



Особенности формирования диффузионных покрытий, полученных комплексной химико-термической обработкой конструкционных сталей

Александр Соколов^а, Эдуард Бобылёв^{б, *}, Роман Попов^с

Кубанский государственный технологический университет, ул. Московская, 2, г. Краснодар, 350072, Россия

^а  <https://orcid.org/0000-0002-8105-1429>,  sag51@bk.ru; ^б  <https://orcid.org/0000-0001-7754-1807>,  ebobylev@mail.ru;

^с  <https://orcid.org/0000-0003-4875-5018>,  popov-romanya@yandex.ru

ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 621.793.5

История статьи:

Поступила: 03 октября 2022
Рецензирование: 03 ноября 2022
Принята к печати: 19 декабря 2022
Доступно онлайн: 15 марта 2023

Ключевые слова:

Диффузия
Покрытие
Хром
Химико-термическая обработка
Сталь

Благодарности:

Исследования частично выполнены на оборудовании ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» (соглашение с Минобрнаукой № 13.ЦКП.21.0034).

АННОТАЦИЯ

Введение. Рассмотрены основные способы увеличения работоспособности изделий, изготовленных из конструкционных сталей. Приведено описание технологий диффузионного легирования из среды легкоплавких жидкотеплопроводящих растворов (ДЛЛЖР) и разработанной технологии комплексного диффузионного легирования поверхностных слоев материала изделий (КХТО), включающей технологии ДЛЛЖР и цементации. **Целью работы** являлось определение влияния состава сталей на процесс формирования и элементный состав диффузионно-легированных поверхностных слоев (покрытий) на базе хрома, а также установление отличий и закономерностей в процессах формирования диффузионно-легированных покрытий после проведения ДЛЛЖР и КХТО. **Методика исследований.** ДЛЛЖР подвергались цилиндрические образцы диаметром 20 мм, длиной 30 мм. Образцы были изготовлены из углеродистых и легированных сталей: малоуглеродистых Ст3, 20Х13, среднеуглеродистых 40Х, 40Х13 и аустенитной стали 12Х18Н10Т. При этом часть образцов предварительно подверглась вакуумной цементации. В качестве технологической среды при ДЛЛЖР (транспортный расплав) использовался эвтектический расплав свинец-висмут, в который в заданном количестве вводился хром. Металлографические исследования проводились на микрошлифах, подготовленных по стандартной методике, исследования по определению толщины покрытий, их структуры – на микротвердомере Dura Scan Falcon 500. Определение элементного состава покрытий осуществлялось методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) на сканирующем электронном микроскопе Tescan Lyra 3 с системой PCMA Oxford Ultim MAX. **Результаты и обсуждение.** В результате исследований было выявлено, что при ДЛЛЖР и КХТО происходит формирование диффузионных покрытий. При этом толщина покрытий и их элементный состав зависят от марки стали и применяемой технологии. После ДЛЛЖР процентное содержание хрома варьируется от 96,9 до 91,1 %. При этом максимальная концентрация 96,9 % наблюдается на стали Ст3. После КХТО на поверхностях всех сталей концентрация Cr снижается по сравнению с покрытиями, полученными по технологии ДЛЛЖР, на сталях: Ст3 с 96,9 до 66,8%; 40Х с 91,1 до 63,18 %; 20Х13 с 93,18 до 62,54 %; Сталь 12Х18Н10Т – с 92,92 до 64,77 %. Общая толщина диффузионно-легированных покрытий, сформированных на всех исследуемых нами сплавах, лежит в пределах от 17 до 17,5 мкм.

Для цитирования: Соколов А.Г., Бобылёв Э.Э., Попов Р.А. Особенности формирования диффузионных покрытий, полученных комплексной химико-термической обработкой конструкционных сталей // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2023. – Т. 25, № 1. – С. 98–109. – DOI:10.17212/1994-6309-2023-25.1-98-109.

Введение

Одной из весьма значительных причин потере работоспособности деталей машин является их коррозионно-механический износ. В данном случае основному разрушающему воздействию подвергаются поверхностные слои деталей.

В связи с этим применение упрочняющих технологий является одним из наиболее распространенных способов повышения эксплуатационных свойств деталей [1–4].

