



Научная статья
2.6.17 – Материаловедение (технические науки).
УДК 621.793.5

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.03.32

 EDN: CUJOGЕ

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ СТАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Александр Григорьевич Соколов¹, Эдуард Эдуардович Бобылёв²,
Вячеслав Дмитриевич Марченко³

^{1, 2, 3} Кубанский государственный технологический университет, Краснодар, Россия

¹ sag-51@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8105-1429>

² ebobylev@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7754-1807>

³ mwsat79@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3514-0201>

Аннотация. В статье рассматривается влияние комплексной химико-термической обработки (КХТО) стальных изделий, включающей в себя цементацию, диффузионное насыщение хромом и закалку на коррозионную стойкость стальных изделий в 30% водном растворе HCl и 3 % NaCl. В качестве обрабатываемых материалов использовались стали Ст3, 40X, 40X13, 20X13. Было выявлено, что КХТО позволяет получать покрытия толщиной от 7 до 27 мкм, при этом микротвердость поверхности покрытых образцов достигает 24000 МПа в зависимости от температуры КХТО. Было выявлено, что на скорость коррозии влияет элементный состав покрываемого материала, режимы КХТО, состав коррозионно-активной среды. Проведение испытаний образцов выявило, что стали без покрытий имеют более низкую коррозионную стойкость, чем материалы, подвергнутые КХТО. При этом скорость коррозии материалов снижается пропорционально увеличению содержания хрома и снижению содержания углерода в покрываемом материале. Наиболее эффективно скорость коррозии снижается в среде NaCl. Так, скорость коррозии образцов, изготовленных из стали Ст3, снизилась в 11,6 раз, из стали 40X – в 8,22 раза, 40X13 – в 4,56 раза, 20X13 – в 4,1 раз. В 30% водном растворе HCl скорость коррозии образцов, изготовленных из стали Ст3, снизилась в 4,6 раз, из стали 40X – в 4,4 раза, 40X13 – в 3,99 раз, 20X13 – в 3,84 раза. Также было выявлено, что на коррозионную стойкость оказывает влияние температура КХТО. Так, при температуре КХТО 1000 °С скорость коррозии в 3 % NaCl составляла 0,08 г/(м²*час). При увеличении температуры до 1070 °С скорость коррозии уменьшалась до 0,059 г/(м²*час). Аналогично температура КХТО влияла и на другие исследуемые материалы.

Ключевые слова: химико-термическая обработка, хром, карбид, коррозионная стойкость, диффузия, сталь.

Благодарности: исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научно-инновационного проекта № НИП-20.1/22.17.

Для цитирования: Соколов А. Г., Бобылёв Э. Э., Марченко В. Д. Влияние комплексной химико-термической обработки на коррозионную стойкость стальных изделий // Ползуновский вестник. 2023. № 3. С. 238–244. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.03.032. EDN: <https://elibrary.ru/CUJOGЕ>.

Original article

COMPLEX THERMAL-CHEMICAL TREATMENT INFLUENCE TO CORROSION RESISTANCE OF STEEL PRODUCTS

Aleksandr G. Sokolov¹, Eduard E. Bobilyov², Viacheslav D. Marchenko³

^{1, 2, 3} Kuban state technological university, Krasnodar, Russia

© Соколов А. Г., Бобылёв Э. Э., Марченко В. Д., 2023

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ СТАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ

