

## ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СТАЛЕЙ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ

*Институт прикладной физики АН РМ,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, МД-2028, Республика Молдова*

В обычном металлургическом способе легирования для получения сплава с более высокими противокоррозионными и механическими свойствами, как правило, используются дорогостоящие дефицитные легирующие компоненты. Однако поскольку коррозионная стойкость деталей определяется в основном свойствами поверхностных и близлежащих слоев, обычное металлургическое легирование является весьма расточительным. Поэтому экономически целесообразны и перспективны способы поверхностной обработки, например азотирование, в том числе и с использованием электролитной плазмы [1].

Известен способ химико-термической обработки металлов при электролитном нагреве, который осуществляется при анодном процессе в водном электролите, содержащем азотную кислоту, хлористый аммоний и глицерин [2]. Недостатком способа являются присутствие токсичного компонента – азотной кислоты и слабое формирование на обработанной поверхности оксидной пленки, повышающей коррозионную стойкость стальных деталей.

Используется и азотирование в электролите [3], при котором процесс ведут при анодном нагреве в электролитах, содержащих соединения азота, %: 1)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 10 и  $\text{NH}_4\text{OH}$  – 5; 2)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 11 и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – 11. Охлаждение деталей проводят либо в электролите после выключения тока, либо на воздухе. При этом происходят насыщение поверхностного слоя детали азотом с образованием нитридов и формирование на нем оксидной пленки за счет высокотемпературного окисления поверхности в парах водного раствора электролита. Однако пленка образуется малой толщины и недостаточной сплошности, что снижает коррозионную стойкость деталей.

В работе ставится задача повышения коррозионной стойкости поверхности деталей, подвергнутых химико-термической обработке, за счет ее дополнительного окисления.

### **Методика**

Химико-термической обработке подвергались образцы из стали 45 диаметром 30 мм и высотой 25 мм в электролитах, содержащих, %: 1) 11 –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 11 –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (электролит 11/11); 2) 10 –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 5 –  $\text{NH}_4\text{OH}$  (электролит 10/5). Деталь подсоединялась к аноду, напряжение между электродами было 150–220 В, плотность тока 1–2,5 А/см<sup>2</sup>, температура обработки 750<sup>0</sup>С. Время обработки 3–5 мин. Затем образец, находящийся под током, вынимали из ванны, выключали ток и сразу же опускали в закалочную среду (раствор нитрита натрия концентрацией 20–30 г/л) до выравнивания температуры с охлаждающей средой.

Коррозионное поведение оценивали по скорости коррозии, а также по потенциодинамическим поляризационным кривым (4 мВ/с) и значениям токов анодного растворения, снятым на потенциостате П-5827М в 0,05 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

### **Результаты экспериментов и их обсуждение**

Разработан способ, относящийся к термической и химико-термической обработке стальных изделий, в частности к обработке при анодном процессе электролитного нагрева. Он включает разогрев детали, одновременное насыщение поверхности детали азотом и высокотемпературное окисление ее поверхности в парах водного раствора электролита и после химико-термической обработки дополнительное окисление в водном растворе нитрита натрия концентрацией 10–30 г/л.

Эта операция не только увеличивает толщину оксидного покрытия в 2–3 раза, но и улучшает его сплошность, что приводит к существенному возрастанию противокоррозионных свойств обработанных деталей.

При этом обрабатываемая деталь служит анодом в электролизере, содержащем водный рас-

твор соединений азота. При напряжениях 100–200 В и плотностях тока десятки А/дм<sup>2</sup> электролит в прианодной области вскипает и отделяется от детали сплошной паровой пленкой, проводимость через которую осуществляется электрическими разрядами. Выделение энергии источника локализуется в паровой пленке, часть ее расходуется на разогрев анода, температура которого может плавно регулироваться изменением напряжения в интервале 400–950<sup>0</sup>С. Наличие соединений азота в растворе приводит к созданию необходимой концентрации насыщающего компонента в оболочке, его адсорбции на поверхности анода и диффузии в металл. Наличие же в прианодной области паров воды ведет к высокотемпературному окислению поверхности стали и формированию на ней первоначальной оксидной пленки.

После выемки под током детали из раствора, выключения тока и помещения раскаленной детали в раствор NaNO<sub>2</sub> происходит ее окисление (закалка), дополнительный рост и уплотнение на поверхности детали оксидной пленки, обусловленное окислительной способностью иона NO<sub>2</sub><sup>-</sup>:



Испытания показывают (табл. 1 и 2), что дополнительная закалка (окисление) образца в растворе нитрита натрия (при обоих выбранных электролитах для обработки) снижает токи анодного растворения при потенциале  $\varphi = -0,1$  В (при концентрации NaNO<sub>2</sub> 20 г/л, например) более чем в 5,6 раза, а при  $\varphi = 0,1$  В – более чем в 18 раз. При этом скорость коррозии снижается после дополнительного окисления в растворе NaNO<sub>2</sub> 30 г/л при 8 часах испытаний в 3,0 – 3,2 раза (обработка в электролите 10/5) и в 2,6 – 2,8 раза (электролит 11/11), при 24 часах – в 4,0–4,2 раза (электролит 10/5) и в 4,1–4,4 раза (электролит 11/11), при 72 часах – в 5,2–5,7 раза (электролит 10/5) и в 7–7,4 раза (электролит 11/11). Видно, что максимальное снижение скорости коррозии наблюдается при окислении в растворе NaNO<sub>2</sub> более высокой концентрации. Однако использование концентрации ниже 10 г/л не дает ожидаемого результата, а при концентрации NaNO<sub>2</sub> более 30 г/л меняется сам механизм окисления, а коррозионная стойкость увеличивается незначительно.

