

ВЛИЯНИЕ НА РЕЖИМА НА АЗОТИРАНЕ ВЪРХУ КОРОЗИОННАТА УСТОЙЧИВОСТ НА ДУПЛЕКСНИ НЕРЪЖДАЕМИ СТОМАНИ В 48% ФОСФОРНА КИСЕЛИНА

инж. Людмил Чолаков
Технически Университет Варна

Резюме: Настоящата работа изследва влиянието на режима и метода на азотиране върху корозионната устойчивост на дуплексни неръждаеми стомани в среда на 48% фосфорна киселина. Анализирани са йонно и газово азотирани образци, обработени при два температурно-времеви режима – 420 °C / 20 h и 560 °C / 6 h. Корозионното поведение е оценено чрез гравиметричен метод чрез проследяване на относителната масова промяна $\Delta m/S$ и моментната корозионна скорост $V(t)$. Установен е нестационарен характер на процеса с последователни етапи на активация, пасивация и циклично разрушаване и възстановяване на защитния слой, по-изразени при високотемпературното азотиране. Йонното азотиране при 420 °C / 20 h осигурява най-стабилно корозионно поведение и по-ранно достигане на равновесен режим. Резултатите подчертават значението на кинетичния подход при оценка на корозионната устойчивост в силно агресивни киселинни среди.

Ключови думи: дуплексна неръждаема стомана, азотиране, йонно азотиране, газово азотиране, корозионна устойчивост, фосфорна киселина, кинетика на корозията.

INFLUENCE OF THE NITRIDING REGIME ON THE CORROSION RESISTANCE OF DUPLEX STAINLESS STEELS IN 48% PHOSPHORIC ACID

Eng. Lyudmil Cholakov
Technical University of Varna, Bulgaria

Abstract: This study investigates the influence of nitriding regime and method on the corrosion resistance of duplex stainless steels in 48% **phosphoric acid**. Ion and gas nitrided specimens treated under two temperature–time conditions (420 °C / 20 h and 560 °C / 6 h) were analyzed. Corrosion behavior was evaluated using a gravimetric method by monitoring the relative mass change $\Delta m/S$ and the instantaneous corrosion rate $V(t)$. A non-stationary corrosion process was identified, characterized by successive stages of surface activation, passivation, and cyclic breakdown and re-formation of the protective layer, particularly pronounced for high-temperature nitriding. Ion nitriding at 420 °C / 20 h provided the most stable corrosion behavior and earlier establishment of a quasi-stationary regime. The results highlight the importance of a kinetic approach for assessing corrosion resistance in highly aggressive acidic environments.

Keywords: duplex stainless steel, nitriding, plasma nitriding, gas nitriding, corrosion resistance, phosphoric acid, corrosion kinetics.

1. Въведение

Дуплексните неръждаеми стомани заемат все по-значимо място в съвременното машиностроене и химическата промишленост поради благоприятното съчетание между висока механична якост, добра устойчивост на питинг корозия и повишена устойчивост на корозия под напрежение [9,11,13]. Тези свойства се дължат на характерната двуфазна микроструктура, съставена от приблизително равни обеми феритна и аустенитна фаза, която осигурява баланс между якост и корозионна устойчивост [9].

При термични въздействия в температурния интервал 450–850 °C дуплексните неръждаеми стомани са податливи на междукристална и локализирана корозия, вследствие на възможното образуване на хромови карбиди и нитриди по зърнените и фазовите граници [9,11]. Това води до локално обедняване на матрицата на хром и нарушаване на пасивиращата способност на материала. Тези ефекти са особено изразени при химико-термични обработки, включително азотиране [1,5].

При експлоатация и контакт метал в метал в комбинация с агресивни химически среди дуплексните стомани често се оказват ненадеждни [11,12]. В този контекст химико-термичните обработки, и по-специално азотирането, се прилагат като ефективен метод за повишаване на повърхностната твърдост и износоустойчивостта, без съществено изменение на корозионната устойчивост на материала [1,4,7].

Азотирането на дуплексни неръждаеми стомани е процес, при който азотът взаимодейства различно с аустенитната и феритната фаза [1,5,7]. При по-ниски температури се формира азотнаситена мета стабилна структура (S-фаза), докато при по-високи температури е възможно образуване на хромови нитриди ($\text{CrN/Cr}_2\text{N}$) и по-дълбока дифузионна зона [2,3,5]. В резултат азотираният слой при дуплексните стомани има композитен характер, а неговата микроструктура, дебелина и хомогенност зависят силно от метода на азотиране, температурно-времевия режим и геометрията на обработвания детайл [2,4,6].

Азотирането се използва с цел подобряване на експлоатационните свойства на дуплексните неръждаеми стомани. При подходящ режим азотираният слой може да запази корозионната устойчивост, докато неподходящи режими водят до структурна нехомогенност и влошено корозионно поведение [1,5,7].

Въпреки значителния брой изследвания, посветени на влиянието на азотирането върху механичните и трибологичните свойства на дуплексните стомани, данните за корозионното поведение на азотирани повърхности в силно агресивни киселинни среди остават ограничени [9,11]. Особено слабо изследвана е корозионната устойчивост в концентрирана фосфорна киселина, която се характеризира със специфичен механизъм на взаимодействие с металните повърхности и възможност за формиране на нестабилни пасивни фосфатни слоеве [10,12].

