

## КОРОЗІЙНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ У КИСЛИХ МОДЕЛЬНИХ СЕРЕДОВИЩАХ ПОВЕРХОНЬ МЕТАЛІВ, АЗОТОВАНИХ У ТЛІЮЧОМУ РОЗРЯДІ

*М. С. СТЕЧИШИН, Н. М. СТЕЧИШИНА, В. С. КУРСКОЙ*

*Хмельницький національний університет*

Досліджено електрохімічні та корозійні характеристики в кислих модельних середовищах дифузійних шарів металів, азотованих у тліючому розряді. Встановлено зв'язок термодинамічного потенціалу азотованих поверхонь з їхнім електродним потенціалом. Показано, що кінетику корозійних процесів визначає співвідношення термодинамічного потенціалу і сил дзеркального відображення “debris-шару”.

**Ключові слова:** азотування в тліючому розряді, швидкість корозії, термодинамічний потенціал, “debris-шар”.

Фізико-хімічні властивості іонно азотованих поверхонь металів регулюють шляхом зміни параметрів насичення: температури, тиску, складу насичувальної суміші та тривалості насичення і цим забезпечують максимальні характеристики міцності, пластичності, опору втомі, коефіцієнти тертя та інтенсивності зношування за тертя кочення [1]. Відомі роботи, у яких режими зміцнення поверхні покриттями [2, 3] направлені на підвищення їх зчеплення з основним металом та поліпшення фізико-механічних характеристик матеріалів покриттів: зносотривкості, контактної витривалості, корозійної тривкості тощо [4]. Водночас практично не досліджено вплив енергетичних параметрів на фізико-механічні характеристики азотованих шарів, не проаналізовано взаємозв'язок їхніх фазових і структурних складових поверхонь на базі загальних закономірностей фізики міцності і пластичності кристалічних тіл, а також не достатньо уваги приділено вивченню динамічної рівноваги процесів утворення і руйнування плівок вторинних структур, тобто явищам структурного пристосування (СП) [5]. Проте саме ці напрямки досліджень дають змогу встановити найзагальніші закономірності зношування і руйнування металів.

Мета роботи – дослідити вплив азотування в тліючому розряді (АТР) на корозійні та електрохімічні характеристики металів у кислих середовищах, характерних для роботи підприємств харчової промисловості України, а також обґрунтувати отримані результати з позиції фізики міцності і пластичності кристалічних металів.

**Методи досліджень.** АТР здійснювали на промисловій установці УАТР-1 фізико-технологічного центру Хмельницького національного університету, яка відповідає моделі діодного типу на постійному струмі і додатково укомплектована нагрівальними елементами, розміщеними в газорозрядній камері, що дало можливість довільно міняти енергетичний параметр – напругу  $U$ , а значення густини струму  $I$  (відношення струму до загальної площі садки і підвіски) визначати комбінацією довільно заданої напруги і тиску газової суміші та часу азотування ( $\tau = 4$  h).

Контролювали задану температуру за допомогою пірометра АПІРС-М, який тарували безпосередньо в умовах тліючого розряду в камері установки. Для зменшення електрохімічної гетерогенності нітридної зони застосовували двостадійне азотування з додаванням на останній стадії газової суміші (90% азоту і 10% пропану) впродовж 1 h. Для цього в систему газопідготовки підключали балон з пропаном.

Корозійні та електрохімічні характеристики азотованих шарів для армко-заліза, сталей марок 20, 45, 40Х, 38ХМЮА та сірого чавуну СЧ20 в кислому модельному середовищі (буферний розчин лимонної кислоти (5 g/l)) і двозаміщений фосфорнокислий натрій (10 g/l) з рН 6,5 вивчали гравіметричним і потенціостатичним методами шляхом знімання поляризаційних кривих, а також за кінетикою зміни потенціалу в часі [6].

