

Исследование влияния низкотемпературного азотирования на коррозионную стойкость и трибологические свойства стали 12Х18Н10Т

М. Ю. Смолякова

Исследовано влияние температуры процесса азотирования в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления на коррозионные и трибологические свойства аустенитной стали 12Х18Н10Т. Показано, что уменьшение температуры обработки от 530 до 480 °С приводит к повышению стойкости к межкристаллитной коррозии по сравнению с исходным состоянием. Модифицирование поверхности образцов при температуре азотирования 460 °С позволяет сохранить коррозионную стойкость при одновременном увеличении износостойкости в несколько десятков раз.

Ключевые слова: низкотемпературное азотирование, аустенитная сталь 12Х18Н10Т, межкристаллитная коррозия, износостойкость, коэффициент трения.

The influence of temperature nitriding process in plasma non-self-arc discharge of low-pressure on corrosive and tribological properties of austenitic steel 12Cr18Ni10Ti was investigated. It was shown that a decrease in the temperature of the treatment from 530 to 480 °C resulted in increased resistance to intergranular corrosion as compared to initial condition. Modifying the surface of the samples at a nitriding temperature of 460 °C saves the corrosion resistance while increasing wear resistance by several orders of magnitude.

Key words: low-temperature nitriding, austenitic steel 12Cr18Ni10Ti, intergranular corrosion, wear resistance, coefficient of friction.

Введение

Аустенитные стали нашли широкое распространение в различных отраслях производства и промышленности, благодаря хорошим механическим свойствам в сочетании с высокой коррозионной стойкостью. Однако стали данного класса, как правило, имеют низкую твердость и износостойкость. Улучшить трибологические свойства материала можно дополнительным упрочнением поверхности. Существует множество различных технологий модифицирования поверхности с целью повышения рабочих характеристик готовых изделий: нанесение функциональных покрытий (электрохимическое нанесение, наплавка, химическое и физическое испарение), борирование, ионная имплантация, цементация, азотирование, каждый из этих методов имеет свои достоинства и недостатки [1 – 4]. Азотирование — один из перспективных методов, отличающийся

высокой технологичностью и экологической безопасностью. Данный способ модифицирования поверхности используется много лет и претерпел большое количество изменений — от традиционного газового азотирования при высоких температурах и большой длительности процесса до современных ионно-плазменных методов [3]. Один из таких методов обработки поверхности — азотирование в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления [5], позволяющий проводить процесс обработки аустенитных сталей при пониженных температурах. Длительное время аустенитные стали относили к классу трудно азотируемых. Поэтому обработку проводили при повышенных температурах ~ 500 – 600 °С [6, 7], что приводило к образованию нитридов хрома и фазовому переходу аустенита в феррит. Такие изменения структурно-фазового состава поверхностного слоя аустенитной стали ведут к повышению твердости и износостойкости при

одновременном снижении коррозионной стойкости. Стали данного класса подвержены межкристаллитной коррозии, причем этот вид коррозии считается одним из самых опасных из-за сложности в диагностировании.

Цель настоящей работы — разработка оптимального режима азотирования в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления нержавеющей стали 12Х18Н10Т в результате которого, увеличится износостойкость и не произойдет существенного изменения коррозионной стойкости.

Материалы и методика исследований

В качестве материала исследований была выбрана аустенитная сталь 12Х18Н10Т [8]. Азотирование в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления проводили на модернизированной ионно-плазменной установке ННВ 6.6-1 в смеси газов азот-аргон в течение 60 мин при температурах процесса: 460, 480, 500 и 530 °С.

