

Скаков М.К., Ерболатова Г.У.,
Рахадиллов М.К., Ерболатұлы Д.,
Манапбаева А.Б.

**Исследование фазового
состава и коррозионной
стойкости поверхностных
слоев сплава 40ХНЮ после
плазменной
химико-термической
обработки**

Skakov M.K., Yerbolatova G.U.,
Rakhadilov M.K., Yerbolatuly D.,
Manapbayeva A.B.

**Study of corrosion resistance and
surface layers phase composition
of 40CrNiAl alloy after plasma
thermochemical treatment**

Сқақов М.Қ., Ерболатова Г.У.,
Рахадиллов М.Қ., Ерболатұлы Д.,
Манапбаева А.Б.

**Плазмалы химия-термиялық
өңдеуден кейін 40ХНЮ
қорытпаның беткі қабатының
фазалық құрылымы мен
коррозияға төзімділігін зерттеу**

В данной статье изучены фазовый состав поверхностного модифицированного слоя, а также коррозионная стойкость дисперсионно-твердеющего сплава 40ХНЮ после плазменной химико-термической обработки. Показано, что в исходном состоянии микроструктура имеет неоднородную разнотельную структуру аустенита. Установлено, что микроструктура модифицированной поверхности после плазменной химико-термической обработки, содержащая частицы карбидов и нитридов, обладает высокой коррозионной устойчивостью к воздействию агрессивной среды. Определено, что при цементации, нитроцементации и азотировании появление частиц упрочняющих фаз – γ' -фазы (Ni_3Al), карбидов Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 и нитридов Ni_3N , CrN , Cr_2N изменяет структурно-фазовое состояние модифицированной поверхности. Установлены оптимальные параметры цементации, азотирования и нитроцементации. Выявлено, что за счет образования крупных и мелких частиц карбидов хрома и нитридов никеля и хрома уменьшилась скорость коррозии и увеличилась коррозионная стойкость.

Ключевые слова: цементация, нитроцементация, азотирование, модифицированная поверхность, коррозионная стойкость.

This article investigated the phase composition of the surface modified layer and the corrosion resistance of precipitation-hardening 40CrNiAl alloy after plasma thermochemical processing. It is shown that in the initial state has an inhomogeneous microstructure inequigranular austenite structure. It is found that the microstructure of the modified surface after plasma chemical-thermal treatment comprising particles of carbides and nitrides, have a high corrosion resistance to aggressive environments. It was determined that while carburizing, carbonitriding and nitriding the appearance of particle hardening phases – γ' -phase (Ni_3Al), carbides chromium, nitrides nickel and chromium changes structural and phase state of the modified surface. The optimal parameters of carburizing, nitriding and carbonitriding. It was revealed that due to the formation of large and small particles of chromium carbides and nitrides of nickel and chromium reduce the rate of corrosion and increased corrosion resistance.

Key words: carburizing, carbonitriding, nitriding, surface-modified corrosion resistance.

Берілген мақалада плазмалы химия-термиялық өңдеуден кейін 40ХНЮ қорытпаның фазалық құрылым мен коррозияға төзімділігі зерттелген. Бастапқы күйде құрылымы әртүрлі түйіршікті екені көрсетілген. Плазмалы химия-термиялық өңдеуден кейін карбиттер мен нитриттерден тұратын модификацияланған беттің құрылымы әсер етіп тұрған агрессивті ортаға жоғары коррозиялық төзімділігі бар екені анықталды. Цементация, азоттау және нитроцементация кезінде пайда болған шынықтыру фазалар бөлшектері: γ' -фаза (Ni_3Al), хром карбидтары және хром мен никель нитридтары модификацияланған беткі қабатты айтарлықтай өзгертеді. Цементацияның, азоттаудың және нитроцементацияның қолайлы параметрлері анықталды. Плазмалық өңдеуден кейін 40ХНЮ қорытпасы айтарлықтай жоғары беріктікке ие болатындығы және коррозия төзімділігінің артатындығы анықталды.