Корозионните процеси в такива среди протичат нестационарно във времето и често включват последователни етапи на активация, пасивация и циклично разрушаване

и възстановяване на защитния слой [10,13]. Поради това оценката на корозионната устойчивост само чрез усреднени стойности за скоростта на корозия може да бъде недостатъчна, ако не се отчете времевата еволюция на процеса [12,14].

Настоящата работа има за цел да изследва влиянието на режима на азотиране върху корозионната устойчивост на дуплексни неръждаеми стомани в 48% фосфорна киселина чрез анализ на кинетиката на корозионните процеси. Сравняват се йонно и газово азотирани образци, обработени при различни температурно-времеви режими, като се търси връзка между характеристиките на азотирания слой и времевата зависимост на корозионната скорост.

2. Методика и материали

2.1. Изследвани материали

За провеждане на изследването са използвани два вида материал – дуплексни неръждаеми стомани 1.4462 и 1.4410. За всеки тип материал са формирани две групи образци: първата група е наварена с електрод ОК 68.81 (ESAB) , а втората е използвана като основен материал в доставно състояние. Разглежданите проби се характеризират с химичен състав, представен в таблица 1, който определя техните структурни и корозионни свойства в изследваната среда.

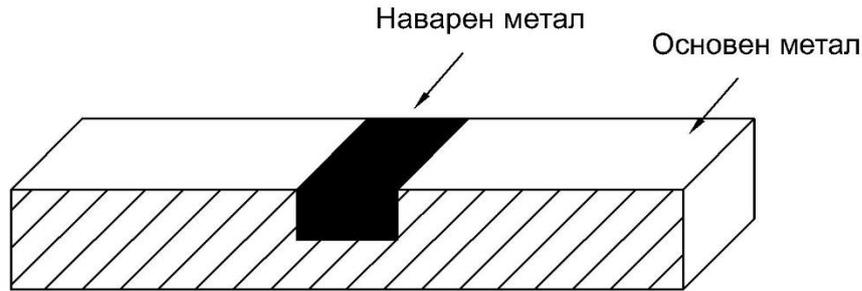
Таблица 1.

Изследвани материали

CHEMICAL ANALYSIS %									
	C	Cr	Mn	Mo	N	Ni	P	S	Si
1.4462	0.019	22.71	1.334	3.192	0.161	5.46	0.024	0.001	0.356
1.4410	0.013	25.12	0.89	3.79	0.28	6.86	0.03	0.001	0.8

MECHNICAL PROPERTIES								
	Rm N/mm2	Rp 0.2 N/mm2	A50 %	A5 %	KV1-40° J	HRC	KV2-40° J	KV3-40° J
1.4462	819.8	656.6	30.6	30.6	90	25	75	85
1.4410	847	620	42	35	96	26	87	93

Пробите са предварително механично подготвени чрез оформяне на напречен канал с дълбочина 6 mm, който впоследствие е запълнен със заваръчен материал. Навареният метал е получен с използване на електроди даващи дуплексна структура ОК 68.81 (ESAB) (фиг. 1). В рамките на изследването са разгледани два типа повърхности – основен метал и наварен слой.



Фиг.1. Тестови образец

2.2. Провеждане на химикотермична обработка (Азотиране)

С цел уякчаване на повърхностния слой на изследваните материали е проведена химикотермична обработка – азотиране

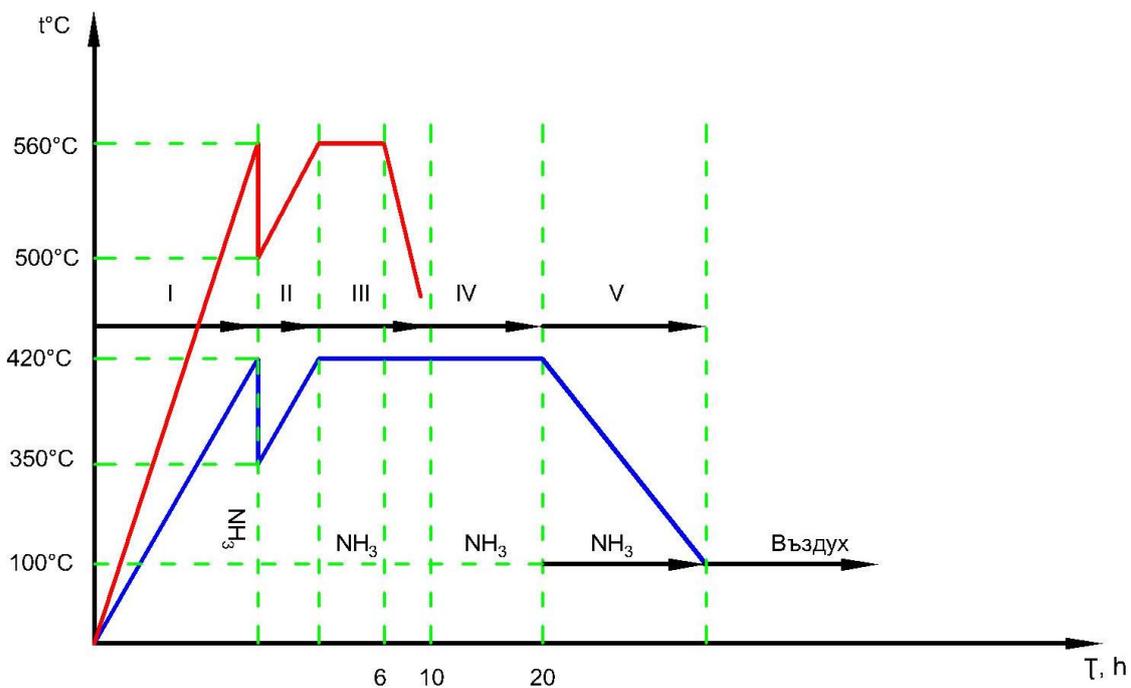
В шахтова пещ. В началния етап в пещното пространство се въвежда депасивиращ агент – нишадър (амониев хлорид, NH_4Cl), който при повишена температура способства за отстраняване на пасивния оксиден слой от повърхността и активира метала за последваща дифузия на азот.