Исследования стали на стойкость к межкристаллитной коррозии проводили по ГОСТ 9.914-91 с использованием потенциостата IPC-Pro и стандартной трех-электродной ячейки. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод, а как вспомогательный — углеродный электрод. Все испытания проводили в водном растворе серной кислоты и роданида калия при температуре 30 °С. Перед началом анодной поляризации каждый образец выдерживали в испытательном растворе не менее 1 ч до достижения стационарного значения потенциала при условии, что изменение потенциала за последние 0,5 ч составляло не более 30 мВ. Анодную поляризацию образцов осуществляли потенциодинамическим методом. На образец подавали потенциал -0,5 В, затем включали анодную развертку со скоростью $3 \cdot 10^{-3} \text{ В с}^{-1}$, поляризовали образец до 0,3 В. По достижению 0,3 В поляризацию осуществляли в обратном направлении с той же скоростью развертки потенциала. После испытаний образцы промывали в дистиллированной воде и сушили на воздухе.

Исследования изменения морфологии поверхности, а также структуры поперечного сечения стали до и после азотирования проводили с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) FEI Quanta 600 FEG.

Износостойкость образцов определяли на высокотемпературном трибометре фирмы CSM (Швейцария) [9]. Все исследования были выполнены на воздухе, при нагрузке на индентор 4 Н и скорости вращения образца 10 см/с, при этом путь трения

составлял 2000 метров. В качестве контртела использовали корундовый шарик диаметром 6 мм.

Результаты исследований и их обсуждение

Данные испытаний на межкристаллитную коррозию стали 12Х18Н10Т до и после азотирования при различных температурах представлены на рис. 1. При

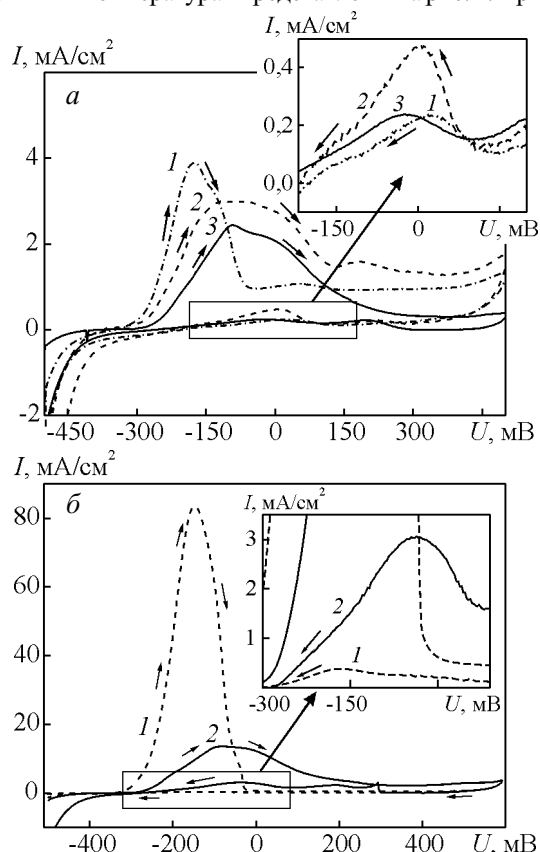


Рис. 1. Поляризационные кривые стали 12Х18Н10Т: а — после азотирования при температурах 460 (1), 480 (2), 500 °С (3); б — до (1) и после азотирования при температуре 530 °С (2).

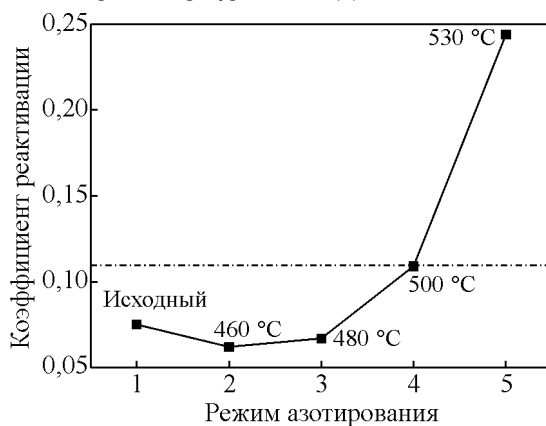


Рис. 2. Зависимость коэффициента реактивации от температуры азотирования стали 12Х18Н10Т.

