

## КОМПЛЕКСНЫЕ АНТИКОРРОЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА СТАЛИ

*В.И. Змий, С.Г. Руденький, Т.П. Рыжова, Е.В. Тимофеева, Н.Ф. Карцев,  
В.В. Кунченко, С.А. Крохмаль, Ю.В. Кунченко*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
Харьков, Украина*

*E-mail: zmiy@kipt.kharkov.ua*

Проведено исследование повышения коррозионной стойкости сталей путем нанесения многокомпонентных покрытий, полученных методом вакуумного активированного диффузионного насыщения. Микроструктура покрытия исследована с помощью рентгенографии и металлографии. Приведены термодинамические расчеты реакций в системе  $\text{NaCl-Ti-B}_4\text{C}$ . Обсуждаются результаты коррозионных испытаний сталей с покрытиями при температуре 280 °С и давлении водяного пара 63 атм. Установлено, что полученные покрытия улучшают коррозионную стойкость стали 20.

В литературе имеется большое количество публикаций, в которых обсуждаются различные вопросы образования и исследования коррозионно-стойких покрытий на сталях, в частности [1-5]. В работе [6], например, рассматриваются результаты исследований коррозионно-эрозионно-стойких покрытий применительно к защите внутренних поверхностей труб второго контура реакторов АЭС. Установлено, что скорость коррозии при температуре 280 °С и давлении 63 атм хромированной стали 20 уменьшается в 5 раз по сравнению с исходной, а на борохромированной стали 20 через определенный промежуток времени (~ 300 ч) образуется защитная пленка, которая практически прекращает ее коррозию. При этом следует отметить, что эксплуатационные характеристики защитных покрытий зависят не только от состава, но и от метода их формирования.

За последнее время опубликован целый ряд работ, в частности [7-9], в которых обсуждаются достаточно сложные вопросы формирования основ термохимической кинетики гетерогенных процессов в порошковых реагирующих системах. Как правило, в этом случае процессы образования новых материалов происходят в неравновесных условиях при синергетическом характере взаимодействия на элементы системы как энергии, так и вещества. Для таких систем характерны процессы самоорганизации.

В связи с вышеизложенным в настоящей работе сделана попытка получить комплексные многокомпонентные покрытия на сталях 20 и X18H10T в условиях воздействия высокотемпературного самораспространяющегося синтеза (СВС) и термокинетических процессов реакционного взаимодействия в расплавленной порошковой смеси. При этом был использован разработанный в НИЦ ХФТИ метод вакуумного активированного диффузионного насыщения [10].

Покрытия получали посредством предварительного нанесения на поверхность образцов из стали 20 и стали X18H10T слоя шликера, состоящего из смеси порошков  $\text{B}_4\text{C}$ , Cr, Ni, Al, Si, C. Такой состав и соотношение компонентов шликера обоснованы предварительными термодинамическими расчетами. В работе [11] было показано, что нанесение на стали покрытий из борокарбидов возможно при использовании термитной системы  $\text{Ti-B}_4\text{C}$ . При этом формирование защитного покрытия на поверхности сталей 20 и X18H10T с участием реагентов термитной системы  $\text{Ti-B}_4\text{C}$  происходило через жидкую фазу алюминий-никель, после чего образцы титанировались при температуре 1070 °С на протяжении 7 ч. Кроме того, хром, кремний и алюминий улучшают коррозионную стойкость материалов, способствуют повышению адгезии с основой твердости, а также прочности покрытий.

Процесс титанирования производили в контейнере с плавким затвором, который помещался в вакуумную печь. В качестве активатора активированной реакционной диффузии использовали хлористый натрий, который обеспечивает безотходность процесса и экологическую чистоту. В связи с этим были проведены термодинамические расчеты реакций в системе  $\text{NaCl-Ti-B}_4\text{C}$  и с остальными компонентами покрытия. В таблице приведены наиболее вероятные реакции, благодаря которым происходит образование защитного покрытия.

Учитывая термодинамические расчеты возможных химических реакций при  $T = 1350 \text{ K}$  (см. таблицу), обнаружено, что в системе  $\text{NaCl-Ti-B}_4\text{C}$  основными компонентами, образующимися в результате реакций, будут карбиды и бориды титана. Остальные компоненты, входящие в незначительных количествах в состав шликера, также участвуют в реакциях образования защитного покрытия, являясь активными участниками самоорганизации процесса формирования защитного слоя.

