

## ЕЛЕКТРОХИМИЧНО ПОВЕДЕНИЕ НА СТОМАНИ СЛЕД ЙОННО КАРБОНИТРИРАНЕ С ГАЗ КОРГОН® 18

Мариана Илиева<sup>1</sup>, Милко Йорданов<sup>2</sup>, Илия Зюмбилев<sup>2</sup>  
[mdilieva@uni-ruse.bg](mailto:mdilieva@uni-ruse.bg), [m\\_yordanov@tu-sofia.bg](mailto:m_yordanov@tu-sofia.bg), [izumbilev@mail.bg](mailto:izumbilev@mail.bg)

<sup>1</sup> РУ „А. Кънчев“, Катедра МТМ, ул. Студентска 8, 7017 Русе

<sup>2</sup> ТУ -София, ИПФ-Сливен, бул. “Бургаско шосе” №59, 8800 Сливен

### Резюме

*В настоящата работа е изследвано влиянието на карбонитрирането в нискотемпературна плазма с газ Коргон®18 върху електрохимичното поведение на легиранияте с хром стомани 4X5MΦС, X12MΦ, Ratax S и на Армко желязо. Получените резултати показват, че йонното карбонитриране с Коргон®18 може да се прилага като подобряващо корозионните характеристики на Армко желязото и на стоманите 4X5MΦС, X12MΦ и Ratax S в разтвор на NaCl, като степента на нарастване на антикорозионния ефект от карбонитрирането намалява с увеличаване на съдържанието на Cr в стоманата.*

### Ключови думи

*Йонно карбонитриране, Коргон®18, електрохимична корозия, Армко-Fe, 4X5MΦС, X12MΦ, Ratax S.*

### Въведение

В промишлеността карбонитрирането често се използва като основен процес за повърхностно уякчаване на детайли и инструменти, при които на повърхността им се формира слой със съдържание на азот и въглерод.

Когато методът се провежда в конвенционални газови пещи или в солни вани не може да се реализира надеждно регулиране на дебелината и състава на получените слоеве. Това е наложило да се варира с потенциалите на азота и въглерода в газовата смес или течната среда. Процентното съдържание на азота и активния въглерод се определя от малък на брой параметри – температура и състав на газовата среда, при което възможностите на техните вариации са ограничени.

При карбонитрирането в плазмата на тлеещ разряд тези трудности не се наблюдават, което е основно предимство на метода.

Използването на тлеещ електрически разряд за насищане повърхността на детайлите се явява перспективен метод за азотиране и карбонитриране на метални материали в съвременното машиностроене.

Може да се отбележи, че при карбонитрирането в нискотемпературна плазма, се използват основно газовете амоняк, азот, водород, метан, пропан, аргон и кислород в различно процентно съотношение. Процесите, които протичат в насищащата среда, съществено се различават от тези при класическото карбонитриране. Те се свързани с йонизацията и дисоциацията на използваните газове във вакуумната камера. Образуват се положителни йони, които бомбардират повърхността на материала, като го нагриват и създават термодинамични условия за дифузионното им насищане едновременно с азот и въглерод.

В работи [1,2,3,5] са разгледани основно механизъмът на изграждане, структурата и свойствата на азотираните и карбонитрирани слоеве, получени в нискотемпературна плазма, в [3,4,6,8] основни въпроси от карбонитрирането в конвенционални газови пещи, а също така и в тлеещ електрически разряд [7,10-14].

В разгледаната литература отсъстват данни за влиянието на йонното карбонитриране върху корозоустойчивостта на слоевете, формирани в газова среда от амоняк и Коргон®18 (82% Ar и 18% CO<sub>2</sub>).

Цел на настоящата работа е да се изследва влиянието на карбонитрирането в нискотемпературна плазма в обработваща среда от амоняк и Коргон®18 върху корозоустойчивостта на стоманите 4X5MФC, X12MФ, Ramax S и Армко-желязо.

### Методика на изследванията

#### Материали за изследване и режими на карбонитриране.

От изследвания материал са изработени образци с размери 15x15x10 mm с грапавост на повърхнините  $R_a=0.63\mu\text{m}$ , които са

термообработени съгласно Таблица 1, и след това са карбонитрирани в инсталация Йон-20 по режими, посочени в Таблица 2. Като насищащи газове са използвани амоняк ( $\text{NH}_3$ ) и Коргон®18 (82 %  $\text{Ar}$  и 18%  $\text{CO}_2$ ). Температурата на йонно карбонитриране е постоянна и е 550°C.