¹ sag-51@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8105-1429>

² ebobylev@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7754-1807>

³ mwsat79@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3514-0201>

Abstract. The article examines the effect of complex chemical-thermal treatment (CTT) of steel products, including cementation, diffusion saturation with chromium and quenching on the corrosion resistance of steel products in a 30% aqueous solution of HCl and 3% NaCl. St3, 40X, 40X13, 20X13 steels were used as processed materials. It was found that the CTT allows to obtain coatings with a thickness of 7 to 27 microns, while the microhardness of the coated samples surface reached 24,000 MPa, depended on the temperature of the CTT. It was found that the rate of corrosion is affected by the elemental composition of the material, CTT modes, the composition of the corrosive medium. The testing of samples revealed that uncoated steels have lower corrosion resistance than materials subjected to CTT. At the same time, the corrosion rate of materials decreased in proportion to the increase in the chromium content in and the decrease in the carbon content in the coated material. The corrosion rate was reduced most effectively in the NaCl environment. Thus, the corrosion rate of samples made of St3 steel decreased by 11.6 times, from 40X steel by 8.22 times, 40X13 by 4.56 times, 20X13 by 4.1 times. In a 30% aqueous HCl solution, the corrosion rate of samples made of St3 steel decreased by 4.6 times, from 40X steel by 4.4 times, 40X13 by 3.99 times, 20X13 by 3.84 times. Also, it was found that the corrosion resistance is influenced by the temperature of the CTT. Thus, at a temperature of 1000°C, the corrosion rate in 3 % NaCl was 0.08 g/(m²* hour). With an increase in temperature to 1070°C, the corrosion rate decreased to 0.059 g/(m²*hour). Similarly, the temperature of the CTT affected other materials under study.

Keywords: *thermal-chemical treatment, chromium, carbide, corrosion resistance, diffusion, steel.*

Acknowledgements: the research was carried out with the financial support of the Kuban Scientific Foundation within the framework of the scientific and innovative project No. NIP-20.1/22.17.

For citation: Sokolov, A.G., Bobilyov, E.E., Marchenko, V.D. (2021). Complex thermal-chemical treatment influence to corrosion resistance of steel products. *Polzunovskiy vestnik*, (3), 238-244. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.03.032. <https://elibrary.ru/CUJOGE>.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее актуальных проблем для современного машиностроения является улучшение характеристик стальных изделий методами поверхностного упрочнения [1–3]. В связи с этим, разработано достаточно большое количество технологий, обеспечивающих повышение износостойкости, коррозионной стойкости, прочности, пластичности и других характеристик изделий с помощью нанесения покрытий [4–6]. Одним из методов, позволяющих формировать покрытия, обеспечивающие одновременное повышение твердости поверхностных слоев и их коррозионной стойкости, является химико-термическая обработка (ХТО).

Известны такие технологии ХТО, как цементация, азотирование, нитроцементация, борирование, хромирование и т.д. [7–8]. При этом технологии ХТО можно разделить на две группы: 1) технологии, которые оказывают основное влияние на поверхностный слой изделия (например, азотирование), не позволяя получать диффузионные слои большой толщины; 2) технологии, позволяющие повысить одну характеристику, при этом, снижая другую (например, при цементации увеличивается твердость, но снижается коррозионная стойкость). Одной из перспектив-

ных технологий ХТО является комплексная ХТО (КХТО), заключающаяся в совмещении цементации и диффузионного легирования в среде легкоплавких жидкометаллических растворов (ДЛЛЖР) [3, 4, 9–11]. Технология ДЛЛЖР основана на явлении изотермического, селективного переноса элементов покрытия, растворенных в легкоплавком расплаве, на поверхность изделия с последующим диффузионным взаимодействием элементов покрытия с основным материалом изделия [4].

В качестве элемента-диффузанта, позволяющего существенно повысить микротвердость покрытия за счет получения карбидных фаз, при этом обладая достаточно высокой способностью к пассивации в коррозионно-активных средах, является хром. Несмотря на то, что для увеличения коррозионной стойкости, как правило, применяют покрытия, содержание в составе никель, их главным недостатком является более низкая твердость, и как следствие – износостойкость, что ограничивает область их применения в деталях, работающих в условиях интенсивного износа.

Целью данной работы является анализ коррозионной стойкости покрытий на конструкционных сталях.

