

І. С. ПОГРЕБОВА

доктор технічних наук, професор,
професор кафедри технології електрохімічних виробництв
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
ORCID: 0000-0003-4247-3968

К. В. ЯНЦЕВИЧ

молодший науковий співробітник відділу «Захисні покриття»
Інститут електрозварювання імені Є. О. Патона
ORCID: 0000-0002-3975-7727

КОРОЗИЙНА СТІЙКІСТЬ ХРОМОСИЛІЦИДНИХ ПОКРИТТІВ НА СТАЛІ 45 У РІЗНИХ АГРЕСИВНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

У роботі дифузійні хромосиліцидні покриття наносили на сталь 45 газовим методом у спеціально розробленій установці, яка мала спеціальну реакційну камеру нової конструкції. Процес проводили впродовж 6 годин у замкнутому реакційному середовищі при тиску активної газової фази та температурі 1323К. В якості вихідних реагентів для нанесення дифузійних покриттів використовували порошки феросиліцію, хрому, а також чотирихлористий вуглець. Металографічні дослідження проводили на оптичному мікроскопі «Neophot 21». Встановлено, що комплексні покриття за участю хрому та кремнію, нанесені на поверхню сталі 45, згідно з даними мікроструктурного аналізу, складаються з зовнішнього шару до $20 \cdot 10^{-6}$ м, який містить карбіди хрому $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 та внутрішнього шару до $80 \cdot 10^{-6}$ м, який представляє собою твердий розчин кремнію та хрому у α -залізі.

Корозійну стійкість хромосиліцидних дифузійних покриттів досліджували у 10–15% розчинах соляної, фосфорної, оцтової, нітратної кислот, у 3% розчині хлориду натрію та у технічній воді. Показано, що дифузійні хромосиліцидні покриття, нанесені на вуглецеві сталі підвищують корозійну стійкість у досліджених розчинах у 2,5–750 раз.

Підвищити корозійну стійкість дифузійних покриттів можливо за рахунок введення неорганічних речовин (молібдату натрію). Введення у 10% розчини фосфорної, соляної та сульфатної кислоти 3г/л молібдату натрію підвищує корозійну стійкість хромосиліцидних покриттів у 4, 7 та 36 разів, відповідно.

Показано, що хромосиліцидні покриття можна рекомендувати для захисту деталей машин, які працюють у різних агресивних середовищах.

Ключові слова: покриття, хром, кремній, карбіди хрому, корозія.

I. S. POGREBOVA

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Professor at the Department of Electrochemical Production Technology
National Technical University of Ukraine
“Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”
ORCID: 0000-0003-4247-3968

C. V. IANTSEVITCH

Junior Researcher at the Department of “Protective Coatings”
E. O. Paton Electric Welding Institute
ORCID: 0000-0002-3975-7727

CORROSION RESISTANCE OF CHROMOSILICIDE COATINGS ON STEEL 45 IN DIFFERENT AGGRESSIVE ENVIRONMENTS

In the work, diffusive chromosilicide coatings were applied to steel 45 by a gas method in a specially designed installation, which had a special reaction chamber of a new design. The process was carried out for 6 hours in a closed reaction environment at the pressure of the active gas phase and a temperature of 1323K. Ferrosilicon, chromium, and carbon tetrachloride powders were used as starting reagents for applying diffusion coatings. The metallographic studies were carried out on a Neophot 21 optical microscope. It was established that complex coatings with the participation of chromium and silicon, applied to the surface of steel 45, according to the data of microstructural analysis, consist of an outer layer up to $20 \cdot 10^{-6}$ m, which contains carbides of chromium $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 and an inner layer of $80 \cdot 10^{-6}$ m, which is a solid solution of silicon and chromium in α -iron.

The corrosion resistance of chromosilicide diffusion coatings was studied in 10–15% solutions of hydrochloric, phosphoric, acetic, and nitric acids, in a 3% solution of sodium chloride, and in technical water. It is shown that diffusive chromosilicide coatings applied to carbon steels increase corrosion resistance in the tested solutions by 2.5–750 times.

