



# КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ОКСИНИТРИДНЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ С ПОСЛЕДУЮЩЕМ ОКСИДИРОВАНИЕМ В ПАРАХ ВОДЫ И В РАСТВОРАХ МЕДНОГО КУПОРОСА

**Бойназаров У.Р.** – к.т.н., и.о. профессор. Каршинского инженерно-экономического института, **Хасанов А.С.** – д.т.н., профессор, заместитель главного инженера по науке АО «Алмалык ГМК».

**Аннотация.** В работе приведены результаты коррозионных испытаний оксинитридных защитных диффузионных слоев, полученных в различных режимах обработки и сравнительные их показатели с другими покрытиями, в частности, азотирования без предварительного оксидирования, а также гальванического хромирования. Кроме того, в работе рассмотрены влияние предварительного оксидирования перед азотированием, а также последующего оксидирования в растворах медного купороса на процесс получения оксинитридного слоя и на коррозионную стойкость полученных покрытий. Анализ полученных показателей свидетельствуют, что, существуют определенную время предварительного оксидирования при каждый рассмотренных температурах обработки, который позволяют получить более коррозионностойких оксинитридных покрытий.

**Ключевые слова:** нитридоксидный слой, предварительного оксидирования, покрытия, пар трения.

**Annotation.** The paper presents the results of corrosion tests of oxynitride protective diffusion layers obtained in various processing modes and their comparative indicators with other coatings, in particular nitriding without preliminary oxidation, as well as galvanic chromium plating. In addition, the work examines the influence of preliminary oxidation before nitriding, as well as subsequent oxidation in copper sulfate solutions on the process of obtaining an oxynitride layer and on the corrosion resistance of the resulting coatings. Analysis of the obtained indicators indicates that there is a certain time of preliminary oxidation at each considered processing temperature, which makes it possible to obtain more corrosion-resistant oxynitride coatings.

**Key words:** nitride oxide layer, pre-oxidation, coating, friction pairs.

**Annotatsiya.** Ishda turlil xil ishlov berish rejimlarida olingan oksinitridli himoya diffuziya qatlamlarining korroziya sinovlari natijalari va ularning boshqa qoplamalar bilan qiyosiy ko'rsatkichlari, xususan, oldindan oksidlanishsiz nitrlash, shuningdek galbvanik xrom qoplamasi keltirilgan. Bundan tashqari, ish azotlashdan oldin oldindan oksidlanishning, shuningdek mis sulfat eritmalarida keyingi oksidlanishning oksinitridal qatlamni olish jarayoniga va hosil bo'lgan qoplamalarning korroziyaga chidamliligiga ta'sirini ko'rib chiqadi. Olingan ko'rsatkichlarni tahlil qilish shuni ko'rsatadiki, har bir ko'rib chiqilgan ishlov berish haroratida oldindan oksidlanishning ma'lum vaqtlari mavjud bo'lib, ular korroziyaga chidamli oksinitridli qoplamalarni olishga imkon beradi.

**Kalit so'zlar:** nitrit oksidi qatlami, oldindan oksidlanish, qoplama, ishqalanish bug'lari.

**Введение.** Стали и защитные покрытия,

применяемые в машиностроении, часто используются для изготовления различных пар трения, работающих в коррозионных средах слабой агрессивности.

Поэтому необходимым условием при выборе сталей и покрытий для пар трения является не только их износостойкость в нейтральной среде, но и их коррозионная стойкость в агрессивной среде [4, 5].

В связи с этим исследовали кинетику электрохимической коррозии разрабатываемых покрытий потенциодинамическим методом.

Коррозийная стойкость нитридоксидных слоев оценивалась в сравнении с необработанными. Кроме того, сравнивались нитридоксидные покрытия, полученные без предварительного оксидирования и покрытия, получаемые в процессе хромирования. Были проведены также исследования на коррозионностойкость в климатической камере в среде солевого тумана. Результаты исследований приведены в таблицах 1 и 2. Испытания показали, что нитрооксидированные детали имеют наименьшее количество очагов коррозии по сравнению с другими способами обработки.

## Исследовательская часть.

При сравнении анодных поляризационных кривых, полученных с образцов, стали 38Х2МЮА, установлено, что величина тока коррозии в пассивной области уменьшается в 1,5-2,0 раза. На рисунке 1 приведены потенциодинамические поляризационные кривые, полученные на образцах, стали, подвергнутых различным режимам оксинитрирования. Как видно из рисунка, нитрооксидные покрытия, полученные с предварительным оксидированием, повышают коррозионную стойкость стали по сравнению с необработанной сталью, которая в течение первых двух часов выдержки в 3% растворе хлорида натрия покрывается сплошной пленкой продуктов коррозии. Плотность анодного тока нитрооксидированных образцов, полученных после азотирования с предварительным оксидированием и последующего пароксидирования в парах воды в зависимости от режимов данной обработки на 1,5-5 порядков ниже [1].



