

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет»
Институт нефти и газа им. М.С. Гуцериева
Кафедра теплоэнергетики

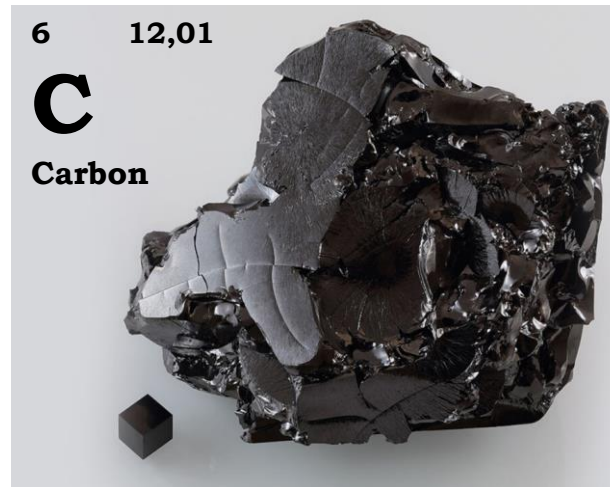
«Энергия инноваций в инженерном образовании-2022»

**Влияние азотирования поверхности хромсодержащих сталей на их
коррозионную стойкость при различных характеристиках
образовавшихся пленок**

К.т.н., доцент Борисова Елена Михайловна

Ижевск, 2022

Хромсодержащие стали



Легированные стали – сплавы на основе железа, в химический состав которых специально введены легирующие элементы, обеспечивающие при определенных способах производства и обработки требуемую структуру и свойства.

сортовой и листовой прокат; поковки; холоднокатаные трубы; литые детали и т.д.

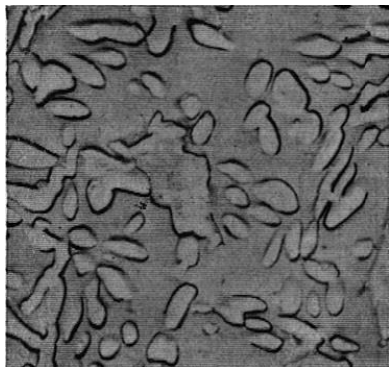
- хромистые
- хромоникелевые
- хромомарганцевые
- хромомарганцево никелевые

горячекатаные и

Хромсодержащие стали

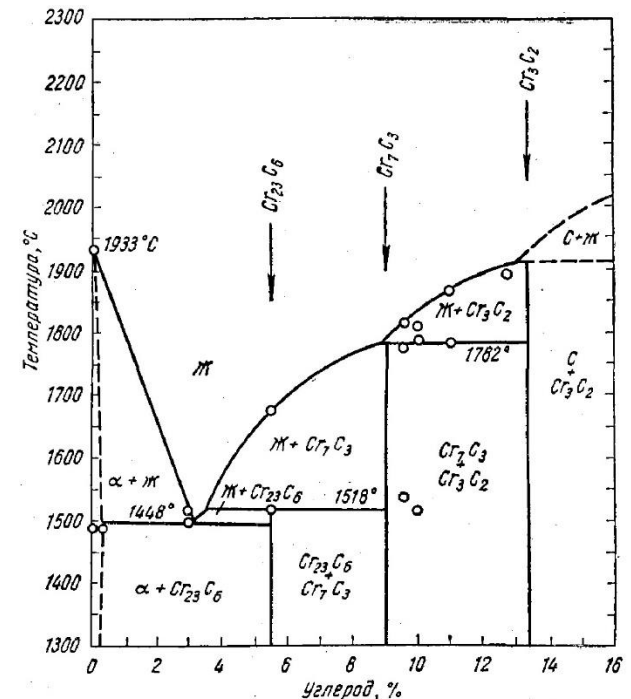


Хромистые стали обладают повышенной стойкостью как к электрохимической (низкотемпературной), так и к химической (высокотемпературной) коррозии.



В средах, содержащих электролит, коррозионная стойкость объясняется высокой склонностью к пассивации. При содержании Cr 11÷12% и более и невысоком содержании С пассивирующие слои – тонкие пленки, состоящие главным образом из Cr_2O_3 . Сталь подобно Cr приобретает способность к самопассивации.