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ СТАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ

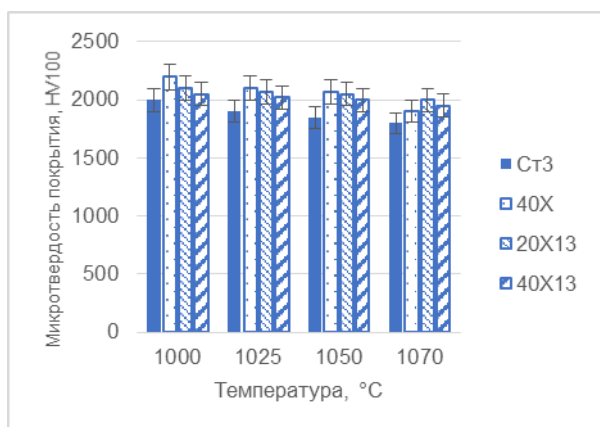


Рисунок 2 – Микротвердость покрытий после КХТО

Figure 2 – Microhardness of coating

Основным элементом, формирующим покрытие, является хром, при этом, высокая микротвердость обеспечивается формированием карбидов хрома. На рисунке 3 представлены карты распределения элементов после КХТО стали Ст3.

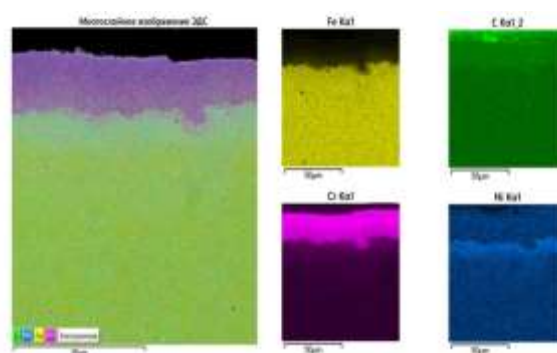
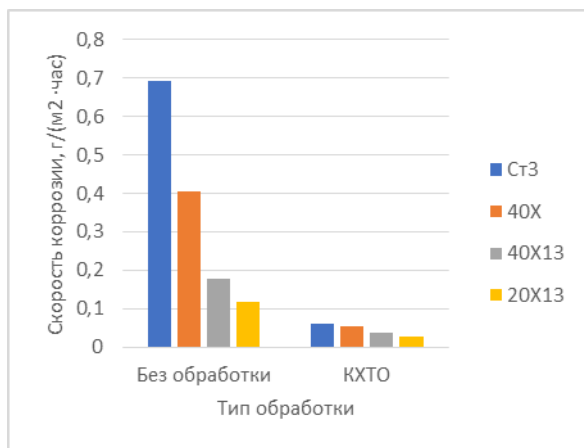


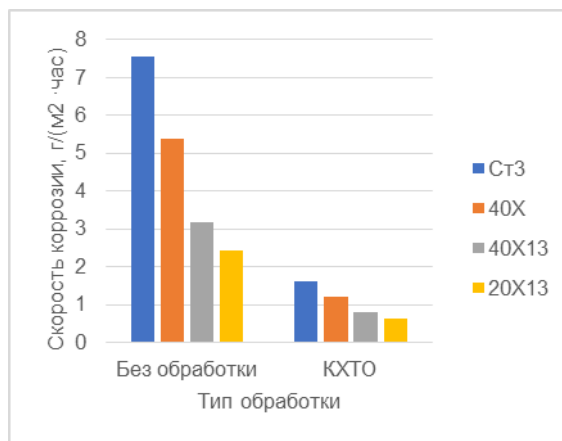
Рисунок 3 – Карты распределения элементов в диффузионном покрытии

Figure 3 – EDS of diffusion coating

Проведение испытаний образцов выявило, что стали без покрытий имеют более низкую коррозионную стойкость, чем материалы, подвергнутые КХТО. При этом скорость коррозии материалов снижается пропорционально увеличению содержания хрома в образце и снижению содержания углерода.