Энтальпия реакций  $\Delta H_{1350}$  и адиабатическая температура  $T_a$  для реакций взаимодействия в системе NaCl-Ti-B<sub>4</sub>C

Номер реакции	Уравнение химической реакции	$-\Delta H_{1350}$ , Дж/моль	$T_a$ , К
1	$TiCl(z) + \frac{1}{4} B_4C(m) \leftrightarrow BCl(z) + \frac{1}{4} TiC(m) + \frac{3}{4} Ti(m)$	$4,596 \cdot 10^4$	1930
2	$TiCl(z) + \frac{1}{8} B_4C(m) \leftrightarrow \frac{1}{2} BCl_2(z) + \frac{1}{8} TiC(m) + \frac{7}{8} Ti(m)$	$2,073 \cdot 10^5$	4190
3	$TiCl(z) + \frac{1}{12} B_4C(m) \leftrightarrow \frac{1}{3} BCl_3(z) + \frac{1}{12} TiC(m) + \frac{11}{12} Ti(m)$	$7,975 \cdot 10^4$	5310
4	$TiCl_2(z) + \frac{1}{6} B_4C(m) \leftrightarrow \frac{2}{3} BCl_3(z) + \frac{1}{6} TiC(m) + \frac{5}{6} Ti(m)$	$1,079 \cdot 10^4$	1847
5	$TiCl(z) + \frac{1}{8} B_4C(m) \leftrightarrow \frac{1}{2} TiCl_2(z) + \frac{1}{2} TiB(m) + \frac{1}{8} C(m)$	$8,056 \cdot 10^4$	5357
6	$TiCl(z) + Al(ж) \leftrightarrow Ti(m) + AlCl(z)$	$5,067 \cdot 10^4$	3999
7	$TiCl(z) + \frac{1}{2} Al(ж) \leftrightarrow Ti(m) + \frac{1}{2} AlCl_2(z)$	$6,924 \cdot 10^4$	5207
8	$TiCl(z) + \frac{1}{3} Al(ж) \leftrightarrow Ti(m) + \frac{1}{3} AlCl_3(z)$	$8,255 \cdot 10^4$	5883
9	$TiCl_2(z) + Al(ж) \leftrightarrow Ti(m) + AlCl_2(z)$	$1,957 \cdot 10^4$	2241
10	$TiCl_2(z) + \frac{2}{3} Al(ж) \leftrightarrow Ti(m) + \frac{2}{3} AlCl_3(z)$	$3,598 \cdot 10^4$	2983
11	$TiCl(z) + \frac{1}{2} Si(m) \leftrightarrow Ti(m) + \frac{1}{2} SiCl_2(z)$	$5,594 \cdot 10^4$	1600
12	$TiCl(z) + \frac{1}{3} Si(m) \leftrightarrow Ti(m) + \frac{1}{3} SiCl_3(z)$	$6,763 \cdot 10^4$	1649
13	$TiCl(z) + \frac{1}{4} Si(m) \leftrightarrow Ti(m) + \frac{1}{4} SiCl_4(z)$	$7,458 \cdot 10^4$	5558

С помощью металлографического анализа установлено, что полученные покрытия являются многослойными. В частности, двухслойные покрытия на

стали 20 и нержавеющей стали X18H10T приведены на рис. 1, 2.

