

# Повышение твердости и коррозионной стойкости поверхности среднеуглеродистой стали катодным электролитно-плазменным азотированием

С. А. Кусманов\*, И. В. Тамбовский, С. С. Кораблева, С. А. Силкин,  
А. А. Смирнов, И. А. Кусманова, И. С. Горохов

Костромской государственной университет,  
г. Кострома, 156005, Россия \*e-mail: [sakusmanov@yandex.ru](mailto:sakusmanov@yandex.ru)

Поступила в редакцию 17.02.2021

После доработки 07.04.2021

Принята к публикации 09.04.2021

Изучены структурно-фазовый состав и некоторые свойства модифицированной поверхности среднеуглеродистой стали 45 после катодного электролитно-плазменного азотирования в растворе хлорида аммония и аммиака. Показано, что катодное азотирование стальной поверхности сопровождается высокотемпературным окислением с образованием оксидов FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, а также диффузией азота и закалки с образованием фаз FeN, Fe<sub>3</sub>N и Fe<sub>4</sub>N, мартенсита и остаточного аустенита. Выявлено конкурирующее влияние эрозии поверхности действиями разрядов и высокотемпературного окисления на морфологию и шероховатость поверхности. Установлено, что максимальная микротвердость модифицированного слоя достигает 1040 HV, а плотность тока коррозии азотированной поверхности снижается в 1,5–2,4 раза.

*Ключевые слова:* катодная электролитно-плазменная обработка, азотирование, микроструктура, шероховатость, микротвердость, плотность тока коррозии

УДК 544.558+66.088

<https://doi.org/10.52577/eom.2021.57.5.27>

## ВВЕДЕНИЕ

Анодное электролитно-плазменное азотирование среднеуглеродистой стали дает возможность снизить температуру аустенитизации и проводить поверхностную закалку на регулируемую глубину диффузии азота, исключая рост зерна и ухудшение механических свойств, а образуемые нитриды и оксиды в поверхностном слое позволяют увеличить сопротивление коррозии [1]. Азотирование стали 45 в растворе аммиака и хлорида аммония позволяет увеличить микротвердость модифицированного слоя до 1200 HV [2], а в растворе нитрата и хлорида аммония до 1060 HV [3]. Образующиеся плотные оксидные слои на поверхности и дисперсно-распределенные нитриды Fe<sub>2-3</sub>N и Fe<sub>4</sub>N в диффузионной зоне благоприятствуют снижению плотности тока коррозии в 6 и 16 раз при использовании вышеуказанных электролитов соответственно [4]. Недостатком анодных процессов является ограничение продолжительности обработки – анодные процессы сопровождаются растворением материала и при продолжительной обработке может значительно измениться геометрия обрабатываемого изделия. Для катодных процессов такого ограничения нет, что позволяет проводить диффузионное насыщение более продолжительно, получая

модифицированные слои большей толщины и с большей концентрацией диффундирующих компонентов.

Катодное азотирование технического железа в электролите, содержащем хлорид аммония, хлорид натрия и аммиак, привело к образованию высшего нитрида железа Fe<sub>3</sub>N и остаточного аустенита (γ-фаза), выявляемых в виде белых нетравящихся слоев. Ниже расположен эвтектоид, состоящий из нитрида Fe<sub>4</sub>N и азотистого феррита (α-фазы). Между остаточным аустенитом и эвтектоидом обнаружена прослойка азотистого игольчатого мартенсита. Максимальное развитие ε- и γ-фаз наблюдается при температурах 700–750 °C [5]. Катодное азотирование стали S0050A (0,4–0,5% углерода, 0,8–1,1% хрома) в карбамидном электролите позволяет получить нитридную зону толщиной 45 мкм и диффузионный подслои 100 мкм за 8 мин азотирования при напряжении 280 В [6].

Формирование структуры, содержащей мартенсит закалки, способствует увеличению твердости. Наиболее высокая твердость получена при катодном азотировании быстрорежущих сталей в растворе карбамида и карбоната натрия (1250–1280 HV) [7] или в растворе глицерина, карбоната натрия и фторида аммония (1330 HV) [8]. Азотирование легированной стали

SCM420 (0,2% C, 1% Cr) в растворе карбамида (20%) и гидроксида калия (2%) в течение 20 мин позволяет увеличить твердость поверхностного слоя до 832 HV [9], а стали 38CrMoAl в аммиачном растворе (40% аммиака с добавками) в течение 10 мин до 1020 HV [10].