It is possible to increase the corrosion resistance of diffusion coatings due to the introduction of inorganic substances (sodium molybdate). The introduction of 3g/l of sodium molybdate into 10% solutions of phosphoric, hydrochloric and sulfuric acids increases the corrosion resistance of chromo-silicide coatings by 4, 7 and 36 times, respectively.

It has been shown that chromosilicid coatings can be recommended for the protection of machine parts operating in various aggressive environments.

Key words: coating, chromium, silicon, chromium carbides, corrosion.

Постановка проблеми

Сучасні машини та обладнання експлуатуються в екстремальних умовах за дії високих температур, статичних і динамічних навантажень в агресивних середовищах. Перелічені чинники призводять до інтенсивного корозійно-механічного зношування деталей машин, а їх заміна потребує зупинки дороговартісного обладнання на ремонт, що спричиняє додаткові витрати. При вирішенні проблеми підвищення довговічності та надійності деталей машин, інструментів, оснастки велике значення мають пошук і розробка нових захисних покриттів [1, 2]. Літературні джерела вказують, що дифузійні шари на основі карбідів, нітрідів, силіцидів перехідних металів володіють високою жаростійкістю, зносостійкістю та корозійною стійкістю у різних агресивних середовищах. Значний інтерес викликають дослідження властивостей та закономірностей формування дифузійних шарів, утворених декількома елементами (хромом і титаном, хромом і алюмінієм, хромом та кремнієм), що дозволяють отримати більш високі експлуатаційні характеристики в порівнянні з насиченням одним елементом [1–4]. Відомо, що хром сприяє підвищенню корозійної стійкості та анодній пасивації сталі [5] і тому його найчастіше використовують при багатокомпонентному нанесенні дифузійних покриттів.

Одночасне насичення сталей хромом та кремнієм проводять з метою підвищення їх твердості, зносостійкості, жаростійкості та корозійної стійкості у різних агресивних середовищах. Літературні джерела по впливу процесу хромосиліціювання на корозійну стійкість вуглецевих сталей носять вибірковий та неоднозначний характер [1, 2].

Аналіз останніх досліджень та публікацій

Дослідження корозійної стійкості захисних покриттів за участю хрому досліджувалась на різних матеріалах та в різних агресивних середовищах. В роботі [6] при хромо-алюмо-сіліціюванні відбувається підвищення корозійної стійкості сплаву БрХ08 у 13 разів в агресивному середовищі «МЕЛАНЖ-1». Одночасне насичення сталі 12Х18Н10Т хромом та алюмінієм сприяють підвищенню її корозійної стійкості у розчинах кальцинованої соди, оцтової кислоти, у воді – в 3,2–5,3 рази, відповідно [7]. В роботі [8] було показано, що насичення сталі 45 ванадієм і хромом підвищує її корозійну стійкість у розчинах морської води, однак у розчинах нітратної кислоти ці покриття не стійкі. Дифузійні покриття на основі хрому та ніобію мають достатньо високу корозійну стійкість у розчинах 3% хлориду натрію, водопровідній воді, розчині соди [9].

Формулювання мети дослідження

Метою роботи було отримання на поверхні вуглецевої сталі 45 комплексних дифузійних покриттів на основі хрому та кремнію, дослідження їх фазового, хімічного складу, корозійної стійкості у різних агресивних середовищах.

Методика проведення експериментальних досліджень

Хромосиліціювання проводили газовим методом у спеціально розробленій в НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського» установці, яка мала спеціальну реакційну камеру нової конструкції [10]. Камера дозволяє знизити витрати порошків кремнію і хрому) на 25–30% по масі, усунути можливе легування карбідних фаз елементами, що входять до складу матеріалу, застосовуваного для виготовлення камери, а також необхідність введення до складу вихідних реагентів твердих вуглецьмістких речовин.

Процес хромосиліціювання проводили впродовж 6 годин у замкнутому реакційному середовищі при тиску активної газової фази та температурі 1323К. В якості вихідних реагентів для нанесення покриттів використовували порошки хрому, кремнію та чотирихлористий вуглець. Зразки розміщували у реакційній камері, яка містить раціональну суміш порошків креснію та хрому, вакуумували до тиску 10^{-1} мм.рт.ст., нагріли до температури 1323К, повторно вакуумували до тиску 10^{-1} мм.рт.ст., заповнюють камеру чотирихлористим вуглецем, проводили ізотермічну витримку та охолоджували. За таких умов хромосиліціювання на поверхні вуглецевої сталі 45 формувалися дифузійні карбідні покриття на основі хрому.