а)



б)

Рисунок 4 – Скорость коррозии: а) 3% NaCl; б) 30% HCl

Figure 4 – Corrosion rate: а) 3% NaCl; б) 30% HCl

Как следует из представленных данных, КХТО позволяет снизить скорость коррозии рассматриваемых сталей. Более эффективно скорость коррозии снижается в NaCl. Так, скорость коррозии для стали Ст3 снизилась в 11,6 раз. Для остальных рассматриваемых образцов также наблюдается снижение скорости коррозии, при этом скорость коррозии для разных материалов различна. Для материалов, изначально обладающих более высокой коррозионной стойкостью, снижение скорости коррозии проявляется в меньшей степени. В растворе соляной кислоты рас-

сматриваемые покрытия также позволяют снизить скорость коррозии, однако в более агрессивной среде защитные свойства покрытия несколько ниже. Так, в растворе HCl скорость коррозии стали Ст3 снизилась в 4,66 раз. На рисунке 3 представлены фотографии поверхности образцов после испытаний в течение 720 часов стали 40Х в растворе NaCl. На образце без покрытия наблюдаются трещины и присутствие продуктов коррозии, на образце с покрытием значительных следов коррозионного поражения не обнаружено.

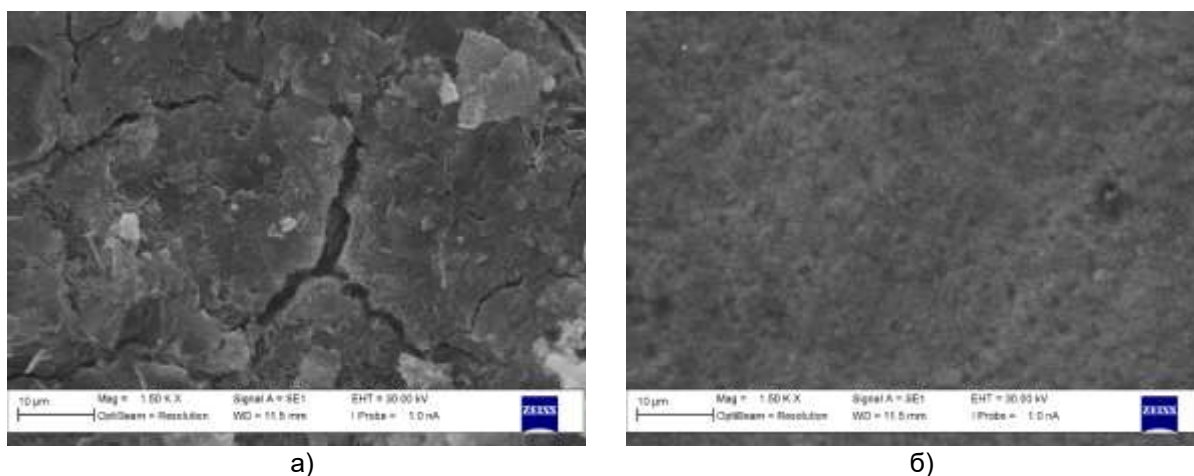


Рисунок 5 – Поверхность стали 40X после испытаний в NaCl

Figure 5 – The surface of 40X steel after testing into NaCl

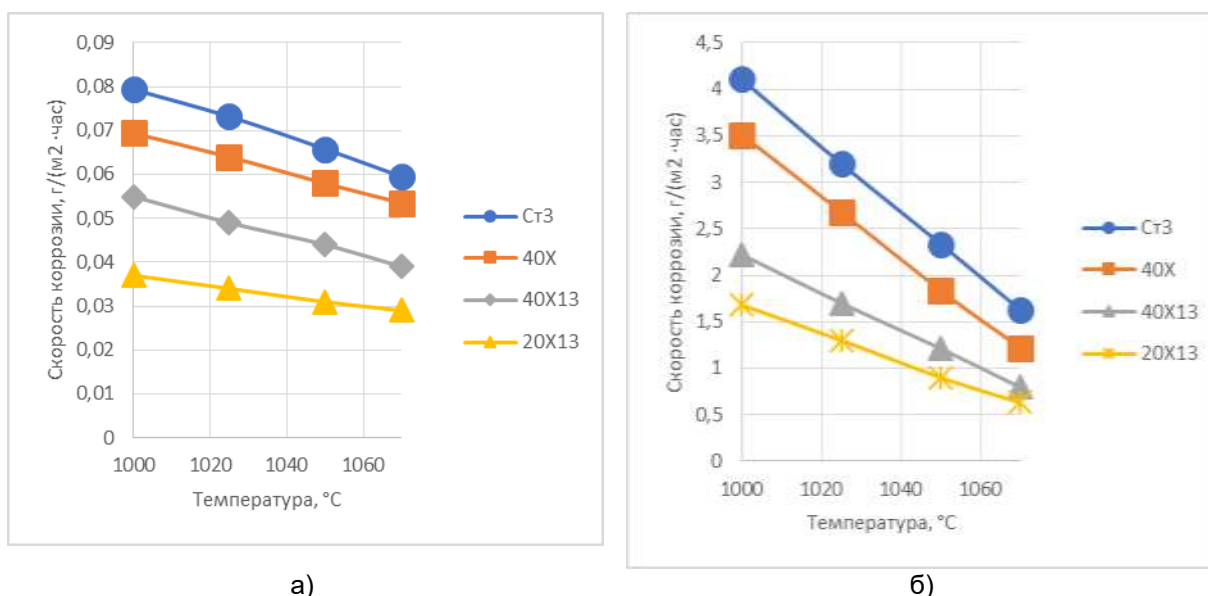


Рисунок 6 – Изменение скорости коррозии в зависимости от температуры КХТО: а) 3% NaCl; б) 30% HCl