Обнаружена пассивация легированной стали 38CrMoAl, выраженная увеличением потенциала коррозии от  $-523,4$  мВ для необработанной стали до  $-464,1$  мВ после катодного азотирования в растворе аммиака с добавками при 220 В в течение 10 мин [10]. Плотность тока коррозии в этом случае уменьшается с 0,006 до 0,0037 мА/см<sup>2</sup>, следовательно, азотированный образец демонстрирует более высокую коррозионную стойкость, чем необработанный образец, благодаря наличию Fe<sub>2</sub>N и Fe<sub>3</sub>N. Кроме того, атомы азота и углерода заполняют границы зерен и дефекты в диффузионном слое, в результате чего кристаллические структуры становятся более плотными. Катодное азотирование нержавеющей сталей (304, 316L и 430) в растворе нитрита натрия оказалось эффективным методом торможения питтинговой коррозии в 0,5M растворе хлорида натрия [11].

Цель данной работы – изучение структурно-фазового состава, твердости упрочненного поверхностного слоя стали 45 и сопротивления его коррозии после катодного азотирования в электролите на основе хлорида аммония и аммиака, применяемого для анодного насыщения азотом, при варьировании температуры и продолжительности обработки. Это позволит в некоторой степени оценить влияние полярности активного электрода – обрабатываемого изделия при электролитно-плазменной обработке – на свойства азотированной поверхности.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Катодному электролитно-плазменному азотированию подвергались цилиндрические образцы из стали 45 диаметром 10 и длиной 15 мм после их зачистки наждачной бумагой до  $R_a$ , равной  $1,0 \pm 0,1$  мкм, и промывания ацетоном в ультразвуковой ванне. Обработка выполнялась в цилиндрическом электролизере с симметричным продольным обтеканием электролитом образца, подаваемого через патрубок в дне электролизера [12]. Вверху электролизера электролит переливался в поддон, откуда подавался насосом в теплообменник со скоростью 2,5 л/мин, контролируемой ротаметром РМФ-0,16 ЖУЗ с точностью 2,5%. Температура электролита измерялась термопарой, помещенной на дне камеры, и поддерживалась равной  $30 \pm 2$  °С. В качестве электролита был использован водный раствор хлорида аммония и аммиака при концентрации

обоих компонентов по 5% (здесь и далее массовые проценты), электропроводность которого соответствует возможности катодного нагрева. После подачи напряжения 230 В образцы погружались в электролит на глубину, равную их высоте. Напряжение и ток измерялись вольтметром DP6-DV и амперметром DP6-DA. Температура образцов измерялась термопарой МУ-К2 и мультиметром APPA109N (точность 3% в интервале температур 400–1000 °С). Термопара помещалась в отверстие образца на расстоянии 2 мм от его нагреваемой поверхности. После полного погружения образца напряжение плавно снижалось до значения, которое соответствовало температуре насыщения, варьировавшейся от 600 до 850 °С. Продолжительность азотирования составляла 5–30 мин, после чего напряжение отключалось и образец закаливался в электролите.

Морфология поверхности и структура модифицированного поверхностного слоя исследовались с помощью оптического металлографического микроскопа Микромед МЕТ. Рентгеновский анализ проведен на дифрактометре ДРОН-УМ1 с использованием кобальтового излучения Со-К $\alpha$ . Микротвердость образцов измерялась на микротвердомере Falcon 503 при нагрузке 50 г. Шероховатость поверхности исследовалась на приборе TR200. Изменение массы образцов определялось на электронных аналитических весах CitizonCY224C с точностью  $\pm 0,0001$  г после промывания образцов дистиллированной водой для удаления следов солей.