Рентгеноструктурний аналіз здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3 у фільтрованому випромінюванні в діапазоні кутів  $2\theta = 20 \div 100^\circ$  з кроком сканування  $0,1^\circ$  і часом експозиції 10 s.

Структуру і товщину фазових компонентів азотованих шарів визначали на травлених у 3%-му спиртовому розчині азотної кислоти шліфах за допомогою металографічного мікроскопа МИМ-10.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Очевидно, що корозійну тривкість і кінетику електрохімічних процесів азотованих матеріалів визначатимуть багато чинників, і, насамперед, фазовий склад, концентрація азоту в дифузійному шарі, вид легувальних елементів і ступінь легованості матриці, вміст вуглецю основи. Тому для однієї і тієї ж сталі, залежно від режимних і енергетичних параметрів АТР, електрохімічні характеристики можуть суттєво змінюватися. Так, на відміну від характеристик міцності, корозійна тривкість сталі в кислому середовищі зі збільшенням вуглецю і ступеня легованості основи зменшується (рис. 1), а для армко-заліза і сталі 20 швидкість корозії знижується за товщиною дифузійного шару, наближаючись до швидкості корозії незміцненого шару. Для сталі 45 зі збільшенням вмісту вуглецю швидкість корозії в кислих середовищах, навпаки, збільшується за товщиною шару (рис. 1).

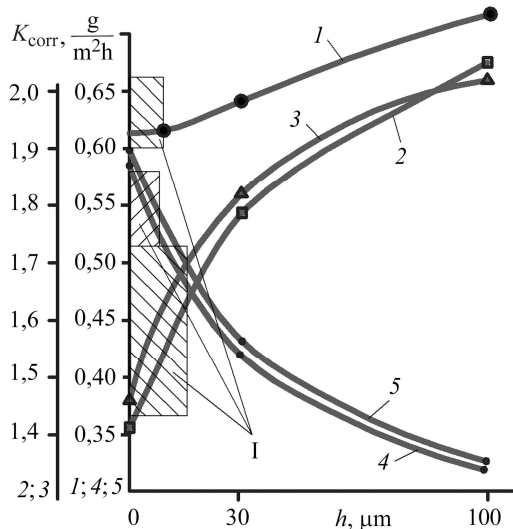


Рис. 1. Зміна швидкості корозії азотованих сталей (843 К, 75% N<sub>2</sub> + 25% Ar, 265 Па, 4 h) у кислому середовищі за товщиною дифузійного шару: I – нітридна зона; I – сталь 45; 2 – сталь 38ХМЮА; 3 – сталь 40Х; 4 – α-Fe; 5 – сталь 20.

Fig. 1. Change of nitrided steels corrosion rate (843 K, 75% N<sub>2</sub> + 25% Ar, 265 Pa, 4 h) in acidic environment on the depth of diffusion layer: I – nitrided area; I – 45 steel; 2 – 38ХМЮА steel; 3 – 40Х steel; 4 – α-Fe; 5 – 20 steel.

Зі збільшенням ступеня легування швидкість корозії також зростає, поступово наближаючись до значень корозійної тривкості основи (рис. 1, табл. 1). Так, швидкість корозії на поверхні азотованої сталі 38ХМЮА порівняно зі сталлю 20 більша в 2,7 рази, а на відстані від поверхні в 4 рази (табл. 1). Інший важливий

