

ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ 30ХГСН2А ПУТЕМ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ МЕДИ И СВИНЦА*

В.В. Овчинников, Ю.М. Боровин, С.В. Якутина,
Е.В. Лукьяненко, Д.А. Козлов, О.А. Парфеновская

Представлены результаты исследований коррозионной стойкости стали 30ХГСН2А после облучения ионами меди и свинца при использовании в качестве катода имплантера монотектического сплава Cu (64%) – Pb (36%). Наблюдалось повышение коррозионной стойкости имплантированных образцов при испытаниях на общую коррозию в камере соляного тумана, а также повышение порогового значения электродного потенциала начала питтинговой коррозии.

Ключевые слова: ионная имплантация, доза имплантированных ионов, монотектический сплав меди со свинцом, коррозия.

Введение

Анализ технического состояния трущихся сочленений конструктивных узлов самолетов, который проводится при текущих и капитальных ремонтах летательных аппаратов, находящихся в эксплуатации, показал, что наиболее изнашиваемыми узлами и деталями являются узлы подвески щитков-закрылков, узлы подвески створок ниш шасси, шарнирные соединения звеньев складывающихся подкосов и т.п. Конструкционные материалы, применяемые при изготовлении авиационных агрегатов, проявляют склонность к различным видам коррозии, а также коррозионному растрескиванию под напряжением.

Возникновение питтинговой коррозии в процессе эксплуатации изделия представляет большую опасность, поэтому при определении устойчивости сплавов к коррозии в тех или иных условиях важным показателем является их склонность к питтингообразованию. В результате местного активирования поверхности

коррозия развивается в отдельных центрах в виде глубоких поражений, называемых питтингами. Этому виду коррозии подвержены коррозионностойкие стали, алюминиевые, титановые и другие сплавы.

Коррозионный процесс, начавшись в отдельной точке, резко уменьшает вероятность появления его на остальной поверхности. Поскольку значительная часть поверхности находится в пассивном состоянии, возникает коррозионный элемент, в котором анодом является питтинг (один или несколько), а катодом – остальная часть поверхности. Разность потенциалов в таком коррозионном элементе достигает 0,5...0,6 В.

В зависимости от вида коррозионных разрушений деталей летательных аппаратов коррозия бывает общей (сплошной) или местной. При сплошной коррозии поверхность детали изнашивается относительно равномерно. По степени равномерности коррозионного разру-

* Работа проведена в рамках государственного контракта № 0558 по реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.

шения поверхностного слоя различают сплошную равномерную и сплошную неравномерную коррозии.

Методы, применяемые для обеспечения и повышения коррозионной стойкости изделий машиностроения, подразделяют на три группы:

- воздействия на металл изделия,
- воздействия на коррозионную среду,
- комбинированные.

Методы, относящиеся к первой группе, используют в основном при изготовлении изделий. Из них наиболее часто применяют легирование металла, нанесение защитных покрытий различных сроков действия и рациональное конструирование.

Методы второй группы используют, как правило, при эксплуатации изделий. Самыми распространенными из них являются электрохимическая защита и создание искусственных сред [1].

Методы, относящиеся к третьей группе, предусматривают одновременное нанесение покрытий на поверхности изделия и воздействие на коррозионную среду.

Для повышения коррозионной стойкости изделий общего машиностроения наиболее часто используются ингибиторы коррозии, а также неметаллические защитные покрытия (лакокрасочные и полимерные) и металлические гальванические покрытия [2].

Эффективным методом по обеспечению коррозионно-, жаро-, износостойких и антифрикционных свойств поверхности деталей является ионная имплантация, в результате которой образуется не поверхностный, а так называемый внутренний слой с заданными эксплуатационными свойствами. Ионная имплантация обладает широкими возможностями для синтеза различных соединений и аморфитизации поверхности.

В работе [3] исследовалась коррозия железа после имплантации ряда ионов, в том числе хрома и самого железа. Результаты показали, что имплантация ионов железа практически не влияет на устойчивость к окислению.

Изменение коррозионных свойств при ионной имплантации зависит не только от типа имплантируемого иона, но и от энергии пучка и дозы имплантации. Имеются оптимальные дозы имплантируемых ионов, выше которых защитные свойства поверхностных покрытий начинают снижаться.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния имплантации ионов монотектического сплава меди со свинцом на коррозионную стойкость образцов из стали 30ХГСН2А.

