

А.В.СИВЕНКОВ, канд. техн. наук, доцент, sivenkov@mail.ru
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

A.V.SIVENKOV, PhD in eng. sc., associate professor, sivenkov@mail.ru
National Mineral Resources University (Mining University), Saint Petersburg

ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА СТАЛЕЙ В СРЕДЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ РАСТВОРОВ

Изложены основные результаты химико-термической обработки конструкционных сталей в среде растворов тугоплавких металлов в легкоплавких металлах с целью нанесения защитных коррозионностойких покрытий. Приведены результаты коррозионных испытаний сталей с никелевыми, никель-медными и никель-хромовыми покрытиями на стойкость против общей коррозии, коррозионного растрескивания и склонности к межкристаллитной коррозии.

Ключевые слова: химико-термическая обработка, легкоплавкие растворы, диффузионные покрытия.

CHEMICAL-THERMAL TREATMENT OF STEEL IN AN ENVIRONMENT OF LOW-MELTING SOLUTIONS

Outlined the main results of chemical-thermal processing of constructional steels in the environment of solutions of refractory metals in low-melting metals with the aim of applying the protective corrosion-resistant coatings. The results of corrosion tests of steel with nickel, nickel-copper and nickel-chromium coating against general corrosion, the corrosion cracking and the propensity for the intergranular corrosion.

Key words: chemical-thermal processing, fusible solutions, diffusion coating.

Защита химического, газового, нефтяного, транспортного машиностроения от высоких температур, износа и агрессивных сред является актуальной современной проблемой. Применение защитных диффузионных покрытий дает возможность эффективно решать возникающие задачи. В настоящее время химико-термическая обработка (ХТО) позволяет создавать на изделиях износостойкие и коррозионностойкие защитные покрытия.

Из большого количества существующих способов ХТО способ высокотемпературного диффузионного осаждения из легкоплавких металлических растворов выделяется своей универсальностью, технологической простотой и экономичностью и относится к способу нанесения покрытий из жидкой фазы [3, 5].

В отличие от других аналогичных технологий [3] рассматриваемый способ позволяет получать различные одно- и многокомпонентные покрытия на основе Al, W, Ni, Cu, Cr, Mo, Ti на различных деталях машиностроения на стандартном производственном оборудовании требуемого состава и толщины [1, 4].

С целью повышения общей коррозионной стойкости (в обычных условиях и в сероводородсодержащей среде при повышенных температуре и давлении), стойкости против межкристаллитной коррозии (МКК) и коррозионного растрескивания (КР) в соответствии с известными данными [2] необходимо получение состава покрытия на основе никеля. В связи с этим стояла задача

разработки технологии нанесения никелевых покрытий способом ХТО в среде легкоплавких растворов с целью повышения коррозионной стойкости готовых деталей.

В основе получения диффузионных покрытий рассматриваемым способом лежит явление изотермического переноса массы разнородных тугоплавких металлов в среде жидких легкоплавких растворов и их селективное осаждение на поверхности изделия [6].

Среди существующих способов и методов получения покрытий [5] рассматриваемый способ нанесения покрытий из жидкой среды относится к самым эффективным. При оценке эффективности учитывались принципиальные возможности создания оптимальных параметров покрытия (состав, структура, характер распределения компонентов, толщина) и возможности управления этими параметрами изменением технологических факторов (температура, среда, время и др.); технологические показатели методов (повторяемость, температура и время процесса, габариты и конфигурация изделий, необходимость дополнительных обработок, объем производства, экологические требования, техника безопасности и промсанитария); экономические и стоимостные показатели (затраты на капитальные вложения, амортизационные отчисления, стоимость материала, заработную плату). Покрытия наносились в открытых цилиндрических ампулах из малоуглеродистой стали с легкоплавким транспортным раствором металла покрытия в количестве 3-4 % массы расплава. Для защиты транспортного раствора от окисления при высокотемпературной обработке процесс происходит в стандартной вакуумной печи в среде инертного газа гелия или аргона при нормальном атмосферном давлении. Возможно использование любой высокотемпературной печи с защитной атмосферой или защитными флюсами.

Процесс осуществляется при температуре 600-1200 °С в течение 2-15 ч. Перед нанесением покрытия образцы очищаются от продуктов коррозии и обезжириваются. После нанесения покрытия дальнейшая обработка покрытия не требуется.