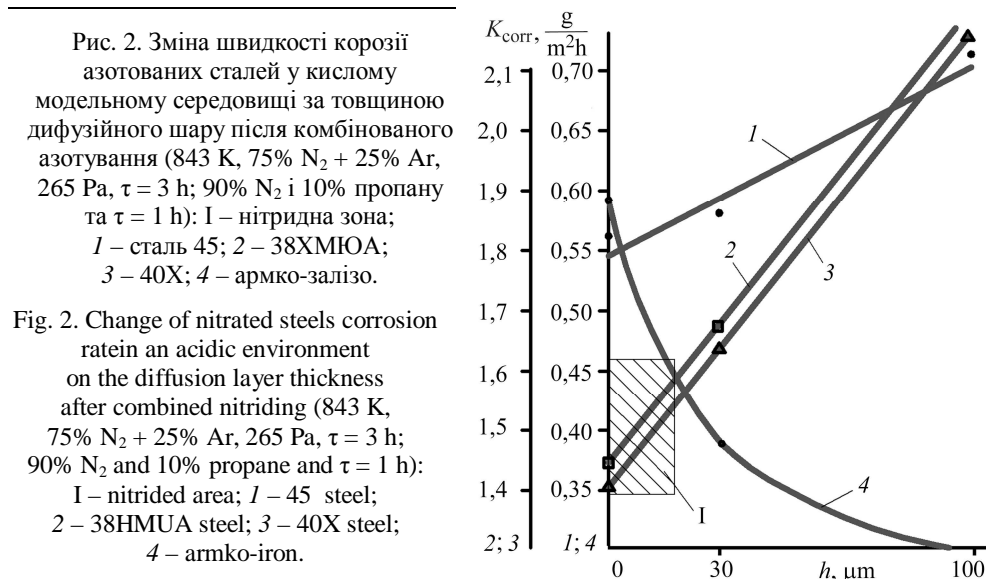
висновок полягає в тому, що нітридна зона практично не впливає на опір корозії в кислих середовищах (рис. 1).

**Таблиця 1. Швидкість корозії ( $\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ) за витримки азотованих матеріалів у кислому модельному середовищі упродовж 720 h**

Матеріал	Відстань від поверхонь, $\mu\text{m}$						Без азотування
	Азотування			Комбіноване азотування			
	0	30	100	0	30	100	
Армко-залізо	0,585	0,415	0,328	0,590	0,384	0,291	0,236
Сталь 20	0,593	0,442	0,336	0,587	0,400	0,301	0,263
Сталь 45	0,612	0,644	0,721	0,560	0,579	0,724	0,762
Сталь 40X	1,411	1,797	2,069	1,409	1,623	2,164	3,069
Сталь 38ХМЮА	1,448	1,811	0,992	1,438	1,616	2,179	3,132
Чавун СЧ18	3,271	3,491	3,623	3,252	3,372	3,426	6,148

Отримані результати вказують на те, що швидкість корозії в розчинах кислот контролюється катодними процесами, а перенапруження виділення водню зі збільшенням ступеня легованості і вмісту вуглецю основи зменшується, що призводить до збільшення кількості мікрогальванопар, які сприяють прискоренню корозійних процесів. Рентгеноструктурний аналіз показав, що в кислому середовищі азотовані матеріали розчиняються за гетерогенним електрохімічним механізмом. Так, для азотованої сталі 40X після витримки упродовж 720 h в кислому середовищі і видалення продуктів корозії з поверхні зникають дифракційні максимуми  $\gamma$ -фази, зменшується інтенсивність дифракційних максимумів  $\epsilon$ -фази з одночасним збільшенням дифракційних максимумів оксидів двовалентного заліза.

Аналізуючи отримані результати, можна припустити, що зменшення гетерогенності нітридної зони призведе до підвищення корозійної тривкості металів. Одним із таких способів є АТР за комбінованим режимом насичення з додаванням на заключній стадії процесу газів, які містять вуглець, наприклад, пропану (рис. 2).