След достигане на зададената работна температура в пещта се подава амоняк (NH_3), който служи като източник на активен азот. В резултат на термичното разлагане на NH_3 се отделя атомарен азот, който дифундира в повърхностния слой на материала и формира азото-наситена зона. Режимите на обработка са представени в таблица 2 и схематично изобразени на циклограмата (фиг. 2).

Проведени са два режима на азотиране:

Първи режим – азотиране при 560°C (червена крива на фиг. 2), при което се формира ϵ -фаза (Fe_{2-3}N).

Втори режим – азотиране при 420°C (синя крива на фиг. 2), насочено към получаване на т.нар. S-фаза (разширен аустенит). Този режим е по-благоприятен по отношение на устойчивостта срещу междукристална корозия, тъй като се избягва критичният температурен интервал $450\text{--}800^\circ\text{C}$, при който е възможно обедняване на хром по границите на зърната.



Фиг.2. Циклограма на термичния процес по газово азотиране

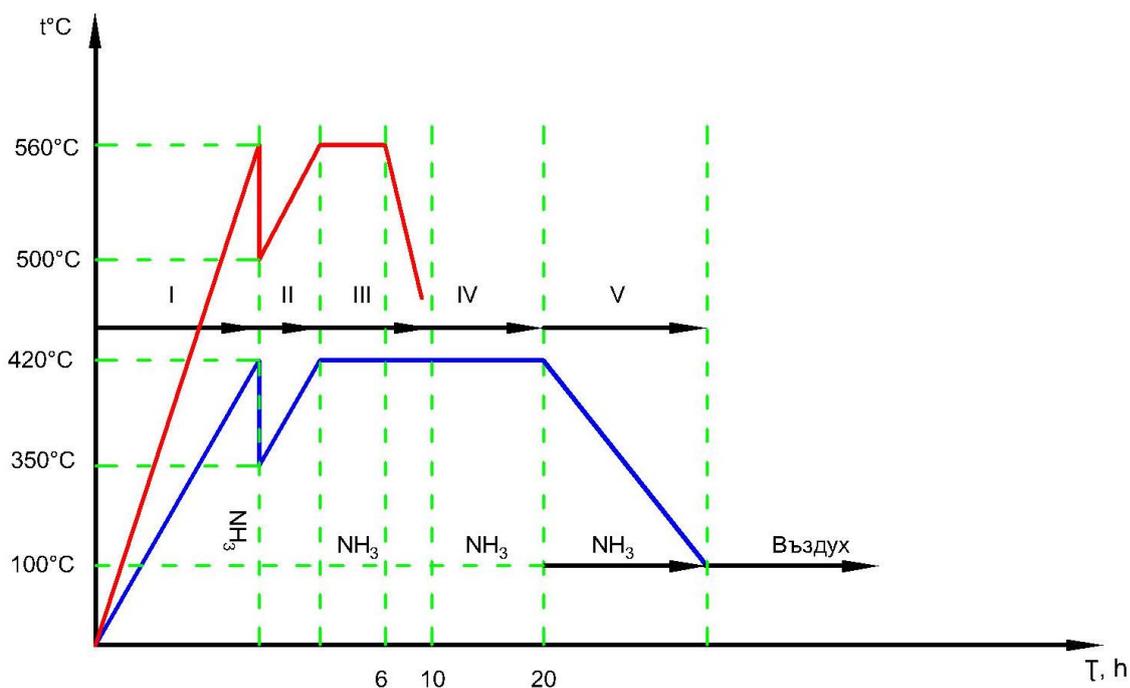
Йонно (плазмено) азотиране във вакуумна пещ с контролирана азотна атмосфера. Процесът протича в среда от азот (N_2), при понижено налягане и приложено електрическо поле, при което се формира плазма. В резултат на йонизацията се образуват активни азотни йони (N^+), които бомбардират повърхността на материала, предизвиквайки едновременно почистване, активиране и дифузионно насищане с азот.

Йонното азотиране протича при два температурни режима, представени схематично на циклограмата (фиг. 3).

Първи режим – обработка при 560°C (червена крива), при която се формира изразена азотирана зона с възможно образуване на нитридни фази и по-дълбока дифузионна област.

