

MATERIALS SCIENCE AND MECHANICS OF MACHINES

КОРОЗИЙНА СТІЙКІСТЬ ДИФУЗІЙНИХ ПОКРИТТІВ ЗА УЧАСТЮ ХРОМУ ТА КРЕМНІЮ НА СТАЛІ 45

Погребова І.С.

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ORCID: 0000-0003-4247-3968

Янцевич К.В.

Інститут електрозварювання ім. С.О. Патона НАН України

ORCID: 0000-0002-3975-7727

CORROSION RESISTANCE OF DIFFUSION COATINGS INVOLVING CHROMIUM AND SILICON ON 45 STEEL

Pogrebova I.,

"Ihor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

ORCID: 0000-0003-4247-3968

Iantsevitch C.

E.O. Paton Electric Welding Institute NAS of Ukraine

ORCID: 0000-0002-3975-7727

Анотація

В роботі дифузійні хромосиліцидні покриття наносили на сталь 45 газовим методом у спеціально розробленій установці, яка мала 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. Корозійну стійкість хромосиліцидних дифузійних покриттів досліджували у розчинах соляної, фосфорної, оцтової, лимонної, нітратної кислот, у 3% розчині хлориду натрію. Показано, що дифузійні хромосиліцидні покриття, нанесені на вуглецеві сталі підвищують корозійну стійкість у досліджених розчинах у 2,2 – 750,0 раз. Підвищити корозійну стійкість дифузійних покриттів можливо за рахунок введення неорганічних речовин (молібдату амонію) та їх комбінацій з органічними речовинами. Введення у агресивні розчини кислот інгібіторів корозії підвищує захисну дію покриттів у 5,0-136,0 разів. Показано, що хромосиліцидні покриття можна рекомендувати для захисту деталей машин, які працюють у різних агресивних середовищах.

Abstract

In this work, the diffusive chromosilicide coatings were applied to steel 45 by a gas method in a specially designed installation, which had a 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. Corrosion resistance of chromosilicid diffusion coatings was studied in solutions of hydrochloric, phosphoric, acetic, citric, and nitric acids, in a 3% solution of sodium chloride. It was shown that diffusive chromosilicide coatings applied to carbon steels increase the corrosion resistance in the tested solutions by 2.2 to 750.0 times. It is possible to increase the corrosion resistance of diffusion coatings due to the introduction of inorganic substances (ammonium molybdate) and their combinations with organic substances. The introduction of corrosion inhibitors into aggressive acid solutions increases the protective effect of coatings by 5.0-136.0 times. It is shown that chromosilicide coatings can be recommended for the protection of machine parts operating in various aggressive environments.

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

Keywords: coating, chromium, silicon, chromium carbides, corrosion.

Вступ

Сучасні машини та обладнання експлуатуються в екстремальних умовах за дії високих температур, за умов абразивного зношування, статичних навантажень в агресивних середовищах. Перелічені чинники призводять до інтенсивного корозійного зношування деталей машин, а їх заміна потребує зупинки дороговартісного обладнання на

ремонт, що спричиняє додаткові витрати. При вирішенні проблеми підвищення довговічності деталей машин, інструментів, оснастки велике значення мають пошук і розробка нових захисних покриттів. Захисні покриття одержують здебільшого такими методами, як плазмове-дугове нанесення, лазерне або плазмове плакування, плазмотронне нанесення покриттів [1, 2]. Серед зазначених технологій дифу-

зійне насичення займає важливе місце [3-5]. Літературні джерела вказують, що дифузійні покриття на основі карбідів, нітридів, силіцидів перехідних металів володіють високою жаростійкістю, зносостійкістю та корозійною стійкістю у різних агресивних середовищах [1-5].

Значний інтерес викликають дослідження властивостей дифузійних покриттів на основі кремнію, що дозволяють отримати більш високі експлуатаційні характеристики в порівнянні з насиченням одним елементом [1-3]. Одночасне дифузійне насичення сталей хромом та кремнієм проводять з метою підвищення її твердості, зносостійкості, жаростійкості та корозійної стійкості у різних агресивних середовищах. Літературні джерела по впливу процесу хромосиліціювання на корозійну стійкість вуглецевих сталей носять вибіркового та неоднозначного характеру [1,2,3].

Дослідження корозійної стійкості захисних покриттів досліджувалась на різних сталях та в різних агресивних середовищах [4, 6-9]. Так, при одночасному насиченні хромом, алюмінієм на кремнієм корозійна стійкість сплаву БрХ08 значно підвищується в агресивному технологічному середовищі [6]. В роботі [7] було показано, що добавки дисиліциду молібдену до композиту на основі нікелю, кремнію, бору та хрому у кількості до 50 % (за масою) підвищують, твердість корозійну стійкість та жаростійкість до температури ~ 1000 °С. Проведені корозійні випробування показали, що дифузійні ванадійхромові покриття підвищують корозійну стійкість вуглецевої сталі у розчинах морської води [8]. В роботі [9] було показано, що дифузійне насичення сталей хромом та алюмінієм підвищує жаростійкість та корозійну стійкість сталей у різних промислово важливих розчинах.

