

Коррозионно-стойкие диффузионные покрытия на углеродистых сталях

Кухарева Н.Г., Петрович С.Н.

Белорусский национальный технический университет
Минск, Беларусь

Коррозия металла представляет собой химическую или электрохимическую гетерогенную реакцию на его поверхности, при которой металл переходит в окисленное состояние, в результате чего становится неработоспособным [1]. Значительно замедлить окисление поверхности металла можно нанесением защитных покрытий, в частности диффузионных [2].

Очевидно, что создать универсальное защитное покрытие, которое обеспечило бы работоспособность изделий в условиях воздействия всех без исключения агрессивных сред невозможно.

Тем не менее, проведенные в проблемной лаборатории упрочнения стальных изделий и на кафедре "Материаловедение в машиностроении" исследования возможности управления структурой, фазовым и химическим составом поверхности углеродистых сталей при их термодиффузионной обработке из порошковых насыщающих сред, позволили разработать два типа покрытий: анодное, которое эффективно защищает изделия в условиях атмосферной коррозии, и катодное – для работы в условиях воздействия неорганических агрессивных сред.

Ниже приведены результаты изучения возможности регламентации структуры, фазового и химического состава поверхности углеродистых сталей с целью получения их максимальной коррозионной стойкости в условиях атмосферной коррозии и при воздействии неорганических агрессивных сред путем проведения двухстадийной обработки по следующим схемам:

1. для получения покрытий катодного типа – гальваническое никелирование + термодиффузионная обработка из порошковых сред на основе хрома;

2. для получения покрытий анодного типа – диффузионное цинкование + диффузионное алитирование.

При получении покрытий катодного типа гальваническое никелирование сталей 20 и У8 проводили при температуре 25-30°C из сернокислого электролита (г/л):

сернокислый никель – 140-145

сернокислый натрий – 40-50.

Термодиффузионную обработку предварительно никелированных образцов из сталей 20 и У8 осуществляли из металлотермических порошковых сред, составы которых приведены в табл. 1, при температуре 900°C в течение 4 часов.

Таблица 1

Составы металлотермических порошковых сред

№ состава	Состав смеси
1	36%Al ₂ O ₃ + 3%MgO + 15%Al + 45%Cr ₂ O ₃ + 1%KBF ₄
2	49%Al ₂ O ₃ + 7,5%Al + 8,5%СК25 + 34%Cr ₂ O ₃ + 1%KBF ₄
3	49%Al ₂ O ₃ + 7,5%Al + 34%Cr ₂ O ₃ + 6,4%СК25 + 2,1%MoO ₃ + 1%KBF ₄

Структуру и фазовый состав диффузионных покрытий определяли с использованием металлографического, рентгеноструктурного, микрорентгеноспектрального и дюрOMETрического методов анализа.

Коррозионную стойкость оценивали по величине тока коррозии, измеренного методом четырех точек [3] на потенциостате П-5848 в 10% водных растворах серной, соляной и азотной кислот, как наиболее агрессивных по отношению к нержавеющей стали 12Х18Н10Т, а также гравиметрическим методом.

Диффузионные слои, формирующиеся на предварительно никелированных сталях 20 и У8 после их термодиффузионной обработки из приведенных в табл. 1 составов порошковых сред, представляют собой светлую зону, с толщиной, соответственно, 40 и 28 мкм и микротвердостью 2500 и 3000 МПа, являющуюся твердым раствором хрома, а также хрома и кремния в никеле (рис. 1). Это подтверждают результаты рентгенографических исследований: параметр решетки никеля увеличивается после термодиффузионной

обработки, причем наиболее резкое изменение параметра решетки проявляется при введении силикокальция. (таблица 2).