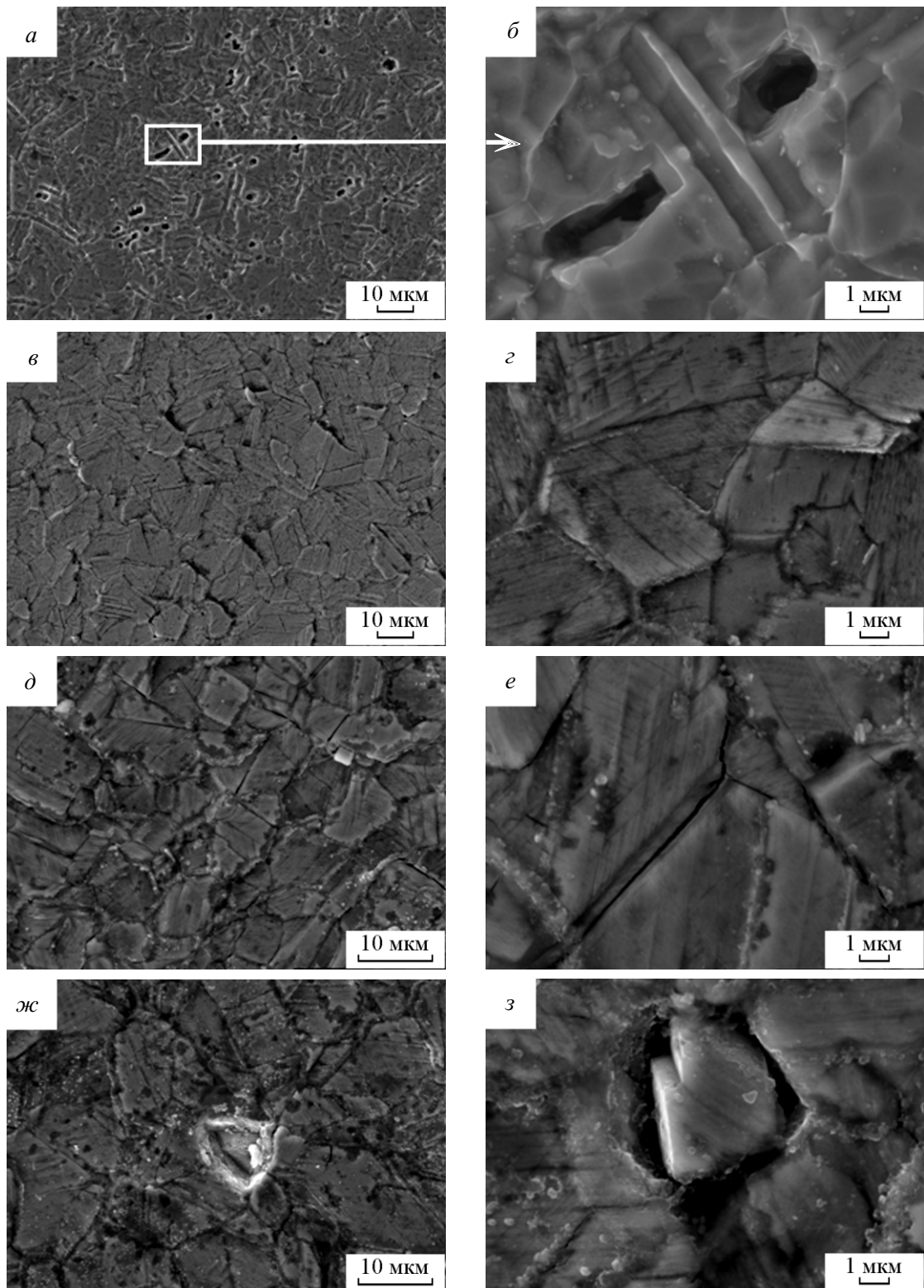


Рис. 3. Морфология поверхности стали 12X18H10T после испытаний на межкристаллитную коррозию в исходном состоянии (а, б) и после азотирования при температурах: в, г – 460 °С; д, е – 500 °С; ж, з – 530 °С.