Характер зміни швидкості корозії для досліджуваних металів практично не міняється, але його можна з достатньою точністю інтерпретувати прямолінійними залежностями, за винятком армко-заліза і сталі 20. При цьому слід відмітити, що корозійна тривкість нітридної зони збільшується в 1,4–1,9 рази порівняно з азотуванням без додавання пропану (рис. 1 і 2). Враховуючи, що карбіди є ефективнішим засобом зміцнення дифузійного шару азотованих металів, ніж нітриди [7], можна очікувати підвищення зносотривкості азотованих за комбінованим режимом сталей в корозивно-активних середовищах. Останнє є дуже важливим, оскільки корозія сама по собі не є основним чинником руйнування поверхонь, але є його каталізатором під час корозійно-механічних процесів (терті, кавітації, гідроерозії тощо) в корозивно-активних середовищах. Найбільше від зміни фізико-хімічних властивостей металів залежить потенціал систем метал–середовище (кавітація, гідроерозія) або метал–середовище–метал (тертя). Використовуючи зв'язок між потенціалом і внутрішніми напруженнями, знайшли їх значення в мікрооб'ємах металу біля дна тріщин і в областях інших дефектів: на межах зерен, в окремих кристалах тощо, як під час навантаження, так і після нього [8].

Встановлено [9], що в загальному випадку мікропластичну деформацію в приповерхневих шарах можна розділити на дві основні стадії: на початковій аномальна поведінка виявляється в легшому утворенні і русі дислокацій у приповерхневих шарах кристалічних металів порівняно з його внутрішніми шарами, а на другій (бар'єрного ефекту поверхні) поблизу поверхні утворюється шар з підвищеною густиною дислокацій, т. зв. “debris-шар”, який перешкоджає виходу площин ковзання на поверхню кристалів і гальмує розвиток об'ємної деформації. Бар'єрний ефект поверхні підсилюється за покривів різного типу.

Оскільки електродний потенціал визначає термодинамічний стан металу в середовищі, то його можна записати так:

$$\Delta\phi = -U/kF, \quad (1)$$

де  $\Delta\phi$  – зміна потенціалу, V;  $U$  – термодинамічний потенціал поверхневого шару, J;  $k$  – коефіцієнт пропорційності (для заліза  $k = 2$ );  $F = 26,8 \text{ A}\cdot\text{h/g}\cdot\text{eqv}$  – стала Фарадея.

Згідно з працею [8], замість  $U$  можна використовувати значення енергії пружних спотворень ґратки з дислокаціями. Таким чином, знаючи динаміку зміни потенціалу системи метал–середовище, можна судити про зміни термодинамічного потенціалу поверхневого шару і енергії пружних спотворень кристалічної ґратки і, відповідно, про ефективність бар'єрного ефекту “debris-шару”.

Дослідження кінетики зміни електродних потенціалів матеріалів, азотованих за різними режимами в кислому середовищі (рис. 3), показали, що електродний потенціал, будучи інтегральною характеристикою стану приповерхневого шару, чітко визначає його динамічну рівновагу із середовищем залежно від сукупної дії зовнішніх чинників, в тому числі і параметрів АТР.

Статистична обробка експериментальних результатів дозволила отримати математичні моделі залежності електродного потенціалу  $y_1$  і швидкості корозії  $y_2$  за перемішування з коловою швидкістю 1 m/s (сталь 40X):

$$\begin{cases} y_1 = 684,5 + 9x_1 - 2,5x_3; \\ y_2 = 22,34 + 1,02x_1 - 0,3x_2 - 2,5x_3, \end{cases} \quad (2)$$

де  $x_1$  – температура АТР;  $x_2$  – вміст азоту в газовій суміші,  $x_3$  – тиск газової суміші.

Звідси видно, що температура азотування найсуттєвіше впливає на потенціал і швидкість корозії. З її збільшенням електродний потенціал набуває вищих (за абсолютною величиною) від'ємних значень (розблагороджується) і корозійна

тривкість знижується. Зростання вмісту азоту в газовому середовищі  $x_2$  та тиску  $x_3$  призводить до зменшення потенціалу і швидкості корозії сталі 40X в кислому середовищі, відповідно. Аналогічні залежності корозійної тривкості отримані і для інших досліджених металів (див. табл. 1).