След карбонитриране, на образците е извършен рентгеноструктурен фазов анализ, съгласно който в карбонитрираните слоеве на пробните тела присъстват посочените в Табл.3 фази.

**Таблица 1. Режими на предварителна термична обработка**

Стомана	Закаляване, °C	Охлаждаща среда	Отвърщане, °C		
			500	600	-
4X5MФC	1020	Аргон, 6 barr	500	600	-
X12MФ	1100	Аргон, 6 barr	520	520	520
Ramax S	1030	Аргон, 6 barr	-	-	600

**Таблица 2. Режими на йонно карбонитриране**

Марка материал	Режим №	Време, t h	$P_1$ $\text{NH}_3$	$P_2$ Коргон®18	P общо	Напрежение, U
			Pa	Pa	Pa	V
4X5MФC; X12MФ; Ramax S	5	6	200	200	400	415
Армко-желязо	10	6	350	350	700	380

**Таблица 3. Фази в карбонитрираните слоеве**

Образец	Фази
Армко Fe	$\epsilon, \gamma', \alpha$
4X5MФC	$\text{CrN}, \epsilon, \gamma', \alpha$
X12MФ	$\text{CrN}, \epsilon, \gamma', \alpha$
Ramax S	$\text{Cr}_7\text{C}_3, \text{CrN}, \epsilon, \gamma', \alpha$

### Електрохимични тестове

Корозионното поведение на карбонитрираните образци е определено посредством два теста:

- 1) проследяване изменението на свободния потенциал във времето до достигане на стационарна стойност и
- 2) снемане на потенциодинамични криви на външна поляризация.

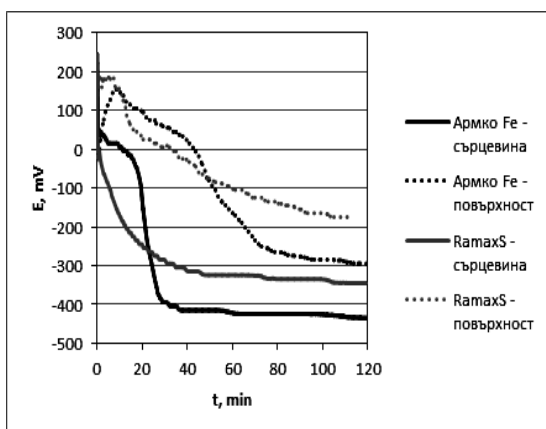
Двата теста са извършени в 3% воден разтвор на NaCl. Като сравнителен е използван

наситен каломелов електрод (НКЕ) с потенциал спрямо водородния електрод +245 mV при стайна температура. Площта, подложена на изследване е 0,4 cm<sup>2</sup>. Стационарна стойност на свободния потенциал  $E_{\text{ст}}$  се достига за около 120min. За това време е проследено и изменението на свободния потенциал. Потенциодинамичните криви (ПДК) са снети при използване на стандартна триелектродна клетка, съставена от работен електрод, който е изследваният образец, сравнителен електрод – наситен каломелов електрод, и противоелектрод – платина. Външният потенциал е изменян в границите от -600 mV до +1200 mV, със скорост от 1 mV/s. Потенциалът е задаван с помощта на потенциостат Radelkis Type OH-405. От ПДК са определени потенциалите на корозия  $E_{\text{кор}}$ , плътностите на анодния ток  $i_A$  и характера на кривите.

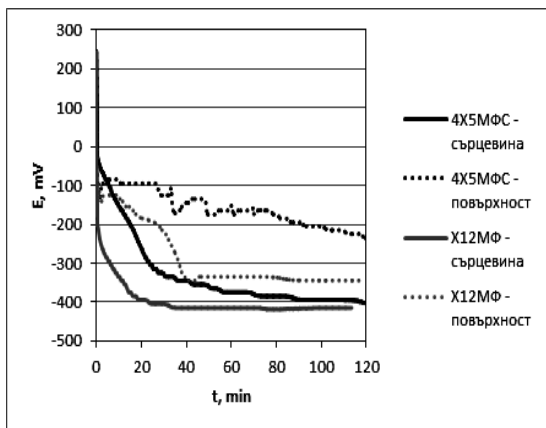
## Експериментални резултати и анализ

В Таблица 4 са обобщени регистрираните при изследването електрохимични характеристики на карбонитрираните образци.

