

ская обработка металлов. — М., 1985. — 193 с. 5. В а с и л ь е в а З.Г., Г р а н о в - с к а я А.А. Лабораторные работы по общей и неорганической химии. — М., 1979. — 201 с. 6. П о п е л ь С.И. Смачивание огнеупорных материалов расплавленным металлом и шлаком // Труды УПИ. Вопр. теории и практики литейного пр-ва. — Свердловск, 1959. — Вып. 85. — С. 162

УДК 621.785.5

Н.Г.КУХАРЕВА, А.М.ИСЛАМОВ

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ ПОСЛЕ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ*

Существенным образом повысить коррозионную стойкость изделий из углеродистых сталей можно при использовании комбинированной обработки — нанесении покрытий гальваническим или химическим способом с последующей химико-термической их обработкой.

Так как основными легирующими элементами коррозионно-стойких сплавов и сталей являются хром и никель, представляет интерес следующая схема обработки изделий: нанесение гальванического никелевого покрытия с последующей химико-термической его обработкой в порошковых средах и на основе хрома.

Однако в литературе недостаточно данных о влиянии условий нанесения гальванических покрытий и последующей химико-термической обработки на коррозионную стойкость получаемых покрытий.

В результате исследования кинетики коррозионного разрушения предварительно никелированных образцов из углеродистых сталей с диффузионными покрытиями на основе хрома изучен характер изменения их электрохимических характеристик в зависимости от условий химико-термической обработки и толщины никелевого подслоя, оптимизированы условия получения коррозионно-стойких покрытий в водных растворах неорганических кислот, разработаны практические рекомендации с целью внедрения технологии замены изделий из высоколегированных нержавеющей сталей на углеродистые с покрытием.

Исследования были выполнены на образцах из стали 20 и У8. Гальваническое никелирование осуществлялось из сернокислого электролита. В качестве коррозионных сред были выбраны неорганические кислоты различных концентраций, которые по окислительной способности располагаются в следующем порядке: азотная, серная и хлорсодержащая соляная. Эти кислоты находят применение во многих отраслях промышленности.

Химико-термическая обработка образцов осуществлялась в порошковых средах. Коррозионная стойкость диффузионных покрытий оценивалась гравиметрическим и электрохимическим методами.

На основании результатов, полученных при изучении процессов хромирования, хромосилицирования предварительно никелированных углеродистых

* Работа выполнена под руководством д-ра техн. наук Л.С.Ляховича.

сталей, была проведена оптимизация этих процессов. Установлено, что наибольший эффект повышения коррозионной стойкости достигается при использовании процесса хромо силицирования.

Следующим этапом исследований явилось изучение возможности повышения коррозионной стойкости образцов из предварительно никелированных сталей введением в насыщающую смесь оксидов таких элементов, как молибден, вольфрам, ванадий, цинк, кобальт, ниобий, положительное влияние которых на коррозионную стойкость материалов известно.

Наибольший эффект повышения коррозионной стойкости был достигнут при введении в насыщающую смесь оксида молибдена.

Диффузионные слои, формирующиеся на образцах из предварительно никелированных сталей 20 и У8 после химико-термической обработки при температуре 900–950 °С в используемых составах, идентичны и представляют светлую зону, являющуюся твердым раствором хрома и соответствующих легирующих элементов в никеле. Толщины диффузионных слоев составляют 28–40 мкм независимо от легирующего элемента и состава материала. В некоторых случаях при увеличении температуры химико-термической обработки до 1100 °С и продолжительности процесса до 6 ч наблюдалось увеличение диффузионного слоя до 50 мкм с сохранением той же структуры. Микротвердость диффузионных слоев независимо от марки сталей изменялась в пределах 2500–3000 МПа. Рентгенографические исследования параметра решетки никеля показали его увеличение при введении в насыщающую смесь силикокальция и оксида молибдена. Значительное изменение параметра решетки проявляется при введении силикокальция.

Для определения наиболее агрессивной концентрации используемых неорганических кислот по отношению к исследуемым диффузионным покрытиям было изучено влияние концентраций азотной, серной и соляной кислот на коррозионную стойкость образцов из предварительно никелированных сталей после их хромирования, хромирования с добавлением кремния, хромирования с добавками кремния и молибдена.

Концентрации кислот были выбраны следующие: 1 %, 5, 10, 20, 30 %. Прямой корреляции между коррозионной стойкостью диффузионно-упрочненных материалов и концентрацией кислот не наблюдается. Оценивая полученные результаты, можно отметить, что 10 %-е водные растворы исследуемых кислот являются одними из наиболее агрессивных по отношению к диффузионным покрытиям исследуемых типов.

Результаты коррозионных испытаний показали, что при использовании предварительного никелирования нивелируется влияние углерода в стали на коррозионную стойкость покрытий.

По данным микрорентгеноспектрального анализа исследуемых покрытий было установлено, что снижение содержания железа в диффузионном слое при одновременном отсутствии в нем алюминия положительно сказывается на их коррозионной стойкости.

Состав покрытия, полученного из насыщающей среды на основе хрома с добавками кремния и молибдена, можно приблизительно по составу идентифицировать с составом сплава типа инконель.

Результаты коррозионных испытаний, полученные гравиметрическим ме-

тодом, хорошо согласуются с результатами электрохимических методов исследования.