Следует отметить, что плотность анодного тока является мерой скорости растворения металла и, соответственно, показателем его коррозионной стойкости в конкретной среде. Эти единицы коррозии легко могут быть переведены в такие единицы измерения, как мм/год, г/м<sup>2</sup> и другие. Все полученные оксинитридные слои не обладают пористостью, что подтверждается отсутствием потенциала пробоя на

поляризационных кривых. Анализируя результаты поляризационных измерений (рис. 1.) можно сделать вывод, что защитные покрытия, полученные при обработке по режимам № 3, 6, 7 обладают наибольшими антикоррозионными защитными свойствами, а покрытия, полученные в режиме №5, обладают незначительными антикоррозионными свойствами [1].

Таблица 1

**Влияние режимов обработки на коррозионную стойкость образцов**

№	Температура процесса, °С	Время процесса			Число пор определено до испытаний, 1/см <sup>2</sup>	Время экспозиции до появления 1-й язвы, сутки
		Предварительно окисление, мин	Азотирование, час	Пароокисление после азотирования, мин		
1	580	-	2	30	3	4
2+	580	-	2	30	б/п	6
3	620	20	2	30	б/п	9
4+	580	7	2	30	14	0,5
5	550	10	2	30	6	1,5
6	580	7	2	30	б/п	9,5
7	620	5	2	30	б/п	9,5
8	550	2	2	30	9	1
9	550	10	1	20	15	0,5
10	580	5	2	30	б/п	8
11	580	30	2	30	1	3
12	620	30	2	30	б/п	7
13	620	5	1	20	2	4
14	580	10	1	20	2	3
15	580	20	2	20	б/п	4
16	550	20	1	20	4	3
17	550	20	1	20	7	0,7
18	550	30	2	30	14	6,5

+ - окисление в растворе CuSO<sub>4</sub>.

Сравнение анодных поляризационных кривых показывает, что достижения устойчивости коррозии являются обработки поверхности в режимах № 3, 6, 7 так, как в этом случае скорость анодного растворения по сравнению с соответствующей величиной, ниже на 5 порядков. Отсутствие предварительного окисления в парах воды при химико-термической обработке значительно снижает защитные свойства оксинитридного слоя. В этом случае скорость анодного растворения ниже по сравнению с исходной сталью на 2-4 порядка, в то время как введение операции предварительного окисления обеспечивает снижение скорости анодного растворения на 5 порядков.

Покрытия, полученные по режиму №2 хотя и не проходили предварительное окисление,

обладают лучшими защитными свойствами по сравнению с покрытием, полученным по режиму №1, видимо из-за пароокисления после азотирования в растворе CuSO<sub>4</sub>.

Анализируя анодные поляризационные кривые, полученные на стали 38Х2МЮА по режимам №4 и №6, можно предполагать, что окисление в растворе CuSO<sub>4</sub> при начальной стадии обработки резко снижает коррозионную стойкость покрытия, соответственно анодные токи растворения отличаются на 3 порядка. Выводы, сделанные при анализе анодных поляризационных кривых, подтверждаются измерениями зависимости потенциала коррозии от времени в том же растворе (рис. 2).



Таблица 2

Влияние режимов обработки на коррозионную стойкость область образцов

Режим обработки				Время экспозиции до появления первой язвы, сутки									
t, °C	Время			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	T <sub>по</sub> , мин	T <sub>а</sub> , мин	T <sub>о</sub> , мин										
550	10	2	30	1									
550	20	2	30	1									
550	10	1	30	1									
580	7	2	30	1									
+580	10	2	30	1									
580	5	2	30	1									
580	30	2	30	1									
580	20	2	30	1									
620	30	2	30	1									
620	20	2	30	1									
620	5	2	30	1									
620	30	1	30	1									
620	5	2	20	1									
580	-	2	30	1									
+580	-	2	30	1									
550	30	2	30	1									
550	10	1	20	1									
580	10	1	20	1									
Исходный образец				1									
Хромовое покрытие				1									

Как видно из рис. 1, потенциал коррозии исходный необработанной стали 38Х2МЮА имеет наиболее отрицательное значение, а для стали с защитными покрытиями, полученными по режимам 3, 6, 7 стационарные потенциалы коррозии смещаются в сторону положительных потенциалов на 350-370 мВ. Невысокие защитные способности покрытий, полученных в режимах 1, 4, 5, подтверждаются смещением потенциала

коррозии всего на 50-100 мВ в анодном направлении по сравнению с необработанной сталью. Часть коррозионных испытаний была проведена в камере солевого тумана с распылением раствора 3% хлорида натрия. Температура при этом в камере составляла 26°C. Испытанию подвергались образцы из стали 38Х2МЮА, обработанные при разных режимах [1].