При применении технологий упрочнения поверхностных слоев деталей на поверхности материала создаются функциональные слои (покрытия) на основе таких металлов, как например Cr, Ti, W, Al, Mo, Ni, и/или их химических соединений с углеродом или азотом [5–8]. Подобные покрытия имеют кристаллическую структуру и позволяют варьировать в широком

*Адрес для переписки

Бобылёв Эдуард Эдуардович, к.т.н., доцент
Кубанский государственный технологический университет,
ул. Московская, 2,
350072, г. Краснодар, Россия
Тел: +7-918-975-8933; e-mail: ebobylev@mail.ru

диапазоне такими свойствами поверхностных слоев конструкционных сталей, как твердость, коррозионная стойкость, износостойкость и т. д. При этом стоит отдельно выделить покрытия на основе хрома. Хром является достаточно распространенным металлом, имеют высокую коррозионную стойкость, его карбиды и нитриды обладают высокой микротвердостью [9–12]. Кроме того, важно отметить, что хром образует с железом непрерывный ряд твердых растворов и широко используется как легирующий элемент. В связи с этим покрытия на основе хрома являются достаточно распространенным выбором для повышения стойкости деталей машин к коррозионно-механическому износу.

Для нанесения подобных покрытий применяются такие способы упрочнения, как наплавка, газопламенное напыление, гальванические покрытия, химико-термическая обработка и др. [13–15]. При этом наиболее простыми с технологической точки зрения, промышленно реализуемыми и масштабируемыми, экономически выгодными являются технологии химико-термической обработки.

Известен способ термодиффузионного хромирования, когда на поверхность детали наносится обмазка, содержащая в своем составе хром. В дальнейшем деталь подвергается выдержке при температурах от 1000 до 1100 °С и последующей отчистке. К недостаткам данного способа можно отнести большую степень загрязнения остатками насыщающей смеси поверхности детали и неравномерность покрытий [16].

Известен также способ диффузионного насыщения конструкционных сталей хромом из расплавов солей. Общим недостатком такого типа покрытий является низкая адгезия покрытия (по сравнению с диффузионными покрытиями) и основного материала, особенно, если существует необходимость формирования покрытия на основе карбидов или нитридов [17].

Одним из перспективных методов получения покрытий на основе хрома является диффузионное легирование из среды легкоплавких жидкометаллических растворов (ДЛЛЖР) [18–19]. Технология предполагает насыщение детали в среде легкоплавких металлов, в которых в определенной пропорции растворены диффундирующие элементы. Формирование покрытий

происходит вследствие изотермического селективного массопереноса элементов-диффузантов к поверхности и последующего диффузионного и/или химического взаимодействия с компонентами покрываемого материала. Для получения необходимого сочетания прочности, твердости, износостойкости, коррозионной стойкости перспективной также является разработанная нами технология комплексного диффузионного легирования поверхностных слоев материала изделий (КХТО), включающая в себя технологии ДЛЛЖР, цементацию [20].

Цель статьи – показать влияние состава сталей на процесс формирования и элементный состав диффузионно-легируемых поверхностных слоев (покрытий) на базе хрома, а также установление отличий и закономерностей в процессах формирования диффузионно-легируемых покрытий после проведения ДЛЛЖР и КХТО.

Методика исследований

Для достижения поставленной цели проводились экспериментальные исследования, включающие в себя совмещение диффузионного легирования по технологии ДЛЛЖР с технологиями ХТО, в данном случае цементации. Диффузионному легированию, обеспечивающему формирование диффузионно-легируемых покрытий, подвергались цилиндрические образцы диаметром 20 мм и длиной 30 мм. Образцы были изготовлены из углеродистых и легируемых сталей: малоуглеродистых Ст3, 20Х13, среднеуглеродистых 40Х, 40Х13 и аустенитной стали 12Х18Н10Т. При этом часть образцов предварительно подверглась вакуумной цементации.

Покрытия наносились путем их диффузионного легирования с применением разработанной нами технологии ДЛЛЖР, которая осуществляется путем погружения образцов в ванну с легкоплавким жидкометаллическим раствором, содержащим в растворенном состоянии легирующие элементы, в данном случае хром, на базе которых формируются покрытия, и выдержки в изотермическом режиме. Процесс проводился в инертной среде (аргоне).

Технология ДЛЛЖР основана на явлении изотермического селективного переноса элементов покрытия, растворенных в легкоплавком

расплаве, на поверхность изделия с последующим их диффузионным взаимодействием с основным материалом изделия.

Легирование хромом по технологии ДЛЛЖР проводилось при температуре 1025 °С, длительность выдержки составляла 5 часов.

В качестве технологической среды (транспортный расплав) использовался эвтектический расплав свинец–висмут, в который в заданном количестве вводился хром. Процесс нанесения покрытия проводился в разработанной, запатентованной и изготовленной нами установке для ДЛЛЖР. Данная установка позволяет нанести покрытия в открытой ванне с легкоплавким жидкометаллическим раствором в циклическом режиме и совмещать процесс диффузионной металлизации с термической обработкой материала покрываемого изделия.

Для формирования покрытий по технологии КХТО, технологические этапы которого включают перед нанесением диффузионно-легированных покрытий по технологии ДЛЛЖР, – проведение цементации. В соответствии с этим образцы подвергали предварительной вакуумной цементации при температуре 950 °С в течение 8 часов.