Таблица 2

Зависимость параметра решетки от содержания MoO_3 (% по массе)

Тип покрытия	$2\theta_{\text{max}}, ^\circ$	d, Е	a, Е	Примечание
Гальванический Ni		1,0619	3,5218	табл.* эксперим.
	92,99	1,0620	3,5221	
Диффузионное Cr	92,02	1,0706	3,5508	
Диффузионное Cr – Si	91,73	1,0732	3,5595	
Диффузионное Cr – Si – Mo	91,69	1,0736	3,5607	

- Ni (линия 32% [311] ($F_m Z_m$))

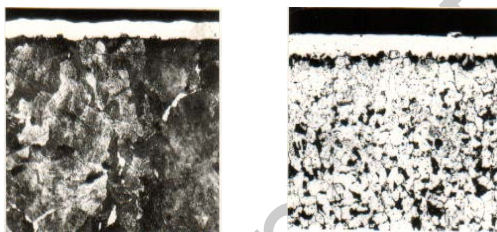


Рис. 1. Микроструктуры диффузионных слоев на предварительно никелированных сталях У8 и 20, х250

Проведение микрорентгеноспектрального анализа позволило установить, что при добавлении в порошковую среду для хромирования (табл. 1, состав № 1, рис. 2) порошков силикокальция и окиси молибдена (табл. 1, составы № 2 и 3, рис. 3-4) происходит перераспределение легирующих элементов диффузионного слоя.

Так, при введении силикокальция в диффузионном слое увеличивается количество хрома, уменьшается количество железа, появляется кремний и алюминий (рис. 3); совместное введение силикокальция и окиси молибдена приводит к увеличению кремния (рис. 4), при этом алюминий и молибден в слое не обнаружены, хром и железо распределяются, как и в предыдущем случае.

Оценка коррозионной стойкости по величине тока коррозии (рис. 5) показала, что наибольшей стойкостью в 10%-ных растворах серной, соляной и азотной кислот обладают предварительно никелированные стали 20 и У8 после термодиффузионной обработки из

порошковой среды, содержащей силикокальций и окись молибдена (табл. 1, состав № 3). Их стойкость либо близка, либо превосходит стойкость нержавеющей стали 12Х18Н10Т в этих средах, что подтвердилось испытаниями с использованием гравиметрического метода. Очевидно, что отсутствие в диффузионном слое алюминия при одновременном снижении количества железа положительно сказывается на коррозионной стойкости исследуемых материалов.

Изучение характера коррозионного разрушения покрытий после испытаний показало, что введение в хромирующую порошковую смесь используемых нами добавок (силикокальция и окиси молибдена), изменяя концентрацию легирующих элементов в поверхностной зоне диффузионного слоя, меняет в корне характер коррозионного разрушения: если на хромированных образцах после испытаний во всех исследуемых средах наблюдается явно выраженное питтингообразование, то введение в насыщающую смесь силикокальция, особенно совместно с окисью молибдена, резко снижает склонность к питтингообразованию. Причем, это наиболее четко проявляется в азотной кислоте, которая является сильным окислителем. Морфология поверхности образцов, полученных при использовании добавок окиси молибдена и силикокальция, свидетельствует об изменении характера коррозионного разрушения, а именно – от питтингообразования к равномерной общей коррозии (рис. 6). Причиной образования питтингов могут служить сегрегации легирующих элементов слоя (рис. 2, 3). Отсутствие таких сегрегаций при обработке предварительно никелированных углеродистых сталей из состава №3 и объясняет, по-видимому, резкое увеличение коррозионной стойкости в исследуемых средах.

При получении покрытий анодного типа предварительное алитирование осуществляли при 800 и 850°С в течение 4 час. Насыщение проводили в алитирующей смеси на основе ферроалюминия с различным содержанием алюминия 10, 20, 30, 40 и 50 % (по массе).