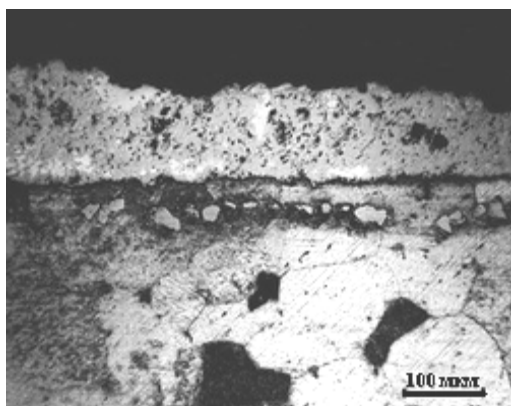


Рис. 1. Микроструктура поперечного сечения образца с покрытием на стали 20

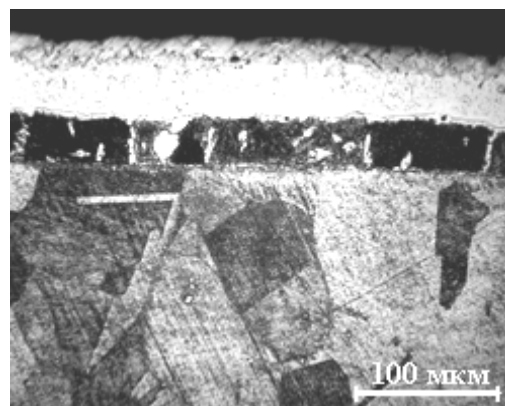


Рис. 2. Микроструктура поперечного сечения образца с покрытием на стали X18H10T

Микротвердость этих покрытий значительно больше микротвердости материала основы. При этом верхний слой полученных покрытий имеет

наибольшую твердость. Микротвердость покрытия на стали 20, толщина которого ~ 120 мкм, составляет ~ 10...12 ГПа, а покрытия толщиной ~ 60 мкм на

нержавеющей стали марки X18H10T составляют ~ 8...10 ГПа. Следующие, расположенные ближе к основе, слои характеризуется меньшими значениями микротвердости:  $H_{0,5} = 8$  ГПа и  $H_{0,5} \sim 3...5$  ГПа – для сталей 20 и X18H10T соответственно.

Рентгенографические исследования проводились с помощью дифрактометра ДРОН-3. Съемка проводилась в  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении. Идентификация фазового состава покрытия проведена с использованием данных ICPDS 2000 [International Centre for Diffraction Date].

Исходя из данных рентгеноструктурного анализа, было выявлено, что внешний слой покрытия на стали 20 состоит в основном из TiV и незначительных количеств соединений TiC,  $\text{AlB}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ . Отличительной особенностью покрытия на нержавеющей стали являлось повышенное в нем содержание соединений  $\text{Cr}_2\text{V}$  и  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ , и при этом наблюдалось сниженное содержание TiC по сравнению с подобными покрытиями на стали 20.

Результаты рентгеноструктурного анализа можно объяснить с помощью данных, представленных в таблице. При формировании покрытия имеют место СВС-реакции, протекание которых приводит к выделению тепловой энергии и возможному локальному разогреву поверхностного участка стали до значительных температур. Это приводит, с одной стороны, к образованию с высокой скоростью тугоплавких соединений, таких как TiV, TiC, и с другой – способствует испарению легколетучих компонентов шликера, таких как алюминий, кремний. В результате этого с помощью рентгеноструктурного анализа эти элементы не были обнаружены.

В данной работе также были проведены исследования покрытий на коррозионную устойчивость. Коррозионное разрушение образцов оценивали качественно – по внешнему виду и количественно – по изменению массы. Для этого после удаления продуктов коррозии образцы с металлическим покрытием взвешивали и при сравнении с исходной массой определяли изменение веса покрытия.

Скорость коррозионного разрушения  $V$  определяли из соотношения:

$$V = \frac{m_0 - m_1}{F \cdot t},$$

где  $m_0$  – первоначальная масса образца;  $m_1$  – масса образца после коррозии;  $F$  – поверхность образца и  $t$  – время. Скорость коррозии выражали в  $\text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ .

Коррозионные испытания проводили с помощью устройства для автоклавных испытаний, схема которого приведена на рис. 3. Автоклав для испытаний образцов представляет собой толстостенный сосуд из нержавеющей стали с внутренней рабочей полостью диаметром 40 мм и высотой 105 мм. Герметизация рабочей полости осуществляется через медный уплотнитель 3 при помощи фланца 2 и накидной гайки 7. По оси фланца имеется ниппель 5 с накидной гайкой 6 для подсоединения манометра 10 через уплотнитель 4. Со стороны рабочей полости корпуса 1 фланец снабжен резьбовыми отверстиями для подсоединения шпилек 8, необходимых для крепления испытуемых образцов. Внутри ниппеля 5