Түйін сөздер: цементтеу, нитроцементтеу, азоттау, өзгертілген бет, тоттану беріктігі.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СПЛАВА 40ХНЮ ПОСЛЕ ПЛАЗМЕННОЙ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕС- КОЙ ОБРАБОТКИ

Введение

Известно, что состояние поверхности во многом определяет уровень прочности и эксплуатационные свойства деталей машин. Именно поверхность изделия испытывает повышенный износ, контактные нагрузки и разрушается вследствие коррозии [1,2]. Эффективным способом поверхностного упрочнения сталей и сплавов является плазменная химико-термическая обработка [3,4]. Модифицирование поверхности изделий в электролитной плазме повышает прочность изделия, износостойкость, сопротивление коррозии. На поверхности создается система твердых включений, полос или упрочняется вся поверхность [5].

Целью данного исследования является изучение фазового состава поверхностного слоя и коррозионной стойкости сплава 40ХНЮ после цементации, нитроцементации и азотирования в электролитной плазме с последующей закалкой.

Материал и методы исследования

Для исследования изготовили пластинчатые образцы размером 20x20x5 мм³ из прутка сплава 40ХНЮ, содержащей, % (масс.): 39,0Cr, 3,3Al, 0,03C, 0,6Fe, 0,1Mn, 0,01P, 0,01S, 0,1Si. Цементацию, нитроцементацию и азотирование проводили на установке [6] следующим образом: образец сплава 40ХНЮ частично погружали в электролит на глубину 4-5 мм, затем нагревали образец до температур 700-1000⁰С при напряжении 320 В и силой тока 20-25 А и выдерживали 12-14 сек., потом напряжение снижали до 140 В и силой тока до 10-15 А и выдерживали при данном режиме 3-7 минут и после чего осуществляли закалку образца в потоке охлажденного электролита. Температуру нагрева измеряли мультиметром марки UT-70В со встроенной термопарой и варьировали от 700⁰С до 1000⁰С с шагом 50⁰С.

Таблица 1 – Технические параметры плазменной химико-термической обработки

Виды обработки	Состав электролита (%,-массовый)	$T_n, ^\circ\text{C}$	U, В	I, А	τ , мин
Цементация	10%-С3Н8О3 10%-Na2CO3	900, 950, 1000	170	25	3, 5, 5
Азотирование	30%-NH2CONH2, 15%-Na2CO3	700 750	140	30	5, 7 5, 7
нитроцементация	10%-С3Н8О3, 20%-(NH ₂) ₂ CO, 10%-Na2CO3	700	150	25	5, 7

Морфологию структуры поверхности изучали на растровом электронном микроскопе JSM-6390LV, оснащенный приставкой энергодисперсионного анализа и на оптическом микроскопе МИМ-7. Исследование фазового состава и кристаллической структуры образцов сплава осуществляли методами рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с использованием CuK_α -излучения при ускоряющем напряжении 40 кВ и анодном токе 30 мА. Коррозионные испытания проводили на электрохимическом детекторе ЕС3000. Испытания проводились на образцах площадью 1 см². В качестве среды для исследования коррозионной стойкости применялся водный раствор H₂SO₄ (10%). Образец погружали в электролизер в качестве катода. Скорость коррозии поверхности определяли по уменьшению массы образца после удаления продуктов коррозии [7]:

$$K = \frac{m_0 - m_1}{S \cdot \tau},$$

где m_0 и m_1 – масса исходного образца и после удаления продуктов коррозии, г; S – площадь открытой поверхности образца, м²; τ – время испытаний, час.

Результаты исследований и их обсуждение

На рис.1 приведен фрагмент микроструктуры поверхности сплава 40ХНЮ после электрохимического травления шлифов в 10%-ном водном растворе азотной кислоты. Результаты металлографических исследований свидетельствуют о том, что в исходном состоянии микроструктура имеет неоднородную разнотельную структуру аустенита (рис.1, а). Поверхность образца после обработки плазменной цементацией при температуре 1000^oC в течение 5 минут представлена на рисунке 1б. Видно, что после

обработки наблюдается рост карбидов, никелевый аустенит обедняется легирующими элементами и обогащается углеродом, на границах зерен образовались частицы карбида хрома. Известно, что образование карбидов по границам зерен аустенита оказывает непосредственное влияние на прочностные свойства сплава. На рисунке 1 в представлена микроструктура после плазменного азотирования при температуре 700^oC в течение 7 минут, где видно, что границы зерен обогащаются нитридами никеля. После нитроцементации при температуре 700^oC в течение 5 минут происходит изменение морфологии поверхности сплава. Таким образом, микроструктура модифицированной поверхности во всех трех случаях, содержащая частицы карбидов и нитридов, обладает высокой коррозионной устойчивостью к воздействию агрессивной среды.