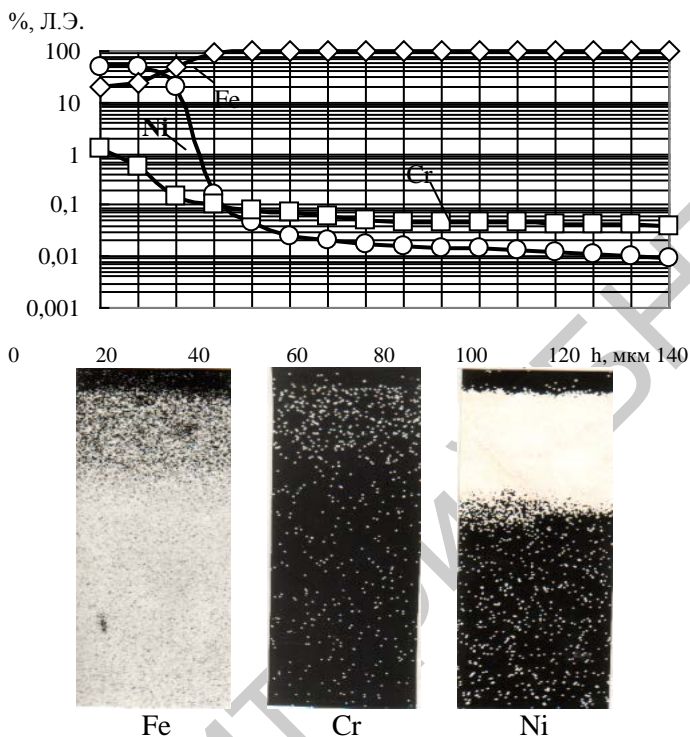


Рис.2. Концентрационные профили и растровые картины распределения легирующих элементов на предварительно никелированной стали 20 после термодиффузионной обработки $t = 1050^{\circ}\text{C}$; $\tau = 4$ ч. Состав насыщающей среды: $36\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\% \text{MgO} + 15\% \text{Al} + 45\% \text{Cr}_2\text{O}_3 + 1\% \text{KBF}_4$

Последующее цинкование осуществляли при 450 и 500°C в течение 4 час. в смеси следующего состава (% по массе): $50\% \text{Zn} + 45\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 4\% \text{MgO} + 1\% \text{LiF}$ - температурный режим обработки выбран на основе результатов предварительного эксперимента, которые показали, что:

1) алитирование при 800 и 850°C обеспечивает получение алюминидных слоев достаточной толщины и не отличающихся по фазово-

му составу, повышение же температуры алитирования до 900°C сопровождается появлением в диффузионном слое зоны пористости, что очевидно, отрицательно сказывается на коррозионной стойкости полученных покрытий;

2) при последующем цинковании в температурном интервале 400-500°C поверхность изделий осталась гладкой, блестящей как и после первой стадии обработки (алитирования), а повышение температуры цинкования до 550°C снижает качество обработанных изделий до 3-го балла.

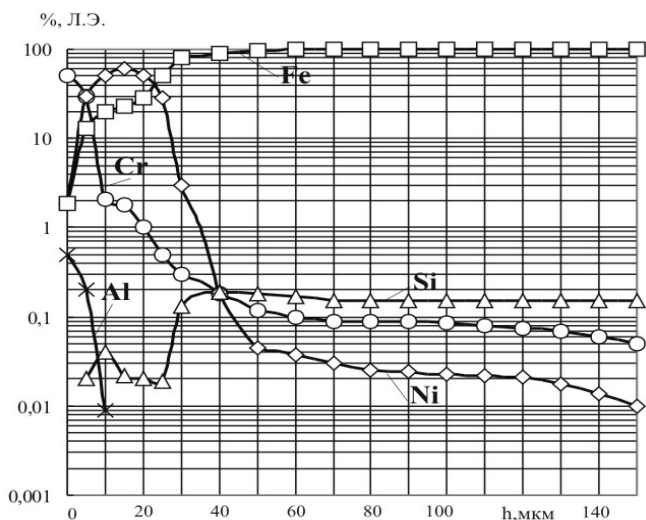


Рис.3. Концентрационные профили и растровые картины распределения легирующих элементов на предварительно никелированной стали 20 после термодиффузионной обработки
 $t = 950^{\circ}\text{C}$; $\tau = 4$ ч. Состав насыщающей среды:
 $49\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 7,5\% \text{Al} + 8,5\% \text{СК}25 + 34\% \text{Cr}_2\text{O}_3 + 1\% \text{KBF}_4$