Хром ↑ способность сталей к термическому упрочнению, стойкость к коррозии и окислению, обеспечивает повышение прочности при повышенных температурах, повышает сопротивление абразивному износу высокоуглеродистых сталей.

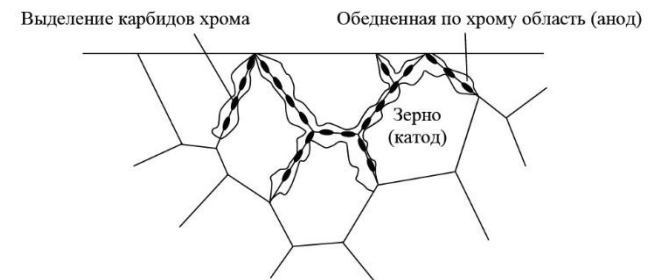
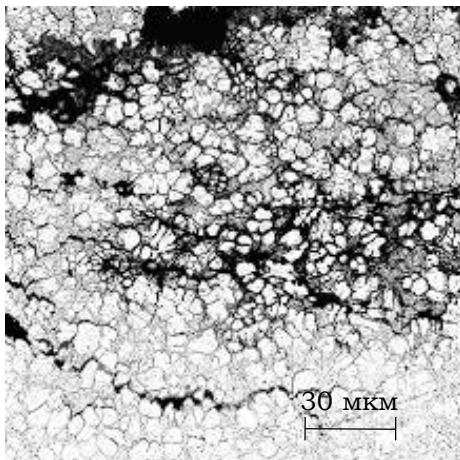


Хромсодержащие стали

Основной недостаток – неустойчивость к коррозии в хлорированных средах: склонны к коррозионному растрескиванию и точечной коррозии в средах, содержащих ионы хлора.

Хромоникелевые стали: недостатки – трудная свариваемость, невысокая прочность, рост зерна во время нагревания, межкристаллитная коррозия, хрупкость при нагревании от 400°С до 500°С.

Межкристаллитная коррозия обусловлена тем, что часть хрома около границ зерна взаимодействует с углеродом и образует карбиды.

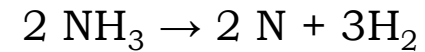


Lawrynowicz, Z. Diagnostics of the effect of prior cold deformation and aging time on intergranular corrosion resistance in case of austenitic stainless steel: proceedings

Азотирование поверхности стали

Азотирование поверхности стали – вид химико-термической обработки, целью которого является насыщение поверхности азотом для улучшения функциональных свойств:

- ↑ твердости и износостойкости;
- ↑ коррозионной стойкости.



Атомарный азот адсорбируется поверхностью и диффундирует вглубь обрабатываемого изделия.

Способ азотирования	Расплав солей	Газ	Плазма
Среда	Цианат/ Цианит	NH_3 $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$	$\text{N}_2 + \text{H}_2$ $\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4$
Температура, °С	560 - 580	510 - 540 550 - 620	300 - 590 500 - 590
Длительность, ч	0,2 - 3	20 - 120 1,5 - 6	5 - 60 0,2 - 6
Результат	Карбонитрид	Нитрид Карбонитрид	Нитрид Карбонитрид



ООО "Ионные Технологии"

Азотирование поверхности стали

Глубина и поверхностная твердость азотированного слоя зависят от ряда факторов: t° азотирования, t азотирования и состав азотируемой стали.

Для повышения поверхностной твердости и износостойкости процесс проводят при температуре $500\div 560^\circ\text{C}$ в течение $24\div 90$ ч. Содержание азота в поверхностном слое составляет $10\div 12\%$. толщина слоя (h) – $0,3\div 0,6$ мм. На поверхности получают твердость около 1000 HV. Охлаждение проводят вместе с печью в потоке аммиака.

Для азотирования в этом случае используют стали, содержащие хром, алюминий, молибден, титан. Нитриды этих элементов дисперсны и обладают высокой твердостью и термической устойчивостью.