Для анализа полученных сведений о влиянии элементного состава обрабатываемых сталей на процесс формирования диффузионно-легированных покрытий проводились:

1) металлографические исследования на микрошлифах, подготовленных по стандартной методике. Исследования по определению толщины покрытий, их структуры проводились на микротвердомере Dura Scan Falcon 500;

2) определение элементного состава покрытий проводилось методом микрорентгеноспектрального анализа с распылением поверхности (МРСА) на сканирующем электронном микроскопе Tescan Lyra 3 с системой РСМА Oxford Ultim MAX.

Результаты и их обсуждение

В ходе проведенных исследований было выявлено, что покрытия, формирующиеся в процессе ДЛЛЖР, значительно отличаются от покрытий, получаемых путем проведения КХТО, включающей предварительную цементацию, т. е. цементацию перед ДЛЛЖР. Так, проведение

КХТО приводит к формированию диффузионно-легированных покрытий значительно большей толщины, а также покрытия имеют иной элементный состав и эксплуатационные свойства, в частности, механические и физико-химические.

Кроме того, было выявлено, что при одинаковых режимах хромирования в процессах ДЛЛЖР и КХТО формируются многослойные покрытия, минимум – основной слой и переходные слои, однако структура этих покрытий различна. На рис. 1 представлены микрофотографии поверхностных слоев сталей Ст3, 40Х после проведения ДЛЛЖР и КХТО.

Анализируя данные микрофотографий, можно сделать вывод, что КХТО позволяет получать покрытия большей толщины, чем ДЛЛЖР.

Более точные сведения о толщине и элементном составе слоев, формирующихся в процессе ДЛЛЖР и КХТО, дает микрорентгеноспектральный анализ. Как показали исследования, после проведения диффузионного легирования по технологиям ДЛЛЖР и КХТО при одних и тех же режимах элементный состав и распределение элементов в формирующихся покрытиях во многом отличаются не только толщиной получаемых диффузионных покрытий, но и элементным составом, а следовательно, и свойствами.

Для выявления особенности формирования диффузионно-легированных хромовых покрытий, получаемых после ДЛЛЖР и КХТО, нами на основании результатов микрорентгеноспектральных исследований был проведен сравнительный анализ элементного состава диффузионно-легированных хромовых покрытий, полученных по технологии ДЛЛЖР и по технологии КХТО, дополнительно включающей в себя предварительную цементацию. При этом сравнивались глубина диффузионного проникновения хрома и его концентрация в различных участках сформированного диффузионно-легированного покрытия. Исследования проводились на малоуглеродистых сталях Ст3 и 20Х13, среднеуглеродистых сталях 40Х и 40Х13 и на аустенитной нержавеющей стали 12Х18Н10Т.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа диффузионно-легированных хромовых покрытий, полученных по технологии ДЛЛЖР, представлены на рис. 2.

Как следует из микрорентгеноспектрального анализа, распределения хрома в покрытии, не-