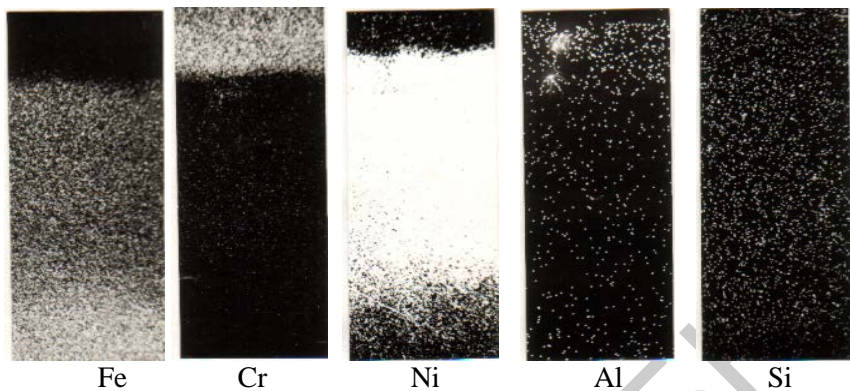


Рис.3. Продолжение.

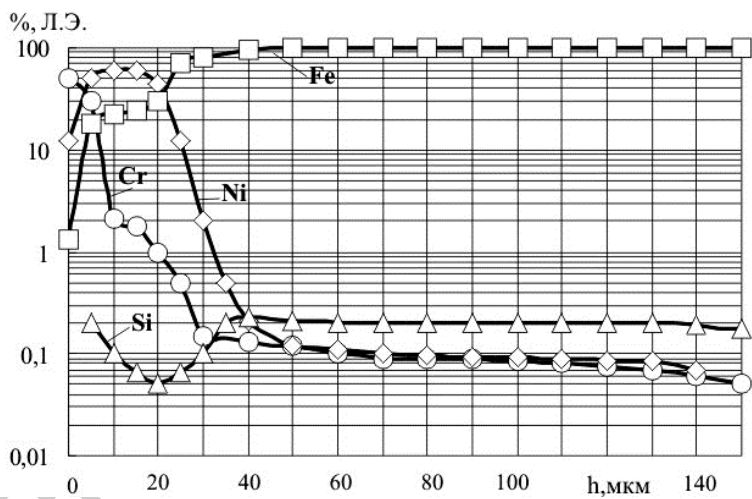


Рис.4. Концентрационные профили и растровые картины распределения легирующих элементов на предварительно никелированной стали 20 после термодиффузионной обработки $t = 900^{\circ}\text{C}$; $\tau = 4$ ч. Состав насыщающей среды: $49\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 7,5\% \text{Al} + 34\% \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6,4\% \text{CK25} + 2,1\% \text{MoO}_3 + 1\% \text{KBF}_4$

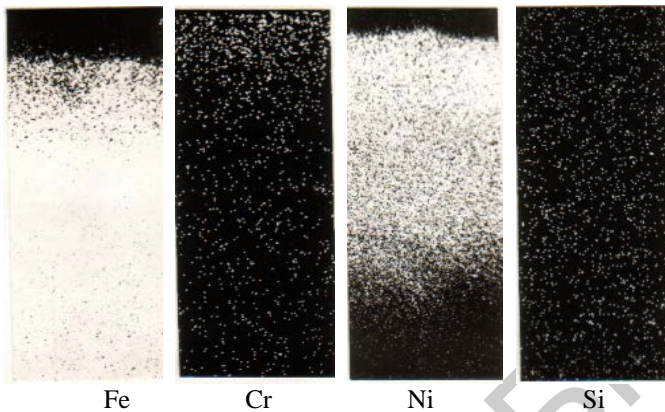


Рис.4. Продолжение.