Втори режим – нискотемпературно йонно азотиране при 420°C (синя крива), насочено към формиране на разширен аустенит (S-фаза). Този температурен интервал ограничава риска от сенсibiliзация и обедняване на хром по границите на зърната, което е от значение за запазване на корозионната устойчивост.

В края на процеса охлаждането се извършва в контролирана атмосфера, което минимизира окислителните процеси и стабилизира получения повърхностен слой.



Фиг.3. Циклограма на термичния процес по йонно азотиране

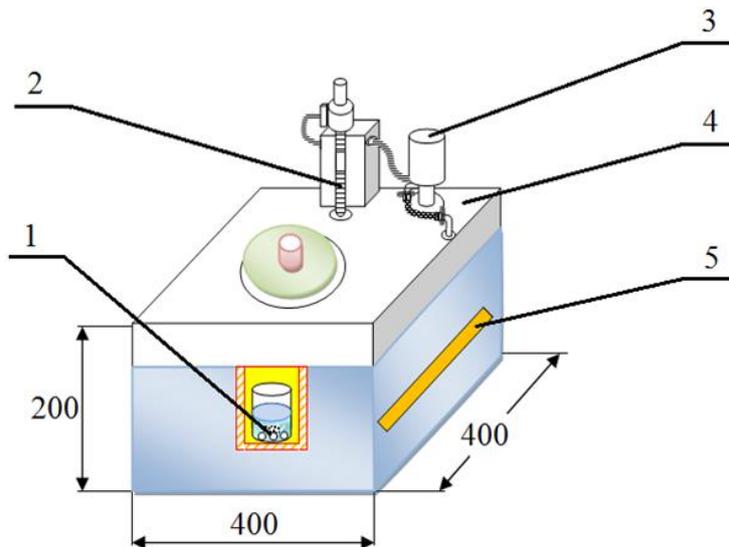
Таблица 2.

Данни за обработка на експерименталните образци

№ на образец	Дебелина, mm	Стомана	Температура, °C	Време, h	Тип азотиране
1	8	1.4462	420	20	Йонно
2	8	1.4462	560	6	Йонно
3	12	1.4410	560	6	Газово
4	12	1.4410	420	20	Газово
5	12	1.4410	420	20	Йонно
6	12	1.4410	560	6	Йонно

2.3. Методика за провеждане на корозионни изследвания

Корозионните изпитвания са проведени в 48% воден разтвор на фосфорна киселина (H_3PO_4), характерна за редица технологични процеси в химическата и торовата промишленост. С цел повишаване на корозионната активност на средата и ускоряване на протичащите процеси, разтворът е поддържан при температура 60 °C чрез водна баня. Оценката на корозионното поведение е осъществена чрез гравиметричен метод, основан на периодично измерване на масовите изменения на образците.



Фиг.4. Установа за ускоряване на протичащите химични процеси
1.Образци; 2.Термометър; 3.Термореле; 4.Капак; 5.Нагревател

2.4. Определяне относително масово износване и на корозионната скорост.
 Относителното масово износване се определя по зависимостта:

$$dM = \frac{G_0 - G_n}{S} \quad (1)$$

където:

- dM – относително масово износване, mg/mm^2 ;
- G_0 – начално тегло (mg);
- G_n – тегло след корозионно износване (mg);
- S – площ на изследваната повърхност (mm^2).

Скоростта на корозия е изчислявана по зависимостта:

$$dV = \frac{dm}{dt} \quad (2)$$

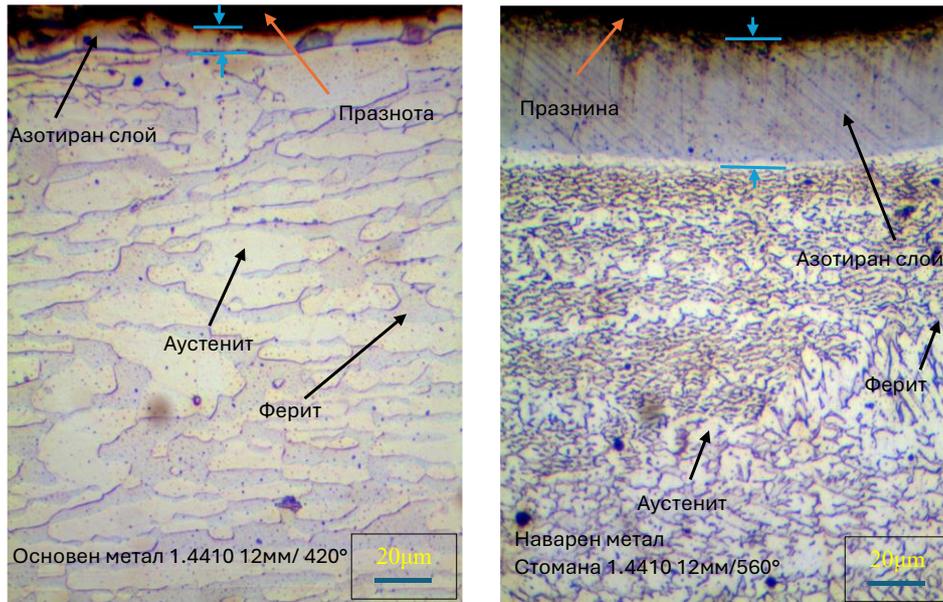
където:

- dV моментна скорост на корозия, mg/h ;
- dm е изменението на масата, mg;
- dt е интервалът а експозиция, h.