По данным рентген-фазового анализа выяснено, что на поверхности сплава 40ХНЮ после цементации обнаружены дифракционные линии фаз Cr₂₃C₆, Cr₂O₃, γ -фазы на основе Ni и α -фазы на основе Cr. После азотирования в электролитной плазме также обнаружены γ' -фаза (Ni₃Al), Ni₃N (параметры ячейки a=0,46329 нм, c=0,43171 нм) фазы. После нитроцементации имеются также γ' -фаза (Ni₃Al) и фазы Ni₃N, CrN, Cr₂N, Cr₇C₃ и Cr₂₃C₆. За счет образования этих упрочняющих фаз после обработки в электролитной плазме сплава изменяется структурно-фазовое состояние модифицированной поверхности. По полученным данным установлены наиболее оптимальные режимы для цементации, нитроцементации и азотирования. Оптимальным параметром плазменной цементации является температура 1000^oC с выдержкой в течение 5 минут, для плазменного азотирования – температура 750^oC в течение 7 минут, а для плазменной нитроцементации – температура 700^oC в течение 5 минут.

В таблице 2 представлены данные по коррозионным испытаниям до и после обработки образцов сплава 40ХНЮ при периодическом погружении в водный раствор H_2SO_4 (10%) с выдержкой в течение 5 минут. Сравнивая по-

лученные результаты, можно сказать, что после плазменной химико-термической обработки скорость коррозии снижается, коррозионная стойкость сплава 40ХНЮ повышается в 2-2,5 раза по сравнению с исходным состоянием

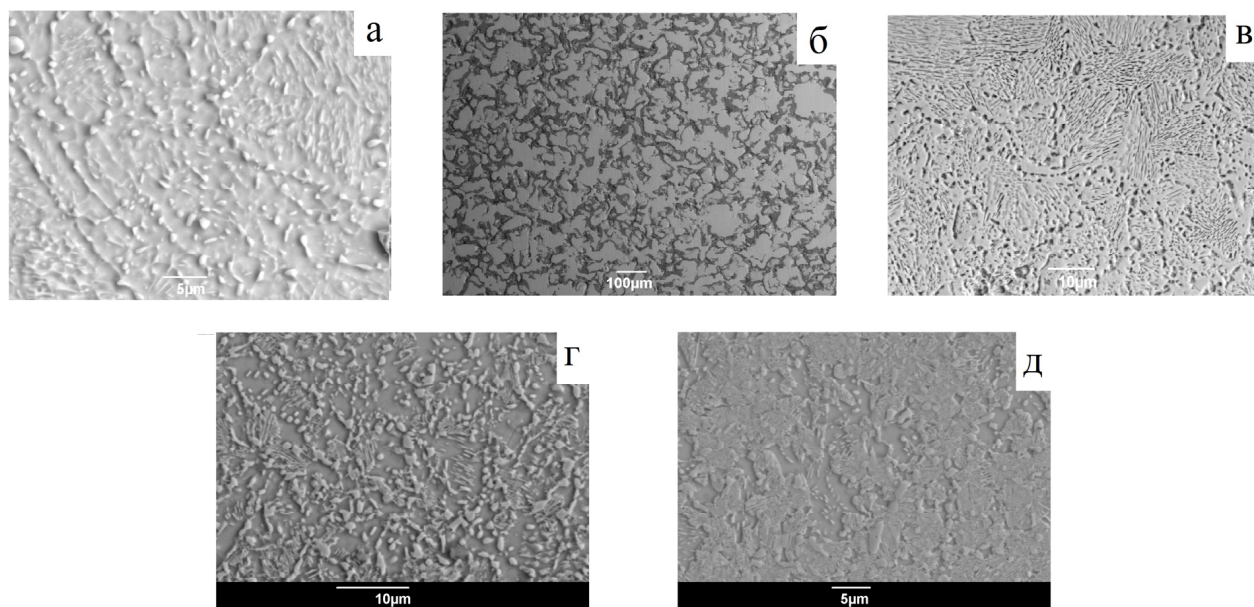


Рисунок 1 – Микроструктура поверхности сплава 40ХНЮ: а – исходное состояние (после закалки 1200°C (10 мин)); б – после цементации при температуре 1000°C (5 мин); в – после азотирования при температуре 700°C (7 мин); г – после азотирования при температуре 750°C (7 мин); д) после нитроцементации при температуре 700°C (5 мин).

