

Применение спектрометрии ядерного обратного рассеяния протонов для изучения анодной цементации малоуглеродистых сталей.

05, май 2012

DOI: 10.7463/0512.0410498

Белкин П. Н., Борисов А.М., Востряков В.Г., Косогоров А.В., Крит Б.Л., Ткаченко Н. В.

УДК. 621.7; 539.1

Россия, Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова
Россия, «МАТИ» - Российский Государственный Технологический Университет им.

К.Э. Циолковского

Россия, НИИ ядерной физики им. Д.В.Скобельцына, МГУ им. М.В. Ломоносова
(НИИЯФ МГУ)

Россия, МГТУ им. Н.Э. Баумана

belkinp@yandex.ru

tompve-2005@yandex.ru

kosogorov.a@yandex.ru

bkrit@mail.ru

nickitatkachenko@gmail.com

Введение

Диффузионное насыщение сталей при нагреве в водных электролитах всегда сопровождается их поверхностным оксидированием, поскольку нагревающей и насыщающей средой является парогазовая оболочка. Оксидный слой, образующийся при кратковременном насыщении сталей азотом, обладает хорошим сопротивлением коррозии в условиях близких к атмосферным [1, 2]. Толщина и качество слоя увеличиваются после дополнительных процессов окисления на воздухе или оксидирования в водном растворе нитрита натрия [3]. Повышение коррозионной стойкости за счет поверхностного оксидирования обнаружено после анодной нитроцементации конструкционных сталей 10, 20 и 45 в карбамидном электролите. Там же показана возможность упрочнения аустенитной стали 12Х18Н10Т с помощью анодной цементации без опасности межкристаллитной коррозии благодаря защитному действию образующегося оксидного слоя [4].

Для проведения цементации в условиях электролитного нагрева предложен и запатентован широкий класс соединений [5], однако их системного изучения не проведено.

Настоящая работа посвящена изучению взаимосвязи между содержанием кислорода в модифицированном слое и распределением концентрации углерода для проверки указанной гипотезы. Образование оксидов железа в поверхностном слое обусловлено высокотемпературным окислением образцов или деталей в парах электролита. Этот процесс протекает параллельно с анодным растворением изделия и его насыщением углеродом [6]. Оксидный слой содержит FeO и γ -Fe₂O₃, его толщина сильно зависит от условий нагрева и может изменяться от 4–5 мкм после охлаждения в электролите для нитрозакалки [1, 2] до 180 мкм после оксидирования в растворе ацетата аммония с охлаждением на воздухе.

Для послойного измерения концентраций кислорода и углерода в модифицированных образцах использовался неразрушающий метод ядерного обратного рассеяния (ЯОР) протонов [7], позволяющий с высокой точностью определять концентрации легких элементов на тяжелой матрице.

Объекты и метод исследований

Образцы подвергались цементации в цилиндрической осесимметричной рабочей камере с продольным обтеканием образцов-анодов электролитом, подаваемым через патрубков, расположенный в дне камеры. В верхней части камеры-катода электролит переливался через край в поддон, откуда далее прокачивался через теплообменник при величине расхода 2 л/мин. В качестве электролитов использовались водные растворы хлорида аммония и одной из углеродсодержащих добавок. Температура электролита поддерживалась равной (25 ± 2) °С на входе в рабочую камеру. Обрабатывались цилиндрические образцы диаметром 10 мм и длиной 14 мм из стали 10. Температура нагрева варьировалась от 930 до 1020 °С с шагом 30 °С. После насыщения образцы охлаждались в электролите. Во избежание отслаивания части оксидного слоя напряжение нагрева плавно снижалось до величины, обеспечивающей минимальную температуру образца (примерно 300 °С), а затем отключалось.

Параметры образцов приведены в таблице 1.

Для определения концентраций кислорода и углерода использовался метод ядерного обратного рассеяния, который основан на использовании кинематических и статистических закономерностей рассеяния протонов на ядрах мишени. Исследования проводились на циклотроне НИИЯФ МГУ с энергией пучка протонов 7.6 МэВ.