устанавливается толстостенный капилляр 9, фиксируемый проволокой 11 (сталь 12X18H10T) диаметром 0,6...1 мм. Капилляр предназначен для устранения эффекта тепловой трубы. Его применение позволяет исключить возможности попадания высокотемпературных паров воды на внутренние стенки манометра, взаимодействия с ними и нарушения химического состава рабочей жидкости при попадании в нее продуктов взаимодействия внутренних стенок манометра с водой высоких параметров вместе с конденсатом, стекающим вниз; 12 и 13 – исследуемые образцы с покрытиями. Давление в автоклаве задается температурой воды.

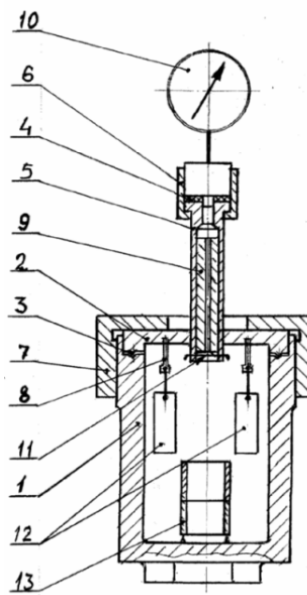


Рис. 3. Схема устройства для испытания образцов

Автоклав в сборе устанавливается во внутреннюю полость электронагревателя. На наружной стенке центральной части канала, соединяющего объем для испытаний и манометр, устанавливалось водяное охлаждение.

Коррозионные испытания, имитирующие условия эксплуатации труб второго контура энергоблоков ВВЭР, проводились в автоклаве (см. рис. 3) при температуре воды 280 °С и давлении 63 атм в среде водяного пара.

Скорость коррозии определяли по формуле, представленной выше, после стабилизации коррозионного процесса. Анализируя график, приведенный ниже, была определена скорость коррозионных потерь:  $V_1 = 0,16$   $\text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ ,  $V_2 = 0,04$   $\text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$  для исходных образцов стали 20 и образцов с покрытиями;  $V_3 = 0,006$   $\text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ ,  $V_4 = 0,08$   $\text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$  для образцов стали X18H10T без покрытия и с покрытием – соответственно.

Как следует из рис. 4, коррозионная стойкость покрытия на стали 20 ниже, чем коррозионная стойкость такого же покрытия на нержавеющей стали. Но на установившихся участках скорости коррозионного разрушения образцов с покрытиями сравнимы. Скорость коррозии покрытых образцов стали 20 уменьшается в 4 раза по сравнению с исходной сталью.

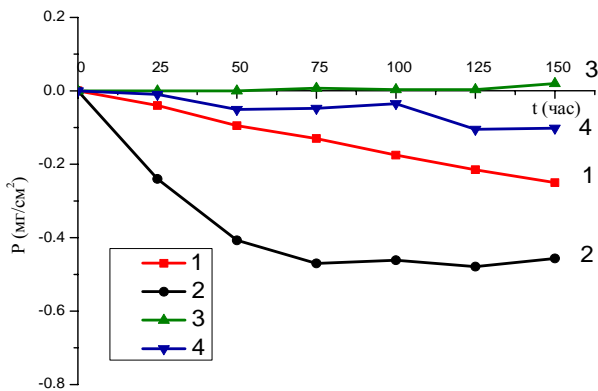


Рис. 4. Зависимость убыли веса от времени (t):

- 1 – исходный образец стали 20;
- 2 – образец стали 20 с покрытием;
- 3 – исходный образец нержавеющей стали;
- 4 – образец нержавеющей стали с покрытием

Коррозионное разрушение поверхности характеризуется локальными очагами разрушений.

Таким образом, разработанные покрытия улучшают коррозионную стойкость стали 20, и при этом скорости коррозионного разрушения покрытий на стали 20 и нержавеющей стали сравнимы. Можно утверждать, что применение таких покрытий для улучшения коррозионной стойкости сталей целесообразно.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Г.Н. Дубинин. *Диффузионное хромирование сплавов*. М.: «Машиностроение», 1964, 415 с.
2. Г.В. Карпенко, В.И. Похмурский, В.Б. Далесов. Влияние диффузионного алитирования и хромирования стали 45 на ее жаростойкость и жаропрочность // *Защитные покрытия на металлах*. Киев: «Наукова думка», 1972, в. 6, с. 149-151.
3. Н.Г. Кайдаш, П.Ф. Шулинок, П.П. Частокленко. Жаростойкость защитных покрытий, содержащих хром и алюминий при термоциклировании // *Температуроустойчивые покрытия*. Л.: «Наука», 1985, с. 109-112.