Антикоррозионное азотирование проводят и для легированных, и для углеродистых сталей. Температура проведения азотирования – $650\div 700^\circ\text{C}$, продолжительность процесса - 10 ч. На поверхности образуется слой ϵ -фазы (твердый раствор на основе нитрида железа Fe_3N , имеющий гексагональную решетку) толщиной $0,01\div 0,03$ мм. который обладает высокой стойкостью против коррозии.

Азотирование поверхности стали

Значительное сокращение времени азотирования достигается при ионном азотировании. Происходит ионизация азотосодержащего газа, и ионы, бомбардируя поверхность катода, нагревают его до температуры насыщения. Катодное распыление осуществляется в течение 5÷60 мин. при напряжении 1100÷1400 В и давлении 0,1÷0,2 мм рт.ст., рабочее напряжение 400÷1100 В, продолжительность процесса до 24 часов.



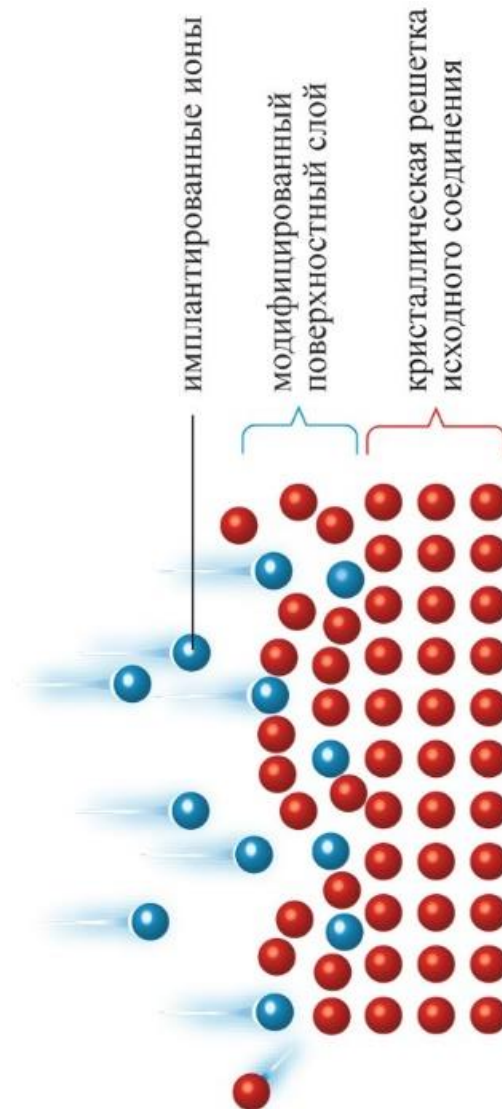
ООО "Ионные Технологии"

Азотирование высокоэнергетическими методами

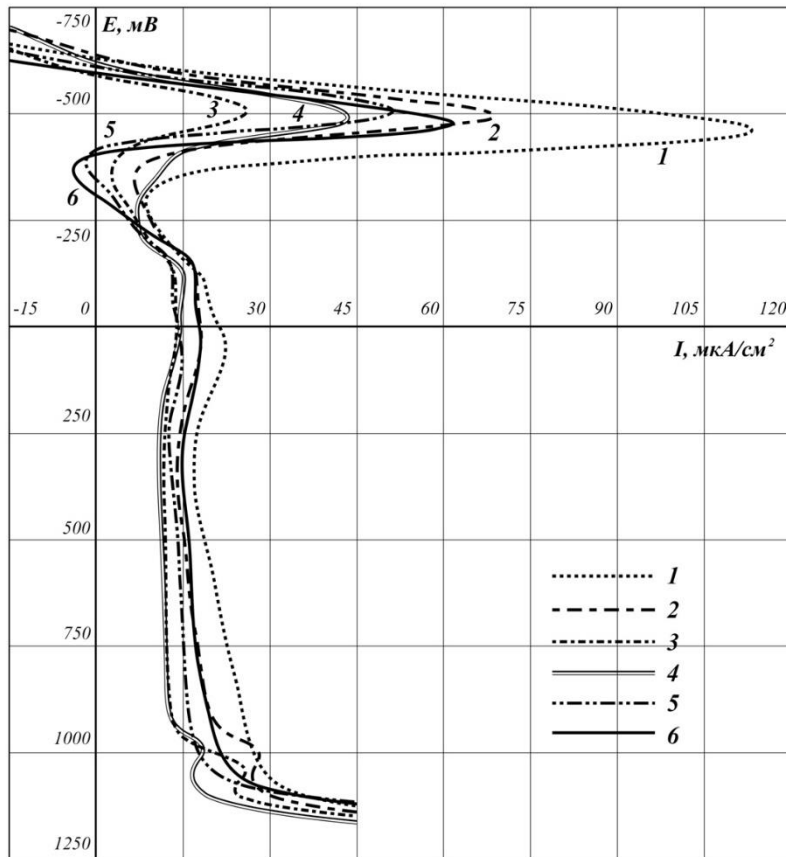
Развитие техники и технологии имплантации различных ионов в поверхность Me материалов с целью изменения состава и свойств их поверхностных слоев [1 – 3] привело к использованию этого метода для ↑ коррозионной стойкости Me и сплавов [4, 5]. В упомянутых выше обзорных работах отмечена неоднозначность влияния имплантации на коррозионную стойкость легированных сталей, что часто связано с взаимодействием легирующих компонентов (Cr, Ni) с имплантируемыми частицами → к ЭХ гетерогенности поверхности и ↓ коррозионной стойкости.