Figure 6 – The change in the corrosion rate depending on the temperature: a) 3% NaCl, b) 30% HCl

Как показали исследования, на скорость коррозии также влияет элементный состав покрываемых материалов. После нанесения покрытия на материалы, содержащие в своем составе большее количество хрома, показали меньшую скорость коррозии и после нанесения покрытия. Так, скорость коррозии стали Ст3 с диффузионным покрытием в HCl составила 1,626 г/(м²·час) в то время, как скорость коррозии стали 20X13 составила 0,63 г/(м²·час).

Необходимо отметить, что значительное влияние на скорость коррозии оказывают влияние режимы КХТО. Для выбранного диапазона температур зависимость носит практически линейный характер.

Представленные зависимости показывают, что повышение температуры КХТО положительно сказывается на коррозионной стойкости покрытий. Подобное влияние температуры объясняется тем, что при повышении температуры интенсифицируется диффузия хрома в поверхностные слои покрываемого материала, что приводит к увеличению его концентрации в покрытии, и как следствие – повышению сопротивлению коррозии.

Таким образом, технология КХТО может применяться для формирования покрытий, обладающих высокой микротвердостью, при этом способствующих увеличению коррозионной стойкости образцов в среде NaCl в 11,6 раз, в среде HCl в 4,6 раз.

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ СТАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ

ВЫВОДЫ

1. КХТО позволяет сформировать покрытие на поверхности конструкционных сталей, обладающие высокой микротвердостью.
2. КХТО позволяет снизить скорость коррозии сталей в среде NaCl: для стали Ст3 в 11,6 раз, 40Х – в 7,5 раз, 40Х13 – в 4,5 раза, 20Х13 – в 4,1 раз.
3. КХТО позволяет снизить скорость коррозии сталей в среде HCl: для стали Ст3 в 4,64 раз, 40Х – в 4,4 раз, 40Х13 – в 3,99 раза, 20Х13 – в 3,84 раза.
4. При увеличении температуры КХТО происходит снижение скорости коррозии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Влияние термической обработки на структуру и свойства покрытий, полученных наплавкой литыми прутками. Пломодьяло Р.Л., Назарько А.С., Штоколов С.С. Сварка и диагностика. 2021. № 1. С. 37–40.
2. Optimization of cast rods' composition for corrosion-resistant facing of sealing surfaces of clamp seal urea service valves. Nazarko A., Plomodualo R. В сборнике : Materials Today: Proceedings. Сер. «International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment 2020, ICMTMTE 2020» 2021. С. 1669–1671.
3. Sokolov A.G., Bobylyov E.E. Features and regularities in formation of diffusion nickel-copper coatings on steels in the medium of low-melting liquid-metal solutions // CIS Iron and Steel Review. Vol. 23 (2022), pp. 56–60.
4. Бобылёв Э.Э. Повышение эксплуатационных свойств режущего твердосплавного инструмента за счет диффузионной металлизации из среды легкоплавких жидкометаллических расплавов : автореф. дисс. ... канд. техн. наук. Новочеркасск, 2020. 22 с.
5. Vikrant Singh, Anil Kumar Singla, Anuj Bansal. Impact of HVOF sprayed Vanadium Carbide (VC) based novel coatings on slurry erosion behaviour of hydro-machinery SS316 steel / Tribology International. Vol. 176. 2022. 107874. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2022.107874>.
6. Xiang Hou, Hao Wang, Qun Yang, Yanxia Chen, Linjiang Chai, Bo Song, Ning Guo, Shengfeng Guo, Zhongwen Yao. Microstructure and properties of Cr-AlN composite coating prepared by pack-cementation on the surface of Al-containing ODS steel / Surface and Coatings Technology. Vol. 447. 2022. 128842. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128842>.
7. Chaochao Ji, Qiaoqin Guo, Jianping Li, Yongchun Guo, Zhong Yang, Wei Yang, Dapeng Xu, Bo Yang. Microstructure and properties of CrN coating via multi-arc ion plating on the valve seat material surface / Journal of Alloys and Compounds. Vol. 891. 2022. 161966. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161966>.
8. Mengdi Zhang, Xinliang Shi, Ziyang Li, Han-

qing Xu. Enhanced corrosion and wear resistance of gradient graphene-CrC nanocomposite coating on stainless steel / Carbon. Vol. 174. 2021. pp. 693-709. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.12.007>.

9. Соколов А.Г., Бобылёв Э.Э. Повышение износостойкости изделий из аустенитных сталей путем совмещения технологий цементации и диффузионного легирования в среде легкоплавких жидкометаллических расплавов // Журн. Сиб. федер. ун-та. Техника и технологии, 2020. 13(4). С. 502–511. DOI: 10.17516/1999-494X-0241.

10. Соколов А.Г., Бобылёв Э.Э., Пломодьяло Р.Л. Влияние цементации на структуру и свойства функциональных диффузионных покрытий на базе карбида титана на твердых сплавах типа ТК и ВК. Письма о материалах. 2020. Т. 10. № 4. С. 410–415.

11. Устройство для диффузионной металлизации в среде легкоплавких жидкометаллических растворов пат. 2767108 Рос. Федерация № 2021114415 ; заявл. 20.05.2021; опубл. 16.03.2022, Бюл. № 8. 9 с.

Информация об авторах

А. Г. Соколов – доктор технических наук, профессор кафедры «Инженерии систем управления, материалов и технологий в машиностроении» Кубанского государственного технологического университета.

Э. Э. Бобылёв – кандидат технических наук, доцент кафедры «Инженерии систем управления, материалов и технологий в машиностроении» Кубанского государственного технологического университета.

В. Д. Марченко – магистрант 2 курса кафедры «Инженерии систем управления, материалов и технологий в машиностроении» Кубанского государственного технологического университета.