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

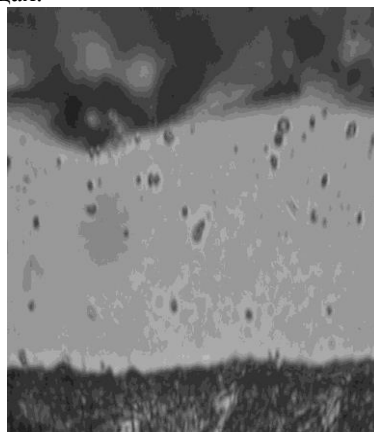


Рис. 1. Мікроструктура хромосиліційованої сталі 45, $\times 200$

Отримані хромосиліцидні покриття, залежно від часу випробувань, підвищують стійкість сталі 45 в 15% розчині HCl та 10% розчині H₂SO₄ у 2,3 та

Методика проведення експериментальних досліджень

Хромосиліціювання сталі 45 проводили газовим методом у спеціально розробленій в «КПІ імені Ігоря Сікорського» установці, яка мала спеціальну реакційну камеру нової конструкції [10]. Процес насичення 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. Покриття досліджували методами металографічного, мікродорометричного та рентгеноструктурного фазового аналізу. Корозійні випробування проводили масометричним методом за стандартною методикою в розчинах: 10-15% H₂SO₄, 10-15% HCl, 10-15% H₃PO₄, 5% C₆H₈O₇, 5-10% CH₃COOH, 5-20% HNO₃, 3% NaCl. Корозійну стійкість сталі 45 та сталі 45 з покриттями у агресивних середовищах при температурі 20 °С оцінювали масометричним показником корозії K_m(г/м²год), захисну дію покриттів – коефіцієнтом гальмування корозії (γ) та ступенем їх захисту (Z, %) [11]. Час корозійних випробувань складав 24-576 годин.

Викладення основного матеріалу дослідження

Експериментально було встановлено, що комплексні покриття за участю хрому та кремнію, нанесені на поверхню сталі 45, згідно з даними мікροструктурного аналізу, складаються з зовнішнього шару до $20 \cdot 10^{-6}$ м, який містить карбіди хрому Cr₂₃C₆, Cr₇C₃ 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]. Мікротвердість покриттів становить 19,5 ГПа. Мікроструктура хромосиліційованої сталі 45 наведено на рис. 1.

2,2 рази, відповідно. Більш високу корозійну стійкість хромосиліцидні покриття виявляють у розчинах 15% H₃PO₄, 5 % CH₃COOH, 5% C₆H₈O₇. (рис. 2).

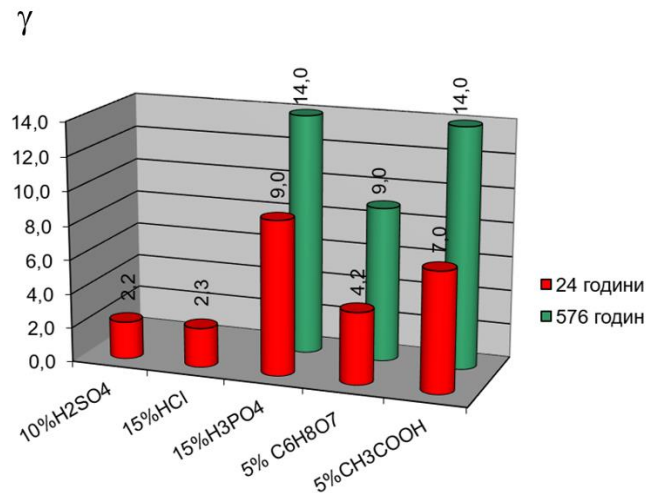


Рис. 2. Гістограма значень коефіцієнтів гальмування γ швидкості корозії хромосиліційованої сталі 45 в різних агресивних середовищах

Найбільшу корозійну стійкість дифузійні покриття виявляють у розчинах нітратної кислоти, причому зі збільшенням її концентрації стійкість збільшується: з 29,0 разів у 10% розчині HNO₃ та в 750,0 разів у 20% розчині HNO₃.

Проведені корозійні випробування показали, що нанесенні удосконаленим газовим способом хромосиліцидні покриття, як і хромосиліцидні покриття, що були отримані нами порошковим методом у контейнері [13], найменш стійкі у розчинах соляної та сульфатної кислот, більш стійкі – у розчинах фосфорної, оцтової кислот та у 3% розчині NaCl.

Підвищити корозійну стійкість дифузійних хромосиліцидних покриттів можливо шляхом вве-

дення в агресивні розчини неорганічних інгібіторів-окисників (молібдатів, хроматів, перманганатів) та їх комбінацій з органічними речовинами (ДПХ, БТА, СПХ) [14]. Найвищою окиснюючою здатністю володіє K₂Cr₂O₇. Його інгібуюча ефективність описана в літературі [15], але відома також і його канцерогенна дія, тому пошук нових нетоксичних інгібіторів цього типу залишається актуальною. Ми запропонували використовувати в якості інгібіторного захисту дифузійних покриттів від корозії у кислих середовищах молібдат амонію та його комбінації з органічними сполуками (таблиця).