Как показали проведенные исследования, по току коррозии, определяемому по методу Оулдхема и Мансфелда и методу четырех точек, можно получить сравнительную картину коррозионной стойкости диффузионно покрытий различных типов.

Метод съемки поляризационных кривых позволил не только подтвердить результаты гравиметрических испытаний (с помощью характеристик — стационарного потенциала, ширины области пассивации, критического тока пассивации и тока в пассивном состоянии), но и изучить характер разрушения исследуемых диффузионных покрытий.

Благодаря анализу поляризационных кривых установлено, что все исследуемые диффузионные покрытия могут самопассивироваться. Это подтверждалось тем, что редокс-потенциал среды во всех электролитах и для всех исследуемых покрытий находится в области площадки пассивации. А форма поляризационных кривых для диффузионных покрытий в 10 %-м водном растворе соляной кислоты и результаты измерения потенциала питтингообразования свидетельствовали о том, что данные покрытия в этой среде не склонны к питтингообразованию и подвергаются равномерной общей коррозии.

Изучение характера коррозионного разрушения покрытий после испытаний показало, что при введении в насыщающую смесь используемых добавок существенно изменяется концентрация легирующих элементов в поверхностной зоне диффузионного слоя, что подтверждают результаты микрорентгеноспектрального анализа, а также в корне меняется механизм коррозионного разрушения, что было подтверждено измерением потенциалов питтингообразования.

Если на хромированных образцах после испытаний во всех исследуемых средах наблюдается явно выраженное питтингообразование, то с введением в насыщающую смесь силикокальция и особенно оксида молибдена резко снижается склонность покрытий к питтингообразованию. Причем это наиболее резко проявляется в азотной кислоте, которая является сильным окислителем. Морфология поверхности образцов, полученных при использовании добавок оксида молибдена, свидетельствует об изменении характера коррозионного разрушения — от питтингообразования к равномерной общей коррозии.

Вышеизложенное подтверждается результатами измерения потенциалов питтингообразования, которые при введении в смесь добавок кремния и особенно оксида молибдена смещаются в более положительную область, разница между потенциалом питтингообразования и потенциалом перепассивации уменьшается.

Причиной образования питтингов могут служить сегрегации легирующих элементов слоя, что подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа. Отсутствие особенностей в структуре диффузионного слоя при введении в насыщающую смесь 25 % силикокальция и оксида молибдена объясняет резкое увеличение коррозионной стойкости покрытий в исследуемых средах.

С учетом способности добавок оксида молибдена в хромосилицирующую смесь существенно повышать коррозионную стойкость покрытий на образцах из предварительно никелированных сталей во всех используемых средах,

а также возможности эффективной оценки коррозионной стойкости электрохимическими методами была проведена оптимизация процесса получения данного покрытия на предварительно никелированных углеродистых сталях с целью достижения максимальной коррозионной стойкости в азотной кислоте.

Параметром оптимизации является ток коррозии, определяемый по методу четырех точек. В результате были установлены следующие условия получения коррозионно-стойкого покрытия на углеродистых сталях: $t_{\text{ХТО}} = 920 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{ХТО}} = 4 \text{ ч}$, состав среды (% по массе) – 49 % Al_2O_3 + 4,5 % Al + 42,8 % Cr_2O_3 + 2,7 % СК25 + 1 % KBF_4 .

Оптимальные режимы химико-термической обработки и состав смеси были использованы при проведении промышленного опробования изделий и внедрены на предприятиях БелоМО с экономическим эффектом 114 тыс. руб. в год. Как показали результаты опытно-промышленного опробования изделий, данные покрытия могут служить защитой изделий от атмосферной коррозии и от воздействия хлорсодержащих солевых сред.

УДК 621.785.5

С.Н.ЛЕВИТАН, А.ФРИДЖАТ,
И.М.ИВАНОВА

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЦИНКАЛЮМИНИЕВЫХ ТЕРМОДИФУЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОБРАЗЦАХ ИЗ СТАЛИ 08 КП*

В практике антикоррозионных мероприятий широкое распространение получили металлические и неметаллические защитные покрытия. При выборе того или иного типа покрытия прежде всего необходимо учитывать влияние на его эксплуатационные характеристики взаимообусловленных факторов, к которым следует отнести: место защищаемого металла и металла покрытия в электрохимическом ряду напряжений; свойства и природу коррозионной среды; физико-химические свойства продуктов коррозии; химический, фазовый состав покрытия, его толщину и сплошность; явление электрохимической поляризации.

По механизму защитного действия различают покрытия анодного и катодного типов. Очевидно, что в случае протекания процессов атмосферной коррозии для повышения коррозионной стойкости изделий целесообразно использовать металлические покрытия анодного типа. По отношению к железу и сплавам на его основе анодными являются только цинковые и частично кадмиевые покрытия**, а в определенных средах алюминиевые и станнатные [1]. Поэтому не случайно в условиях промышленной эксплуатации широкое применение находят изделия с покрытиями на основе цинка, получаемыми жидкостным методом, подвергнутые соответствующей термической обработке.

* На воздухе и в водной среде кадмий становится анодом по отношению к железу вследствие большей склонности последнего к пассивированию.

** Работа выполнена под руководством канд. техн. наук Б.С.Кухарева.