Результаты и их обсуждение

Результаты измерений спектров ЯОР для всех образцов, описанных в таблице 1, представлены на рисунках 1-7.

Таблица 1

Параметры образцов

№ обр	%NH ₄ C	T, °C	I, A	U, В	t, мин	Δm/m о* 100%
1	6	930	4,2	250	5	2,02
2	8	930	5,4	215	5	2,63
3	10	930	6,0	205	5	3,24
4	10	960	5,8	220	5	2,87
5	10	990	5,4	245	5	2,15
6	10	1020	5,2	250	5	2,04
7	12	930	6,4	200	5	2,95

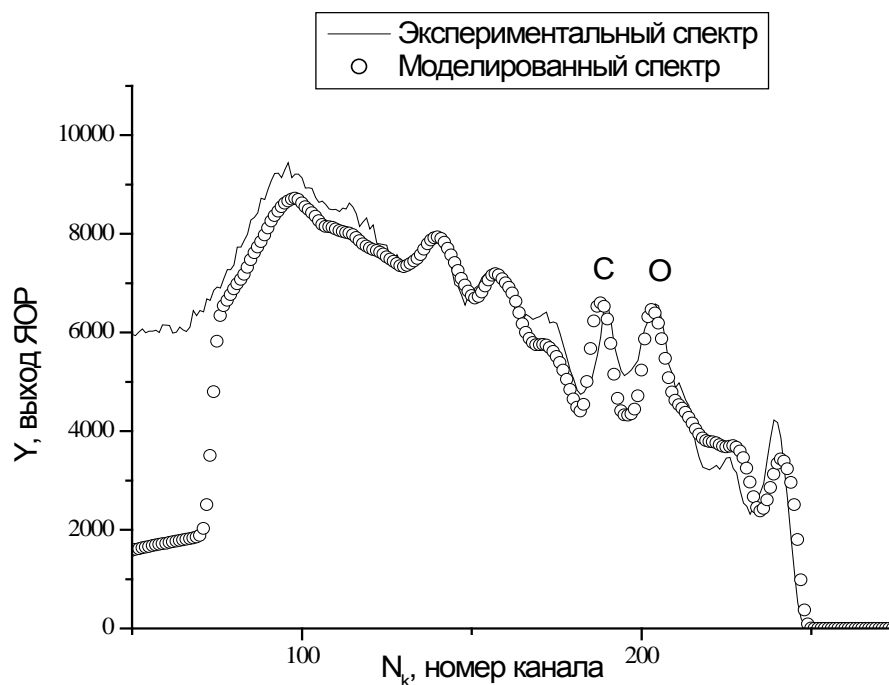


Рисунок 1. Спектр ЯОР от образца № 1

