся в процессе эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Узлов А.А., Гребенников В.А., Панаев В.Г. и др. Особенности лазерного упрочнения металлов в струе азота // Физика и химия обработки материалов. 1984. № 2. С. 3–6.
2. Чернова Г.П., Богдашкина Н.Л., Париутин В.В. и др. Электрохимическое и коррозионное поведение стали 40X, азотированной в электролитной плазме // Защита металлов. 1984. Т. 20. № 3. С. 408–411.
3. Ревенко В.Г., Париутин В.В., Чернова Г.П. и др. Влияние азотирования при электролитном нагреве на электрохимическое и коррозионное поведение стали 45 // Электронная обработка материалов. 1985. № 5. С. 56–59.
4. Ревенко В.Г., Чернова Г.П., Париутин В.В. и др. Влияние параметров процесса азотирования в электролите на защитные свойства конверсионных покрытий // Защита металлов. 1988. Т. 24. № 2. С. 204–210.
5. Белкин П.Н., Пасинковский Е.А. Термическая и химико-термическая обработка сталей при нагреве в растворах электролитов // Металловедение и термическая обработка металлов. 1989. № 5. С.12–16.
6. Париутин В.В., Пышкин С.Л. Исследование свойств модифицированной поверхности стали // Защита металлов. 1994. Т. 30. № 3. С. 276–281.
7. Ионная имплантация / Под ред. Дж.К. Хирвонена: Пер. с англ. М., 1985.
8. Рассел Х., Руге И. Ионная имплантация. М., 1983.
9. Bereza V.V., Parshutin V.V., Bonora P.L. et al. Electrochemical and corrosion behaviour of Armco iron and a number of chromium steels, implanted with nitrogen ions // International Conference on surface Modification of Metals by Ion Beams. Riva del Garda. Italy. 12–16 september 1988. University of Trento, 1988. P. 131–134.