Методика выполнения исследований и оборудование

Исследования проводились на экспериментальной установке для ионной имплантации, которая предназначена для проведения экспериментов по имплантации ионов газов и металлов. Отличительной ее особенностью является наличие двух независимых источников ионов – ионов металла и ионов газов.

В первом случае плазменной средой, в которой формируются ионы, является вакуумная дуга в парах металла. Источник работает в импульсном режиме и генерирует импульсные пучки ионов металла.

В качестве материала катода имплантера использовался монотектический сплав меди со свинцом Cu (64 %) – Pb (36 %), который был получен методом сплавления данных элементов.

Для исследования влияния имплантации ионов меди и свинца на коррозионную стойкость стали 30ХГСН2А были выбраны следующие режимы работы экспериментальной установки: ускоряющее напряжение 30 кВ; ток ионного пучка 0,1 А; доза имплантации (флюенс) $5 \cdot 10^{17}$ ион/см².

Испытания образцов на общую коррозию в камере солевого тумана проводились в соответствии с ГОСТ Р 52763-2007. Определялась коррозионная стойкость изделий в атмосфере, насыщенной водными растворами солей. Температура коррозионной среды в камере составляла (27 ± 2) °С. Соляной туман создавался при помощи пульверизатора или аэрозольного аппарата. При этом брызги раствора и капли с потолка, стен камеры и системы размещения изделий не попадали на образец.

Раствор солей получали, растворяя хлористый калий в дистиллированной или деионизированной воде. Раствор распыляли сериями по 15 мин через каждые 45 мин. Дисперсность тумана составляла 1...10 мкм (95 % капель), насыщенность 2...3 г/м³.

Коррозионные испытания в камере соляного тумана HSK-1000 осуществлялись согласно ГОСТ 9012-73.

Для определения коррозионной стойкости образцов стали 30ХГСН2А использовался также потенциостатический метод, при котором производится поляризация металлического электрода в заданной последовательности потенциалов [4].

Принципиальная схема потенциостата и электрохимической ячейки показана на рис. 1. Образец, или рабочий электрод (РЭ), представляет собой металл, который исследуют с помощью вспомогательного электрода (ВЭ). В качестве такого электрода обычно используют платиновый электрод, а в качестве электрода сравнения (СЭ), – например, насыщенный каломельный электрод. Необходимая разница потенциалов между образцом и электродом сравнения задается контуром с обратной связью.

Любая разбалансировка между потенциалом электрода и задаваемым потенциалом дает сигнал на входе регулирующего усилителя. Последний регулирует ток в ячейке между образцом и вспомогательным электродом до тех пор, пока сигнал от регулирующей цепи не будет равен нулю.

Потенциостат обычно применяют для изучения поведения металлов, которые могут находиться в пассивно-активном состоянии. Знания о природе и механизме пассивности значительно возросли с началом использования потенциостатической техники. Важное значение этот метод имеет и для практического применения – это инструмент для опера-

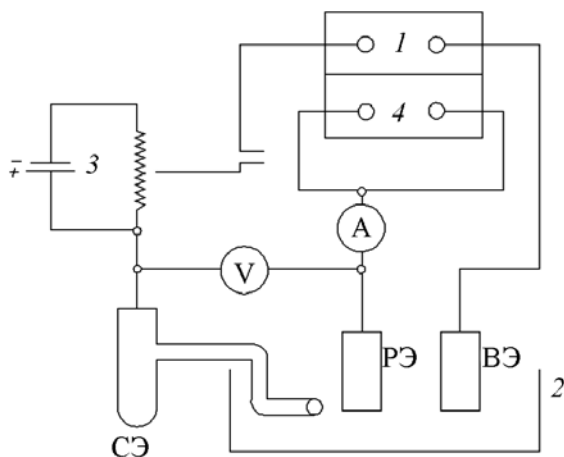


Рис. 1. Принципиальная схема потенциостата и электрохимической ячейки:

ВЭ – вспомогательный электрод; СЭ – электрод сравнения; РЭ – рабочий электрод;
I – источник тока; 2 – электрохимическая ячейка;
3 – усилитель мощности; 4 – усилитель тока

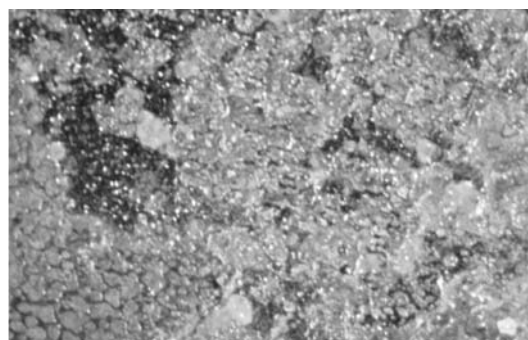
тивного определения состояния пассивности металлов и тенденции к установлению пассивности, а также для определения коррозионной стойкости металлов в различных условиях.