Известный интерес представляет имплантация азота [6 – 11], вызванный тем, что в литературе неоднократно отмечалось положительное влияние нитридных фаз на суммарное ↓ анодных токов при поляризации различных сталей, а также достаточно высокая коррозионная стойкость индивидуальных кристаллических нитридов. Одновременно было установлено, что нитридная фаза должна быть достаточно сплошной и бездефектной. Указанные выше высокотемпературные методы насыщения поверхности N не могут гарантировать сплошности и бездефектности поверхностного слоя.

В этом направлении более перспективны и экономичны методы ионной имплантации азота.

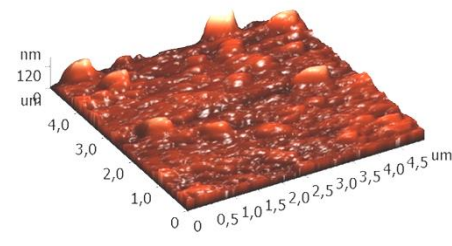
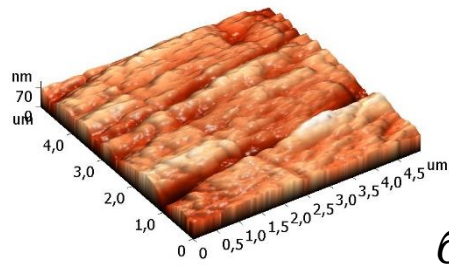
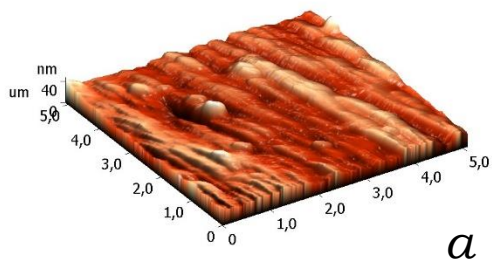