Покриття досліджували методами металографічного, мікродюрOMETричного та рентгеноструктурного фазового аналізу. Корозійні випробування проводили масометричним методом за стандартною методикою в агресивних середовищах: 3% NaCl, технічній воді, 10–15% H₂SO₄, 10–15% HCl, 10–15% H₃PO₄, 10% CH₃COOH, 10–20% HNO₃. За даними масометричних досліджень розраховували масометричний показник корозії K_м (г/(м²год)): $K_m = \frac{\Delta m}{S \tau}$, де m – зміна маси зразків з поверхні (S) за час випробування (τ) та розраховували коефіцієнт гальмування

корозійного процесу $\gamma = \frac{K_m(\text{сталі})}{K_m(\text{покриття})}$ [11]. Дослідження електрохімічних властивостей хромосиліцидних покриттів проводили потенціостатичним методом на потенціостаті П-5827М при швидкості розгортки 2 мВ/с при температурі 18–20 °С. Стаціонарні потенціали вимірювали відносно хлорсрібного електроду.

Викладення основного матеріалу дослідження

Експериментально було встановлено, що комплексні покриття за участю хрому та кремнію, нанесені на поверхню сталі 45, згідно з даними мікроструктурного аналізу, складаються з зовнішнього шару до $20 \cdot 10^{-6}$ м, який містить карбіди хрому $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 та внутрішнього шару $80 \cdot 10^{-6}$ м, який представляє собою твердий розчин кремнію та хрому у α -залізі. Загальна товщина покриттів становить 100 мкм [12]. Мікроструктура хромосиліциднійованої сталі 45 наведено на рисунку 1.

Проведені корозійні випробування показали, що нанесенні удосконаленим способом хромосиліцидні покриття, як і хромосиліцидні покриття, що були отримані нами порошковим методом у контейнері [13] найменш стійкі у 10–15% розчинах соляної та сульфатної кислотах, більш стійкі – у розчинах 10–15% фосфорної, оцтової та у 3% NaCl та корозійна стійкість збільшується в ряду: 10–15% HCl → 10–15% H₂SO₄ → 10–15% H₃PO₄ → 10% CH₃COOH → H₂O → 3% NaCl → 10–20% HNO₃.

Отримані хромосиліцидні покриття, залежно від часу випробувань, підвищують стійкість сталі 45 в 15% розчині HCl та 15% розчині H₂SO₄ у 2,4–3,0 та 2,3–3,5 рази, відповідно; в 15% розчині H₃PO₄ у 9,0–14,0 разів, у розчині 10% CH₃COOH в 7,5–18,0 разів, у 3% розчині NaCl в 4,2–6,5 рази та у технічній воді у 5,7–6,5 разів.

Найбільшу корозійну стійкість хромосиліцидні дифузійні покриття виявляють у розчинах нітратної кислоти, при чому зі збільшенням її концентрації та часу корозійних випробувань коефіцієнт гальмування збільшується: з 29–40 разів у 10% розчині HNO₃ та в 750–9090 разів у 20% розчині HNO₃, що пов'язано з окисною функцією іонів NO₃⁻ (рис. 2). Характерні поляризаційні криві наведено на рис. 3.