Коррозионная стойкость оценивалась потенциодинамическими поляризационными кривыми с помощью потенциостата-гальваностата в растворе хлорида натрия (3,5%). Использовалась стандартная трехэлектродная ячейка с образцами в качестве рабочего электрода. Вспомогательным электродом служил графит, электрод сравнения – хлорсеребряный. Рабочий электрод выдерживался в растворе хлорида натрия в течение 150 мин перед проведением испытаний. После этого снимались потенциодинамические поляризационные кривые со скоростью развертки 1 мВ/с. Плотность тока коррозии рассчитывалась с помощью тафелевской экстраполяции.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Влияние продолжительности обработки.* Катодное азотирование стали в водном электролите приводит к высокотемпературному окислению поверхности образца и формированию оксидного слоя, состоящего, по данным рентгеновского анализа, из оксидов FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и

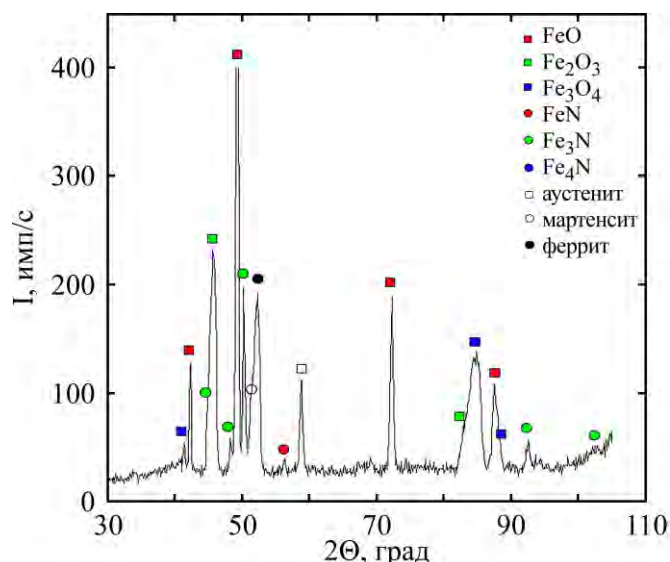


Рис. 1. Дифрактограмма поверхностного слоя стали 45 после катодного азотирования при 750 °С в течение 10 мин.

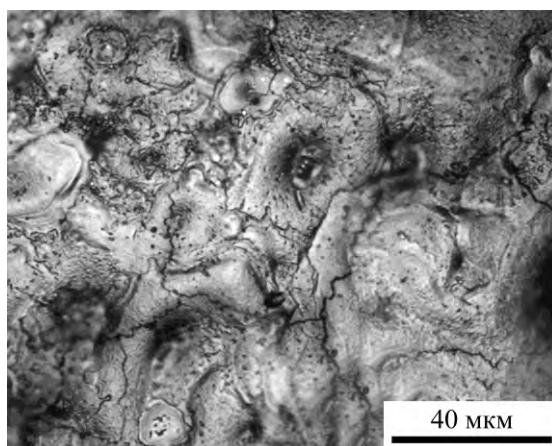


Рис. 2. Морфология поверхности стали 45 после катодного азотирования при 750 °С в течение 10 мин.

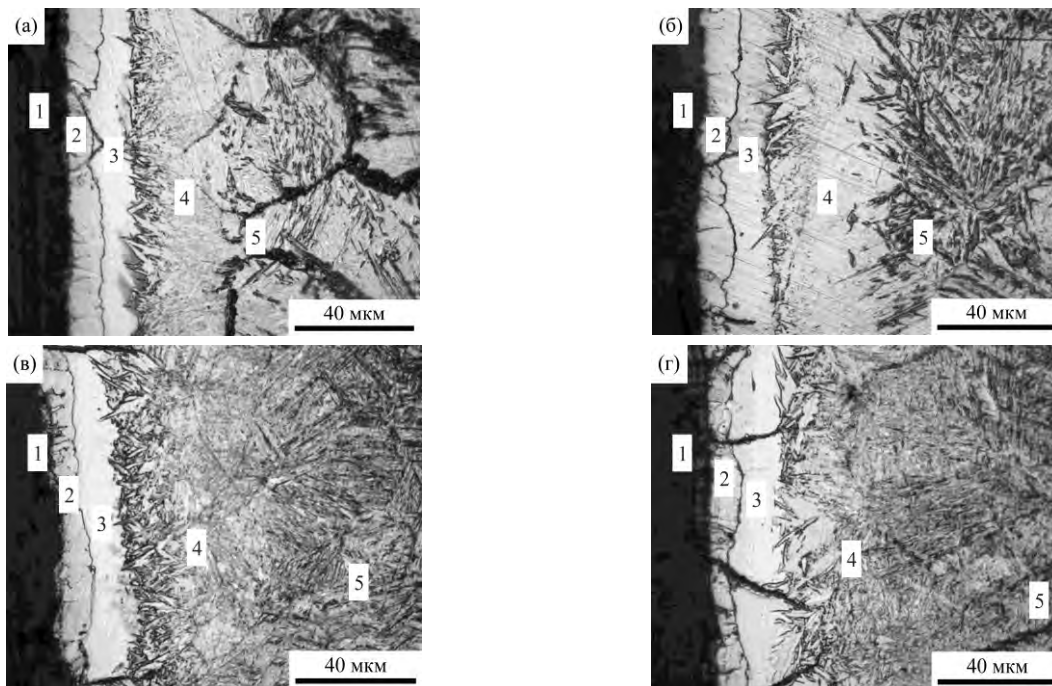
Таблица 1. Значения убыли массы  $m$ , шероховатости поверхности  $R_a$  и плотности тока коррозии  $j$  образцов после катодного азотирования при 750 °С различной продолжительностью  $t$