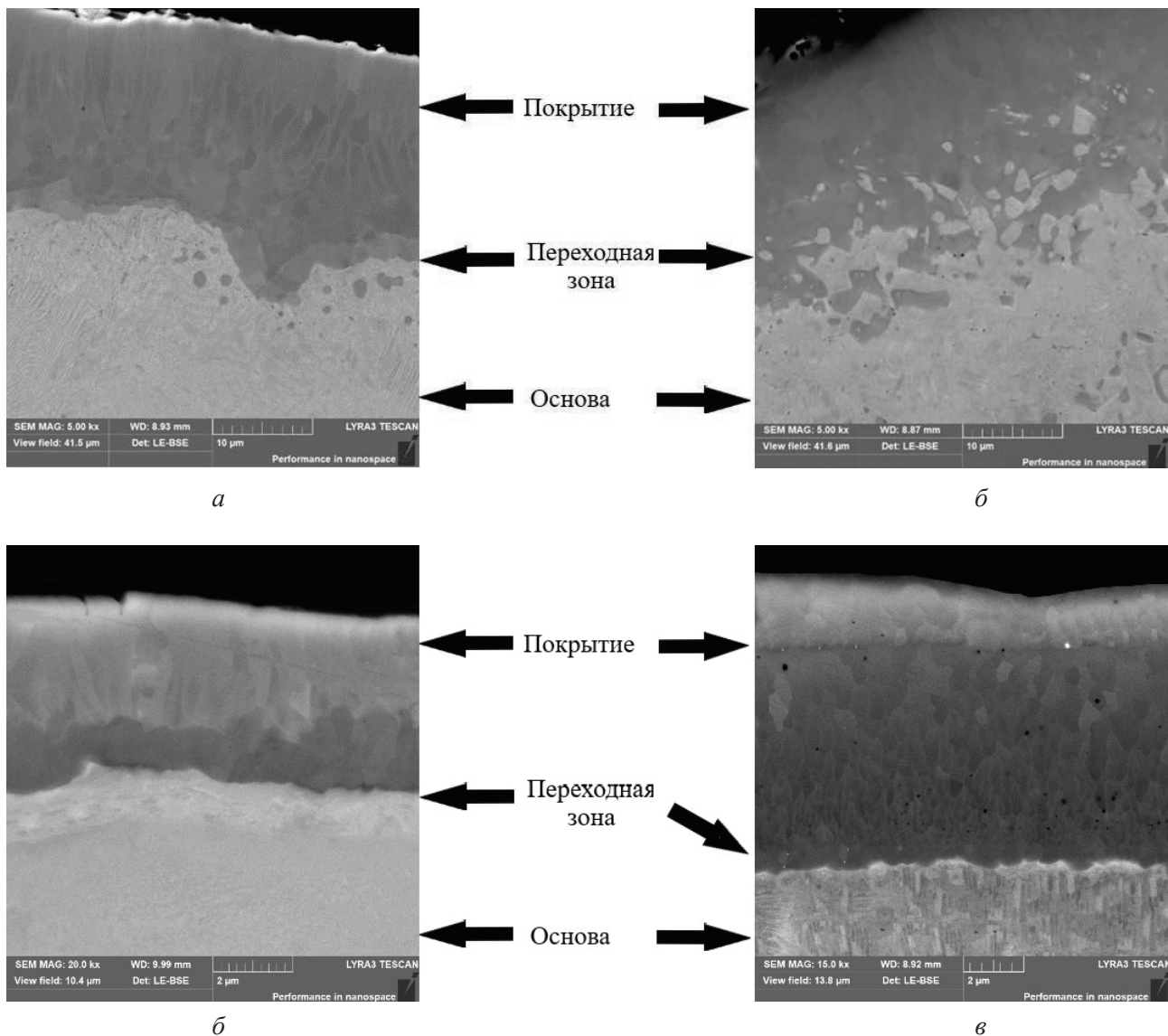


Рис. 1. Покрытие на поверхности сталей:

a – Ст3 КХТО; *б* – 40Х КХТО; *в* – Ст3 ДЛЛЖР; *г* – 40Х ДЛЛЖР

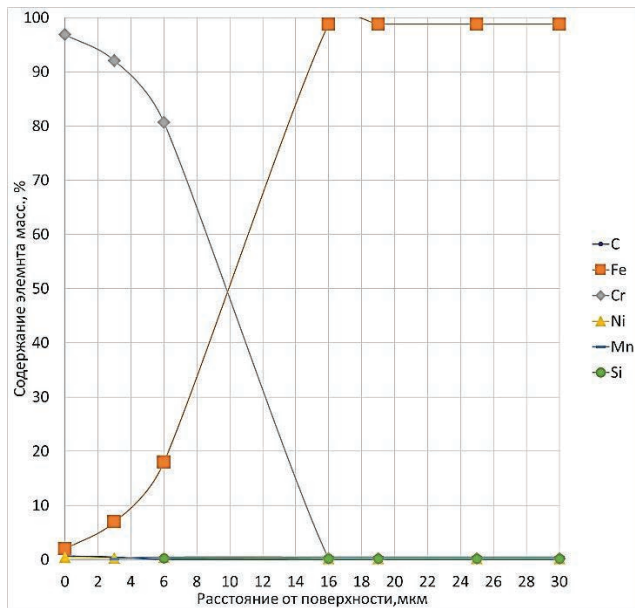
Fig 1. Coating on the surface of steels:

a – St3 CDS; *б* – 40-Cr CDS; *в* – St3 DSLMMS; *г* – 40-Cr DSLMMS

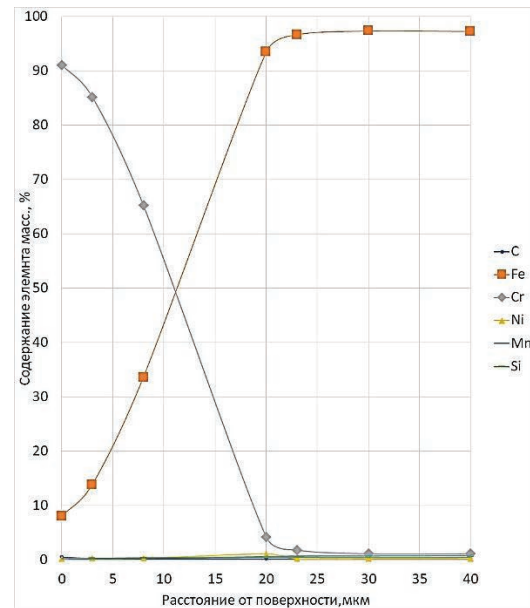
смотря на различный состав покрываемых сталей, содержание хрома, формирующихся в диффузионно-легированных поверхностных слоях содержится достаточно большое, а для диффузионных покрытий процентное содержание хрома составляет от 96,9 до 91,1 %. При этом максимальная концентрация 96,9 % наблюдается в нелегированной малоуглеродистой стали Ст3. На поверхности остальных покрытий, сформированных на легированных сталях 40Х, 20Х13, 12Х18Н10Т, концентрация хрома снижается практически на 6 %. Такое снижение концентрации хрома в покрытии свидетельствует о влиянии легирующих элементов этих сталей.