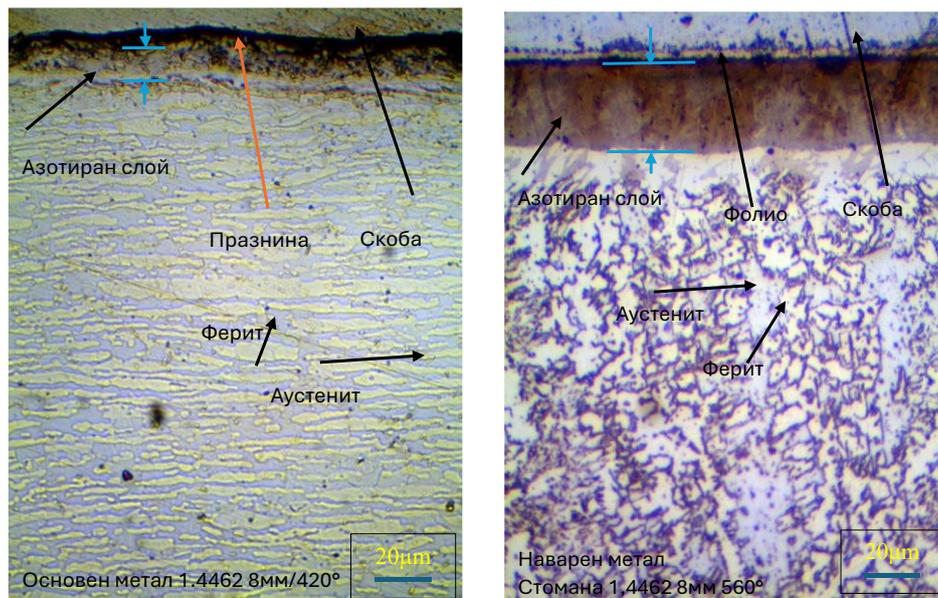
3. Резултати

3.1 Микроструктурна характеристика на азотираните слоеве преди корозионна експозиция

От проведените изследвания на азотираните (газово и йонно) е установено съответно масово износване. С цел да предвидим геометрията и структурата на пробите което оказва съществено влияние върху корозионните характеристики на изследваните метали, както и влиянието на наварените области са проведени микроструктурни изследвания представени на фигурите 5 и 6. От тези следвания може да определим.



Фиг.5. Газово азотиране 420°/20h и 560°/6h



Фиг.6. Йонно азотиране 420°/20h и 560°/6h

От микроструктурните изображения се установяват съществени различия в дебелината и морфологията на азотирания слой в зависимост от метода и температурния режим.

На снимките от ляво на фиг.5 и 6 се наблюдава структура, типична за дуплексна стомана. Тя е двуфазна и се състои от феритна матрица с равномерно разпределени аустенитни участъци, оформени в характерна ивична морфология. Структурата е сравнително хомогенна (50/50%) и отговаря на доставното състояние на материала.

На снимките в дясно на фиг.5 и 6 е представена структурата на наварения метал. Тя се характеризира с ясно изразена дендритна морфология, типична за кристализация от течна фаза. Феритът формира първична дендритна мрежа, а аустенитът е разположен в междуклоновите пространства, което придава по-хетерогенен характер на структурата.

Газово азотиране (фиг.5) - При газовото азотиране се формира компактен повърхностен слой с ясно разграничена дифузионна зона. При режима 420°C наблюдаваната дебелината на слоя е от порядъка на 6 микрона и е относително ограничена. Слой е от формирана S-фаза (разширен аустенит).

При високотемпературния режим 560°C се установява дебелина от порядъка на 40 микрона на слоя, като е налице формиране на ϵ -фаза ($Fe_{2-3}N$). Дифузионната зона е по-добре развита, но структурата показва по-изразени нитридни образувания.

Йонно азотиране (фиг.6) - Йонното азотиране се наблюдава значително по-голяма обща дебелина на азотирания слой в порядък 10 микрона в сравнение с газовото при същите температурни условия. Повърхностният слой е по-рязко очертан, а дифузионната зона е по-дълбоко развита. В повърхностната част се установява наличие на пори, характерни за интензивно протичане на йонна бомбардировка и висока концентрация на азот.

При високотемпературния режим (560°C) се формира ясно изразен, компактен и значително по-дебел ϵ -съединителен слой ($Fe_{2-3}N$), от порядъка на 30 микрона разположен непосредствено под повърхността. Под него се развива добре оформена дифузионна зона с по-груба и по-наситена нитридна морфология. Наблюдава се по-изразена граница между съединителния слой и наварения метал, както и локални пори в повърхностната част, свързани с високата концентрация на азот.

3.2. Общ характер на масовите изменения при експозиция в 48% H_3PO_4 . Сравнение между газово и йонно азотиране.

В таблица 3 са представени експозиционното време и изчисленото относително масово износване (1). Този параметър служи като количествен критерий за оценка на корозионното износване на образците.

Таблица 3.