Для оценки влияния имплантации ионов монотектического сплава на коррозионную стойкость стали 30ХГСН2А использовались плоские образцы размером 50×50 мм² и толщиной 2 мм. Образцы с одной стороны подвергались имплантации с флюенсом 10¹⁷ ион/см². Затем они помещались в камеру солевого тумана.

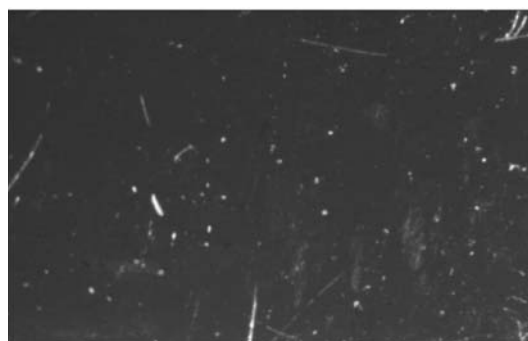
Результаты исследований и их обсуждение

На сторонах образцов, которые не подвергались имплантации, через трое суток стали появляться очаги коррозии, а через восемь суток вся поверхность была покрыта слоем оксида рыжего цвета (рис. 2).

Выдержка образцов в атмосфере соляного тумана при температуре 50 °С показала, что после 75 ч на поверхности образцов, не подвергавшихся имплантации, образовался слой



а



б

Рис. 2. Микрофотографии стали 30ХГСН2А после испытаний в камере солевого тумана:

а – образец, не подвергавшийся имплантации, после 5 суток выдержки; б – образец, подвергнутый имплантации, после 35 суток выдержки

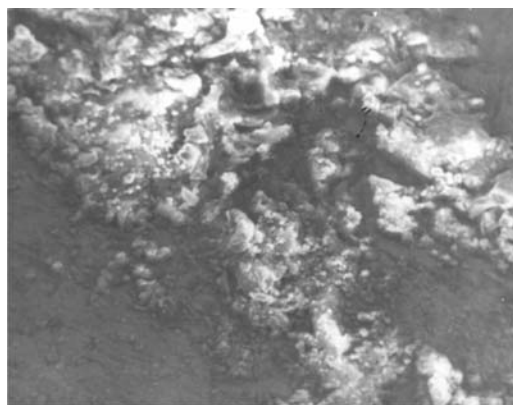


Рис. 3. Язва коррозионного поражения поверхности образца ($\times 50$)

оксида железа. На образцах, подвергнутых имплантации ионами меди и свинца, при данной выдержке не наблюдалось формирования слоя оксида железа. На последних образцах коррозионные язвы появились только после 160 ч выдержки в атмосфере соляного тумана (рис. 3).

Установлено, что ионное модифицирование приводит к сдвигу электродного потенциала в положительную область и уменьшению силы токов коррозии (табл. 1).

Для ряда комбинаций ион–металл наряду с химической активностью имплантируемого элемента большую роль в повышении сопротивления общей и питтинговой коррозии играет возникновение под действием ионной бомбардировки сильных напряжений в измененном слое и слое, находящемся непосредственно под ним в матрице.

Исследование воздействия ионных пучков на коррозионные свойства было проведено на образцах из стали 30ХГСН2А. Сравнивались анодные потенциодинамические кривые исходного образца и образцов, подвергнутых имплантации ионов монотектического сплава.

Визуально оценивалось изменение поверхностного слоя при коррозии. Рассматривались следующие количественные характеристики: φ_c – стационарный потенциал; φ_p – потенциал начала активного растворения; φ_n – потенциал окончания активного растворения (потенциал пассивации); $\varphi_{пас}$ – потенциал перепассивации. Имплантация ионов меди и свинца проводилась до дозы насыщения при энергии 35 кэВ, что, с одной стороны, обеспечивало модифицирование достаточно глубокого слоя, а с другой – не ухудшало микрорельеф поверхности. Для исследования использовался ацетатный раствор (CH_3COOH , CH_3COONa) с кислотностью среды $\text{pH}=5$. Скорость развертки потенциала составляла 5 мВ/с.