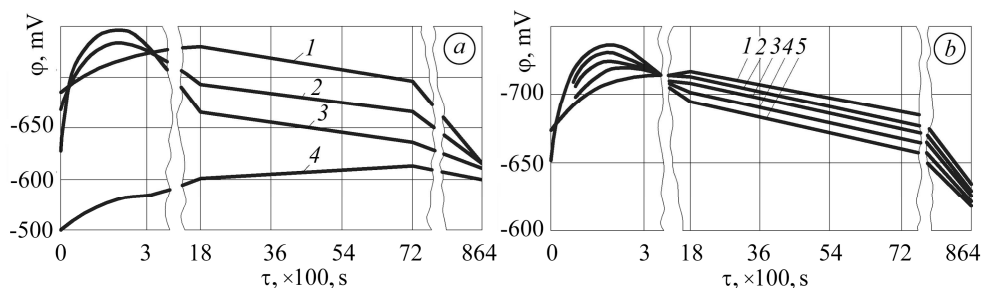


Рис. 3. Кінетика зміни електродного потенціалу в кислому середовищі після азотування (100% N<sub>2</sub>, 265 Pa) за температур 873 К (1), 833 К (2), 793 К (3), після АТР (4) (а) та залежно від складу газової суміші (b): 1 – 45% N<sub>2</sub>; 2 – 60; 3 – 75; 4 – 90% (решта – аргон); 5 – 100% N<sub>2</sub>.

Fig. 3. Kinetics of the electrode potential change in the acidic environment after nitriding (100% N<sub>2</sub>, 265 Pa) at temperatures 873 K (1), 833 K (2), 793 K (3), after nitriding in glow discharge (4) (a) and depending on the gas mixture composition (b): 1 – 45% N<sub>2</sub>; 2 – 60; 3 – 75; 4 – 90% (other – argon); 5 – 100% N<sub>2</sub>.

Кінетика зміни потенціалу азотованих і незміцнених металів показує (рис. 3), що в початковий період взаємодії з кислим середовищем відбувається активне розчинення поверхневого шару (зміщення потенціалу в область від'ємних значень). Однак для незміцнених металів швидкість корозії в початковий період менша, ніж для азотованих (табл. 1), що пояснюється меншою гетерогенністю поверхневого шару. Підтвердженням цього служить суттєво більша швидкість зміни потенціалу в початковий момент контакту з розчином азотованих за  $T = 793$  К зразків (рис. 3а, крива 3) порівняно з азотованими за вищих температур (рис. 3а, криві 1, 2). Оскільки з пониженням температури збільшується кількість ε-фази в поверхневому шарі, то підвищується і його гетерогенність, що призводить до посилення інтенсивності корозійних процесів, особливо в початковий період контактування зразків з кислим розчином (~ 5 min). У подальшому продукти корозії захищають основну поверхню від руйнування і протягом певного часу (~ 24 h) швидкість корозії зміцнених і незміцнених металів сумірна. Однак під час корозійно-механічного зношування деталей вузлів тертя відбувається неперервне видалення продуктів корозії з поверхонь тертя. Періодичне видалення (через кожні 70 h упродовж 560 h) продуктів корозії (табл. 2) збільшує швидкість корозії азотованих металів в 1,2–1,8 для вуглецевих сталей та чавуну СЧ20 і в 2–2,3 рази для легованих сталей.

Таким чином, корозійну тривкість азотованих металів у кислому середовищі значною мірою визначає швидкість утворення захисних плівок з продуктів корозії на їхніх поверхнях, яка збільшується зі зростанням вмісту вуглецю основи і ступеня її легуваності.

Аналіз формули (1) показує, що термодинамічний потенціал є функцією електродного потенціалу, тобто  $U = f(\Delta\phi)$ . Розрахунки за цією формулою дають приріст термодинамічного потенціалу азотованої поверхні сталі 40X у кислому середовищі, порівняно з АТР ( $\Delta\phi = -120$  mV), до значення 23,16 kJ/cm<sup>2</sup>. Кінетика зміни термодинамічного потенціалу (рис. 4) показує, що з моменту контакту зразка з кислим середовищем кристалічна ґратка поверхневих шарів активно перебудовується, у результаті чого термодинамічний потенціал знижується до

початкового значення. При цьому з підвищенням ступеня легуваності основи амплітуда енергії пружних спотворень ґратки збільшується (рис. 4, крива 2).