Изследвани са повърхностите и сърцевините на обработените пробни тела. На Фиг. 1 и 2 е посочено изменението на свободните потенциали във времето, а на фиг. 3 и 4 – ПДК.



Фиг. 1 Изменение на свободния потенциал на пробни тела в 3% NaCl.



Фиг. 2 Изменение на свободния потенциал на пробни тела в 3% NaCl

Азотонавъглеродяването на технически чистото желязо води до повишаване на термодинамичната му стабилност в 3% воден разтвор на NaCl, което се изразява в изместване на свободния и стационарния потенциали на обработената повърхност в положителна посока. Така стационарният потенциал  $E_{ст}$  на сърцевината на Армко-Fe е -434 mV, докато за повърхността тази стойност е с повече от 100 mV отместена в положителна посока (-300 mV – фиг. 1). Потенциалът на корозия на сърцевината на пробата е -499 mV. Анодната част на потенциодинамичната крива на сърцевината показва само област на активно

анодно разтваряне, в която плътността на тока се изменя от 0,01 mA/cm<sup>2</sup> до 32 mA/cm<sup>2</sup> в зависимост от дълбочината на поляризация. Карбонитрирането води до изместване на потенциала на корозия  $E_{кор.}$  на технически чистото желязо в положителна посока с около 400 mV, така че измерената стойност е -100 mV. В анодната част на ПДК на обработената повърхност плътността на тока  $i_A$  е почти постоянна и се изменя от 0,004 mA/cm<sup>2</sup> до 0,09 mA/cm<sup>2</sup>, и при потенциали, по-положителни от  $E_{кор.}$ , тя е с три до четири порядъка по-ниска от същата за сърцевината на образеца.

Карбонитрирането оказва подобно влияние върху електрохимичното поведение на стомани 4X5MФC и Ramax S (табл. 4 и фиг. 1 до 4). Забелязва се, че с повишаване съдържанието на хром в стоманите до 12% (стомана X12MФ), промените от карбонитрирането повърхности в по-малка степен подобряват електрохимичното поведение на обработените пробни тела. Това се изразява в намаляване на разликите между плътността на тока  $i_A$  в анодните части на потенциодинамичните криви (при промяна на потенциала на външна поляризация) на обогатените повърхности и на сърцевините, както и в по-малка разлика между съответните потенциали на корозия (табл. 4). Обработената повърхност на стомана X12MФ дори показва по-отрицателен потенциал на корозия от сърцевината ѝ – табл. 4 и фиг. 4. Такава тенденция може да се обясни с възникването на нитриди на хрома в карбонитрирания слой на легираните стомани. Нитридът CrN е с по-положителен потенциал от желязото и от нитридите му, и неговата поява в наситените слоеве води до възникване на електрохимична нееднородност, благоприятстваща процеса на анодно разтваряне на  $\alpha$ -твърдия разтвор.

Неръждаемата стомана Ramax S след закаляване от подходяща температура е отвърнатата при 600°C. Отвърщането при тази температура силно влошава корозионното поведение на стоманата [15], тъй като има за резултат формиране на карбиди на хрома. Последните, освен че са катодни спрямо  $\alpha$  разтвора, отнемат и хром от него, като така допълнително допринасят за ускореното му анодно разтваряне. Това обяснява значително по-лошото електрохимично поведение на сърцевината на образеца от неръждаема стомана от очакваното за тази стомана. Карбонитрирането на така термообработената стомана Ramax S води до известно подобрене на електрохимичните ѝ свойства (фиг.2 и 4), като измества стационарния потенциал и

потенциала на корозия в положителна посока, и намалява плътността на анодния ток с един до три порядъка. Въпреки това, разгледаната по-

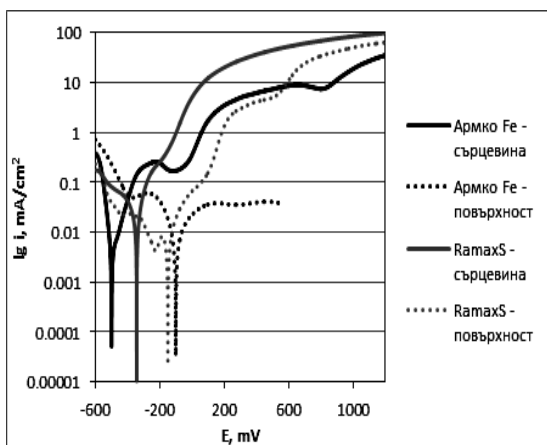
горе електрохимична нееднородност на сърцевината, заедно със сложния фазов състав на обогатената повърхност ( $\text{CrN}$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\epsilon$ ,  $\gamma$ ,  $\alpha$ ),