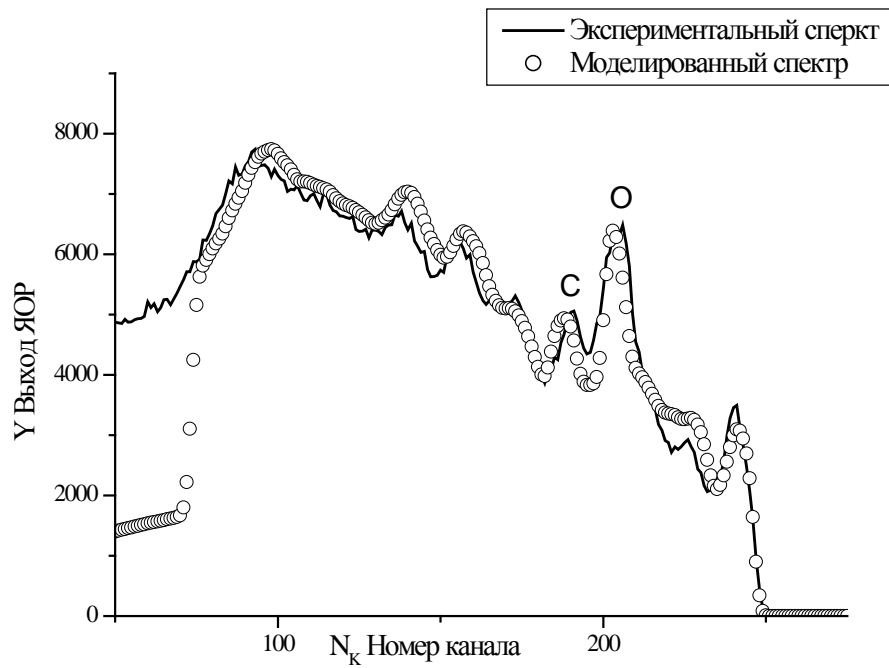


Рисунок 2. Спектр ЯОР от образца № 2

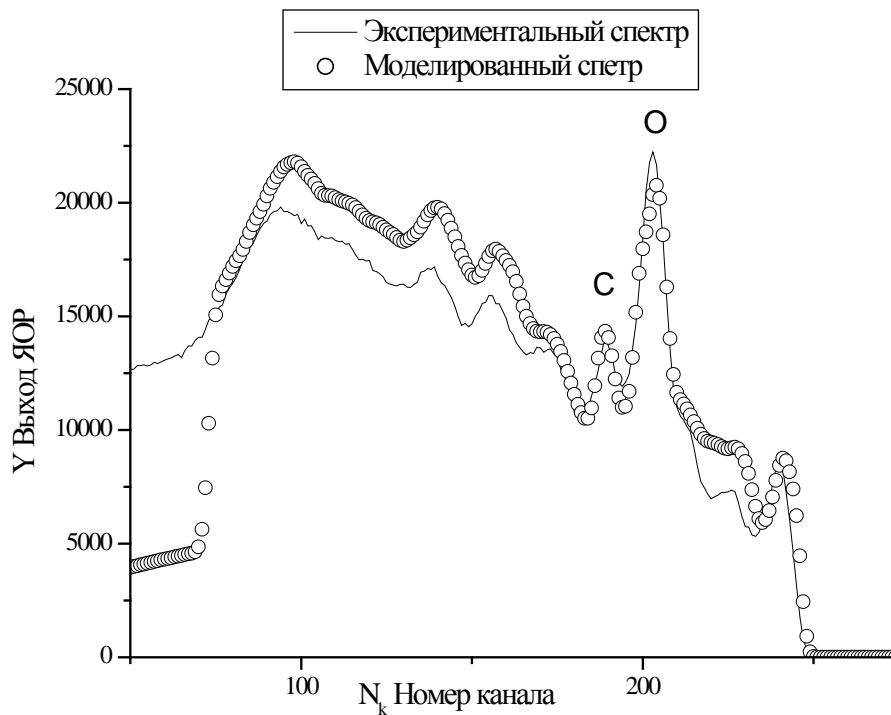


Рисунок 3. Спектр ЯОР от образца № 3

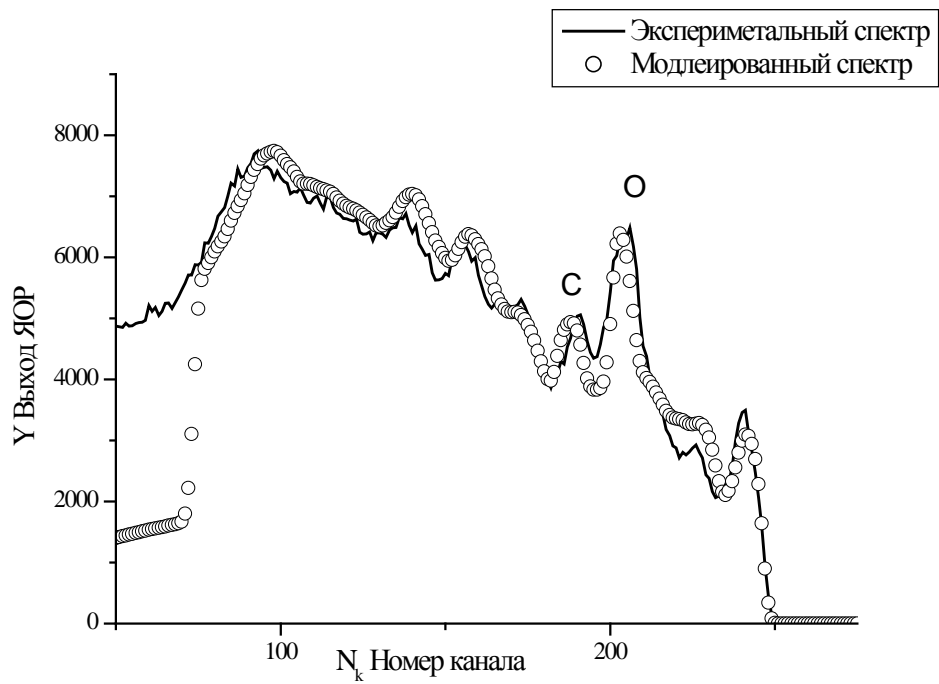


Рисунок 4. Спектр ЯОР от образца № 4

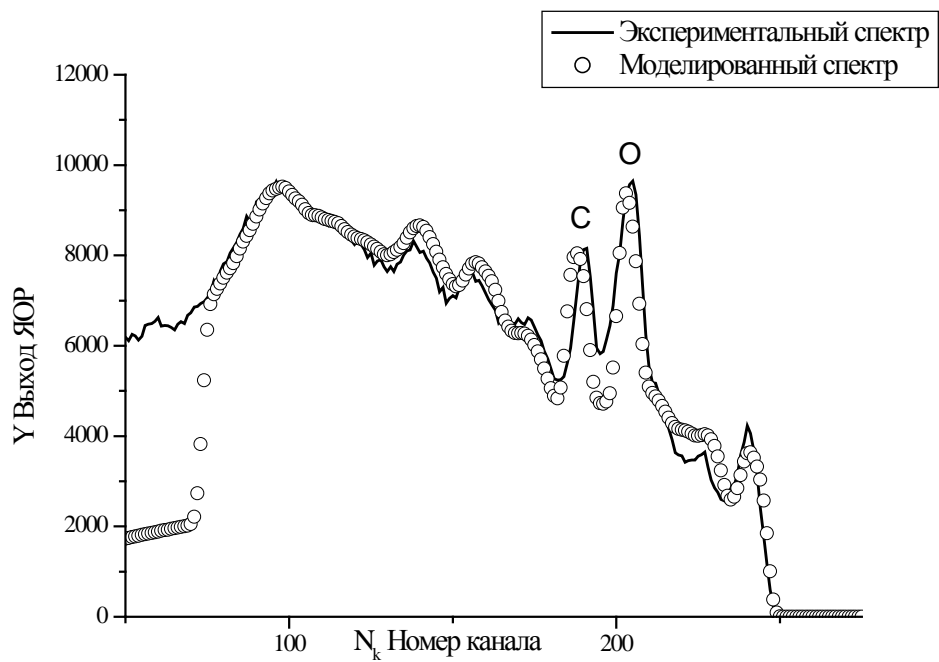


Рисунок 5. Спектр ЯОР от образца № 5

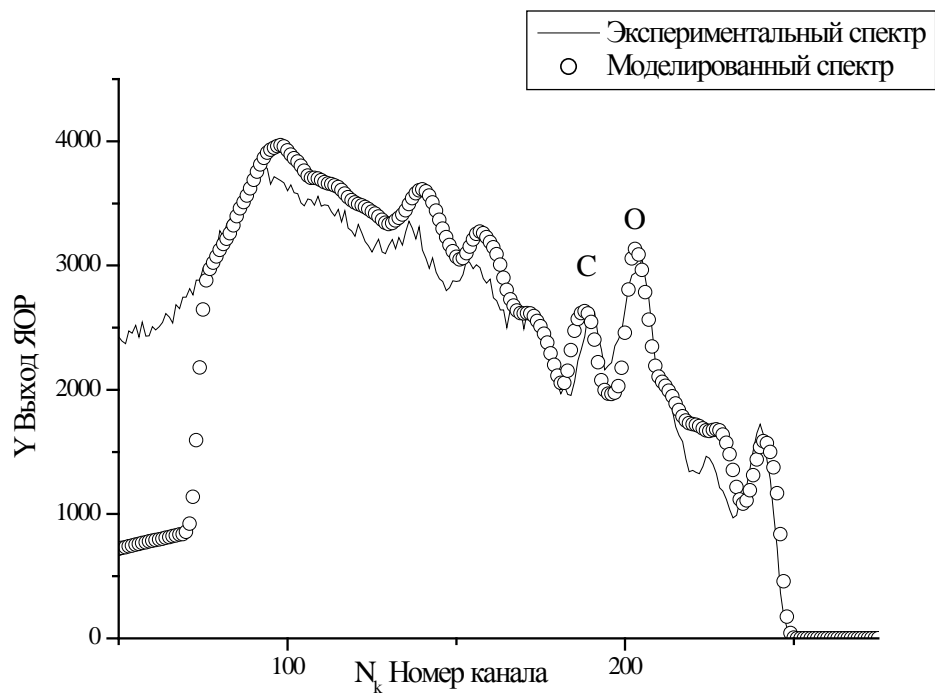


Рисунок 6. Спектр ЯОР от образца № 6

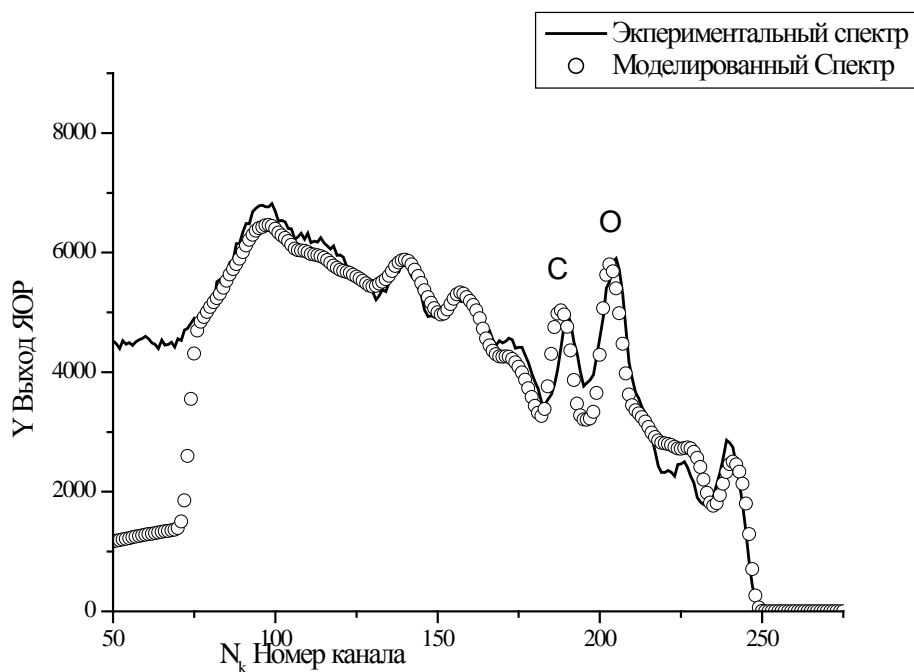


Рисунок 7. Спектр ЯОР от образца № 7

Анализ спектров ЯОР показывает, что АХТО приводит к появлению кислорода и углерода в виде отчетливых пиков. Видно, что амплитуда пиков сильно зависит от условий АХТО.

Извлечение информации о толщине и составе модифицированного слоя проводили с помощью программы NBS. Расчётные спектры на рисунках 1-7 сплошной линией. Соответствующие этим расчётам структуры поверхностного слоя сведены в таблицу 2.

Таблица 2

Результаты измерений

№ обр.	толщина слоя		O %	C%	Fe%
	*10 ¹⁶ см ⁻²	мкм			
1	3000	3.3	5	20	75
2	3000	3.3	7,5	11	81,5
3	2000	2.2	12	13	75
	2000	2.2	8		92
4	3000	3.3	7,5	11	81,5
5	3000	3.3	10	25	65
6	3000	3.3	6,5	13	80,5
7	3000	3.3	8,5	21	70,5

Образцы 1, 2, 3, 7 использовали для установления влияния концентрации хлорида аммония на состав модифицированного слоя. Из рисунка 8 видно, что зависимость содержания углерода от концентрации электролита проявляет экстремум при 8 % NH₄Cl (минимум), тогда как зависимость содержания кислорода проявляет экстремум при 10 % NH₄Cl (максимум).