**Таблиця 2. Швидкість корозії (g/(m<sup>2</sup>·h)) азотованих матеріалів у кислому модельному середовищі без і з періодичним видаленням захисних плівок**

Матеріал	Без видалення	З видаленням плівок	Ступінь збільшення швидкості корозії
Сталь 20	0,593	0,861	1,45
Сталь 45	0,612	1,103	1,80
Сталь 40X	1,411	3,102	2,20
Сталь 38ХМЮА	1,448	3,382	2,34
Чавун СЧ18	3,271	3,972	1,21
Сталь У8А	6,035	6,839	1,13

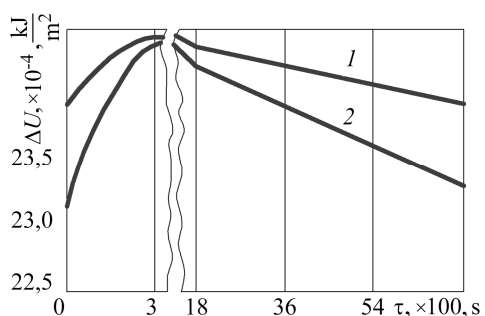


Рис. 4. Кінетика зміни термодинамічного потенціалу азотованих поверхонь (843 К, 75% N<sub>2</sub> + 25% Ar, 265 Па, 4 h) чавуна СЧ20, сталей 20 і 45 (1); сталей 40X, 38ХМЮА (2) у кислому середовищі.

Fig. 4. Kinetics of nitrided surfaces thermodynamic potential change (843 K, 75% N<sub>2</sub> + 25% Ar, 265 Pa, 4 h) of СЧ20 cast iron, steels 20 and 45 (1); steels 40X, 38ХМЮА (2) in acidic environment.

Взаємодію дислокацій з вільною поверхнею розглядали в багатьох працях [5–9]. Відмічали, що з наближенням дислокації довільної поверхні її енергія деформації зменшується, оскільки вільна поверхня дає вихід полю деформації і виникає сила, яка виштовхує дислокацію на поверхню, т. зв. сила дзеркального відображення. Однак їй перешкоджає сила опору, яка необхідна для утворення сходинки на поверхні. У загальному випадку за взаємодії дислокацій з вільною поверхнею необхідно розглядати відношення сили дзеркального відображення до сили, що перешкоджає виходу дислокації на поверхню

$$g = Gb/c\gamma, \quad (3)$$

де  $G$  – модуль зсуву;  $b$  – вектор Бюргерса;  $\gamma$  – поверхнева енергія сходинки дислокації;  $c = 4$  – коефіцієнт пропорційності [9].

Розраховане за цією формулою відношення  $g$  для заліза становить 2,36, тобто сила, що виштовхує дислокацію, в 2,36 разів більша сили, яка перешкоджає її виходу на поверхню.

Очевидно, що в першому наближенні можна вважати, що  $\gamma \cong 4$  [9] і тоді  $g = Gb$ . За результатами праці [9] для заліза  $U = 2 \text{ J/m}^2$ . Використавши раніше отримані результати (рис. 4), після азотування отримуємо  $g = 12,5$ . Тобто на початковій стадії корозійної дії кислого середовища на азотовану поверхню сили виштовхування приблизно в 5 разів більші (порівняно з неазотованою поверхнею), ніж сили притягання дислокацій. Після 5 min взаємодії із середовищем відношення стає більшим у 6 разів. Останнє пояснює аномальну поведінку азотованих шарів на початковій стадії взаємодії з кислим середовищем. У подальшому

потенціальна енергія поверхні зменшується, але зберігається велика можливість структурної перебудови залежно від зовнішніх умов.