поляризации в анодном направлении для всех исследуемых образцов характерно резкое понижение скорости анодного растворения. При достижении определенного потенциала сталь переходит в пассивное состояние, которое характеризуется незначительной скоростью растворения [10]. Из рис. 1а можно видеть, что область пассивации для стали после азотирования при 460 °С начинается уже при потенциале –175 мВ. Полная пассивация стали обработанной по данному режиму происходит при значении потенциала –55 мВ. При напряжении –144 мВ полная пассивация так же происходит позже при –28 мВ. Азотирование при повышенных температурах 480, 500 и 530 °С приводит к сдвигу области пассивации в сторону положительных значений напряжения и замедляет пассивацию поверхности стали (рис. 1). Так образцы азотированные при температуре 480 °С полностью пассивируются при 127 мВ, а обработанные при температуре 530 °С — при 288 мВ.

Оценку стойкости к межкристаллитной коррозии проводили по коэффициенту реактивации, который определяли как соотношение площади пика пассивации к площади пика реактивации. Причем, данное соотношение должно быть меньше или равно 0,11, если сталь является стойкой к межкристаллитной коррозии [11]. На рис. 2 представлена зависимость коэффициента реактивации от температуры азотирования. Стойкость к межкристаллитной коррозии после азотирования при 460 °С стали 12Х18Н10Т улучшается по сравнению с исходным необработанным состоянием. Дальнейшее повышение температуры обработки приводит к повышению коэффициента реактивации, что говорит о снижении коррозионной стойкости исследуемой стали.

Анализ РЭМ изображений поверхности образцов после испытания на коррозионную стойкость показал, что между поляризационными кривыми и морфологией поверхности существует корреляция — с увеличением значения коэффициента реактивации возрастает количество трещин на поверхности (рис. 3). В результате испытаний необработанной стали поверхность образца растравливается и наблюдается питтинговая коррозия (рис. 3а, б). Идентифицирование типа коррозии всегда связано с определенными трудностями, нельзя точно сказать какой вид коррозии преобладает только по морфологии поверхности. Поэтому были проведены исследования структуры поперечного сечения образцов после испытания на коррозионную стойкость, которые также подтвердили наличие питтинговой и межкристаллитной коррозии на необработанной стали (рис. 4а). Возникновение питтинговой

коррозии происходит из-за наличия дефектной структуры и неравномерного распределения легирующих элементов, которые ухудшают защитные свойства пассивирующей пленки. Модифицирование поверхности стали ионами азота позволяет полностью исключить возникновения питтинговой коррозии, но при этом после азотирования при 480 – 530 °С интенсифицируется межкристаллитная коррозия. Повышение температуры процесса азотирования приводит к увеличению глубины проникновения межкристаллитной коррозии (рис. 4в – д). Следует отметить, что обработка при температуре 460 °С исключает возникновение питтинговой коррозии и одновременно с этим уменьшает толщину поврежденного слоя (рис. 4б). Известно, что снижение стойкости к межкристаллитной коррозии аустенитной стали после азотирования во многом определяется наличием в поверхностном слое нитридов хрома и появлением ферритной фазы [12 – 14]. Хром является одним из основных легирующих элементов, который способствует пассивации стали, образуя на ее поверхность пленку из Cr_2O_3 , обеспечивая коррозионную стойкость. При азотировании происходит обеднение твердого раствора хромом за счет формирования его нитридов, которые образуют вокруг себя поля упругих напряжений и тем самым способствуют локальному фазовому переходу аустенита (γ -фаза) в азотистый феррит (α' -фаза), что также приводит к снижению коррозионной стойкости. С целью установления изменения структурно-фазового состава после азотирования был проведен рентгенофазовый анализ, в результате которого было установлено, что формирование небольшого количества нитридов хрома начинается при температуре 480 °С [8]. Причем, с увеличением температуры процесса интегральная интенсивность пика CrN на рентгеновской дифрактограмме возрастает, что свидетельствует о повышении доли данной фазы в модифицированном слое, однако формирование феррита при всех исследуемых режимах обработки не было обнаружено. Таким образом, снижение коррозионной стойкости стали после азотирования связано с обеднением твердого раствора по хрому.