Объектом исследования являлись стали: СтЗкп, сталь 20, сталь 45, У7, 30ХГСА, 08Х18Н10Т, 12Х18Н10Т с покрытиями Ni, Ni-Cu и Ni-Cr, нанесенными из расплавов Pb, Pb-Bi, Pb-Sn, Pb-Li. Образцы с покрытиями испытывались на общую коррозию, подвергались коррозионно-механическим испытаниям под напряжением и оценивались на МКК и КР.

Образцы с покрытиями Ni, Ni-Cu и Ni-Cr на стали 20 проходили апробацию в жесткой водородсодержащей среде с $pH = 2,9$, $P_{H_2S} = 15 \cdot 10^2$ кПа, $P_{CO_2} = 25 \cdot 10^2$ кПа, $P_{CH_4} = 6 \cdot 10^3$ кПа, $P_{общ} = 10^4$ кПа, при температуре 120 °С в течение 72 ч. Коррозионная стойкость стали 20 с диффузионными покрытиями в сероводородсодержащей среде:

Вид покрытия	Стойкость, г/(м ² ·ч)	Скорость коррозии, мм/год
Никелевое	0,0795	× 0,98
	0,0056	
	0,0515	
Никель-медное	-0,0354	× 1,12
	0,0279	
	0,0428	
Никель-хромовое	-0,0217	× 1,07
	-0,0168	

Сталь 20 и другие углеродистые и низколегированные стали в аналогичных условиях испытания показывают потерю массы от 0,1-0,3 до 2 г/(м²·ч). На поверхности образцов с покрытиями происходит химическая реакция поверхностного слоя с высокомолекулярной средой, содержащей NaCl, HCl, H₂S и CO₂. При этом продукты коррозии Ni-Cu покрытия охрупчились и участками отслоились. По скорости коррозии лучшим следует считать покрытие Ni-Cr, показавшее в этих условиях стойкость $\rho = 0,022$ г/(м²·ч).

Сравнительные испытания механических свойств образцов из стали 30ХГСА с покрытием в состоянии поставки и после коррозионно-механических испытаний под напряжением показали, что не происходит снижение прочности и пластичности после 56-65 ч испытаний в указанных условиях. Покрытия являются прочными, с высокой

коррозионной стойкостью (табл.1). Испытания на общую коррозию при нормальных условиях производились на образцах с покрытием Ni. Концентрация никеля на поверхности образцов достигала 55-70 %. Оценивалась коррозионная стойкость исследуемых сталей в нейтральных, щелочных (табл.2) и кислых средах (табл.3).

В нейтральных и щелочных средах за счет никелевого покрытия значительно уменьшилась скорость коррозии углеродистых сталей до уровня скорости коррозии хромоникелевых аустенитных сталей. Увеличилась стойкость в 5 %-ном растворе HCl в 25 раз, в 55 %-ном H₂SO₄ более чем в 10 раз. По шкале коррозионной стойкости

Таблица 1

Механические свойства образцов из стали 30ХГСА с покрытием

Вид покрытия, термообработка	Рабочее напряжение, МПа × продолжительность, ч	Механические свойства				Вид поверхности	Тип излома	Микроструктура
		σ _{0,2}	σ _в	δ	ψ			
		МПа		%				
Состояние поставки								
Ni-Cu, термоциклирование	—	758	483	228	661	Серая, матовая	Вязкий	Мелкозернистый перлит с ферритной сеткой по границам зерен. Зерно № 8
Ni, изотермическая 1100 °С, 5 ч	—	813	672	175	555	Серебряная	Вязкий	Крупнозернистый перлит с ферритной сеткой. Зерно № 3
Ni-Cr, изотермическая 1050 °С, 10 ч	—	654	560	228	674	«Апельсиновая кожа» светло-металлическая с черными вкраплениями	Вязкий	Крупнозернистый перлит с ферритной сеткой. Зерно № 2
без покрытия, изотермическая 1000 °С, 3 ч	—	755	515	197	655	Серо-матовая	Вязкий	Крупнозернистый перлит с ферритной сеткой. Зерно № 2
После коррозионных испытаний под напряжением								
Ni, изотермическая	8×67	798	676	184	478	Темно-серая с черными язвами	Вязко-хрупкий (смешанный)	Крупнозернистый перлит с ферритной сеткой. Зерно № 2
Ni, изотермическая	8×67 720 ч без разрушения	739	622	188	632	Серебряная с черными язвами	Вязко-хрупкий (смешанный)	Крупнозернистый перлит с ферритной сеткой. Зерно № 2
Ni, изотермическая	8×65	667	500	232	650	Темная с медным оттенком	—	—
Ni-Cu, термоциклирование	8×48,3	765	467	252	626	Светло-серая, матовая, питтинги точечные	Вязкий	Зерно № 8
Ni-Cu, термоциклирование	8×48,3	738	508	200	587	Светлая, серая с глубокими язвами, питтингами черного цвета	Вязкий	Зерно № 8
Ni-Cu, изотермическая	8×65	981	801	136	291	Темная, серая с медным оттенком	Хрупкий	Структура подкалки мартенситная. Зерно №5.
Ni-Cu, изотермическая	8×56	965	825	100	378	Темная «апельсиновая кожа» с черными вкраплениями	Хрупкий	Структура подкалки мартенситная. Зерно № 5
Ni-Cr, нормализация	8×60	64,4	45,5	26,8	63,4	Темно-серая, пятнистая	Вязкий	Феррит + перлит мелкозернистый. Зерно № 8
Ni-Cr, изотермическая	8×56	644	454	268	634	Темная «апельсиновая кожа»	Вязкий	Крупнозернистый перлит с ферритной сеткой. Зерно № 1-2