REFERENCES

1. Plomod'yalo, R.L., Nazarko, A.S., Shtokolov, S.S. (2021). The effect of heat treatment on the structure and properties of coatings obtained by surfaced cast rods. *Welding and diagnostics*, (1), 37-40 (In Russ.).
2. Optimization of cast rods' composition for corrosion-resistant facing of sealing surfaces of clamp seal urea service valves. Nazarko A., Plomodualo R. В сборнике: Materials Today: Proceedings. Сер. «International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment 2020, ICMTMTE 2020» 2021. С. 1669-1671.
3. Sokolov, A.G., Bobylyov, E.E. Features and regularities in formation of diffusion nickel-copper coatings on steels in the medium of low-melting liquid-metal solutions // CIS Iron and Steel Review. Vol. 23 (2022), pp. 56-60.
4. Бобылёв, Э.Э. (2020). Increasing the operational properties of the cutting carbide tool due to dif-

fusion metallization from the medium of low-melting liquid-metal melt. Extended abstract of candidate's thesis. Novocherkassk. (In Russ.).

5. Vikrant Singh, Anil Kumar Singla, Anuj Bansal. Impact of HVOF sprayed Vanadium Carbide (VC) based novel coatings on slurry erosion behaviour of hydro-machinery SS316 steel/ Tribology International. Vol. 176. 2022. 107874. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2022.107874>.

6. Xiang Hou, Hao Wang, Qun Yang, Yanxia Chen, Linjiang Chai, Bo Song, Ning Guo, Shengfeng Guo, Zhongwen Yao. Microstructure and properties of Cr-AlN composite coating prepared by pack-cementation on the surface of Al-containing ODS steel / Surface and Coatings Technology. Vol. 447. 2022. 128842. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128842>.

7. Chaochao Ji, Qiaoqin Guo, Jianping Li, Yongchun Guo, Zhong Yang, Wei Yang, Dapeng Xu, Bo Yang. Microstructure and properties of CrN coating via multi-arc ion plating on the valve seat material surface / Journal of Alloys and Compounds. Vol. 891. 2022. 161966. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161966>.

8. Mengdi Zhang, Xinliang Shi, Ziyang Li, Hanqing Xu. Enhanced corrosion and wear resistance of gradient graphene-CrC nanocomposite coating on stainless steel / Carbon. Vol. 174. 2021. pp. 693-709. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.12.007>.

9. Sokolov A.G., Bobylyov E.E. Increase of durability of austenitic steel by overlap of carburization and diffusion saturation from liquid metal medium solutions technologies, J. Sib. Fed. Univ. Eng. & Technol., 2020, 13(4), 502-511. DOI: 10.17516/1999-494X-

0241.

10. Sokolov, A.G., Bobylyov, E.E., Plomod'ialo, R.L. Influence of carburization on the structure and properties of functional diffusion coatings based on titanium carbide on TiC-WC-Co and WC-Co alloys. Lett. Mater., 2020, 10(4) 410-415.

11. Sokolov, A.G., Popov, R.A., Bobylyov E.E., Storozhenko, I.D. (2021). Device for diffusion metallization in the medium of low-melting liquid metal solutions. Pat.2767108. Russian Federation, published on 16.03.2022. Bull. No. 8. (In Russ.).

Information about the authors

A.G. Sokolov - Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of «Engineering of control systems, materials and technologies in mechanical engineering» of the Kuban State Technological University.

E.E. Bobylyov - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of «Engineering of control systems, materials and technologies in mechanical engineering» of the Kuban State Technological University.

V.D. Marchenko - master's student of the Department of «Engineering of control systems, materials and technologies in mechanical engineering» of the Kuban State Technological University.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.*

Статья поступила в редакцию 28.03.2023; одобрена после рецензирования 13.08.2023; принята к публикации 11.09.2023.

The article was received by the editorial board on 28 Mar 2023; approved after editing on 13 Aug 2023; accepted for publication on 11 Sep 2023.