Далее были проведены исследования влияния температуры азотирования на износостойкость. Трибологические испытания стали 12Х18Н10Т в исходном состоянии были остановлены через 80 мин, путь трения составлял 400 м вследствие катастрофического износа образца и контртела, в то время как после азотирования испытания были завершены при пути трения 2000 м. Износостойкость после модифицирования поверхности стали повышается на несколько порядков. Так фактор износа для исходной

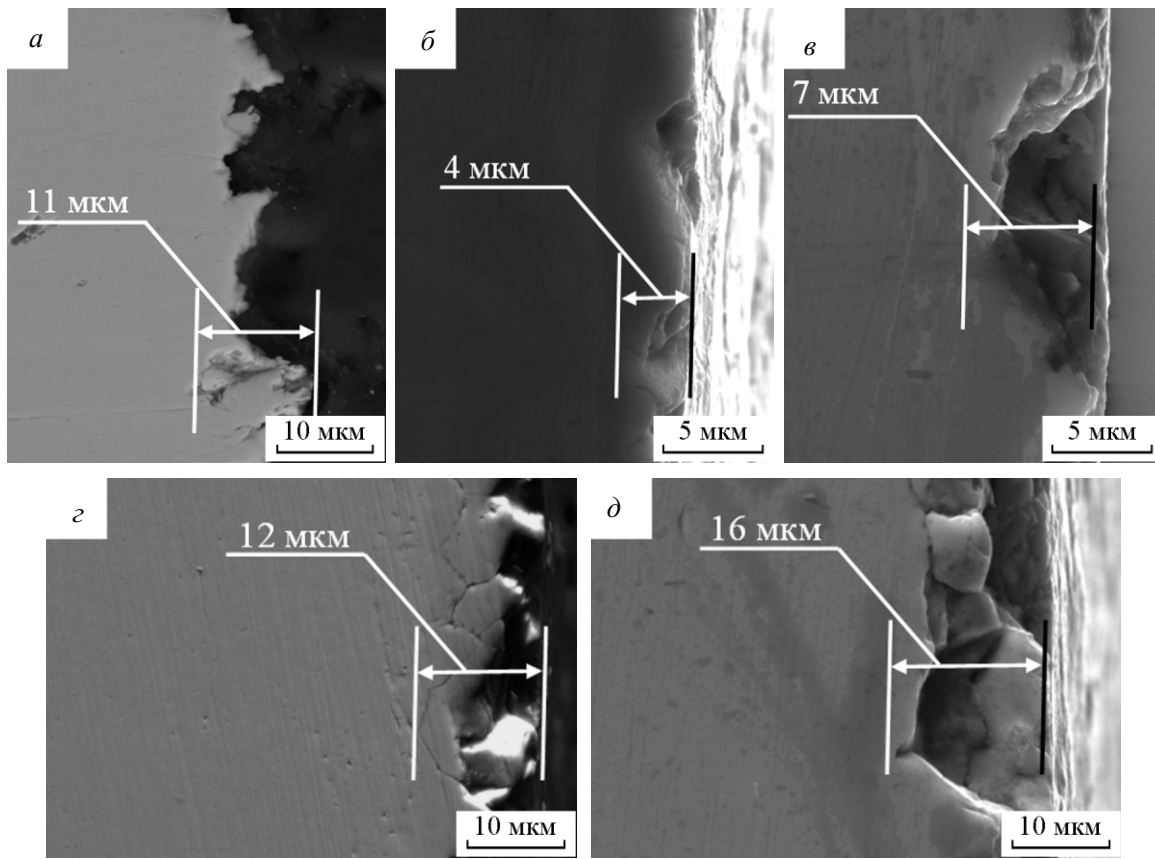


Рис. 4. Структура поврежденного слоя на стали 12X18H10T, после испытания на межкристаллитную коррозию в исходном состоянии (а) и после азотирования при температурах: б – 460 °С; в – 480 °С; г – 500 °С; д – 530 °С