Сравнивая глубину диффузионного проникновения хрома и характера его распределения по покрытию, можно отметить, что наименьшая толщина покрытия 8 мкм наблюдается на сталях 20Х13 и 12Х18Н10Т. На сталях 40Х и Ст3 толщина покрытий больше и равна 10...12 мкм.

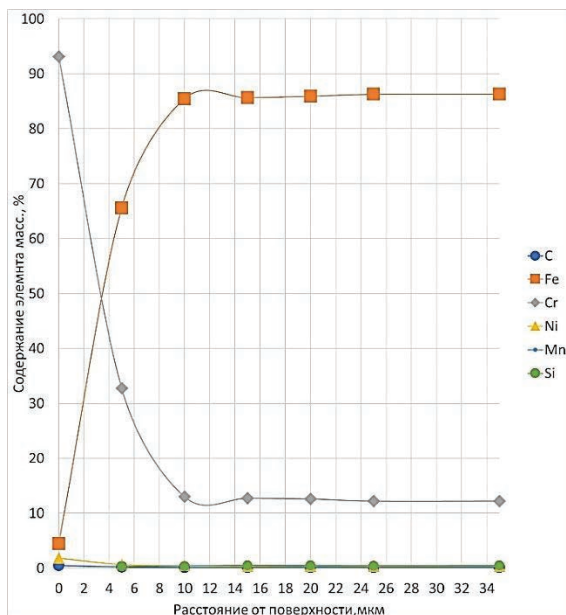
Исследования по изучению влияния состава покрываемой стали на распределение хрома по покрытию показали, что наблюдается зависимость распределения хрома от состава покрываемой стали, что особенно проявляется на стали 20Х13. На ней выявлено значительно более быстрое падение концентрации хрома в покрытии на участке: поверхность покрытия – матери-



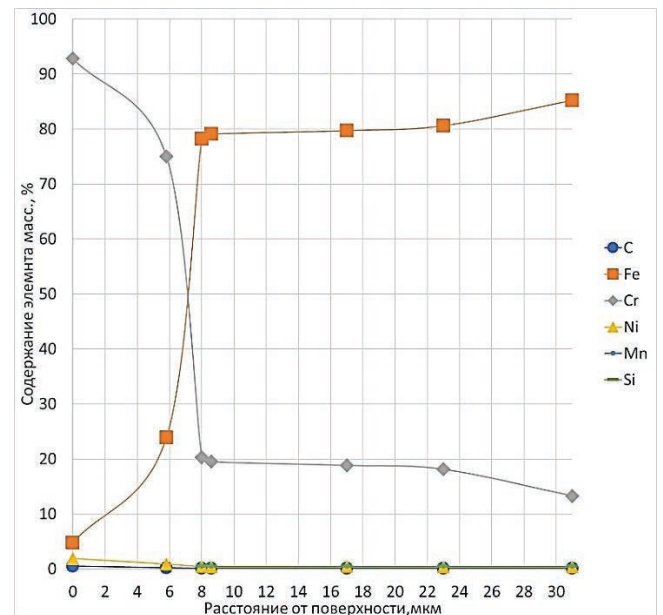
а



б



в



г

Рис. 2. Результаты микрорентгеноспектрального анализа диффузионно-легированных хромовых покрытий, полученных по технологии ДЛЛЖР, температура 1025 °С, длительность 5 часов:

а – Ст3; б – 40Х; в – 20Х13; г – 12Х18Н10Т

Fig. 2. Results of electron microprobe analysis of diffusion-saturated chromium coatings formed by DSLMMS, temperature 1 025 °С, duration 5 h:

а – St3; б – 40-Cr; в – 20-Cr13; г – 12-Cr18-Ni10-Ti

ал основы. Так, концентрация хрома в количестве 60 % в покрытии, сформированном на этой стали, соответствует расстоянию от поверхности, равном 3 мкм, а в сталях 12Х18Н10Т, Ст3, 40Х 60 %-я концентрация хрома наблюдается в покрытиях этих сталей на расстояниях: 6,5; 8; 10 мкм соответственно. Данная особенность в процессе формирования покрытий может быть

объяснена наличием в стали 20Х13 достаточно большого количества несвязанного углеродом стали хрома.