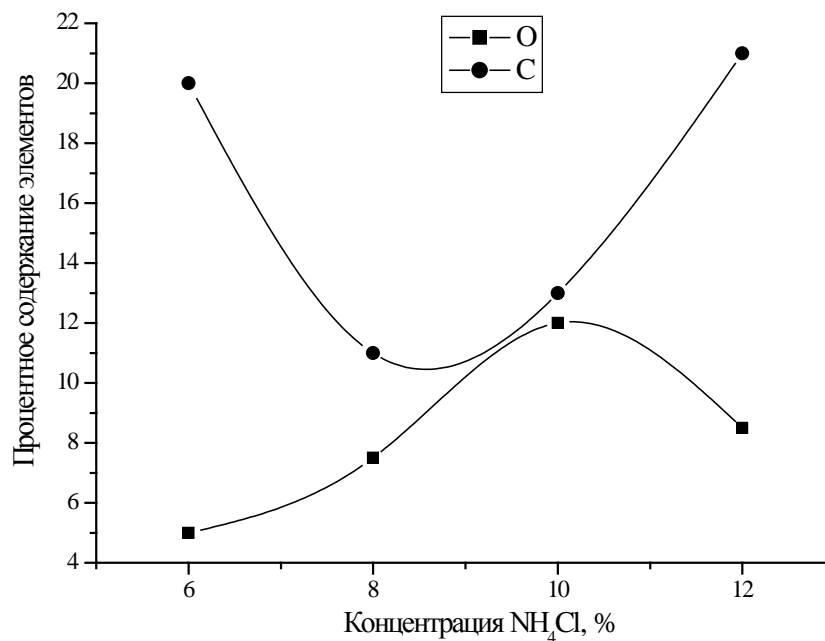


Рисунок 8. Зависимость содержания O и C от концентрации NH₄Cl

Образцы 3, 4, 5, 6 использовали для установления зависимости состава модифицированного слоя от температуры АХТО. Из рисунка 9 видно, что максимальное количество углерода и кислорода в модифицированном слое содержит образец № 5 обработанный раствором хлорида аммония при температуре 990 °С.

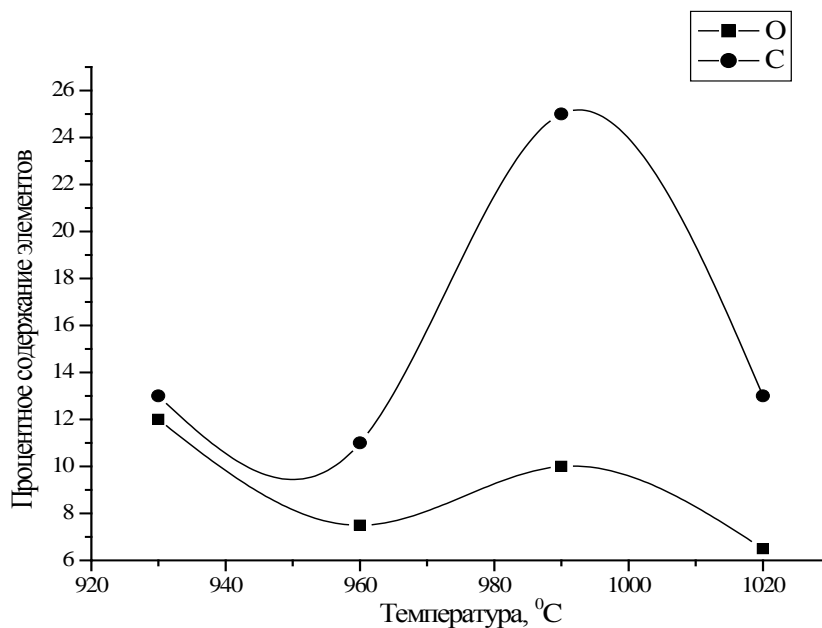


Рисунок 9. Зависимость содержания O и C от температуры

Чтобы проверить взаимосвязь содержания кислорода и углерода в модифицированном слое, была построена зависимость содержания углерода от содержания кислорода в слое по всем образцам, безотносительно к используемым параметрам АХТО, рисунок 10.