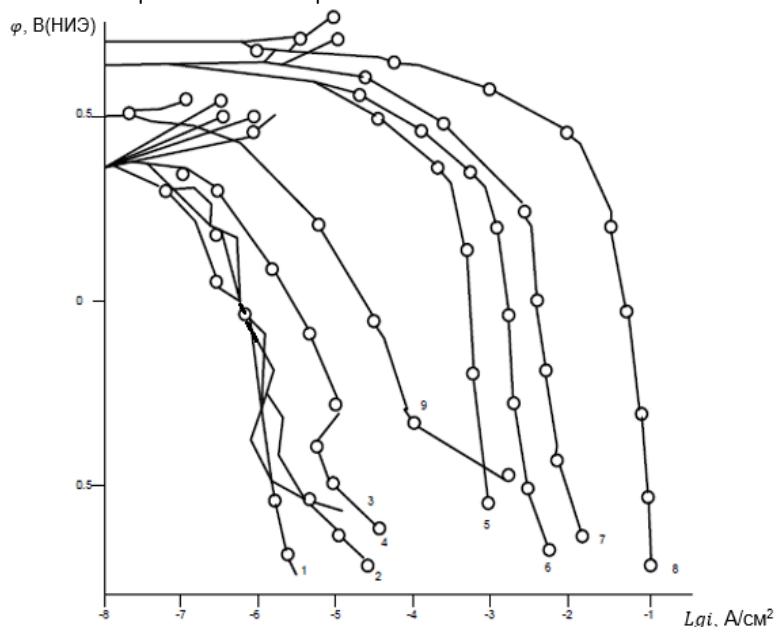


Рисунок 1. Потенциодинамические поляризационные зависимости в 3 %-ном солевом тумане NaCl при t =25 °C. Сталь 38Х2МЮА

1-обработан по режиму №3, 2- обработан по режиму №6, 3-обработан по режиму №7, 4-обработан по режиму №2, 5- обработан по режиму № 1, 6-обработан по режиму №4, 7-обработан по режиму №5, 8- необработанная сталь, 9-хромированный (гальванически) - h = 16 мкм.

Результаты коррозионных испытаний сравнивали с исходными образцами, образцами с нитридоксидными слоями, полученными без предварительного оксидирования, которые

подробно изучены в работах [2, 3] и покрытиями, полученными после твердого хромирования, толщиной 16 мкм. Испытания показали, что нитрооксидированные образцы, обработанные по



режимам №2, 3, 6, 7, 10, и 13 имеют наименьшее количество очагов коррозии по сравнению со всеми другими образцами, соответственно меньшую площадь коррозии в процентах при увеличении продолжительности испытания в час. Надо отметить, что появившиеся очагов коррозии на нитроокисированных образцах, обработанных по режимам 2, 3, 6, 7, 10, 12, в дальнейшем практически не увеличиваются. У образцов, обработанных по другим режимам,

наблюдается увеличение размеров очагов коррозии, и особенно, у хромированного образца, на которых в случае появления очагов коррозии происходит стремительный их рост.

В работе были также проведены исследования влияния температурно- временных параметров предварительного оксидирования на коррозионную стойкость нитроокисированных образцов (рис. 1, 2 и 3).

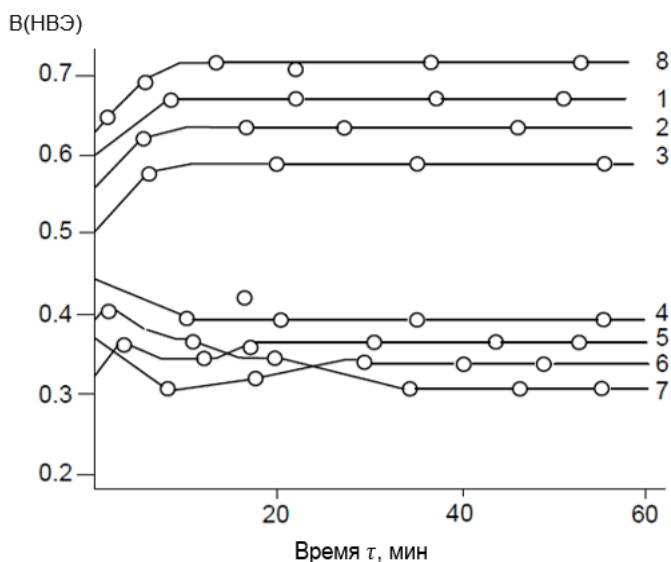


Рисунок 2. Потенциодинамические поляризационные зависимости в 3 % NaCl при  $t = 25^{\circ}\text{C}$ , Сталь 38X2МЮА.