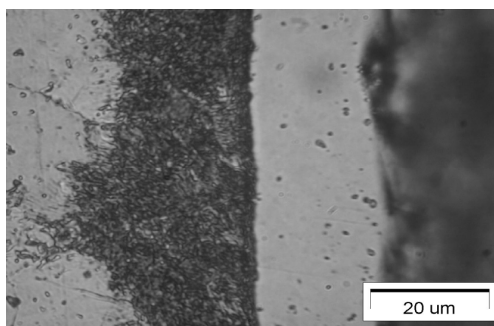


Рис. 1. Мікроструктура хромосиліциднійованої сталі 45, x200

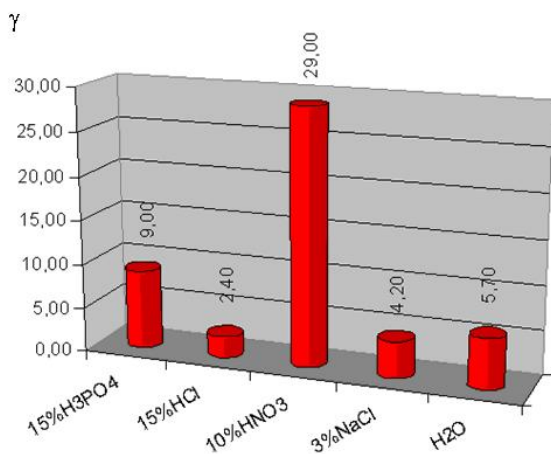


Рис. 2. Гістограма значень коефіцієнтів гальмування швидкості корозії γ хромосиліциднійованої сталі 45 в різних агресивних середовищах (час корозійних випробувань – 24 години)

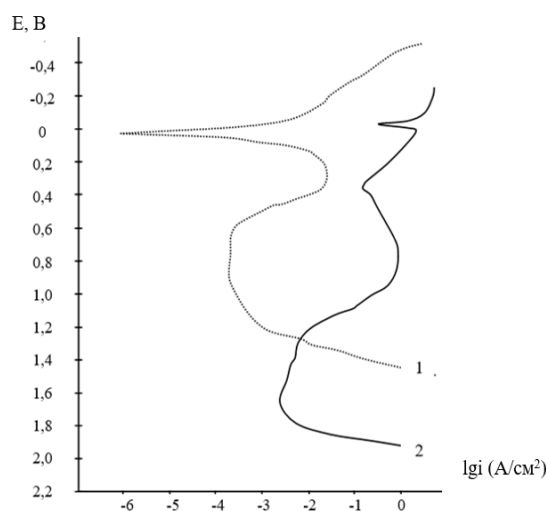


Рис. 3. Поляризаційні криві сталі 45 (2) та сталі 45 з хромосиліцидними покриттями (1) у 20% розчині HNO₃

Різна корозійна стійкість хромосиліцидних покриттів у вище вказаних розчинах, як свідчать проведені нами електрохімічні дослідження, обумовлена як природою парціальних реакцій корозійних процесів. Це зумовлено як зміною характеру деполяризації корозійного процесу (від водневої, воднево-кисневою до окиснювальної), так і різним впливом аніонів (активуєючим – іонів Cl^- , SO_4^{2-} , пасивуючим – іонів NO_3^-) на анодне розчинення металу.

Показано, що підвищити корозійну стійкість хромосиліцидних покриттів можливо шляхом введення в агресивні розчини неорганічних речовин – окисників. Як відомо [14, 15], у нейтральних та у кислих середовищах, застосовують анодні та змішані інгібітори корозії, що сприяють утворенню стійкого пасивного стану металу. Такими інгібіторами корозії є хромати, фосфати, молібдати, нітриди.

В роботі було встановлено, що введення у 10% розчини фосфорної, соляної та сульфатної кислоти 3 г/л молібдату натрію підвищує корозійну стійкість хромосиліцидних покриттів у 4, 7 та 36 разів, відповідно.

Висновки

Встановлено, що за прийнятих умов ведення процесу хромосиліціювання запропонованим газовим методом на поверхні сталі 45 формується дифузійний шар, який складається з двох зон: зовнішньої, на основі карбідів хрому Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , та внутрішньої, на основі твердого розчину хрому та кремнію в α -залізі.

Проведені в роботі корозійні дослідження показали, що хромосиліцидні покриття нанесені на вуглецеву сталь 45 менш стійкі у розчинах 10% соляної та сульфатної кислоти, а найбільш стійкі – у розчинах нітратної кислоти. Показано, що нанесення хромосиліцидних покриттів на сталь 45 підвищує її корозійну стійкість у досліджених розчинах у 2–29 разів. Найбільшу захисну дію хромосиліцидні покриття виявляють у розчинах нітратної кислоти ($\gamma = 29\text{--}9090$, $Z = 96,84\text{--}99,99\%$).

Підвищити корозійну стійкість хромосиліцидних покриттів можливо за рахунок введення в агресивні розчини молібдату натрію.