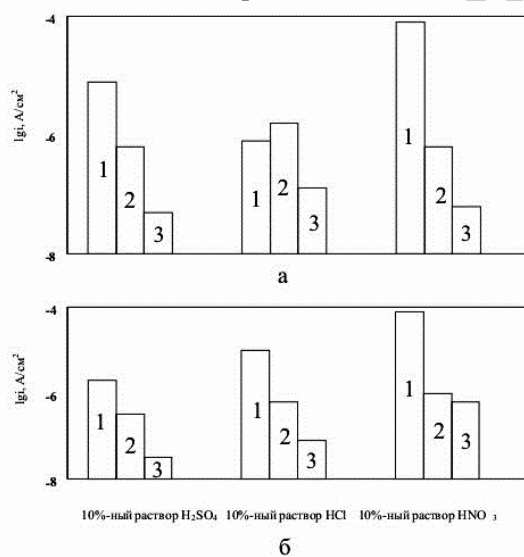


Рис. 5. Сравнительная оценка коррозионной стойкости диффузионных слоев на стали У8 (а) и стали 20 (б) по току коррозии.

- 1 - 36% Al₂O₃ + 3% MgO + 15% Al + 45% Cr₂O₃ + 1% KBF₄
- 2 - 49% Al₂O₃ + 7,5% Al + 8,5% СК25 + 34% Cr₂O₃ + 1% KBF₄
- 3 - 49% Al₂O₃ + 7,5% Al + 34% Cr₂O₃ + 6,4% СК25 + 2,1% MoO₃ + 1% KBF₄

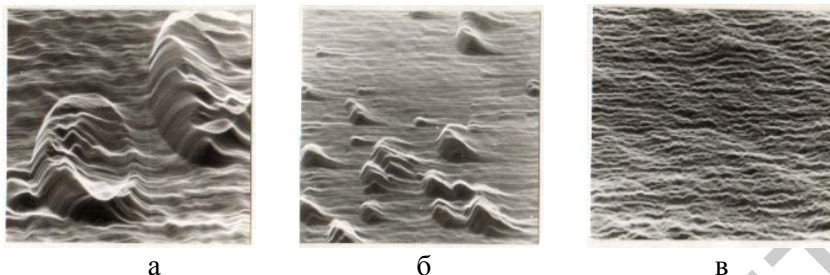


Рис. 6. Морфология поверхности диффузионно-упрочненной стали 20 после испытаний в 10% водном растворе HNO_3 , $\times 63$

Составы насыщающих сред:

а – 36% Al_2O_3 + 3% MgO + 15% Al + 45% Cr_2O_3 + 1% KBF_4

б – 49% Al_2O_3 + 7,5% Al + 42,5% (20% СК25 + 80% Cr_2O_3) + 1% KBF_4

в – 49% Al_2O_3 + 4,5% Al + 41,9% Cr_2O_3 + 0,9% MoO_3 + 2,7% СК25 + 1% KBF_4

Проведенные исследования показали, что обработка по указанным выше режимам приводит к получению диффузионных алюминоцинкидных слоев, которые по толщине в основном аналогичны диффузионным алюминидным слоям, полученным на первой стадии обработки.

На основании результатов рентгеноструктурного и микро-рентгеноспектрального анализов установлено, что в случае алитирования при 800°C в смеси на основе 10%-ного ферроалюминия последующее цинкование при 450 и 500°C приводит к образованию тонкого слоя толщиной $5-7$ мкм η -фазы (почти чистый цинк) на поверхности алюминидного покрытия. Ниже η -фазы расположена зона α -твердого раствора алюминия в железе, толщиной $10-15$ мкм, легированного цинком. Максимальные концентрации алюминия и цинка в α -твердом растворе зафиксированы на границе η -фаза - α -твердый раствор и составляют 11 и 3% соответственно. В связи с низким содержанием алюминия в слое α - фаза выявляется только в виде зерен, отличающихся по ориентации от зерен матрицы. Толщину слоя удастся приблизительно установить лишь по различию в ориентации зерен матрицы и α -твердого раствора алюминия в железе.