стали составляет $6,62 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$, а после азотирования он варьируется от $3,10 \cdot 10^{-7}$ до $2,51 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ в зависимости от температуры процесса (таблица). Из литературных данных известно, что изменение стадии изнашивания сопровождается изменением коэффициента трения [8]. На первой стадии, так называемой стадии приработки, коэффициент трения является не стабильным и может происходить как резкое повышение, так и снижение его значения. Приработка поверхности обычно происходит в достаточно короткое время, в нашем случае данный

этап уже заканчивается для азотированной стали при температуре 460 °С через 250 м (рис. 5). В то время как для образцов, обработанных при 480 °С, этап приработки полностью заканчивается после 500 м. Следующий этап наиболее продолжительный, он характеризуется нормальным износом и стабильным коэффициентом трения. На рис. 5 данная стадия очень хорошо видна для образцов после азотирования. Следующая стадия — это стадия катастрофического износа, при которой происходит резкое увеличение значение коэффициента трения, однако при данных

Таблица

Значение фактора износа и коэффициента трения в зависимости от температуры процесса азотирования стали 12X18H10T

| | Исходное состояние | Температура азотирования, °С | | | |
|--|----------------------|------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | | 460 | 480 | 500 | 530 |
| Фактор износа образца, $\text{мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ | $6,62 \cdot 10^{-4}$ | $3,10 \cdot 10^{-7}$ | $3,05 \cdot 10^{-7}$ | $2,50 \cdot 10^{-7}$ | $2,51 \cdot 10^{-7}$ |
| Фактор износа контртела, $\text{мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ | $3,17 \cdot 10^{-5}$ | $6,35 \cdot 10^{-9}$ | $7,63 \cdot 10^{-9}$ | $6,77 \cdot 10^{-9}$ | $1,60 \cdot 10^{-8}$ |
| Коэффициент трения, μ | 0,79 | 0,67 | 0,66 | 0,66 | 0,68 |

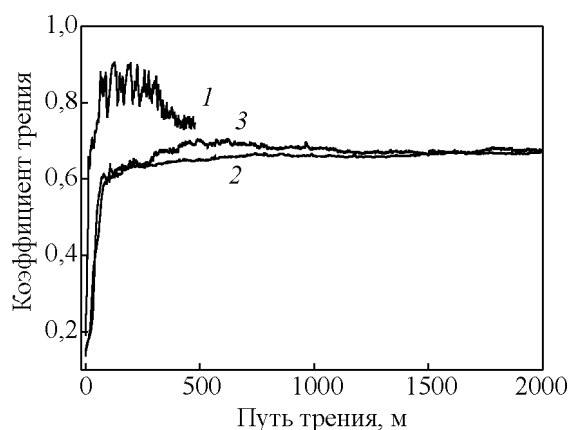


Рис. 5. Зависимость коэффициента трения от пути трения для пары трения сталь 12Х18Н10Т – корунд в исходном состоянии (1) и после азотирования при температурах: 2 – 460 °С; 3 – 480 °С.

условиях трибологических испытаний она не наступила для всех образцов, подвергнутых низкотемпературному азотированию поверхности.

Анализ РЭМ изображений дорожки трения на образцах необработанной стали выявил формирование характерных для абразивного вида изнашивания бороздок трения со следами пластического течения материала вследствие воздействия абразива (рис. 6а). После азотирования при температуре процесса 460 °С на поверхности дорожки трения не наблюдается явных следов воздействия абразива