Хромосиліцидні покриття можна рекомендувати для захисту деталей машин, які працюють у різних агресивних середовищах.

Список використаної літератури

1. Похмурский В.И., Данилов В.В., Голубец В.М. Повышение коррозионной стойкости стали с помощью диффузионных покрытий. К.: Наукова думка, 1989. 187 с.
2. Ляхович Л.С., Ворошнин Л.Г., Панич Г.Г. Многокомпонентные диффузионные покрытия. Минск, «Наука и техника», 1974. 288 с.
3. Кузнецов В.Д., Пашенко В.М. Фізико-хімічні основи створення покриттів: Навч. посібник. К.: НМЦВО, 1999. 176 с.
4. Лоскутова Т.В., Сігова В.І., Хижняк В.Г., Лоскутов В.Ф. Комплексні карбідні покриття на металах і сплавах. Монографія. Суми: Вид-во СумДУ, 2009. 190 с.
5. Kirchheim R., Heine V. The passivity of iron-chromium alloys. *Corrosion Science*. 1969. 29(7). P. 899–917.
6. Середа Б.П., Банніков Л.П., Нестеренко С.В., Гайдаєнко О.С., Кругляк І.В. (2019) Поверхнєве зміцнення матеріалів працюючих в умовах комплексного впливу агресивних речовин. Кам'янське: ДДТУ. 2019. 173 с.
7. Аршук М.В., Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Погребова І.С. Корозійна стійкість хромоалітованої сталі 12Х18Н10Т. *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. 2011. № 6. С. 89–95.
8. Дегула А.І. Підвищення корозійної стійкості сталей шляхом нанесення дифузійних покриттів. *Нові конструкційні сталі та стопи і методи їх оброблення для підвищення надійності та довговічності виробів: збірка матеріалів XIII Міжнародної науково-технічної конференції*. Запоріжжя. 2014. С. 133–134.
9. Лоскутов В.Ф., Бобіна М.М., Лоскутова Т.В. Властивості покриттів на основі карбиду ніобію, легованого хромом. *Металознавство та обробка металів*. 1997. № 3–4. С. 66–68.
10. Лоскутов В.Ф., Бобіна М.М., Лоскутова Т.В., Погребова І.С., Янцевич К.В. Спосіб нанесення дифузійних покриттів. деклараційний патент України на винахід 50165А. опубл. 15.10.2002, Бюл. № 10.
11. Сахненко М.Д., Ведь М.В., Ярошок Т.П. Основи теорії корозії та захисту металів. Харків: НТУ ХПІ, 2005. 238 с.
12. Погребова І.С., Янцевич К.В., Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В. Фізико-хімічні умови комплексного насичення вуглецевої сталі 45 кремнієм та хромом в середовищі хлору. *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. 2014. № 6. С. 152–155.
13. Чернега С.М., Карпец М.В., Янцевич К.В., Погребова І.С., Добровольский В.Д. Микроструктура, химический и фазовый состав хромосилицидных покрытий на углеродистых сталях. *Порошковая металлургия*. 2005. № ½. С. 23–30.
14. El Din A.S., Wang L. Mechanism of corrosion inhibition by sodium molybdate. *Desalination*. 1996. 107. P. 9–43
15. Deyab M.A., Abd El-Rehim S.S. Inhibitory effect of tungstate, molybdate and nitrite ions on the carbon steel pitting corrosion in alkaline formation water containing Cl^- ion. *Electrochimica Acta*. 2007. 53 (4). P. 1754–1760.