Таблица 2

Коррозионная стойкость сталей без покрытий и с покрытием Ni в нейтральных и щелочных средах

Марка стали	Скорость коррозии в среде испытания 20 °С, 2550 ч					
	H ₂ O		10 % KOH		40 % KOH	
	г/(м ² ·ч)	мм/год	г/(м ² ·ч)	мм/год	г/(м ² ·ч)	мм/год
СтЗкп без покрытия	0,1298	0,1455	0,0051	0,0057	0,0127	0,0142
СтЗкп с покрытием	0,0003	0,0003	0,0011	0,0011	0	0
45 без покрытия	0,135	0,1514	0,0136	0,0152	0,0211	0,0236
45 с покрытием	0,0008	0,0008	0	0	0,0001	0,0001
У7 без покрытия	0,1266	0,1419	0,0074	0,0023	0,0148	0,0166
У7 с покрытием	0,003	0,003	0,0002	0,0002	0,0022	0,0022
12Х18Н10Т без покрытия	0,0001	0,0001	0,0003	0,0003	0,0001	0,0001

Таблица 3

Коррозионная стойкость сталей без покрытий и с покрытием Ni в кислых средах

Марка сталей	Скорость коррозии в среде испытания 20 °С, 2550 ч					
	10 % NaCl		5 % HCl		5 % H ₂ SO ₄	
	г/(м ² ·ч)	мм/год	г/(м ² ·ч)	мм/год	г/(м ² ·ч)	мм/год
СтЗкп без покрытия	0,5515	0,6183	4,6675	5,233	4,3247	4,8487
СтЗкп с покрытием	0,0034	0,0034	0,3805	0,3805	0,4511	0,4511
45 без покрытия	0,0404	0,0453	6,2426	6,9989	4,6023	5,1599
45 с покрытием	0,0137	0,0137	0,2844	0,2844	0,3955	0,3955
У7 без покрытия	0,034	0,0381	8,5175	9,5495	3,6337	4,074
У7 с покрытием	0,0161	0,0161	0,3838	0,3838	0,443	0,443
12Х18Н10Т без покрытия	0,0001	0,0001	0,1632	0,178	0,0005	0,0005

углеродистые стали с никелевым диффузионным покрытием стали относиться ко I-II группам, как совершенно стойкие и весьма стойкие.

Коррозионно-стойкие хромоникелевые стали типа Х18Н10Т были испытаны на стойкость против коррозионного растрескивания и на склонность к межкристаллитной коррозии. Оценочные испытания на КР стали 08Х18Н10 проводились в двух средах:

1. В среде кипящего 42 %-ного раствора MgCl₂, 154 °С при постоянном уровне растягивающих напряжений. Образец без покрытия разрушился через 100 ч. Образцы с диффузионным никелевым покрытием через 1000 ч каких-либо повреждений не выявили.

2. В среде 25 % NaCl + 0,5 % K₂Cr₂O₇, 200 °С при постоянном уровне напряжений. В образце с покрытием появление трещин обнаружено через 436 ч, разрушение – через 704 ч. В этой же среде испытывались образ-

цы из стали 12Х18Н10Т с никелевым покрытием и без покрытия. Образцы с диффузионным покрытием через 1000 ч каких-либо повреждений не выявили.

Коррозионное разрушение стали 08Х18Н10Т и 12Х18Н10Т в указанной среде наблюдалось менее, чем за сутки.