(рис. 6б). Из представленного типичного профиля поперечного сечения дорожки трения (рис. 6з) видно, что износ после данного режима имеет малые значения. Глубина дорожки трения сравнима с собственной шероховатостью образца и отличается от линии впадин профиля на ~0,25 мкм. В то время как для исходного состояния стали 12Х18Н10Т профиль поперечного сечения дорожки износа имеет значительные размеры, так глубина дорожки трения равна ~40 мкм и площадь поперечного сечения 37 617 мкм² (рис. 6в). Как уже было отмечено, увеличение температуры азотирования не приводит к существенным изменениям износостойкости. Азотирование при 530 °С позволяет снизить фактор износа на 20% по сравнению с образцами, азотированными при 460 °С (таблица). Это происходит благодаря повышению температуры процесса, которое приводит к образованию нитридов хрома, обладающих повышенной твердостью, что способствует повышению износостойкости стали [15]. В свою очередь формирование нитридов хрома ведет к изменению механизма изнашивания — появляется адгезионный механизм изнашивания [8]. Данное явление можно объяснить следующим образом: выделение нитридов хрома сопряжено с обеднением хромом твердого раствора. Вследствие этого на поверхности трения не происходит образования пленки оксидов хрома, которая препятствует адгезионному взаимодействию.

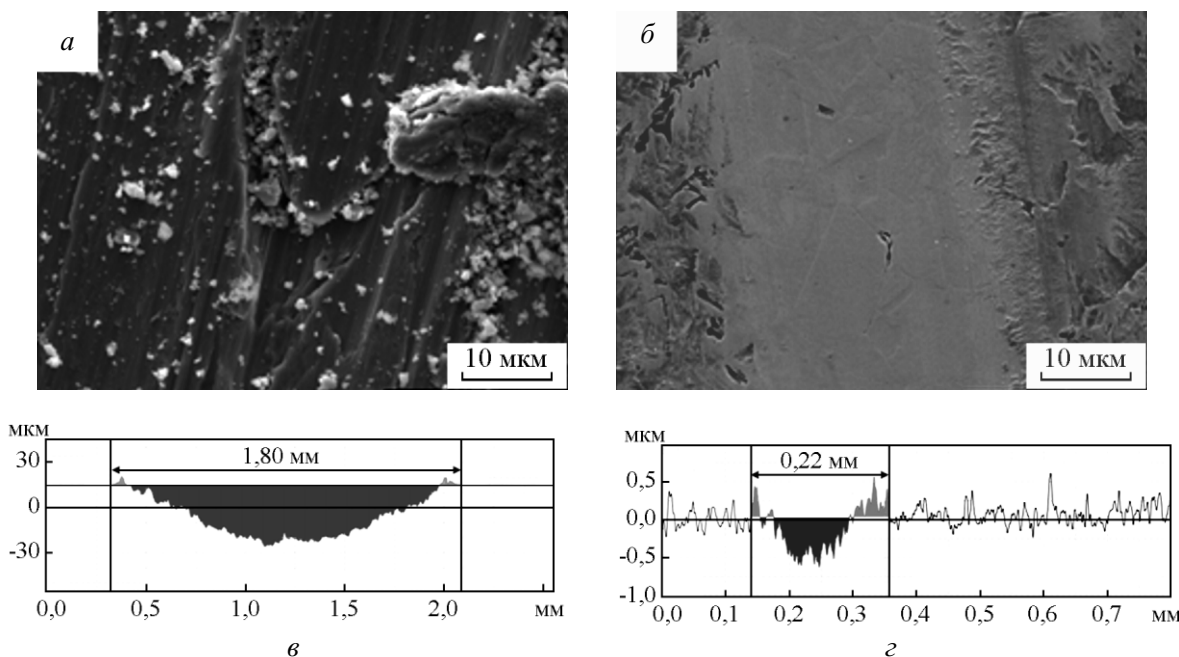


Рис. 6. Изображение и профилограммы дорожки трения стали 12Х18Н10Т: а, в — исходное состояние; б, з — после азотирования при 460 °С.