1-обработан по режиму №5, 2- обработан по режиму №4, 3-обработан по режиму №1, 4-обработан по режиму № 2, 5- обработан по режиму №6, 6-обработан по режиму №7, 7-обработан по режиму № 3, 8- необработанная сталь, 9-хромированный (гальванически)  $h=16$

мкм.

Установлено, что повышение температуры в рассмотренных интервалах оказывает положительное влияние на коррозионную стойкость (рис. 3).

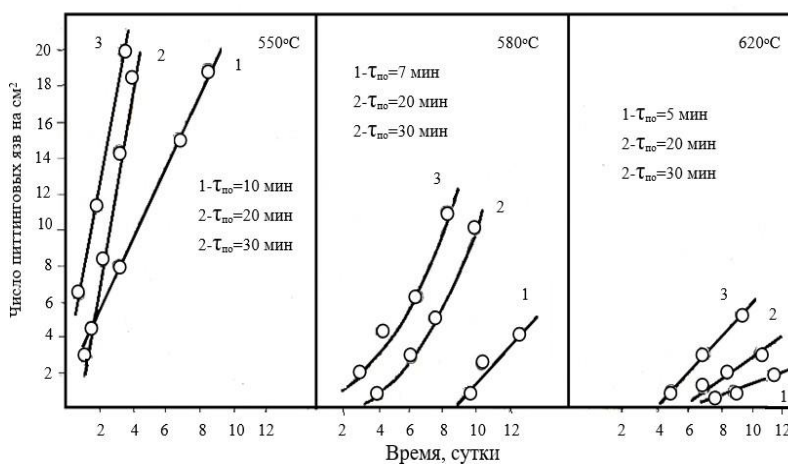


Рисунок 3. Зависимость число питтинговых язв от времени экспозиции образцов стали 38X2МЮА в 3 % хлорида натрия при температурах химико-термической обработки 550, 580, 620оС. Время азотирования 2 часа, время окончательного оксидирования 30 мин.



При температурах 550 и 580°C лучшие результаты по коррозионной стойкости получены при продолжительности предварительного оксидирования в течение 7-10 мин (рис. 3), а при температуре 620°C наиболее положительные результаты наблюдаются после предварительного оксидирования в течение 5-20 мин. При этом надо отметить, что предварительное оксидирование в течение 30 мин при 620°C также имеет достаточно хорошие показатели по коррозионной стойкости.

**Выводы.** Таким образом, проведенные исследования показали, что нитрооксидирование сталей, проведенное при оптимальных режимах, значительно повышает их коррозионную стойкость. Высокие антикоррозионные свойства оксинитрированных слоев подтвердили и результаты электрохимического исследования образцов. Характеристики электрохимического поведения нитрооксидированных слоев оценивали в сравнении с характеристиками хромированных покрытий, нанесенных на сталь 38Х2МЮА [1].

Результатами сравнительных коррозионных испытаний определены структурные критерии коррозионной стойкости нитрид-оксидных покрытий. Нитридоксидное покрытие, полученное при оптимальных режимах обработки, состоит из плотной поверхностной оксидной пленки  $Fe_3O_4$  и высокоазотистого нитридного подслоя  $\epsilon$  и  $\gamma$  - фаз, коррозионная стойкость которых на порядок выше коррозионной стойкости покрытия, полученного гальваническим хромированием.

#### Список использованных литературы:

- [1]. Бойназаров У.Р. Разработка технологии нитрооксидирования с предварительным оксидированием. Дисс. на соиск, учен. степ. к.т.н. Москва -1993 г.
- [2]. Стульпина Г.С. Повышение коррозионностойкости инструкционных сталей методом оксиазотирования. дисс. на соиск. уч. Степ, к.т.н. Москва, 1990. с.166.
- [3]. Бойназаров У.Р. Повышение износостойкости и коррозионной стойкости деталей машин нитрооксидированием. Монография. Карши. «Intellect» nashriyoti, 2021 г.- 158 с.
- [4]. Бойназаров У.Р., Юршев В.И., Петрова Л.Г. Изгибная прочность оксинитридных покрытий. Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры: материалы Всерос. науч.-метод. конф. (с междунар. участием), с 490-495, 23-25 янв. 2020 г., Оренбург, Россия.
- [5]. Бойназаров У.Р., Раззоков. Т.Х. Микротвердость диффузионных нитрооксидных слоев. Журнал "Universum: технические науки". Россия. 2020 г. 26 июль.