References

1. Pokhmurskyi V.Y., Danylov V.V., Holubets V.M. (1989) Povushenye korrozionnoi stoikosty staly s pomoshchiu dyffuzyonnykh pokrutyi. [Increasing the corrosion resistance of steel with the help of diffusion coatings]. K.: Naukova dumka. [in Russian].
2. Liakhovych L.S., Voroshnyn L.H., Panych H.H. (1974) Mnohokomponentnye dyffuzionnye pokrutya. [Multicomponent diffusion coatings]. Mynsk, «Nauka y tekhnika». [in Russian].
3. Kuznetsov V.D., Pashchenko V.M. (1999) Fyzyko-khimichni osnovy stvorennia pokryttiv. [Physico-chemical foundations of creating coatings]. Navch.posibnyk. K.: NMTsVO. [in Ukrainian].
4. Loskutova T.V., Sihova V.I., Khyzhniak V.H., Loskutov V.F. (2009). Kompleksni karbidni pokryttia na metalakh i splavakh. [Complex carbide coatings on metals and alloys]. Monohrafiia. Sumy: Vyd-vo SumDU. [in Ukrainian].
5. Kirchheim R., Heine B. (1969) The passivity of iron-chromium alloys. *Corrosion Science*. no 29(7). pp. 899–917.
6. Sereda B.P., Bannikov L.P., Nesterenko S.V., Haidaienko O.S., Kruhliak Y.V. (2019) Poverkhneve zmitsnennia materialiv pratsiuiuchykh v umovakh kompleksnoho vplyvu ahresyvnykh rehovyn [Surface strengthening of materials working under conditions of complex exposure to aggressive substances] Kamianske: DDTU. [in Ukrainian].
7. Arshuk M.V., Khyzhniak V.H., Loskutova T.V., Pohrebova I.S. (2011) Koroziiina stiikist khromoalitovanoi stali 12Kh18N10T. [Corrosion resistance of chrome-alloyed steel 12X18H10T]. *Naukovi visti NTUU «KPI»*. no 6. pp. 89–95.
8. Dehula A.I. (2014) Pidvyshchennia koroziiinoi stiikosti stali shliakhom nanesennia dyfuziinykh pokryttiv. [Increasing the corrosion resistance of steels by applying diffusion coatings]. *Novi konstruktsiini stali ta stopy i metody yikh obroblynnia dlia pidvyshchennia nadiinosti ta dovhovichnosti vyrobiv: zbirka materialiv XIII Mizhnarodnoi naukovotekhnichnoi konferentsii*. Zaporizhzhia. pp. 133–134.
9. Loskutov V.F., Bobina M.M., Loskutova T.V. (1997) Vlastyvoli pokryttiv na osnovi karbidu niobiiu, lehovanoho khromom. [Properties of coatings based on chromium doped niobium carbide]. *Metaloznavstvo ta obrobka metaliv*. no. 3–4. pp. 66–68.
10. Loskutov V.F., Bobina M.M., Loskutova T.V., Pohrebova I.S., Yantsevych K.V. Sposib nanesennia dyfuziinykh pokryttiv. [The method of applying diffusion coatings]. deklaratsiinyi patent Ukrainy na vynakhid 50165A. opubl. 15.10.2002, Biul. № 10.
11. Pohrebova I.S., Yantsevych K.V., Khyzhniak V.H., Loskutova T.V. (2014) Fyzyko-khimichni umovy kompleksnoho nasychennia vuhletsevoi stali 45 kremniem ta khromom v seredovyshchi khloru. [Physico-chemical conditions of complex saturation of carbon steel 45 with silicon and chromium in a chlorine environment]. *Naukovi visti NTUU «KPI»*. no. 6. pp. 152–155.
12. Sakhnenko M.D., Vied M.V., Yaroshok T.P. (2005) Osnovy teorii korozii ta zakhystu metaliv. [Basics of the theory of corrosion and protection of metals]. Kharkiv: NTUKhPI. [in Ukrainian].
13. Cherneha S.M., Karpets M.V., Yantsevych K.V., Pohrebova Y.S., Dobrovolskyi V.D. (2005) Mykrostruktura, khymicheskyi y fazovui sostav khromosilytsydnykh pokrytyi na uhlrodystukh staliakh. [Microstructure, chemical and phase composition of chromosilicid coatings on carbon steels]. *Poroshkovaia metalurhiia*. no. ½. pp. 23–30.
14. El Din A.S., Wang L. (1996) Mechanism of corrosion inhibition by sodium molybdate. *Desalination*. 107. pp. 9–43.
15. Deyab M.A., Abd El-Rehim S.S. (2007) Inhibitory effect of tungstate, molybdate and nitrite ions on the carbon steel pitting corrosion in alkaline formation water containing Cl^- ion. *Electrochimica Acta*. 53 (4). pp. 1754–1760.