### ВИСНОВКИ

На відміну від характеристик міцності швидкість корозії сталей у кислих середовищах зі зростанням вмісту вуглецю основи і ступеня легуваності збільшується за товщиною дифузійного азотованого шару, поступово наближаючись до швидкості корозії основи. Нітридна зона практично не впливає на опір корозії в кислих середовищах. Додавання в газову суміш пропану призводить до зменшення електрохімічної гетерогенності нітридної зони і її корозійна тривкість збільшується в 1,4–1,9 рази.

Встановлено, що термодинамічний потенціал поверхні тісно пов'язаний з електродним потенціалом, а суттєво більше його значення для азотованої поверхні обумовлює підвищену швидкість утворення захисних плівок.

Аномальна поведінка азотованих шарів пояснюється як їх високим термодинамічним потенціалом, так і великим значенням сил дзеркального відображення “debris-шару”, що сприяє виходу дислокацій на поверхню в початковий момент контакту з корозивним середовищем, знижуючи поверхневу енергію, а потім гальмує вихід дислокацій на поверхню.

*РЕЗЮМЕ.* Исследовано электрохимические и коррозионные характеристики в кислых модельных растворах диффузионных слоев металлов, азотированных в тлеющем разряде. Установлена связь термодинамического потенциала азотированных поверхностей с электродным потенциалом. Показано, что кинетика коррозионных процессов определяется соотношением термодинамического потенциала и сил зеркального отображения “debris-слоя”.

*SUMMARY.* The electrochemical and corrosion characteristics in acidic model solutions of diffusion metal layers nitrated in glow discharge were studied. The connection of the thermodynamic potential of nitrated surfaces with the electrode potential is established. It was shown that the corrosion processes kinetics is determined by the ratio of the thermodynamic potential and the forces of mirror image of the “debris-layer”.

1. *Пастух И. М.* Теория и практика безводородного азотирования в тлеющем разряде. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2006. – 364 с.
2. *Arc-sprayed iron-based coatings for erosion-corrosion protection of boiler tubes at elevated temperatures / V. Pokhmurskyi, M. Student, H. Pokhmurska, V. Gvozdeckii, T. Stupnytskyu, O. Student, B. Wielage // J. of Thermal Spray Technology.* – 2013. – **22**, Iss. 5. – P. 808–819.
3. *Трибологічні властивості комбінованих метало-оксидокерамічних шарів на легких сплавах / М. М. Студент, В. М. Довгунік, М. Д. Клапків, В. М. Посувайло, В. В. Шмирко, А. Р. Киця // Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2012. – **48**, № 2. – P. 55–64.  
(*Tribological properties of combined metal-oxide-ceramic layers on light alloys / M. M. Student, V. M. Dovhunyk, M. D. Klapkiv, V. M. Posuvailo, V. V. Shmyrko, A. P. Kytsya // Materials Science.* – 2012. – **48**, № 2. – P. 180–190.)
4. *Каплун В. Г., Каплун П. В.* Ионное азотирование в безводородных средах. – Хмельницький: ХНУ, 2015. – 316 с.
5. *Костецкий Б. И.* Трение, смазка и износ в машинах. – К.: Техника, 1970. – 336 с.
6. *Стечишин М. С.* Довговічність деталей обладнання харчової промисловості при корозійно-механічному зношуванні: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук: Хмельницький, 1998. – 32 с.
7. *Лахтин Ю. М., Коган Я. Д.* Структура и прочность азотированных сплавов. – М.: Металлургия, 1982. – 176 с.
8. *Бабей Ю. И., Сопронюк Н. Г.* Защита сталей от коррозионно-механического разрушения. – К.: Техника, 1981. – 126 с.
9. *Алехин В. П.* Физика прочности и пластичности приповерхностных слоев материалов. – М.: Наука, 1983. – 280 с.

Одержано 04.07.2017