Полученные данные при исследовании образца, не подвергавшегося имплантации, показали, что имеются признаки равномерного растворения железа и значительные области питтинга. Стационарный потенциал образца составил 360 мВ (рис. 4, кривая 1). Активное растворение железа начиналось при незначительном увеличении потенциала и наблюдалось до потенциала 45 мВ. В области пассивации выявлены небольшие колебания тока, связанные с разными скоростями растворения железа, карбидной и силицидной фаз.

В отличие от необработанного, у образца, подвергнутого имплантации ионов монотектического сплава меди со свинцом, не было обнаружено признаков равномерного растворения железа (общей коррозии), сами области питтинга имели намного меньшие размеры и глубину. Наблюдалось значительное, по сравнению с необработанным образцом, смещение стационарного потенциала в положительную область, что говорит о высоких антикоррози-

Таблица 1

Влияние ионной имплантации поверхности образцов из стали 30ХГСН2А на их коррозионные свойства

Поверхность образца	Электродный потенциал U , мВ	Сила тока коррозии I , мА	Результаты испытаний на коррозионную стойкость	
			уменьшение массы образца, г	глубина язв, мкм
не подвергавшаяся имплантации	– 218	0,38	0,2588	84
подвергшаяся имплантации ионов монотектического сплава Cu (64 %) – Pb (36 %)	+ 198	0,011	0,0633	9

Таблица 2

Результаты испытаний на коррозионную стойкость стали 30ХГСН2А

Образец	Стационарный потенциал φ_c , мВ	Потенциал начала активного растворения φ_p , мВ	Потенциал окончания активного растворения φ_n , мВ	Потенциал перепассивации $\varphi_{пас}$, мВ
без обработки	- 360	- 360	45	1040
подвергнутый имплантации ионов монотектического сплава меди со свинцом	- 140	260	360	710

онных свойствах (рис. 4, кривая 2).

Характерным отличием анодно-потенциодинамических кривых исходного и имплантированных образцов также являлась необходимость приложения дополнительного потенциала для активного растворения имплантированного образца. Подобное поведение позволяет прогнозировать высокие защитные свойства покрытия даже в окислительных агрессивных средах. Потенциал перепассивации фактически не изменялся.

Анализ данных, представленных в табл. 2, показывает, что перспективным способом повышения коррозионной стойкости стали 30ХГСН2А является имплантация ионов меди и свинца. Данный метод обработки может быть применим к деталям, несущим большие механические нагрузки и работающим в окислительных агрессивных средах.

Результаты измерения скорости коррозии получены методом поляризационных сопротивлений исходного образца и образца, подвер-

гнутого имплантации, при выдержке в растворе серной кислоты (рис. 5).

Из анализа рис. 5 следует, что скорость коррозии образца, подвергнутого имплантации ионов меди и свинца, минимальна. В случае одновременной имплантации ионов меди и свинца дозой $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² стойкость стали 30ХГСН2А к общей питтинговой коррозии возрастает благодаря суммарному эффекту от радиационно-стимулированных структурных превращений поверхности и возникновению напряжений сжатия в имплантированном слое.

На структуру слоя, подвергнутого имплантации, и содержание внедренных в него ионов существенное влияние может оказывать флюенс (доза имплантирования). Для выявления степени влияния указанного параметра на коррозионную стойкость образцов из стали 30ХГСН2А была выполнена импланта-

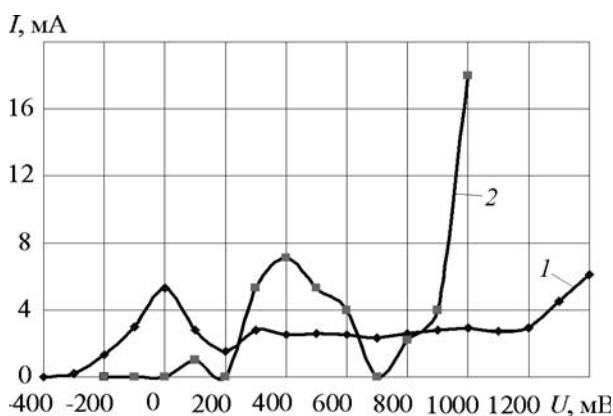


Рис. 4. Анодно-потенциодинамические кривые исходного образца (1) и образца, имплантированного ионами монотектического сплава (2)