**Таблица 4. Електрохимични характеристики на йонното карбонитрирани образци**

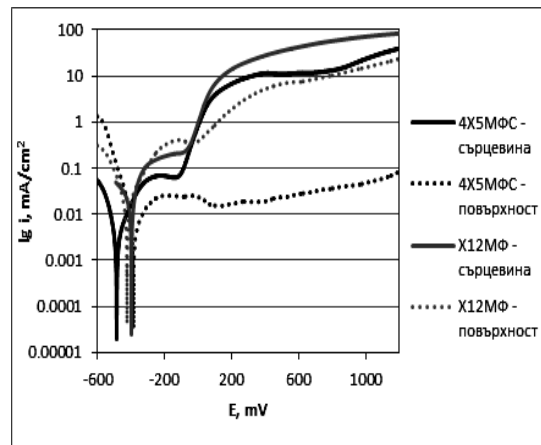
Образец	$E_{\text{ст.}}$ , mV	$E_{\text{кор.}}$ , mV	$i_A$ , mA/cm <sup>2</sup>
Армко Fe - сърцевина	-434	-499	0,01 ÷ 32
Армко Fe – карбонитрирана повърхност	-300	-100	0,004 ÷ 0,09
4X5MФC - сърцевина	-401	-485	0,01 ÷ 34
4X5MФC - карбонитрирана повърхност	-232	-386	0,01 ÷ 0,07
X12MФ - сърцевина	-415	-397	0,01 ÷ 81
X12MФ - карбонитрирана повърхност	-345	-423	0,01 ÷ 21
RamaX S - сърцевина	-345	-342	0,01 ÷ 94
RamaX S - карбонитрирана повърхност	-175	-149	0,01 ÷ 62

имат за резултат сравнително лошо електрохимично поведение на пробата от RamaX S (в сравнение с Армко- Fe и образеца от 4X5MФC).

при температури, които не позволяват отделяне на карбиди на хрома (нискотемпературно 180°C – 200°C или среднотемпературно отвърщане - 350°C ÷ 500°C [15].



**Фиг. 3. ПДК на Армко-Fe и стомана RamaX S в 3% NaCl.**



**Фиг. 4. ПДК на стоманите 4X5MФC, X12MФ в 3% NaCl.**

Доброто поведение на обогатената повърхност на образеца от Армко - Fe се дължи на най-малката нееднородност във фазовия й състав, както и на присъствието на фазата  $\epsilon$ , непосредствено контактуваща с електролита. Карбонитрираната стомана 4X5MФC, за която рентгеноструктурният анализ е открил  $\text{CrN}$ , също показва много добро електрохимично поведение, което е следствие от малкия дял на нитрида в обработената повърхност (и от наличието на  $\epsilon$  фазата). По-големият дял на  $\text{CrN}$  в повърхността на пробата от стомана X12MФ има за резултат наблюдаваното влошаване в свойствата на повърхността по време на електрохимичните тестове.

Отстраняването на нехомогенността във фазовия състав на стомана RamaX S може да се постигне посредством закаляване и отвърщане

Тъй като тези температури са или по-ниски, или по-високи от използваната за насищане в настоящата работа, то този режим на карбонитриране е неподходящ за неръждаема стомана при работата ѝ в агресивна среда, съдържаща  $\text{Cl}^-$ .

### Изводи

1. Приложените режими на йонно карбонитриране с газ Коргон®18 позволяват да се подобри корозионното поведение на обработените пробни тела.

2. Йонното карбонитриране с газ Коргон®18 подобрява в най-голяма степен корозионната устойчивост на технически чистото желязо.

3. По-високата степен на легиране с хром на стоманите води до по-слабо

подобрене на електрохимичните им свойства след карбонитриране.

4. Установено е, че приложеното предварително термично обработване влошава корозионната устойчивост на йонно карбонитрираната с газ Коргон®18 стомана Ramax S в среда от разтвор на NaCl.