Таблица 2 – Коррозионные испытания образцов стали 12Х18Н10Т в водном растворе H_2SO_4 с концентрацией 10%

Состояние	Продолжительность коррозионных испытаний			
	5 минут (0,083 ч)			
	потеря массы, г/м ²	скорость коррозии, г/(м ² ·ч)	ЭДС, мВ	Скорость развертки, мВ/с
Исходное (после закалки 1200°C 10 мин)	81	976	1014,9	60,03
После цементации 900°C 3 мин	33	398	780,73	
После цементации 1000°C 5 мин	39	470	734,41	
После азотирования 700°C 7 мин	41	494	815,92	
После азотирования 750°C 5 мин	48	578	774,27	
После нитроцементации 700°C 5 мин	29	349	788,8	

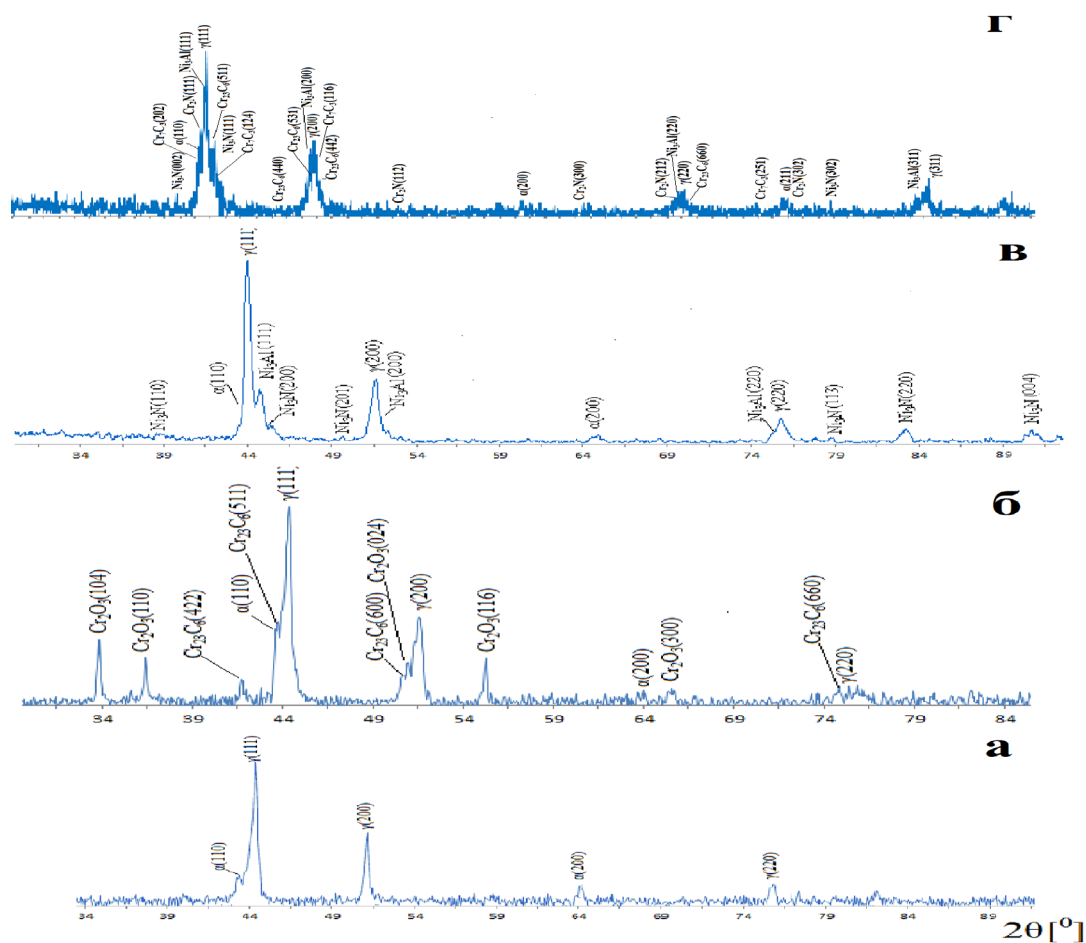


Рисунок 2 – Рентгеновская дифрактограмма сплава 40ХНЮ: а – после закалки при температуре 1200°C (10 мин); б – после цементации при температуре 1000°C (5 мин); в – после азотирования при температуре 700°C (7 мин); г – после нитроцементации при температуре 700°C (5 мин)