$t$ , мин	$m$ , мг	$R_a$ , мкм	$j$ , мкА/см <sup>2</sup>
5	112	$0,71 \pm 0,09$	12,7
10	171	$2,40 \pm 0,21$	16,0
20	414	$2,41 \pm 0,36$	20,8
30	434	$3,20 \pm 0,16$	18,6
до обработки		$1,00 \pm 0,10$	31,0

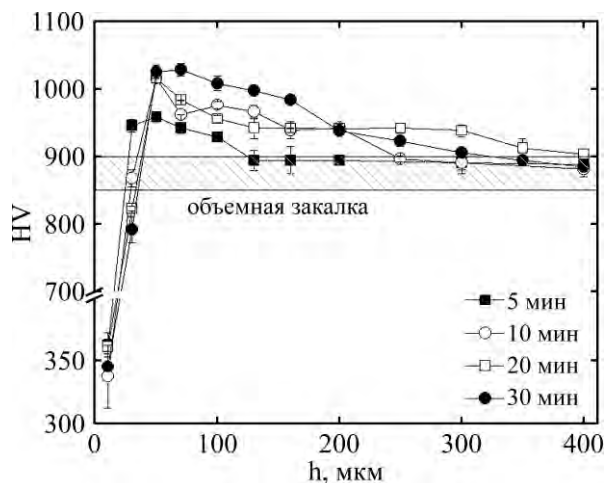
$\text{Fe}_3\text{O}_4$  (рис. 1). Под действием электрических разрядов, характерных для катодного процесса, наружный слой подвергается эрозии, что приводит к росту шероховатости поверхности образца (рис. 2). В этих условиях шероховатость образцов по параметру  $R_a$  возрастает от 1,0 до 2,5–3,0 мкм после азотирования при 750 °С в течение 10–30 мин (табл. 1). После обработки стали в течение 5 мин наблюдается снижение шероховатости до 0,7 мкм, что указывает на конкуренцию действия электрических разрядов со скоростью высокотемпературного окисления, заполняющего поры в слое и превалирующего над эрозией. С увеличением продолжительности азотирования от 5 до 30 мин масса образцов снижается (табл. 1). Под действием разрядов

наружный оксидный слой частично отслаивается в местах образования кратеров и изломов, поэтому в электролите наблюдается накопление мелкодисперсных частиц оксидов железа.

Результаты металлографического анализа показали, что катодное азотирование стали 45 приводит к формированию в поверхностной зоне нитридно-мартенситных слоев, состоящих, по данным рентгеновского анализа, из нитридов  $\text{FeN}$ ,  $\text{Fe}_3\text{N}$  и  $\text{Fe}_4\text{N}$ , мартенсита и остаточного аустенита (рис. 1), общей толщиной до 100 мкм с увеличением продолжительности обработки, ниже которых расположен мартенсит и далее исходная ферритно-перлитная структура (рис. 3). Совокупность нитридно-мартенситных слоев в