Таблица 1. Влияние вида обработки на токи анодного растворения в растворе 0,05 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (числитель – электролит 11/11, знаменатель – 10/5)

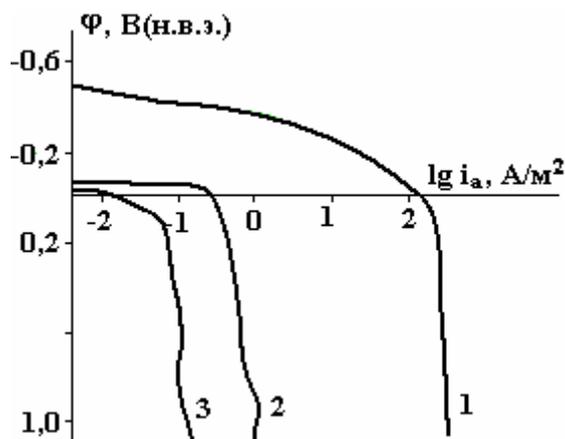
Способ обработки	$I_a$ , А/м <sup>2</sup> при 0,1 В	$I_a$ , А/м <sup>2</sup> при 0,1 В
Необработанный	168	308
Без дополнительного окисления	59,1/62,4	285/293
С дополнительным окислением в растворе NaNO <sub>2</sub> 20 г/л	10,2/11,05	15,4/16,3
С дополнительным окислением в растворе NaNO <sub>2</sub> 10 г/л	19,2/20,79	22,3/23,6
С дополнительным окислением в растворе NaNO <sub>2</sub> 30 г/л	8,4/9,05	11,6/12,26

Таблица 2. Влияние вида обработки и времени испытаний на скорость коррозии образцов (числитель – 10 г/л NaNO<sub>2</sub>, знаменатель – 30 г/л NaNO<sub>2</sub>)

Электролит	Способ охлаждения	Скорость коррозии к, г/(м <sup>2</sup> ·сутки)		
		8 ч	24 ч	72 ч
10/5	В электролите	24,35	8,64	5,76
	В NaNO <sub>2</sub>	8,05/7,5	2,15/2,05	1,1/1,01
11/11	В электролите	16,45	7,72	6,3
	В NaNO <sub>2</sub>	6,41/5,95	1,9/1,76	0,9/0,85

Изучение потенциодинамических поляризационных кривых (см. рисунок) показывает, что наибольшее различие наблюдается между поведением необработанной стали 45 и подвергнутой химико-термической обработке (кривые 1 и 2) – токи после обработки снижаются почти на три порядка. Дополнительное окисление не меняет характера зависимости, но дополнительно снижает ток почти на порядок по сравнению со сталью, обработанной в электролите 10/5. После химико-термической обработки потенциал активного растворения стали сдвигается в положительную сторону на 400 мВ по сравнению с необработанной. А дополнительное окисление поверхности в электролите NaNO<sub>2</sub>

концентрацией 20 г/л сдвигает этот потенциал еще на ~ 70 мВ. Подобные явления наблюдаются и при обработке стали в электролите 11/11.



Поляризационные кривые стали 45 необработанной (1), подвергнутой обработке в электролите 10/5 (2) и дополнительной закалке в электролите  $\text{NaNO}_2$  20 г/л (3)

Таким образом, разработан способ [4], относящийся к термической и химико-термической обработке стальных изделий, в частности к обработке при анодном процессе электролитного нагрева, позволяющий существенно увеличить коррозионную стойкость деталей машин, инструмента и технологической оснастки и повысить их рабочий ресурс, не применяя дорогостоящие покрытия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Паришутин В.В., Ревенко В.Г., Пасинковский Е.А. и др. Влияние способа ввода азота на электрохимическое, коррозионное поведение и физико-механические свойства модифицированных поверхностей сталей // Электронная обработка материалов. 2004. № 4. С. 14–33.
2. А.с. СССР, кл. С21d 8/12, С25F 3/06, № 969 761. Способ обезуглероживания стали и электролит для его осуществления. С.В.Земский, А.А.Факторович, П.Н.Белкин, Е.А.Пасинковский. Оpubл. в Б.И., 1982, №40.
3. Ревенко В.Г., Чернова Г.П., Паришутин В.В. и др. Влияние параметров процесса азотирования в электролите на защитные свойства конверсионных покрытий // Защита металлов. 1988. № 2. С. 204–210.
4. Патент Молдовы, кл. С23С 20/00, С23С 20/06, С23С 20/08, №2959. Способ обработки стальных изделий для получения антикоррозийного поверхностного слоя. В.В.Паршутин, Е.А.Пасинковский. Оpubл. в Б.И., 2006, №1.

Поступила 13.06.07

#### Summary

It is shown, that additional operation after the electrolytic heating-oxidation in a water solution of sodium nitrite of 10–30 g/l concentration-allows in 2,6–7,4 times to raise the corrosion stability of steel. The developed way can be used for treatment of details of machines, the tool and production accessories and the essential increase of their working resource without application of expensive coatings.