Заключение

При азотировании в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления аустенитной стали 12Х18Н10Т оптимальным режимом обработки является режим при температуре 460 °С. Азотирование стали при температуре 460 °С позволяет увеличить коррозионную стойкость и повысить износостойкость на несколько порядков в сравнении с исходным состоянием. Изменение температуры процесса азотирования с 460 до 530 °С не приводит к существенным изменениям износостойкости. Показано, что низкотемпературное азотирование позволяет полностью исключить появление питтинговой коррозии, наблюдаемой при испытаниях необработанной стали. Увеличение температуры азотирования от 480 до 530 °С приводит к интенсификации процессов межкристаллитной коррозии. Проведенные исследования электрохимических характеристик стали 12Х18Н10Т показали наличие области пассивации на потенциодинамических кривых как до, так и после азотирования, причем увеличение температуры азотирования приводит к сдвигу области пассивации в сторону больших значений и замедлению самого процесса пассивации.

Литература

1. Мышкин Н.К., Петроковец М.И. Трение, смазки, износ. Физические основы и технические приложения трибологии. М.: ФИЗМАЛИТ, 2007, 368 с.
2. Вершинин Д.С., Смолякова М.Ю. Низкотемпературное азотирование титана в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления. Физика и химия обработки материалов, 2011, № 5, с. 15 – 20.
3. Арзамасов Б.Н., Братухин А.Г., Елисеев Ю.С., Панайоти Т.А. Ионная химико-термическая обработка сплавов. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1999, 400 с.
4. Лахтин Ю.М. Основы металловедения. М.: Металлургия, 1988, 320 с.
5. Vershinin D.S., Smolyakova M.Yu. Study of gas-mixture composition influence on structure and properties of titanium alloy VT6 at low-temperature nitriding. Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2012, v. 6, no. 1, p. 159 – 164.
6. Коротаев А.Д., Овчинников С.В., Тюменцев А.Н., Пинжин Ю.П., Гончаренко И.М., Коваль Н.Н., Щанин П.Н. Ионное азотирование феррито-перлитной и аустенитной сталей в газовых разовых разрядах низкого давления. Физика и химия обработки материалов. 2004, № 1, с. 22 – 27.
7. Wang Liang, Xu Xiaolei, Xu JiuJun, Shi YaQin Characteristics of low pressure plasma arc source ion nitride layer on austenitic stainless at low temperature. Thin Solid Films, 2001, v. 391, p. 11 – 16.
8. Смолякова М.Ю., Вершинин Д.С., Колобов Ю.Р. и др. Влияние азотирования при пониженных температурах на трибологические и магнитные свойства аустенитной нержавеющей стали. Перспективные материалы, 2012, № 3, с. 70 – 76.
9. Вершинин Д.С., Смолякова М.Ю., Манохин С.С. и др. Исследование трибологических свойств азотированного титанового сплава ВТ16. Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2010, т. 76, № 12, с. 45 – 49.
10. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. Под ред. И.В. Семеновой. М.: ФИЗМАЛИТ, 2002, 336 с.
11. ГОСТ 9.914 – 91 Стали и сплавы коррозионно-стойкие. Методы испытания на стойкость против межкристаллитной коррозии.
12. HeonYoung Ha, HyukSang Kwon. Effects of Cr2N on the pitting corrosion of high nitrogen stainless steels. Electrochimica Acta, 2007-52, p. 2175 – 2180.
13. Li C.X., Bell T. Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel. Corrosion Science, 2004, v. 46, p. 1527 – 1547.
14. Kioshy S. de Assis Assessment of electrochemical methods used on corrosion of superduplex stainless steel. Corrosion Science, 2012, v. 59, p. 71 – 80.
15. Gui-jiang Li, Qian Peng, Cong Li Effect of DC plasma nitriding temperature on microstructure and dry-sliding wear properties of 316L stainless steel. Surface and Coatings Technology, 2008, v. 202, p. 2749 – 2754.

Статья поступила в редакцию 28.01.2013 г.

Смолякова Марина Юрьевна — Белгородский государственный университет, Научно-образовательный и инновационный Центр “Наноструктурные материалы и нанотехнологии” (г. Белгород), младший научный сотрудник. Специалист в области исследования физико-механических свойств сталей и сплавов после азотирования. E-mail: SmolaykovaMarina@mail.ru.