Таким образом, элементный состав покрываемых сталей оказывает значительное влияние на формирование покрытий при ДЛЛЖР. Анализируя данные микрорентгеноспектрального анализа, можно сделать вывод, что на формирование

покрытий оказывает влияние содержание таких элементов в покрываемой стали, как углерод и хром. При обработке сталей 20X13, 12X18N10T, содержащих хром в концентрации более 10 %, наблюдается формирование достаточно тонких покрытий. Это объясняется особенностями взаимодействия диффундирующего хрома и компонентами сталей, уже содержащих хром. Так, для формирования покрытия необходимо образование химических соединений или твердых растворов. Наличие в стали углерода, связанного в карбиды, а также наличие твердых растворов при участии хрома способствует снижению градиента концентрации хрома на границе покрываемый материал – диффузант, и, как следствие, снижение скорости диффузии хрома. В сталях, содержащих хром в малых количествах, наблюдается иной характер формирования покрытий. Углерод, содержащийся в стали в виде твердого раствора в железе или в виде цементита, активно диффундирует к хрому вследствие того, что хром является сильным карбидообразующим элементом по сравнению с железом, стремясь сформировать карбиды хрома. Вероятным механизмом диффузии является диффузия между зернами, что подтверждается данными электронной микроскопии.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа диффузионно-легированных хромовых покрытий, полученных по технологии КХТО, представлены на рис. 3.

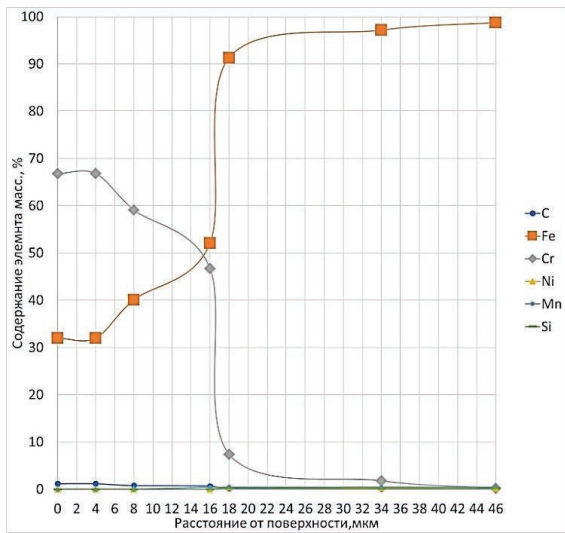
Как показали исследования, после проведения КХТО при одних и тех же режимах элементный состав и распределение элементов в формирующихся покрытиях определяются как элементным составом легируемой стали, так и значительным повышением концентрации углерода в поверхностных слоях покрываемых сталей от 2,4 % углерода, полученных на стали 40X13, до 0,7 % углерода на аустенитной стали 12X18N10T, что подтверждается проведенным микрорентгеноспектральным анализом. Результаты этого анализа представлены на рис. 3.

При этом можно отметить, что полученные покрытия состоят из нескольких слоев. На рис. 4 представлено многослойное ЭДС-изображение после КХТО стали 40X. Анализируя данные микрорентгеноспектрального анализа, можно сделать вывод, что покрытия состоят из нескольких слоев. Поверхностный слой характеризуется

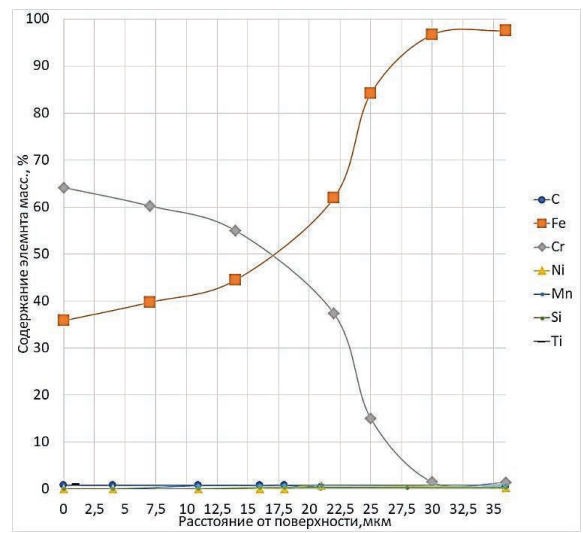
высоким содержанием хрома и формируется вследствие диффузии хрома в поверхностные слои покрываемого материала. Между покрытием и основным материалом можно выделить переходную зону, характеризующуюся снижением концентрации хрома, увеличением концентрации железа и наличием подслоя с повышенной концентрацией никеля. Формирование с повышенным содержанием никеля можно объяснить тем, что никель, имея низкую взаимную растворимость с карбидами хрома, формирующимися при КХТО, оттесняется в переходную зону.