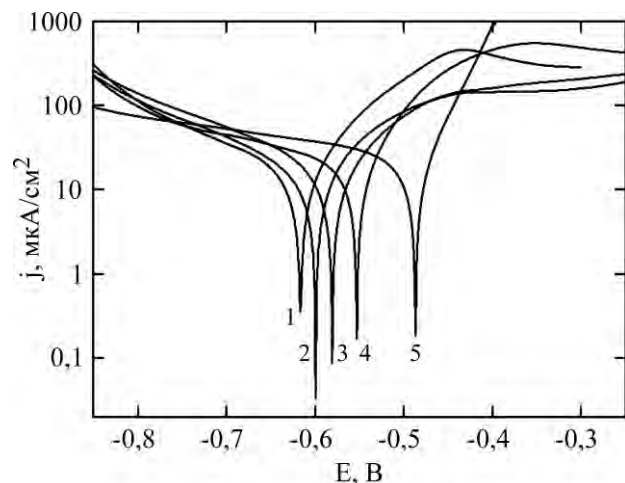
**Рис. 3.** Поперечное сечение образца из стали 45 после катодного азотирования при 750 °С в течение 5 мин (а), 10 мин (б), 20 мин (в) и 30 мин (г): 1 – оксидный слой; 2 – слой высших нитридов FeN и Fe<sub>3</sub>N; 3 – слой низших нитридов Fe<sub>4</sub>N; 4 – мартенситный слой; 5 – исходная структура.



**Рис. 4.** Распределение микротвердости в поверхностном слое стали 45 после катодного азотирования при 750 °С различной продолжительности.

данном случае будет являться модифицированным слоем поверхности стали. Измерение микротвердости модифицированного слоя стали показало, что максимальное значение для температуры 750 °С составляет 1040 HV и достигается после азотирования в течение 30 мин (рис. 4). Полученный результат превышает значение твердости, достигаемое закалкой в электролите с выдержкой для нагрева в течение 30 с, что подтверждает насыщение стали азотом. После обработки в течение 10 и 20 мин максимальная микротвердость снижается до 1015 HV, а азотирование в течение 5 мин способствует достижению микротвердости не более 950 HV.

Результаты коррозионных испытаний показали снижение плотности тока коррозии в 1,5–2,4 раза после обработки при температуре



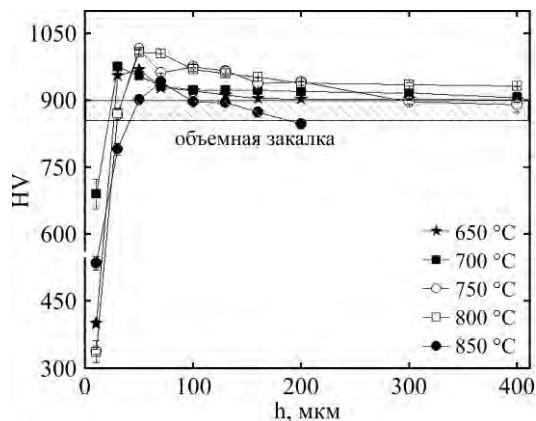
**Рис. 5.** Поляризационные кривые образцов из стали 45 до (5) и после катодного азотирования при 750 °С в течение 5 мин (1), 10 мин (2), 20 мин (4) и 30 мин (3).

750 °С с различной продолжительностью по сравнению с необработанной сталью (рис. 5, табл. 1). Положительный эффект может быть связан с одновременным действием нитридов и оксидов железа, как и в случае анодного азотирования [4]. Наибольшее снижение плотности тока, как и шероховатости, наблюдается после обработки в течение 5 мин, но если проводить комплексную оценку по всем исследуемым свойствам поверхности, то предпочтительной является обработка в течение 10 мин.