Таблиця

Результати корозійних випробувань хромосиліційованої сталі 45 в присутності інгібіторів корозії у різних агресивних середовищах

Інгібуюча добавка, концентрація	10% HCl		10% H ₃ PO ₄		10% H ₂ SO ₄	
	γ	Z, %	γ	Z, %	γ	Z, %
3 г/л (NH ₄) ₂ MoO ₄	8,0	87,52	5,0	80,0	37,0	97,37
3 г/л БТА+3 г/л (NH ₄) ₂ MoO ₄	14,0	92,81	8,0	87,5	136,0	99,99
3 г/л СПХ+3 г/л (NH ₄) ₂ MoO ₄	32,0	99,96	24,0	95,83	120,0	99,99

Додавання до фонових електролітів інгібіторів-окисників приводить до формування щільного бездефектного первинного пасиваційного шару, який ізолює поверхню дифузійного покриття від впливу Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ іонів. Дія органічних інгібіторів пов'язано з їх адсорбцією на поверхні заліза покриття.

Таким чином, проведені нами дослідження показали, що використання хромосиліцидних покриттів дає змогу підвищити корозійну стійкість вуглецевої сталі 45 у ряді агресивних середовищ: у розчинах органічних кислот, у 3% розчині хлориду натрію та у розчинах азотної кислоти.

Встановлені антикорозійні властивості досліджених хромосиліцидних покриттів та їх комбінацій з інгібіторами корозії, значна їх товщина та висока мікротвердість дозволяють рекомендувати їх

для використання в умовах одночасної дії агресивних середовищ та питомих навантажень.

Висновки.

Встановлено, що за прийнятих умов ведення процесу хромосиліціювання запропонованим газовим методом на поверхні сталі 45 формується дифузійний шар, який складається з двох зон: зовнішній, на основі карбідів хрому Cr₂₃C₆, Cr₇C₃, та внутрішній, на основі твердого розчину хрому та кремнію в α – Fe.

Проведені в роботі корозійні дослідження показали, що хромосиліцидні покриття, нанесені на вуглецеву сталь 45, менш стійкі у розчинах соляної та сульфатної кислот, а більш стійкі - у розчинах органічних кислот, у сольовому розчині та у розчині нітратної кислоти.

Показано, що нанесення хромосиліцидних покриттів на сталь 45 підвищує її корозійну стійкість

у досліджених розчинах у 2,2 - 750 разів. Суттєво підвищити корозійну стійкість хромосиліцидних покриттів у розчинах кислот можливо за рахунок введення інгібіторів корозії. Застосування інгібіторів корозії дозволяє підвищити захисну дію покриттів у 5,0-136,0 разів та забезпечити ступінь захисту від корозії на рівні 80,0-99,9%.

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

Список літератури

1. Корж В. М., Кузнецов В. Д., Борисов Ю. С., Ющенко К. А. Нанесення покриття: Навч. посібник. К.: Арістей, 2005. 205 с.
2. Кузнецов В.Д., Пащенко В.М. Фізико-хімічні основи створення покриттів: Навч.посібник. К.: НМЦВО, 1999. 176 с.
3. Похмурский В.И., Данилов В.В., Голубец В.М. Повышение коррозионной стойкости стали с помощью диффузионных покрытий. К.: Наукова думка, 1989. 187 с.
4. Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Погребова І.С., Горбатюк Р.М., Бочар І.Й. Карбідні покриття на сталях і твердих сплавах. Лілея. Тернопіль. 1998.144 с.
5. 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.
6. Серета Б.П., Банніков Л.П., Нестеренко С.В., Гайдаєнко О.С., Кругляк І.В. Поверхнєве зміцнення матеріалів працюючих в умовах комплексного впливу агресивних речовин. Кам'янське: ДДТУ. 2019. 173 с.
7. Литовченко С. В., Геворкян Е. С., Нерубацький В. П., Чижка В. О. Дослідження закономір-

ностей формування та структуроутворення компактованих і багатокомпонентних силіцидних композицій. Надтверді матеріали. № 3. 2022. С.35-52.

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. Смокович І.Я., Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Погребова І.С. Жаростійкість і корозійна стійкість комплексних хромоалітованих покриттів на титановому сплаві ВТ6. *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. 2013. С.84-88.

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: НТУУ'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., Добровольський В.Д. Микроструктура, химический и фазовый состав хромосилицидных покрытий на углеродистых сталях. Порошковая металлургия. 2005. № ½. С.23-30.

14. Погребова І.С. Інгібітори корозії металів. К.: Хай-Тек Прес, 2012. 296 с.

15. Pokhmurskii V.I., Zin I.M., Vynar V.A., Bily L.M. Contradictory effect of chromate inhibitor on corrosive wear of aluminium alloy. *Corrosin Science*. 2011. V. 53(3). P. 904–908.