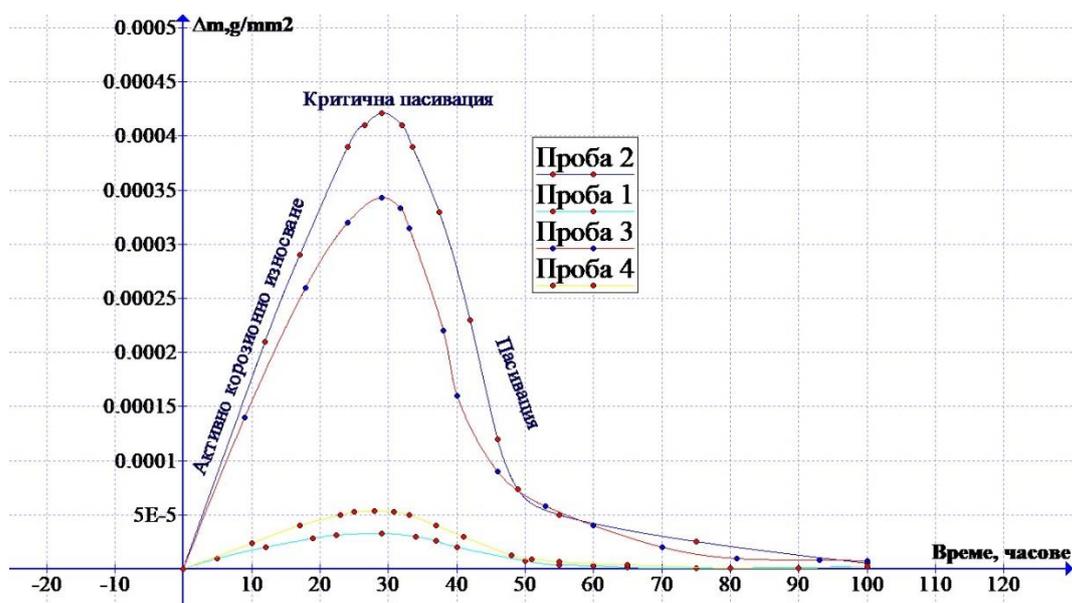
Данни за относителната загуба на тегло на образците, (mg/mm²)

Часове	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Проба 4
0	-	-	-	-
29	3.27×10^{-05}	4.21×10^{-04}	3.43×10^{-04}	5.39×10^{-05}
50	7.75×10^{-06}	2.32×10^{-05}	1.91×10^{-05}	6.58×10^{-06}
75	1.09×10^{-06}	3.08×10^{-05}	4.16×10^{-05}	8.69×10^{-07}
100	2.33×10^{-06}	5.05×10^{-06}	7.16×10^{-06}	2.30×10^{-06}

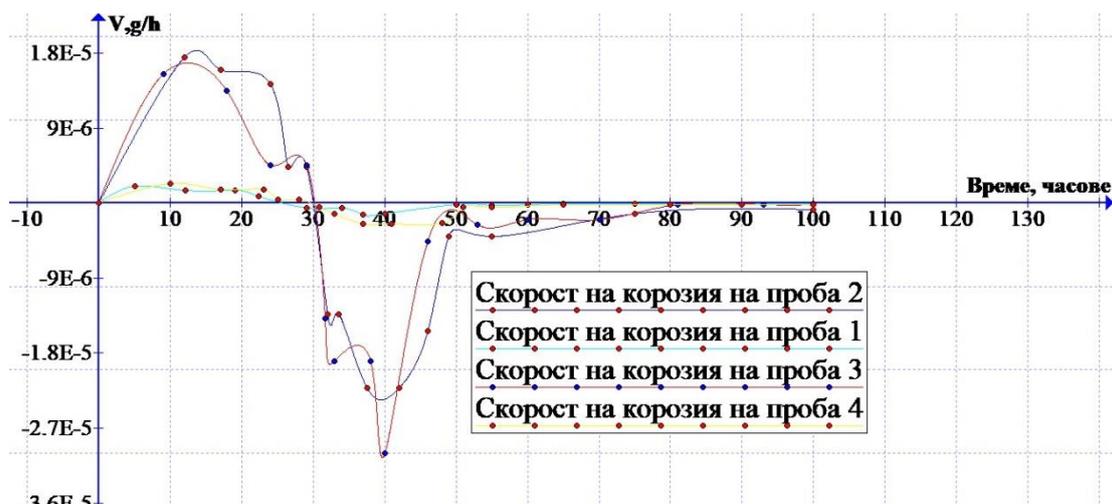
Разгледани са две групи образци в зависимост от вида стомана и режима на обработка: стомана 1.4410 при 420°C – проба 4 и при 560°C – проба 3, както и стомана 1.4462 при 420°C – проба 1 и при 560°C – проба 2 (таблица 2, фиг. 7). От фигура 7 се установява, че проби 1 и 4 (обработени при 420°C) показват значително по-ниски стойности на относително масово износване в сравнение с проби 2 и 3 (560°C), което свидетелства за по-добра корозионна устойчивост при нискотемпературния режим.

На фигура 8 е представена моментната скорост на корозионното износване, определена като производна на относителната масова загуба по време (2). От графиката ясно се вижда, че при проби 2 и 3 се регистрират по-високи максимални стойности на моментната скорост, което потвърждава по-интензивно протичане на корозионните процеси при режима 560°C.