Азотирование высокоэнергетическими методами

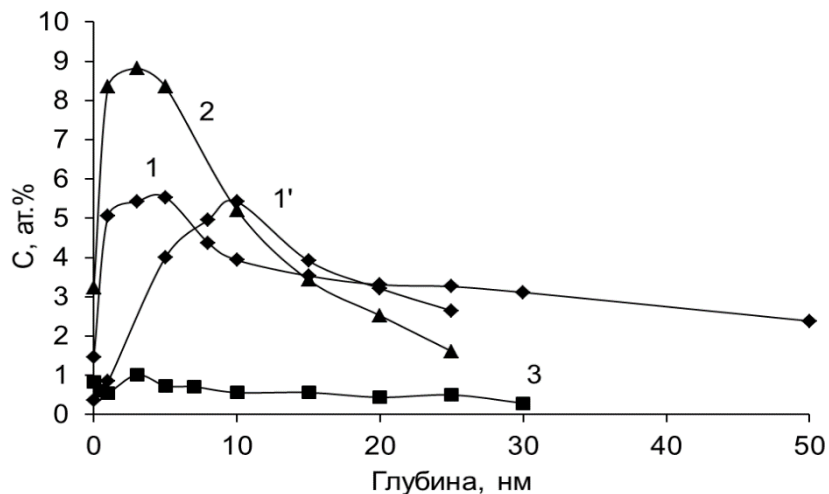


Потенциодинамические кривые образцов армко-железа в боратном буферном растворе: 1 – образец в исходном состоянии; образцы, облученные азотом с параметрами: 2 – 10 кэВ/5·10¹⁶ ион/см²; 3 – 30 кэВ/5·10¹⁶ ион/см²; 4 – 30 кэВ/10¹⁷ ион/см²; 5 – 30 кэВ/5·10¹⁷ ион/см²; 6 – с предобработкой аргоном 3 кэВ/5·10¹⁶ ион/см² и облученный азотом с параметрами 30 кэВ/5·10¹⁷ ион/см².

АСМ-изображения поверхности армко-железа: а – исходная поверхность; б – облучение в режиме 30 кэВ/5·10¹⁶ ион/см²; в – облучение в режиме 30 кэВ/10¹⁷ ион/см².

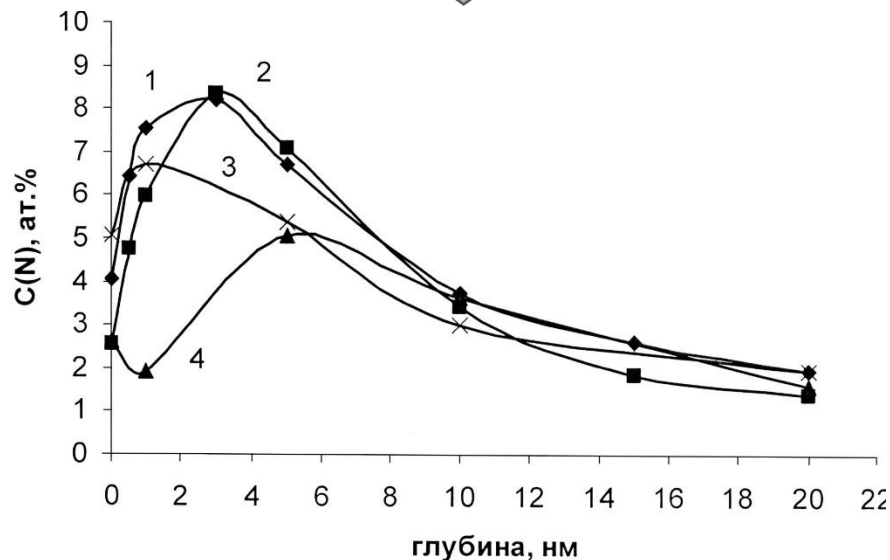


Азотирование высокоэнергетическими методами



Профили распределения имплантированного азота (C , ат.%) с предобработкой аргоном в режимах: 1 – $30 \text{ кэВ}/10^{17} \text{ ион}/\text{см}^2$, 2 – $3 \text{ кэВ}/10^{17} \text{ ион}/\text{см}^2$, 3 – $30 \text{ кэВ}/10^{18} \text{ ион}/\text{см}^2$ (Ar) + $30 \text{ кэВ}/5 \cdot 10^{17} \text{ ион}/\text{см}^2$ (N). 1' – имплантация азота в режиме $30 \text{ кэВ}/10^{17} \text{ ион}/\text{см}^2$ в неотожженную мишень без предварительной обработки аргоном.

Распределение азота в поверхностных слоях образцов железа серии 3 после электрохимических испытаний: 1 – выдержка в ББР в течение 1 часа; 2 – после катодной поляризации; 3 – выдержка при потенциале активного анодного растворения; 4 – после снятия поляризационной кривой и выдержки при потенциале перепассивации.



Выводы



Внедрение в поверхность сталей азота приводит к формированию нитридов и карбонитридов. Наличие в стали легирующих элементов способствует образованию сложных соединений, характеризующих их итоговую высокую коррозионную стойкость, связанную со строением и структурой.