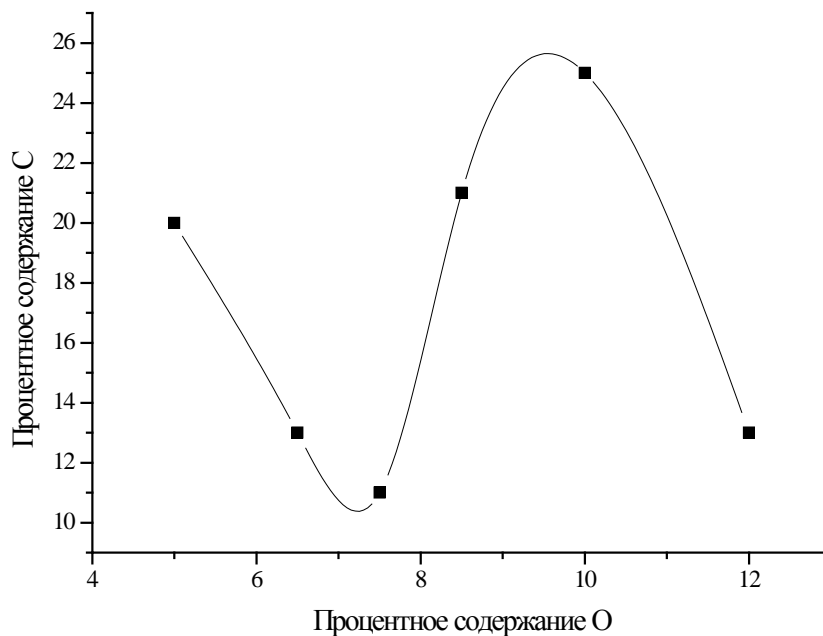


Рисунок 10. Зависимость содержания углерода от содержания кислорода в слое по всем образцам

Видно, что явной корреляции между углеродом и кислородом в модифицированном при АХТО слое не выявлено. Скорее содержание углерода в модифицированном слое зависит от концентрации и температуры электролита (NH_4Cl), рисунки 8 и 9.

Выводы

С использованием спектromетрии ядерного обратного рассеяния протонов исследованы закономерности анодной цементации малоуглеродистых сталей при различных концентрациях хлорида аммония и температуры нагрева.

Зависимости содержания как углерода так и кислорода от концентрации электролита проявляют экстремум при 10 % и 8 % NH_4Cl соответственно, причем максимум для кислорода и минимум для углерода.

Содержание углерода и кислорода проявляет максимум при температуре около 990 °С.

Явной корреляции между углеродом и кислородом в модифицированном при АХТО слое не выявлено.

Список литературы

1. Чернова Г. П., Богдашкина А. Л., Паршутин В. В. и др. Электрохимическое и коррозионное поведение стали 40Х, азотированной в «электролитной плазме» // Защита металлов. 1984. т. 20. № 3. – С. 408 – 411.
2. Ревенко В. Г., Чернова Г. П., Томашов Н. Д. и др. Влияние процесса азотирования в электролите на защитные свойства конверсионных покрытий // Защита металлов. 1988. т. 24. № 2. – С. 204 – 210.
3. Паршутин В. В., Пасинковский Е. А. Повышение коррозионной стойкости сталей химико-термической обработкой в электролитах // Электронная обработка материалов. 2007. № 6. – С. 26 – 28.
4. Белкин П. Н., Крит Б. Л., Дьяков И. Г. и др. Анодное насыщение сталей азотом углеродом в водных растворах, содержащих карбамид // Металловедение и термическая обработка металлов. 2010. № 1. – С. 32 – 36.
5. Белкин П. Н. Электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов. – М.: Мир, 2005. – 336 с.
6. Жиров А. В., Дьяков И. Г., Белкин П. Н. Растворение и окисление углеродистых сталей при анодном нагреве в водных электролитах // Химия и химическая технология. 2010. Т. 53. Вып. 2. – С. 89 – 93.
7. Беспалова О. В., Бецофен С. Я., Борисов А. М. и др. Исследование термодиффузного азотирования Fe и Ti методами спектроскопии ЯОР протонов и рентгеновского структурного анализа // Поверхность. 2003. № 4. С. 78 – 84.