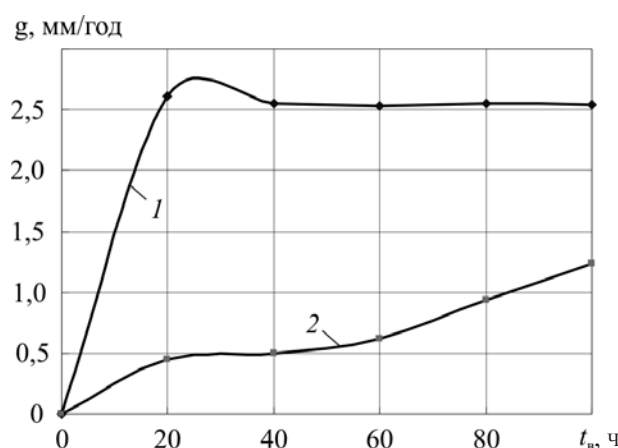


Рис. 5. Изменение скорости коррозии g исходного образца из стали 30ХГСН2А (1) и подвергнутого имплантации ионов меди и свинца (2) в растворе 20%-ной кислоты H_2SO_4 в зависимости от времени выдержки t_b

Таблица 3

Толщины поверхностного слоя, содержащего имплантированные ионы, и подповерхностного слоя с измененной дислокационной структурой в зависимости от флюенса

Толщина слоя	Флюенс, ион/см ²		
	1·10 ¹⁷	5·10 ¹⁷	1·10 ¹⁸
поверхностного, нм	350...420	370...440	380...470
подповерхностного, с измененной имплантацией дислокационной структурой, мкм	35...44	42...50	53...62

Таблица 4

Результаты испытаний образцов на коррозионную стойкость

Образец	Флюенс, ион/см ²	Стационарный потенциал ϕ_c , мВ	Потенциал начала активного растворения ϕ_p , мВ	Потенциал окончания активного растворения ϕ_n , мВ	Потенциал перепассивации $\phi_{пас}$, мВ
без обработки	—	— 360	— 360	45	1040
подвергнутый имплантации ионов монотектического сплава меди со свинцом	10 ¹⁷	— 140	260	360	710
	5 · 10 ¹⁷	— 120	285	410	690
	10 ¹⁸	— 80	310	450	650

ция партии образцов с флюенсом 5·10¹⁷ ион/см² и 1·10¹⁸ ион/см².

Анализ изменения структуры поверхностного слоя стали 30ХГСН2А показал, что увеличение значения флюенса способствует росту толщины подповерхностного слоя с измененной дислокационной структурой, в то время как слой, содержащий имплантируемые ионы, по глубине изменяется незначительно (табл. 3).

Увеличение флюенса в процессе имплантации ионов монотектического сплава приводит к возникновению в подповерхностном слое субструктуры дислокационных ячеек с дислокационными фрагментами. Дислокационные субструктуры, формирующиеся в подповерхностном слое металла при ионной имплантации с увеличенным значением флюенса, подобны дислокационным субструктурам, образующимся в металлах при их деформации на 12...15 %.

Результаты коррозионных испытаний образцов, подвергнутых имплантации с различными значениями флюенса, представлены в табл. 4.

Сравнение данных табл. 4 показывает, что увеличение флюенса приводит к повышению коррозионной стойкости стали 30ХГСН2А.

В рамках данной работы были выполнены измерения скорости коррозии образцов, подвергнутых имплантации с различным флюенсом, при выдержке в растворе серной кислоты (рис. 6). Результаты исследований показали, что с ростом значения флюенса отмечается снижение скорости коррозии.