Выводы

На основании анализа полученных результатов можно сделать следующие выводы:

- установлено, что после плазменной цементации при температуре 1000°C в течение 5 минут, плазменном азотировании при температуре 750°C в течение 7 минут и плазменной нитроцементации при температуре 700°C в течение 5 минут появление частиц упрочняющих фаз – γ' -фазы (Ni_3Al), карбидов Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 и нитридов

Ni_3N , CrN , Cr_2N на поверхности сплава 40ХНЮ изменяет структурно-фазовое состояние модифицированной поверхности, повышает коррозионную стойкость к воздействию агрессивной среды;

- обнаружено, что после плазменной химико-термической обработки скорость коррозии уменьшается, увеличивается коррозионная стойкость за счет образования крупных и мелких частиц карбидов хрома и нитридов никеля и хрома.

Литература

- 1 Смирнов И.В., Белкин П.Н. и др. Мир материалов и технологий. В 2-х томах, Том 1. – М.: Техносфера, 2011. – 464 с.
- 2 Ерболатова Г.У., Скаков М.К., Жапарова М.С. Исследование микроструктуры и износостойкости сплава на основе Ni после плазменного азотирования // Сборник статей Международной научно-практической конференции «Динамика развития современной науки». –Уфа, 2015. – С.152.

- 3 Минкевич А.Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов / А.Н. Минкевич. – М.: Машиностроение, 1965. – 331 с.
- 4 Лахтин Ю.М. Химико-термическая обработка металлов / Ю.М. Лахтин, Б.Н. Арзамасов. – М.: Metallurgiya, 1985. – 256 с.
- 5 Тюрин Ю. Н., Жадкевич М.Л. Плазменные упрочняющие технологии / Ю.Н. Тюрин, М.Л. Жадкевич. – Киев: Наукова думка, 2008. – 216 с.
- 6 Скаков М.К., Веригин А.А., Сапатбаев Е.Е. и др. Установка электролитно-плазменной обработки. // Патент на полезную модель РК №878. Оpubл. бюлл. №11 от 15.11.2012.
- 7 ГОСТ 9.907-83. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний. – М.: Изд-во стандартов, 1999. – 18 с.

References

- 1 Suminov I.V., Belkin P.N. i dr. Mir materialov i tehnologij. V 2-h tomah, Tom 1, M. izd. Tehnosfera, 2011, – 464 s.
- 2 Yerbolatova G.U., Skakov M.K., Zhaparova M.S. Issledovanie microstructure i iznosostoikosti splava na osnove Ni posle plazmennogo azotirovaniy // Sbornik statei Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferensii «Dinamika razvitiy sovremennoi nauki», Ufa, 2015.-s.152.
- 3 Minkevich A.N. Himiko-termicheskay obrabotka metallov i splavov / A.N. Minkevich. – М.: Mashinostroenie, 1965. – 331 s.
- 4 Lahtin Yu.M. Himiko-termicheskay obrabotka metallov / Yu.M. Lahtin, B.N. Arzamasov. – М.: Metallurgiy, 1985. – 256 s.
- 5 Tyurin Yu.N., Zhadkevich M.L. Plazmennie uprochnyushie tehnologii / Yu.N. Tyurin, M.L. Zhadkevich.– Kiev: Naukova dumka, 2008. – 216s.
- 6 Skakov M.K., Verigin A.A., Sapataev E.E. I dr Ustanovka elektrolitno-plazmennoi obrabotki. // Patent na poleznuyu model RK №878. Opubl. Byul. №11 ot 15.11.2012.
- 7 GOST 9.907-83. Metody udaleniya produktov korrozii posle korrozionnyh ispytaniy. M.: Izd-vo standartov, 1999. 18 s.