#### Благодарности

Научните изследвания, резултатите, от които са представени в настоящата публикация, са финансирани по договор № 112пд007-16 от Вътрешния конкурс на ТУ-София 2012 г.

#### Литература

1. Тошков В., Теоретични и практически аспекти на азотирането на желязо и желязо-въглеродни сплави в нискотемпературна плазма, Дисертация, София, 1997.
2. Тошков В., Азотиране в нискотемпературна плазма, Кинг, 2004.
3. Русев Р., Теоретично-експериментален анализ на системата Fe-N-C и приложението му в карбонитриращите технологии, Дисертация, Варна, 1998.
4. Русев Р., Особености, механизъм на образуване и морфология на карбонитрирани слоеве, получени в среда от амоняк и въглероден оксид, Дисертация, Варна, 1979.
5. Върхошков Е., Карбонитриране на стомани в тлеещ разряд, Дисертация, София, 1985.

6. Лахтин Ю., Дифузионные основы процессы азотирования, МиТОМ, № 7, 1995, с.14-17.
7. Зюмбилев А., К. Николов, Азотиране и карбонитриране на стомани 20 и 25ХГСНМА, Amtech 9-11 November, 2005, Rousse.
8. Fisher-Chatterjee P., W. Eysell, u.a., Nitrieren und Nitrocarburieren, Sindleifingen, Expert Verlag, 1994.
9. Hocman R.F., Effects of Nitrogen in Metal Surfaces, Proceeding of an International Conference on Ion Nitriding, Cleveland, Ohio, USA 15-17, September 1989, pp 23-30.
10. Huchel U., J. Crummenauer, S. Stramke, Nitrocarburieren und Oxidieren im Plasma, ELTRO GmbH, Baesweiler, 2003.
11. Nitriding and Nitrocarburising, Contract Heat Treatment Association, Aston University, Birmingham, 1996.
12. Gontiyo L., R. Machado, L. Casteletti and P. Nascente, Evaluation of the Effect of Cooling Speed in the Layer Formation in Stainless Steel by Plasma Carbonitriding, Acta Microscopica, Volume 12, № 1, December, 2003.
13. Lampe Thomas, Plasmawärmebehandlung von Eisenwerkstoffen in stickstoff- und kohlenstoffhaltigen Gasgemischen, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1985
14. Zumbilev A., I. Zumbilev, Roentgenographic Determination of Residual Stresses in Carbonitrided Layers, Journal "METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A", Volume 42, Number 1, DOI 10.1007/s11661-010-0325-0, January, 2011, pp 76-80.
15. Рашков, Н. Д., Термично обработване на специални стомани и сплави, София, 1993, 382 стр.

## ELECTROCHEMISTRY BEHAVIOR OF STEELS AFTER YON CARBONITRIDING WITH CORGON® 18 GAS MIXTURE

Mariana ILIEVA<sup>1</sup>, Milko YORDANOV<sup>2</sup>, Ilya ZUMBILEV<sup>2</sup>  
[mdilieva@uni-ruse.bg](mailto:mdilieva@uni-ruse.bg), [m\\_yordanov@tu-sofia.bg](mailto:m_yordanov@tu-sofia.bg), [izumbilev@mail.bg](mailto:izumbilev@mail.bg)

<sup>1</sup> Material Science and Technology of Materials Department, University of Ruse;  
8, Studentska Street, 7017 Ruse, Bulgaria

<sup>2</sup> Technical University – Sofia, Faculty of Engineering and Pedagogy of Sliven,  
59 "Burgasko shosse" blvd., 8800 Sliven, Bulgaria

#### Abstract

*The purpose of this work is to investigate the influence of carbonitriding in low temperature plasma in the treating medium of ammonia and Corgon® 18 gas mixture (82% Ar and 18%CO<sub>2</sub>) gases on the corrosion properties of Armco-iron and 4Ch5MFS, Ch12MF and Ramax S steels.*

*The obtained results indicate that yon carbonitriding process with Corgon® 18 gas mixture, can be successfully used as an process for corrosion resistance of Armco-iron and chromium alloyed steels 4Ch5MFS, Ch12MF and Ramax S.*

**Key words:** Yon carbonitriding, Corgon® 18, corrosion resistance, Armco-iron, steels, Ramax S 4Ch5MFS, Ch12MF.