Алитирование при 800°C , но в средах на основе $30\div 50$ %-ного ферроалюминия и последующее цинкование при 500°C приводит к образованию на поверхности зоны FeAl толщиной $20-25$

мкм с микротвердостью 4000-4800 МПа. Содержание алюминия от поверхности до конца зоны находится в пределах 25-17% (смесь с 30%-ным ферроалюминием) и 30-17% (смесь с 50%-ным ферроалюминием). Фаза FeAl легирована цинком, его количество в первом случае находится в пределах 13,5-6% и 8-4% во втором случае.

Ниже зоны FeAl формируется α -твердый раствор алюминия и цинка в железе толщиной 15-20 мкм и микротвердостью 2200-2700 МПа. Содержание алюминия изменяется по толщине α -фазы от 10 до 3%, а цинка - от 3,5 до 1,5%.

Последующее цинкование алюминидного слоя, полученного при 850°C в смеси на основе 30÷50%-ного ферроалюминия также не приводит к его заметным структурным изменениям. Лишь общая толщина алюмоцинкидного слоя больше, чем толщина покрытия, полученного при прочих равных условиях, но на подложке, сформированной при 800°C. На поверхности образуется зона FeAl толщиной 25-30 мкм и микротвердостью 4300-4800 МПа. Концентрация алюминия и цинка по толщине зоны снижается соответственно от 24 до 16% и от 13,5 до 6% (смесь с 30%-ным ферроалюминием). Ближе к сердцевине располагается зона α -твердого раствора столбчатого строения, толщиной ~ 30 мкм и микротвердостью 2000-2700 МПа. Цинк растворяется в α -фазе на глубине ~ 10 мкм в количестве 2 - 4%.

Следует отметить, что фазовый состав получаемых алюмоцинкидных покрытий соответствует области диаграммы состояния, прилегающей к углу железа в системе Al-Fe-Zn [4].

Таким образом, обнаружено, что последующее цинкование не изменяет фазового строения алюминидных слоев и цинк присутствует в слое как легирующий элемент, растворяясь главным образом в фазе FeAl. Этот же вывод подтвердился при изучении влияния содержания цинка на параметры решеток фаз FeAl и α .

Сравнительную оценку коррозионной стойкости покрытий проводили ускоренными методами в разных средах, имитирующих атмосферную коррозию с целью изыскания наиболее перспективных режимов обработки.

Сравнительные данные по коррозионной стойкости получили путем периодического погружения (3%-ный раствор NaCl - воздух). Коррозионную стойкость оценивали по времени до образования следов ржавчины на 50% площади поверхности образцов. Скорость коррозии оценивали также гравиметрическим методом (г/м^2 сутки) после 360 час испытаний.

Проведены сравнительные испытания коррозионной стойкости чисто алюминидных слоев и цинкидного покрытия, полученного при 500°C , обладающего наибольшей коррозионной стойкостью среди "чисто" цинкидных покрытий.

Во всех случаях последующее цинкование повышает коррозионную стойкость алюминидных покрытий (рис.7), причем этот эффект возрастает по мере увеличения содержания алюминия в насыщающей среде. Так, скорость коррозии алюминидного покрытия, полученного при 850°C в смеси с 50%-ным ферроалюминием составляет $1,12 \text{ г/м}^2$ сутки, последующее цинкование при 500°C после алитирования по этому же режиму уменьшает скорость коррозии до $0,19 \text{ г/м}^2$ сутки. При проведении процесса алитирования в смеси с низким содержанием алюминия (с 20%-ным ферроалюминием) последующее цинкование при 500°C уменьшает скорость коррозии лишь в 2 раза.

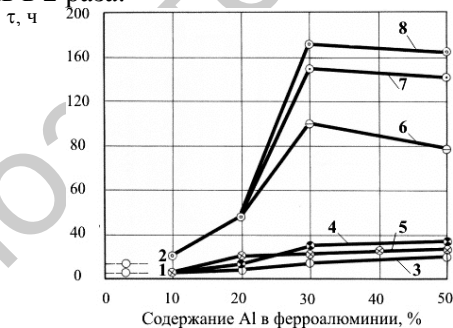


Рис. 7. Сравнительная оценка коррозионной стойкости диффузионных слоев при периодическом погружении.