Испытания на межкристаллитную коррозию по методу АМУ (ГОСТ 6032-2003) у исследуемых хромоникелевых сталей 12Х18Н10Т и 08Х18Н10Т с никелевым покрытием не выявили склонности к МКК.

Механические испытания показали, что диффузионное никелевое покрытие на конструкционных сталях приводит к повышению статической прочности на 15-20 %, статической и циклической трещиностойкости в 1,5 раза, усталостной прочности на 30-40 %. Высокая вязкость никелевого покрытия, отсутствие в нем хрупких фаз способствует повышению усталостной прочности, а также трещиностойкости всех исследован-

ных сталей. При циклическом нагружении предел усталостной прочности стали 45 повысился с 250 до 300 МПа. Эффект влияния никелевых покрытий на механические свойства сталей зависит как от собственных механических свойств матрицы, так и от соотношения толщины диффузионного слоя и размеров детали, а также от собственных механических свойств покрытия и действующих в них остаточных напряжений, что определяется режимами ХТО, и видом нагружения.

Характеристика данного способа ХТО была бы неполной без учета влияния высоких температур процесса на структуру и свойства стали. В исследованиях установлено, что в низколегированных сталях Ст3, 20, 45, У7 происходит рост зерна, а следовательно нежелательное ухудшение свойств. Во избежание этого следует проводить нормализацию готовых изделий. Для высоколегированных сталей воздействие режима термодиффузионного никелирования привело, наоборот, к значительному улучшению механических свойств покрываемой стали, что исключает необходимость дополнительной термообработки.

Таким образом, диффузионные покрытия на основе никеля Ni, Ni-Cu и Ni-Cr, наносимые рассматриваемым способом ХТО, обеспечивают:

- повышение стойкости углеродистых сталей против общей коррозии при обычных условиях: в среде H₂O более, чем в 50 раз; в среде 10 %-ных и 40 %-ных растворов КОН более, чем в 5 раз; в 5 %-ном растворе HCl в 25 раз; в 5 %-ном растворе H₂SO₄ более, чем в 10 раз;
- повышение стойкости углеродистой стали 20 против общей коррозии в серово-

дородсодержащей среде при pH = 2,9, $P_{\text{общ}} = 10^4$ кПа, 120 °С в 10 раз;

- повышение стойкости сталей 08X18H10T и 12X18H10T против КР более, чем в 30 раз при отсутствии склонности к МКК.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. 1504286 СССР. Способ нанесения диффузионного покрытия / А.Г.Соколов, Т.И.Иванова, А.В.Сивенков. Опубл. 30.08.89. Бюл. № 32. 2 с.
2. Жук Н.П. Коррозия и защита металлов. М., 1968. 528 с.
3. Максимович Г.Г. Диффузионные покрытия драгоценными металлами / Г.Г.Максимович, В.Ф.Шатинский, М.С.Гойхман. Киев, 1978. 167 с.
4. Новый способ сварки режущего инструмента из разнородных материалов с одновременным нанесением покрытия / А.Г.Соколов, Т.И.Иванова, О.П.Куркова, А.В.Сивенков. Л., 1989. 20 с.
5. Шатинский В.Ф. Защитные диффузионные покрытия / В.Ф.Шатинский, А.И.Нестеренко. Киев, 1988. 272 с.
6. Шатинский В.Ф. Получение диффузионных покрытий в среде легкоплавких металлов / В.Ф.Шатинский, О.М.Збожная, Г.Г.Максимович. Киев, 1976. 97 с.

REFERENCES

1. Autor's certificat N 1504286 the USSR. Application method of diffusion coatings / A.G.Sokolov, T.I.Ivanova, A.V.Sivenkov. Publ. 30.08.89, Bull. N 32. 2 p.
2. Zhuk N.P. Corrosion and protection of metals. Moscow, 1968. 528 p.
4. Maximovich G.G. Diffusion coating of precious metals / G.G.Maximovich, V.F.Shatinski, M.S.Goixman. Kiev, 1978. 167 p.
5. Sokolov A.G. A new method of welding of cutting tools made of different materials with simultaneous application of coatings / A.G.Sokolov, T.I.Ivanova, O.P.Kurkova, A.V.Sivenkov. Leningrad, 1989. 20 p.
6. Shatinski V.F. Protective diffusion coatings / V.F.Shatinski, A.I.Nesterenko. Kiev, 1988. 272 p.
7. Shatinski V.F. Getting diffusion coatings in the environment of low-melting metals / V.F.Shatinski, O.M.Sbojnaia, G.G.Maximovich. Kiev, 1976. 97 p.