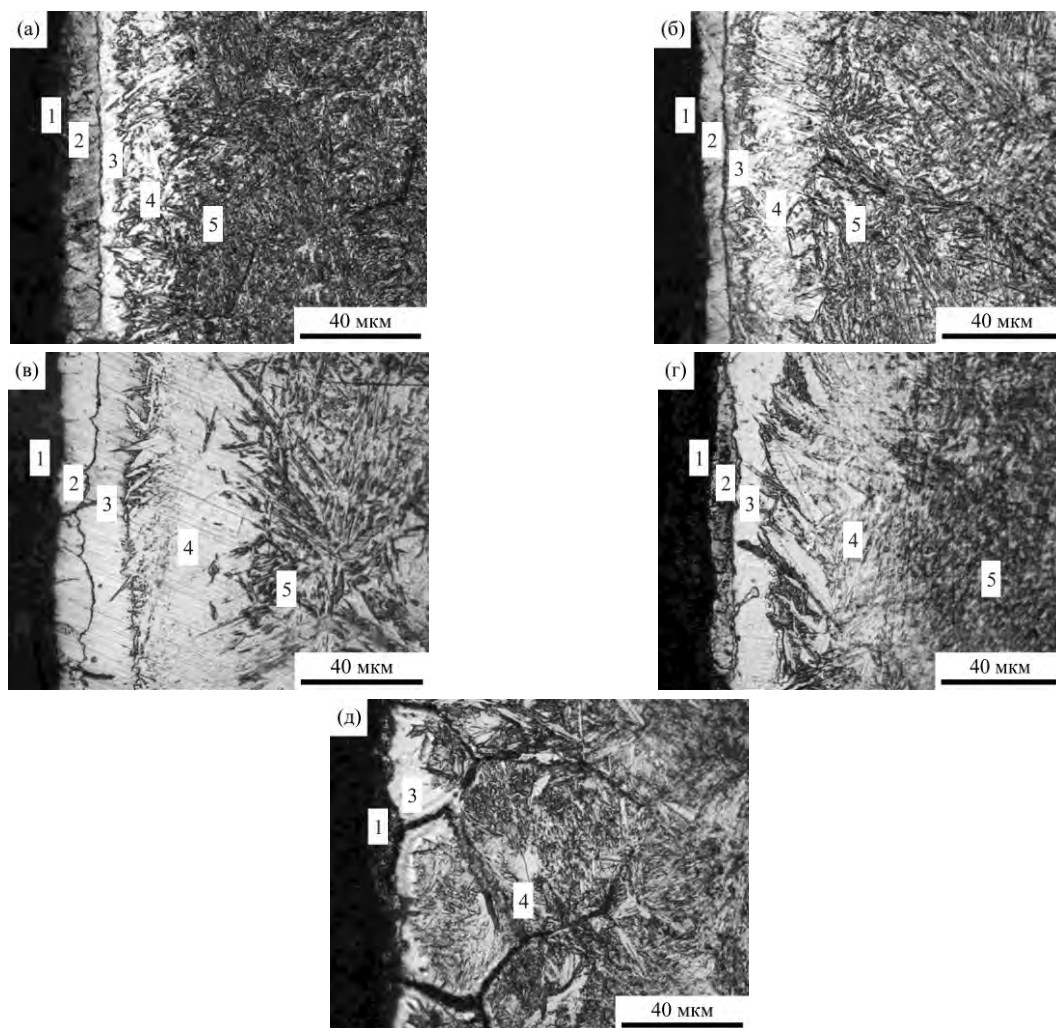
**Влияние температуры обработки.** Катодное азотирование стали в течение 10 мин при варьировании температуры обработки от 650 до 850 °С приводит к нелинейному изменению убыли массы образцов: до температуры 800 °С наблюдается интенсификация процесса, а затем резкое

**Таблица 2.** Значения убыли массы  $m$ , шероховатости поверхности  $R_a$  и плотности тока коррозии  $j$  образцов после катодного азотирования в растворе хлорида аммония (5%) и аммиака (5%) в течение 10 мин при различной температуре  $T$

$T, ^\circ\text{C}$	$m, \text{мг}$	$R_a, \text{мкм}$	$j, \text{мкА/см}^2$
650	154	$2,17 \pm 0,19$	20,5
700	130	$2,03 \pm 0,11$	19,4
750	171	$2,40 \pm 0,21$	16,0
800	184	$2,69 \pm 0,35$	18,9
850	254	$0,83 \pm 0,05$	17,3
до обработки		$1,00 \pm 0,10$	31,0



**Рис. 6.** Распределение микротвердости в поверхностном слое стали 45 после катодного азотирования в растворе хлорида аммония (5%) и аммиака (5%) в течение 10 мин при различной температуре обработки.



**Рис. 7.** Поперечное сечение образца из стали 45 после катодного азотирования в растворе хлорида аммония (5%) и аммиака (5%) в течение 10 мин при 650 °C (а), 700 °C (б), 750 °C (в), 800 °C (г) и 850 °C (д): 1 – оксидный слой; 2 – слой высших нитридов  $\text{FeN}$  и  $\text{Fe}_3\text{N}$ ; 3 – слой низших нитридов  $\text{Fe}_4\text{N}$ ; 4 – мартенситный слой; 5 – исходная структура.