- 1 – сталь 08кп без покрытия; 2 – чистое цинкование при 500°C ;
- 3,4,5 – чистое алитирование при 850°C , 800°C , 900°C
- 6,7,8 – алитирование при 850°C с последующим цинкованием при 400°C , 450°C , 500°C ; τ - время до образования ржавчины, часов

Повышение температуры последующего цинкования после алитирования в одной и той же смеси незначительно влияет на коррозионную стойкость полученных комплексных слоев. Так, повышение температуры последующего цинкования от 450 до 500°C уменьшает скорость коррозии алюминидного покрытия, полученного при использовании смеси с 30%-ным ферроалюминием от 0,24 до 0,18 г/м² сутки соответственно.

Общая характеристика внешнего вида покрытий после 360 часов испытания дана в таблице 3.

Таблица 3.

Общая характеристика внешнего вида покрытий после испытания

Процесс	Режим ХТО		Содержание Al в ферроалюминии, %	Характеристика поверхности
	t, °C	τ, ч		
Цинкование	500	4	--	Сильное потемнение. Продукты коррозии цинка в виде пятен.
Алитирование	850	4	50	Образование сплошного слоя красной ржавчины.
Алитирование + цинкование	850	4	10-20	Незначительное потемнение. Тонкий налет серо-белых продуктов коррозии.
	450	4		
Алитирование + цинкование	850	4	30-50	Появление незначительных очагов коррозии.
	450	4		

Высокая коррозионная стойкость алюминоцинкидных слоев объясняется легированием алюминидного слоя цинком. Установлено, что в результате последующего цинкования при 500°C алюминидные покрытия, полученные при 800 и 850°C в алитирующих смесях с различным содержанием алюминия, легируются цинком (следует отметить, что легируется главным образом FeAl -фаза).

Уменьшение скорости коррозии с повышением температуры цинкования - при одинаковых условиях предварительного алитирования, связано, вероятнее всего, с незначительным увеличением содержания цинка в слое.

Низкая коррозионная стойкость покрытия, полученного в смеси с 10%-ным ферроалюминием с последующим цинкованием объясняется осаждением тонкого слоя 5-7 мкм почти чистого цинка

на поверхности и очень низкого содержания цинка и алюминия в диффузионном слое (3 и 11% соответственно).

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

- использование для термодиффузионной обработки хромирующей смеси с добавками кремния и молибдена позволяет получать на предварительно никелированных углеродистых сталях покрытия, не склонные к питтингообразованию в неорганических кислотах;
- использование предлагаемой в работе технологической схемы – гальваническое никелирование с последующей термодиффузионной обработкой из металлотермических порошковых сред – дало возможность создать на поверхности углеродистых сталей защитное покрытие, приближающееся по коррозионной стойкости к нержавеющей стали 12Х18Н10Т;
- для изделий, работающих в условиях атмосферной коррозии, регламентация структуры, фазового и химического состава поверхности материалов может быть достигнута путем их двухстадийной обработки из порошковых сред на основе цинка и алюминия;
- предлагаемая в данном исследовании схема обработки изделий из порошковых насыщающих сред проста в технологическом оформлении и, соответственно, экономически целесообразна.

Литература

1. Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. – Л.: Химия, 1973.
2. Ворошнин Л.Г. Анतिकоррозионные диффузионные покрытия. – Мн.: Наука и техника. 1981.
3. Jankowki J, Juchniewicz K. A Four-point method for corrosion rate determination. Corrosion Science. Vol. 20, p.p. 841 to 851, 1980.
4. Ерошенкова И.Г., Захаров А.М., Оленичева В.Г. Диаграммы состояния металлических систем. Выпуск XXVIII. – Москва. 1983.