В развитието на процеса могат да се разграничат три основни зони: – зона на активно разтваряне (активно корозионно износване) – характеризираща се с висока положителна стойност на скоростта; преходна зона (критична пасивация) – при която скоростта намалява рязко; и зона на стабилизирано пасивно състояние – при която скоростта клони към нулеви стойности и процесът се установява.



Фиг.7. Общ характер на масовите изменения при експозиция на образци газово азотирани от стомана 1.4410 и йонно азотирани от стомана 1.4462 в 48% H_3PO_4



Фиг.8. Времева еволюция на корозионната скорост на образци газово азотирани от стомана 1.4410 и йонно азотирани от стомана 1.4462 в 48% H_3PO_4

3.3. Общ характер на масовите изменения при експозиция в 48% H_3PO_4 . Сравнение между стомани 1.4462 и 1.4410.

В таблица 4 са представени експозиционното време и изчисленото относително масово износване (1), което характеризира степента на корозионно въздействие върху образците. Анализирани са проби от стомани 1.4462 и 1.4410, обработени при различни температурни режими.

Таблица 4.

Данни за относителната загуба на тегло на образците, (mg/mm²)

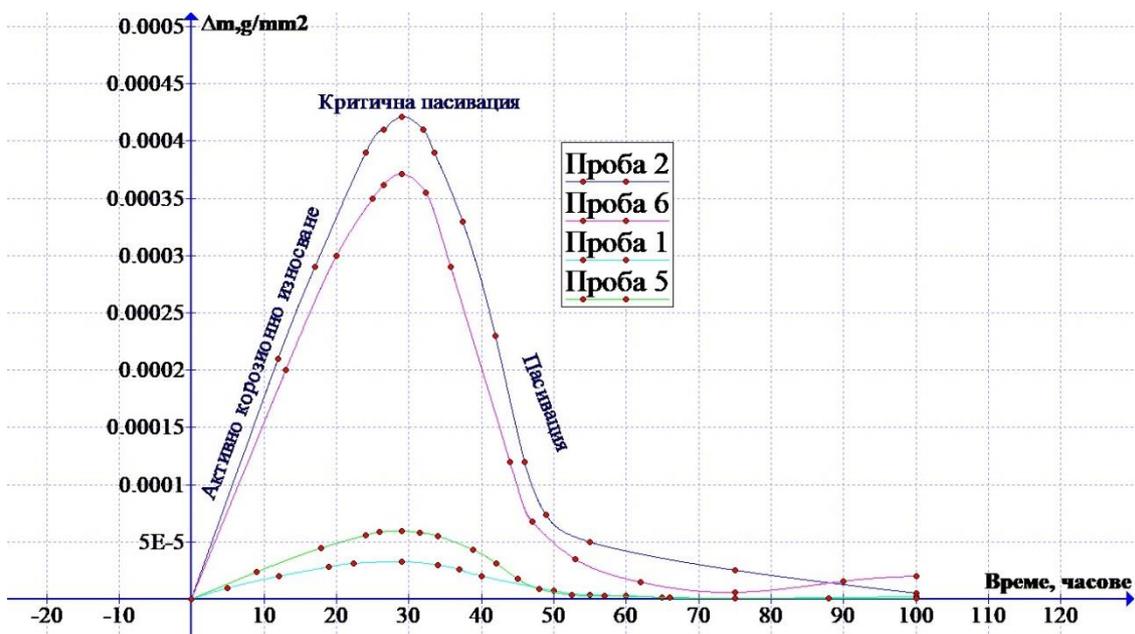
Часове	Проба 1	Проба 2	Проба 5	Проба 6
0	-	-	-	-
29	3.27×10^{-5}	4.21×10^{-4}	5.95×10^{-5}	3.71×10^{-4}
50	7.75×10^{-6}	2.32×10^{-5}	4.91×10^{-6}	2.72×10^{-5}
75	1.09×10^{-6}	3.08×10^{-5}	8.18×10^{-7}	5.18×10^{-6}
100	2.33×10^{-6}	5.05×10^{-6}	5.26×10^{-7}	2.05×10^{-5}

От фигура 9 се установява ясно разграничение в поведението на образците. Проби 1 и 5 (режим 420°C) показват значително по-ниски стойности на относително масово износване в сравнение с проби 2 и 6 (560°C), при които се наблюдава отчетлив максимум в началния етап на експозицията. Това потвърждава по-интензивно разтваряне на повърхностния слой при високотемпературния режим.