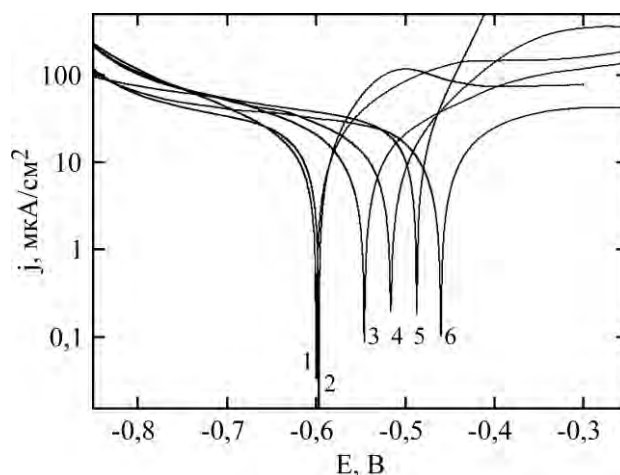


Рис. 8. Поляризационные кривые образцов из стали 45 до (5) и после катодного азотирования в течение 10 мин при различной температуре обработки: 650 °С (6), 700 °С (2), 750 °С (1), 800 °С (4) и 850 °С (3).

замедление (табл. 2). Данная зависимость отражает конкуренцию между высокотемпературным окислением и действием электрических разрядов в электролизной плазме. Шероховатость поверхности  $R_a$  после азотирования при температурах 650–800 °С составляет 2,0–2,7 мкм и уменьшается до 0,8 мкм после обработки при 850 °С, когда высокотемпературное окисление превалирует над действием электрических разрядов, приводя к заполнению пор.

Максимальное значение микротвердости в модифицированном слое после азотирования при постоянной продолжительности 10 мин достигается после обработки при температуре 750–800 °С и составляет 1015 HV (рис. 6). В этом случае металлографически отчетливо выявляются все диффузионные зоны, а модифицированный слой имеет наибольшую толщину (рис. 7). При более низких температурах обработки толщина модифицированного слоя снижается, а микротвердость не превышает 975 HV, что связано со снижением скорости диффузии азота, имеющей тепловую природу. После азотирования при 850 °С толщина модифицированного слоя и микротвердость также снижаются, что объясняется интенсификацией высокотемпературного окисления поверхности стали, замедляющего диффузию азота. Данные закономерности соответствуют ранее обнаруженным при анодном азотировании в этом электролите [2].

Результаты коррозионных испытаний показали снижение плотности тока коррозии в 1,5–1,9 раза после обработки в течение 10 мин при различной температуре по сравнению с необработанной сталью (рис. 8, табл. 2). Наибольшее снижение тока коррозии наблюдается после обработки при 750 °С, что с учетом наибольшего значения твердости модифицированного слоя при данных условиях обработки позволяет считать их оптимальными.

Можно отметить в целом снижение плотности тока коррозии после обработки при высоких температурах при превалировании высокотемпературного окисления, подтверждая положительную роль оксидов в коррозионно-защитных свойствах.

## ВЫВОДЫ

1. Показана возможность катодного электролитно-плазменного азотирования стали 45 азотом в водном электролите на основе аммиака (5%) и хлорида аммония (5%), применяемого для анодного варианта обработки.

2. Катодное азотирование стальной поверхности приводит к формированию структуры, включающей поверхностный слой оксидов состава FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> как результат высокотемпературного окисления поверхности в парах водного электролита, а также нитридно-мартенситные слои, состоящие из нитридов FeN, Fe<sub>3</sub>N и Fe<sub>4</sub>N, мартенсита и остаточного аустенита. Микротвердость модифицированного слоя достигает до 1040 HV после обработки при 750 °С в течение 30 мин. Данные характеристики состава и структуры практически соотносятся с таковыми после анодного азотирования, можно говорить о большем содержании высших нитридов после катодной обработки, вероятно, ввиду большего времени азотирования.

3. Обнаружено совместное влияние электрических разрядов, приводящих к эрозии поверхности и росту ее рельефности и шероховатости, и высокотемпературного окисления, способствующего заполнению пор и кратеров оксидами с последующим снижением шероховатости. Конкуренция этих одновременно протекающих процессов будет определять морфологию и шероховатость поверхности.

4. Установлено, что катодное насыщение поверхности стали 45 азотом и ее дополни-

тельное оксидирование приводят к снижению плотности тока коррозии в 1,5–2,4 раза. В данном случае можно говорить об аналогии влияющих факторов на коррозионные свойства азотированной поверхности анодному варианту обработки.