В результате измерения скорости коррозии стальных образцов без обработки и подвергнутых имплантации ионов монотектического сплава меди со свинцом при выдержке в рас-

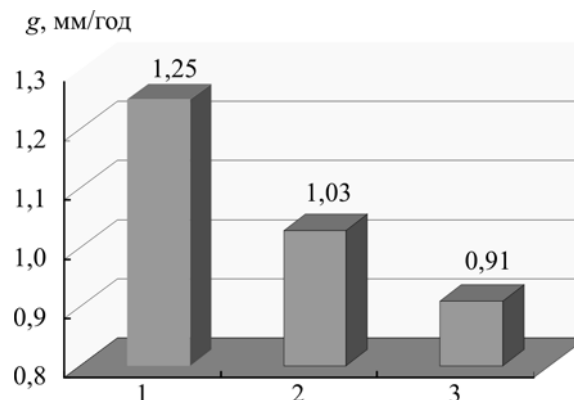


Рис. 6. Зависимость скорости коррозии стали 30ХГСН2А от величины флюенса:

1 – 10¹⁷ ион/см²; 2 – 5·10¹⁷ ион/см²; 3 – 10¹⁸ ион/см²

творе серной кислоты было обнаружено, что в случае имплантации ионов меди и свинца стойкость стали 30ХГСН2А против общей и питтинговой коррозии возрастает благодаря суммарному эффекту от радиационно-стимулированных структурных изменений поверхности и возникающих напряжений сжатия в слое, подвергнутом имплантации.

Заключение

Полученные в работе результаты коррозионных испытаний стали 30ХГСН2А позволяют рекомендовать ионную имплантацию в качестве метода повышения коррозионной стойкости авиационных деталей, подвергающихся в процессе эксплуатации воздействию агрессивной среды.

Список литературы

1. Достижение науки о коррозии и технологии защиты от нее. Коррозионное растрескивание металлов : пер. с англ. / под ред. М. Фонтана, Р. Стэйл. – М.: Металлургия, 1985. – 488 с.
2. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений справочник : в 2 т. – Т. 1 / под ред. А.А. Герасименко. – М.: Машиностроение, 1987. – 688 с.
3. *Лифанова Л.С.* Применение ионного облучения для улучшения антикоррозионных свойств поверхностей // Поверхность. 1997. № 10. С. 121–124.
4. *Фокин М.Н.* Методы коррозионных испытаний металлов. – М.: Металлургия, 1986. – 80 с.

Материал поступил в редакцию 06.03.13.

ОВЧИННИКОВ

Виктор Васильевич

E-mail: vikov1956@mail.ru

Тел.: (916) 512-43-82 (моб.)

Доктор технических наук, профессор МГИУ. Сфера научных интересов – модифицирование поверхностей конструкционных материалов потоками заряженных частиц, разработка алюминиевых сплавов и исследование их технологических свойств. Автор более 430 научных работ.

БОРОВИН

Юрий Михайлович

E-mail: borovin@mail.ru

Тел.: (926) 272-95-34 (моб.)

Кандидат технических наук, доцент кафедры «Материаловедение и технологии конструкционных материалов» МГИУ. Сфера научных интересов – исследование влияния облучения поверхности металлических материалов потоками ионов на их трибологические характеристики. Автор 65 научных работ.

ЯКУТИНА

Светлана Викторовна

E-mail: Jakutina_sveta@mail.ru

Тел.: (916) 844-86-55 (моб.)

Кандидат технических наук, доцент кафедры «Материаловедение и технологии конструкционных материалов» МГИУ. Сфера научных интересов – влияние ионной имплантации на коррозионные свойства конструкционных материалов. Автор 25 научных работ.

ЛУКЪЯНЕНКО

Елена Владимировна

E-mail: lev_2506@mail.ru

Тел.: (916) 052-47-82 (моб.)

Кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры «Материаловедение и технологии конструкционных материалов» МГИУ. Сфера научных интересов – исследование микроструктуры имплантированных слоев металлических материалов. Автор 28 научных работ.

КОЗЛОВ

Дмитрий Александрович

E-mail: koslov74@mail.ru

Тел.: (916) 823-58-29 (моб.)

Кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры «Материаловедение и технологии конструкционных материалов» МГИУ. Сфера научных интересов – исследование влияния материала катода имплантера на состав ионных пучков. Автор 19 научных работ.

ПАРФЕНОВСКАЯ

Ольга Алексеевна

E-mail: parfenovskaya_oa@mail.ru

Тел.: (916) 052-47-82 (моб.)

Кандидат технических наук, доцент кафедры «Материаловедение и технологии конструкционных материалов» МГИУ. Сфера научных интересов – исследование коррозионной стойкости металлических конструкционных материалов. Автор 37 научных работ.