10. Байрамов А.Х. Ионное легирование и коррозия металлов // Итоги науки и техники. Сер. кор. и защита от кор. М., 1983. Т. 9. С. 139–172.
11. Ясногородский И.З. Электролитный нагрев металлов // Электрохимическая и электромеханическая обработка металлов. Л., 1971. С. 117–168.
12. Игнатков Д. А., Белкин П.Н., Пасинковский Е.А. и др. Повышение усталостной прочности деталей азотированием в условиях электролитного нагрева // Электронная обработка материалов. 1983. № 5. С. 65–68.
13. Александров В.Н., Белкин П.Н., Пасинковский Е.А. и др. Физико-механические свойства стали 45, азотированной в электролитной плазме // Электронная обработка материалов. 1982. № 2. С. 17–18.
14. Боярская Ю.С., Грабко Д.З., Кац М.С. Физика процессов микроиндентирования. Кишинев, 1986.
15. Milman Yu.V., Goncharuc V.A., Danilov V.A. The study of ceramic mechanical properties by acoustic emission method // Ceramics. 1994. V.45. Polish Ceramic Bulletin. V. 7. P. 197–211.
16. Олих Я.М. Акустическая эмиссия в халькогенидном стекле // ФТТ. 1998. Т.40. № 9. С. 1623–1626.
17. Zhitaru R., Rahvalov V. Influence of the stress of pradeformed InP crystals on acoustic emission under microindentation // Proceedings of SPIE Sixth Symposium on Optoelectronics. 1999. V. 4068. P. 65–71.
18. Fanikella B.V., Stottergoud Ronald O. Acoustic emission in failure process under indentation // J. Amer. Ceram. Soc. 1995. V. 78. N. 6. P. 1698–1702.
19. Мурашинов К.Л., Глазов А.Л. Теоретическое и экспериментальное исследование фотоакустического и электронно-акустического эффектов в твердых телах с внутренними напряжениями // ЖЭТФ. 2000. Т. 70. № 8. С. 69–76.
20. Kwang Yul Kim, Wolfgang Sachse. Characteristics of acoustic emission signals of Hertzian and unloading cracks in glass // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. N. 8. P. 2847–2856.
21. Белкин П.Н., Бурбелко А.А., Пасинковский Е.А. и др. Кинетика азотирования технического железа и стали 40Х в условиях электролитного нагрева // Электронная обработка материалов. 1984. № 2. С. 68–70.
22. Лахтин Ю.М. Физические основы процесса азотирования. М., 1958.
23. Аверин В.В., Ревякин А.В., Федорченко В.М., Козина Л.Н. Азот в металлах. М., 1976.
24. Белкин П.Н., Пасинковский Е.А. Поверхностная твердость сталей, азотированных в условиях электролитного нагрева // Электронная обработка материалов. 1986. № 4. С. 27–29.
25. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Азотирование стали. М., 1976.
26. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Структура и прочность азотированных сплавов. М., 1982.
27. Fujii Shin, Fushimi Shingi, Hashimoto Masachi. Анализ поверхности термостойкой стали, подвергнутой оксизазотированию // J. Jap. Soc. Heat. Treat. 1982. V. 22. N. 2. P. 105.
28. Копань В.С., Рево С.Л. Закономерности формирования структуры и свойства сверхмелкозернистых материалов // Физика прочности и пластичности металлов и сплавов: Тез. докл. XII Всесоюз. конф. Куйбышев, 1989. С. 241.
29. Перевезенцев В.Н., Щербань М.Ю., Власов В.П. Влияние типа границ и условий предварительной деформации на ориентацию зерен, зарождающихся при отжиге // Там же. С. 263.
30. А.с. СССР № 1185188. МКИ⁴ G 01N17/00. Способ определения коррозионной стойкости сталей / Ревенко В.Г., Паршутин В.В., Береза В.В. и др. Заявлено 16.03.84; опубликовано 15.10.85. Бюл. № 38.
31. А.с. СССР №1241107. МКИ⁴ G 01N17/00. Способ определения коррозионной стойкости азотированных среднеуглеродистых сталей / Чернова Г.П., Богдашкина Н.Л., Ревенко В.Г. и др. Заявлено 29.05.84; опубликовано 30.06.86. Бюл. № 24.
32. Тодт Ф. Коррозия и защита металлов от коррозии. Л., 1967.
33. А.с. СССР № 655940. МКИ² G 01N17/00. Способ определения склонности нержавеющей сталей к межкристаллитной коррозии / Томашов Н.Д., Чернова Г.П., Руттен М.Я. Заявлено 16.08.76; опубликовано 05.04.79. Бюл. № 13.
34. А.с. СССР №694796. МКИ² G 01N17/00. Способ определения коррозионной стойкости нержавеющей сталей / Фрейман Л.И., Харитонова Л.Я. и др. Заявлено 08.06.76; опубликовано 30.10.79. Бюл. № 40.

Поступила 05.12.03

Summary

The influence of the nitrogen treatment under the laser action in nitrogen flow, under xenon lamp irradiation in the air medium, in electrolytic plasma or at ion implantation on mechanical, electrochemical as well as corrosion properties of the treated steel surface is considered.

It is shown that the enrichment of the surface layers by nitrogen independently on the way of the nitrogen doping promotes to an increase of the microhardness as well as to the passivation in neutral media of the steels having a moderate carbon concentration. It has been noticed that the treatment leads to a considerable increase of the corrosion resistance.

Corrosion resistivity of the surface layers turns to be considerable more for the nitrogen implanted steel comparing with the steels nitrided both in the electrolytic plasma or the nitrogen flow. Obviously, the latter is a consequence of the uniform nitrogen distribution along the surface provided by the ion implantation.

Substantial increase of the corrosion resistance allows to use nitriding in anode electrolytic heating for hardening of machine parts and tools.

The developed express methods allow to estimate the corrosion resistance of nitrided steels fast and effectively.