4. В.Ф. Лоскутов, М.М. Бобина. Властивості легованих боридних покриттів на сталях // *Металознавство та обробка металів*. 1995, №1, с. 46-50.

5. С.М. Чернега, Я.В. Зауличный, М.Ф. Корнец, М.Ф. Белоус. Влияние хрома на структуру и свойства диффузионных боридных покрытий // *Порошковая металлургия*. 2000, №11-12, с. 88-93.

6. В.И. Змий, С.Г. Руденький, Н.Ф. Карцев, В.В. Кунченко, Т.П. Рыжова, М.Ю. Бредихин, С.А. Крохмаль, А.Н. Григорьев. Коррозионно-эрозионно-стойкие покрытия применительно к защите внутренних поверхностей труб второго контура АЭС // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»* (93). 2009, №2, с. 164-168.

7. В.В. Скороход, В.П. Солнцев. Формирование основ термохимической кинетики гетерогенных процессов в порошковых реагирующих системах // *Порошковая металлургия*. 2009, № 7/8, с. 48-58.

8. В.П. Солнцев, В.В. Скороход, В.Л. Баранов, Т.А. Солнцева. О механизме спонтанного возникновения пространственно-временной организованной структуры в порошковых реагирующих системах при контактном плавлении компонентов // *Доповіді Національної академії наук України*. 2010, №3, с. 105-110.

9. В.П. Солнцев, В.В. Скороход. Термокинетическая модель и механизм реакционного взаимодействия, инициированного перитектическим плавлением // *Доповіді Національної академії наук України*. 2009, №11, с. 91-97.

10. В.И. Змий, С.Г. Руденький. *Реакционно-активированная диффузия и вакуумные покрытия*. Харьков: НИЦ ХФТИ, 2010, 158 с.

11. В.И. Змий, С.Г. Руденький, В.В. Кунченко. Особенности активированной вакуумной химико-термической обработки материалов // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»* (93). 2011, №2, с. 155-158.

Статья поступила в редакцию 25.07.2012 г.

#### КОМПЛЕКСНІ АНТИКОРОЗІЙНІ ПОКРИТТЯ НА СТАЛІ

*В.І. Змій, С.Г. Руденький, Т.П. Рыжова, Є.В. Тимофеева, М.Ф. Карцев, В.В. Кунченко, С.О. Крохмаль, Ю.В. Кунченко*

Проведено дослідження покращення корозійної стійкості сталей шляхом нанесення багатокомпонентних покриттів методом вакуумного активованого дифузійного насичення. Мікроструктура покриття досліджена за допомогою рентгенографії та металографії. Проведено термодинамічні розрахунки реакцій в системі NaCl–Ti–B<sub>4</sub>C. Обговорюються результати корозійних випробувань сталей з покриттями при температурі 280 °C та тискові водяного пару 63 атм. Встановлено, що отримані покриття покращують корозійну стійкість сталі 20.

#### COMPLEX ANTICORROSIVE COATINGS ON THE STEEL

*V.I. Zmij, S.G. Rudenky, T.P. Ryzhova, E.V. Timofeeva, N.F. Kartzev, V.V. Kunchenko, S.A. Krohmal, Yu.V. Kunchenko*

The study of improve the oxidation behavior of steels by obtaining multicomponent coatings produced by the method of vacuum activated diffusion saturation were done. The microstructure of the coating was characterized by X-ray operations and metallographic investigations. Thermo dynamical calculations for reactions in the NaCl–Ti–B<sub>4</sub>C system were presented. Results were discussed for corrosive test operations with the temperature of 280 °C and water vapor pressure of 63 atmospheres. It has been found that the obtained coatings, improve the oxidation protective ability of the initial steel 20.