Use of nuclear proton back-scattering spectrometry for the study of anodic cementation of low-carbon steels

05, May 2012

DOI: [10.7463/0512.0410498](https://doi.org/10.7463/0512.0410498)

Belkin P.N., Borisov A.M., Vostryakov V.G., Kosogorov A.V., Krit B.L., Tkachenko N.V.

Russia, Kostroma State University. N. Nekrasov
Russia, «MATI» - Russian State Technological University
Russia, Scobeltsyn Nuclear Physics Institute Lomonosov Moscow State University
Russia, Bauman Moscow State Technical University

belkinp@yandex.ru

tompve-2005@yandex.ru

kosogorov.a@yandex.ru

bkrit@mail.ru

nickitatkachenko@gmail.com

The authors investigate the coating surface of low-carbon steels after their carbon saturation at various parameters of anode electrolyte heating. Distribution of oxygen and carbon concentrations depending on the concentration of NH₄Cl and temperature was defined by means of the nuclear proton back-scattering spectrometry method.

Publications with keywords: [anodic cementation of steel](#)

Publications with words: [anodic cementation of steel](#)

References

1. Chernova G.P., Bogdashkina A.L., Parshutin V.V., et al. Elektrokhimicheskoe i korrozionnoe povedenie stali 40Kh, azotirovannoi v «elektrolitnoi plazme» [Electrochemical and corrosion behavior of steel 40X, nitrated in "electrolytic plasma"]. *Zashchita metallov*, 1984, vol. 20, no. 3, pp. 408-411.
2. Revenko V.G., Chernova G.P., Tomashov N.D., et al. Vliianie protsessa azotirovaniia v elektrolite na zashchitnye svoistva konversionnykh pokrytii [The influence of the process of nitriding in the electrolyte on the protective properties of conversion coatings]. *Zashchita metallov*, 1988, vol. 24, no. 2, pp. 204-210.
3. Parshutin V.V., Pasinkovskii E.A. Povyshenie korrozionnoi stoikosti stali khimiko-termicheskoi obrabotkoi v elektrolitakh [Increase of corrosion resistance of steel by chemical-thermal treatment in electrolytes]. *Elektronnaiia obrabotka materialov*, 2007, no. 6, pp. 26-28.

4. Belkin P.N., Krit B.L., D'iakov I.G., et al. Anodnoe nasyschenie stali azotom uglerodom v vodnykh rastvorakh, soderzhashchikh karbamid [The anode saturation of steels with nitrogen with carbon in aqueous solutions containing carbamide]. *Metallovedenie i termicheskaiia obrabotka metallov*, 2010, no. 1, pp. 32-36.
5. Belkin P.N. *Elektrokhimiko-termicheskaiia obrabotka metallov i splavov* [Electro-chemical-thermal processing of metals and alloys]. Moscow, Mir, 2005. 336 p.
6. Zhirov A.V., D'iakov I.G., Belkin P.N. Rastvorenii i okislenie uglerodistykh stali pri anodnom nagreve v vodnykh elektrolitakh [Dissolution and oxidation of carbon steels at the anode heating in aqueous electrolytes]. *Khimiia i khimicheskaiia tekhnologiia*, 2010, vol. 53, no. 2, pp. 89-93.
7. Bepalova O.V., Betsofen S.Ia., Borisov A.M., et al. Issledovanie termodiffuznogo azotirovaniia Fe i Ti metodami spektrometrii IaOR protonov i rentgenovskogo strukturnogo analiza [Study of thermal diffuse nitriding of Fe and Ti methods of spectroscopy of nuclear inverse scattering of protons and x-ray structural analysis]. *Poverkhnost'*, 2003, no. 4, pp. 78-84.