5. Выявлен оптимальный режим катодного азотирования стали 45 в водном электролите на основе аммиака (5%) и хлорида аммония (5%), включающий температуру обработки 750 °С и ее продолжительность 10 мин, который позволяет повысить микротвердость поверхностного слоя до 1015 HV при снижении плотности тока коррозии в 1,9 раза. Данный режим аналогичен анодному азотированию стали.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10094) Костромскому государственному университету.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Belkin, P.N., Kusmanov, S.A., Plasma Electrolytic Nitriding of Steels, *J. Surf. Invest. X-ray Synchrotron Neutron Techn.*, 2017, vol. 11, no. 4, p. 767.
2. Kusmanov, S.A., Smirnov, A.A., Belkin, P.N., Features of Nitroquenching of Medium–Carbon Steel during Anodic Electrolyte–Plasma Processing, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2016, vol. 52, no. 1, p. 133.
3. Kusmanov, S.A., Smirnov, A.A., Kusmanova, Yu.V., Belkin, P.N., Anode plasma electrolytic nitrohardening of medium carbon steel, *Surf. Coat. Technol.*, 2015, vol. 269, p. 308.
4. Smirnov, A.A., Silkin, S.A., Belkin, P.N., Dyakov, I.G., et al., Improvement of corrosion and wear resistance of 45 steel with anode plasma electrolyte nitriding, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 2017, vol. 60, no. 1, p. 81.
5. Гридина, Ю.В., Бруслинский, Б.А., Коглер, Е.Е., О некоторых особенностях азотирования в электролите, *Известия вузов (черная металлургия)*, 1968, no. 10, p. 110.
6. Nie, X., Wang, L., Yao, Z.C., Zhang, L., et al., Sliding wear behaviour of electrolytic plasma nitrided cast iron and steel, *Surf. Coat. Technol.*, 2005, vol. 200, no. 5–6, p. 1745.
7. Rakhadilov, B., Kurbanbekov, S., Mimiya, A., The influence of electrolytic-plasma nitriding on the structure and tribological properties of high-speed steels, *Tribologia*, 2015, no. 6, p. 93.
8. Skakov, M., Rakhadilov, B., Sheffler, M., Influence of Electrolyte Plasma Treatment on Structure, Phase Composition and Microhardness of Steel P6M5, *Key Eng. Mater.*, 2013, vol. 531–532, p. 627.
9. Kong, J.H., Okumiya, M., Tsunekawa, Y., Takeda, T., et al., Surface modification of SCM420 steel by plasma electrolytic treatment, *Surf. Coat. Technol.*, 2013, vol. 232, p. 275.
10. Hua, X.-Z., Zhou, L., Cui, X., Zou, A.-H., et al., The Effect of Ammonia Water on The Microstructure and Performance of Plasma Electrolytic Saturation Nitriding Layer of 38CrMoAl Steel, *Phys. Proc.*, 2013, vol. 50, p. 304.
11. Aliev, M.Kh., Sabour, A., Taheri, P., Study of corrosion protection of different stainless steels by nanocrystalline plasma electrolysis, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2008, vol. 44, no. 4, p. 402.
12. Smirnov, A.A., Kusmanov, S.A., Kusmanova, I.A., Belkin, P.N., Effect of Electrolyte Depletion on the Characteristics of the Anodic Plasma Electrolytic Nitriding of a VT22 Titanium Alloy, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 5, p. 413.

#### Summary

The structural-phase composition and some properties of medium-carbon steel modified surface after cathodic plasma electrolytic nitriding in a solution of ammonium chloride and ammonia have been studied. It is shown that cathodic nitriding of a steel surface is accompanied by high-temperature oxidation with the formation of oxides FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, as well as nitrogen diffusion and quenching with the formation of FeN, Fe<sub>3</sub>N, and Fe<sub>4</sub>N phases, martensite and the retained austenite. The competing effect of surface erosion by the actions of discharges and high-temperature oxidation on the morphology and roughness of the surface was revealed. It was established that the maximum microhardness of the modified layer reaches 1040 HV, and the corrosion current density of the nitrided surface decreases by a factor of 1.5–2.4.

**Keywords:** cathodic plasma electrolytic treatment, nitriding, microstructure, surface roughness, microhardness, corrosion resistance