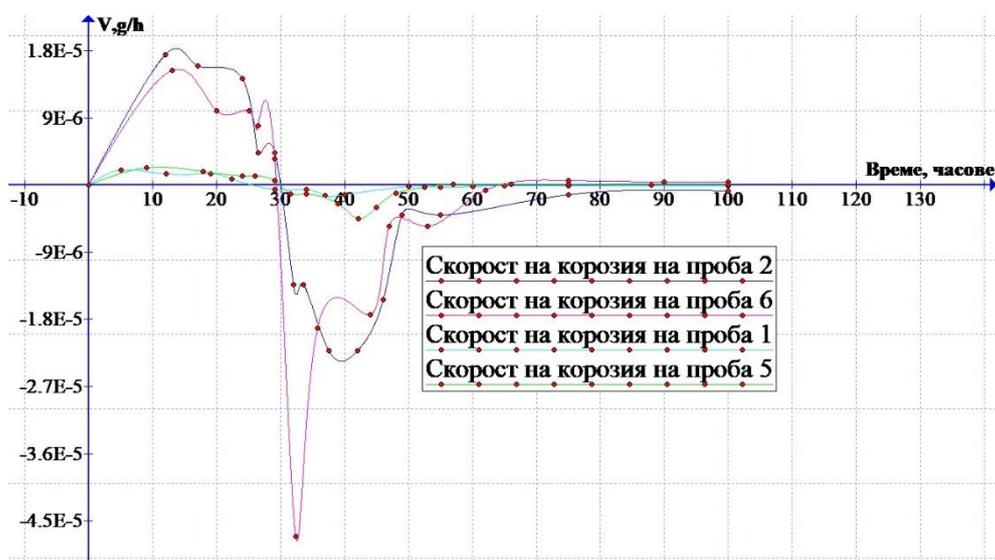
На фигура 10 е представена моментната скорост на корозионно износване, определена по зависимостта (2). От графиката се вижда, че при проби 2 и 6 се регистрират значително по-високи положителни стойности на скоростта в началния интервал (зона на активно разтваряне), последвани от рязък спад и преминаване към отрицателни стойности. Преминаването към отрицателен знак показва намаляване на масовата загуба във времето, което може да се свърже с формиране и стабилизиране на пасивиращ повърхностен слой.

Подобно на предходната серия, процесът преминава през три характерни етапа: зона на активно корозионно разтваряне; преходна зона (критична пасивация); зона на стабилизирано пасивно състояние, при която скоростта клони към нула.

Общата тенденция потвърждава, че обработката при 420°C води до по-благоприятно корозионно поведение в сравнение с режима 560°C.



Фиг.9. Общ характер на масовите изменения при експозиция на азотиранни образци в 48% H_3PO_4 за стомани 1.4462 и 1.4410



Фиг.10. Времева еволюция на корозионната скорост на азотиранни образци в 48% H_3PO_4 за стомани 1.4462 и 1.4410

4. Изводи

1. Корозионният процес в 48% H_3PO_4 протича нестационарно и се характеризира с ясно разграничени етапи – активна фаза, преход към пасивация и последваща стабилизация.

2. Максималните стойности на масовото изменение и моментната корозионна скорост се регистрират в интервала 15–30 h, като са по-изразени при 1.4462.

3. Преминаването на $V(t)$ към отрицателни стойности в интервала 25–40 h показва преобладаване на процеси на депасивация и формиране на защитен повърхностен слой.

4. Стомана 1.4410 показва по-ниска амплитуда както на масовите изменения, така и на скоростните екстремуми, което свидетелства за по-висока устойчивост в агресивната среда.

5. След около 50 h всички образци преминават към квазистационарен режим с минимални изменения, но стабилизацията при 1.4410 настъпва по-плавно и при по-ниски стойности на корозионна активност.

5. Литература

1. Blawert, C., Mordike, B. L. Nitriding and nitrocarburizing of duplex stainless steels: Structure and properties. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 108–109, 1998, pp. 383–389.
2. Christiansen, T., Somers, M. A. J. Low temperature gaseous nitriding of stainless steel. *Surface Engineering*, Vol. 21, No. 5–6, 2005, pp. 445–455.
3. Dong, H. S-phase surface engineering of metallic materials: A review. *Materials Science and Engineering A*, Vol. 402, 2005, pp. 63–69.
4. Menthe, E., Rie, K.-T. Plasma nitriding and nitrocarburizing of stainless steels. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 74–75, 1995, pp. 412–416.
5. Li, X., Dong, H. Surface engineering of duplex stainless steels by low-temperature nitriding and nitrocarburising. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 307, 2016, pp. 586–599.
6. Pinedo, C. E., Monteiro, W. A. Influence of plasma nitriding parameters on microstructure and hardness of duplex stainless steels. *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 7, No. 2, 2018, pp. 198–206.
7. Garzón, C. M., Tschiptschin, A. P. Microstructure and properties of duplex stainless steels after plasma nitriding. *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 17, No. 5, 2008, pp. 740–746.
8. Sun, Y., Bell, T. Low temperature plasma nitriding of 316 austenitic stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, Vol. 140, 1991, pp. 419–434.
9. Sedriks, A. J. *Corrosion of Stainless Steels*. 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1996.
10. Marcus, P., Maurice, V., Strehblow, H.-H. Localized corrosion (pitting): A model of passivity breakdown including the role of the oxide layer nanostructure. *Corrosion Science*, Vol. 50, 2008, pp. 2698–2704.
11. Fontana, M. G. *Corrosion Engineering*. 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 1986.
12. Revie, R. W., Uhlig, H. H. *Corrosion and Corrosion Control*. 4th ed., Wiley, New York, 2008.
13. Szklarska-Smialowska, Z. Pitting corrosion of stainless steels. *Corrosion Science*, Vol. 41, 1999, pp. 1743–1767.
14. ASTM G31–21. Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. ASTM International, West Conshohocken, PA.
15. ISO 9223:2012. Corrosion of metals and alloys — Corrosivity of atmospheres — Classification, determination and estimation.