Как следует из микрорентгеноспектрального анализа распределения хрома в покрытии, несмотря на то, что все исследуемые стали были подвергнуты цементации на одинаковых режимах, распределение хрома определяется количеством углерода в поверхностных слоях покрываемой стали. Так, сравнивая процентное содержание хрома в покрытиях, полученных после проведения КХТО, по сравнению с покрытиями, полученными после ДЛЛЖР, концентрация хрома значительно снижается. Например, при формировании диффузионно-легированных хромовых покрытий, полученных по технологии КХТО, на поверхностях всех сталей наблюдается снижение концентрации хрома по сравнению с покрытиями, полученными по технологии ДЛЛЖР на сталях: Ст3 с 96,9 до 66,8 %; 40X с 91,1 до 63,18 %; 20X13 с 93,18 до 62,54 %; Сталь 12X18N10T – с 92,92 до 64,77 %. Такое снижение концентрации хрома в поверхностных слоях в диффузионно-легированных хромовых покрытиях, полученных по технологии КХТО, можно объяснить повышенным содержанием углерода в покрытиях, полученных вследствие проведения цементации, связывающего хром в карбидные соединения.

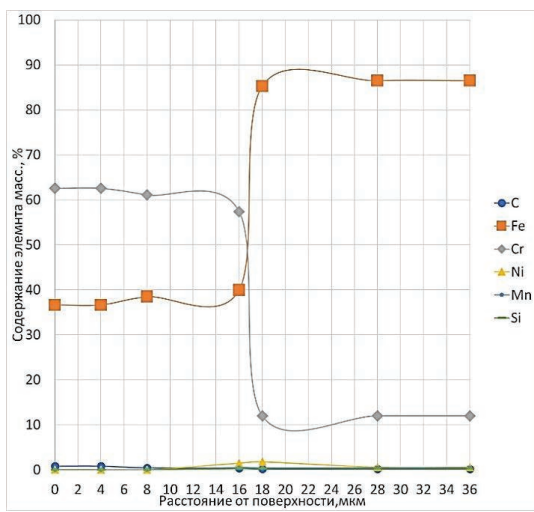
Влияние состава покрываемых сталей на процесс формирования диффузионно-легированных покрытий проявляется вследствие влияния их состава как на процесс цементации, так и на процесс диффузионного легирования. При проведении цементации влияние состава покрываемых сталей на процесс насыщения их поверхностных слоев углеродом происходит по уже достаточно изученному механизму протекания процесса цементации, а влияние цементации на процесс формирования диффузионно-



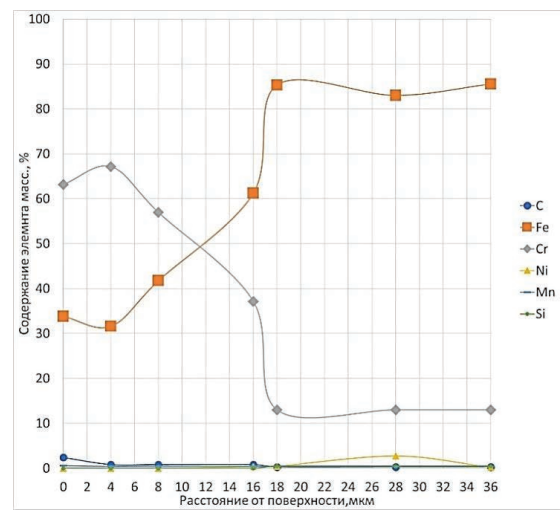
а



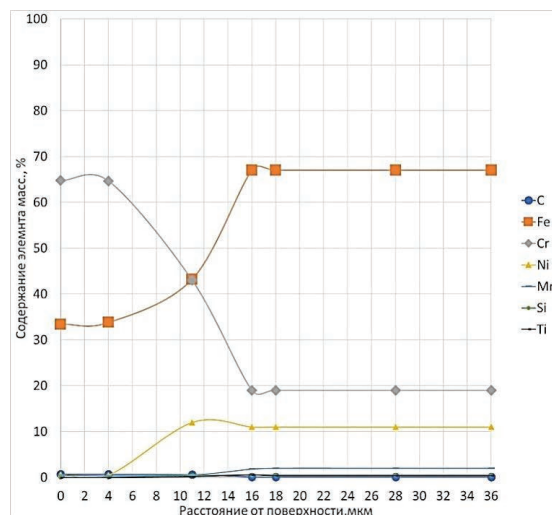
б



в



г



д

Рис. 3. Результаты микрорентгеноспектрального анализа диффузионно-легированных хромовых покрытий, полученных по технологии КХТО:

а – Ст3; б – 40Х; в – 20Х13; г – 40Х13; д – 12Х18Н10Т

Fig. 3. Results of electron microprobe analysis of diffusion-saturated chromium coatings formed using the CDS technology:

а – St3; б – 40-Cr; в – 20-Cr13; г – 40-Cr13; д – 12-Cr18-Ni10-Ti

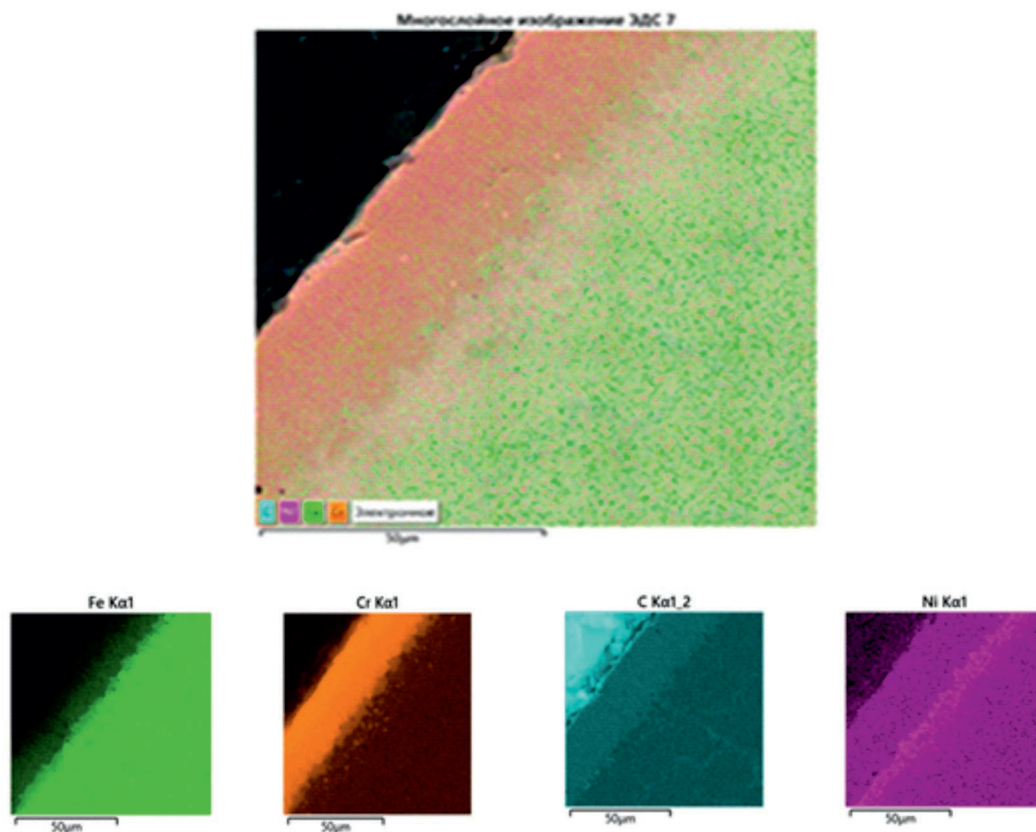


Рис. 4. ЭДС изображение стали 40X после КХТО

Fig. 4. EDS of 40-Cr steel after CDS

легированных покрытий по технологии ДЛЛЖР практически не изучен.

Как показали проведенные нами исследования, содержание углерода после проведения диффузионного легирования по технологии ДЛЛЖР, несмотря на наличие высокотемпературного воздействия (1025 °С), концентрация углерода в покрытии остается высокой в диапазоне от 1,2 до 0,8 % С по всей толщине основного слоя покрытия. После этого в переходном слое происходит плавное снижение концентрации углерода до концентрации углерода в покрываемой стали. Такая стабильность концентрации углерода в основном слое может быть объяснена образованием в этом слое карбидов хрома.

Кроме углерода, на диффузию хрома в глубь покрытия оказывают влияние и легирующие элементы, содержащиеся в легируемой стали. Так, например, при поверхностном легировании хромом с применением КХТО стали 20X13 концентрация хрома остается практически постоянной (более 60 %) на глубине 15 мкм. В то же время при поверхностном легировании концентрация хрома более 60 % у стали Ст 3 не превы-

шает глубину 8 мкм, стали 40X – 7,5 мкм, стали 40X13 – 7 мкм, стали 12X18Н10Т – 6 мкм. Данные явления, происходящие при формировании диффузионно-легированных хромовых покрытий на сталях, содержащих карбидообразующие элементы, каким является хром, объясняется образованием карбидов хрома, диффундирующего из технологической среды, в данном случае из легкоплавкого жидкометаллического раствора.

Кроме этого несмотря на то, что при поверхностном легировании сталей диффузия легирующего элемента хрома зависит от элементного состава покрываемых сталей, содержание хрома на поверхности имеет примерно равное процентное содержание. Так, концентрация хрома на поверхности стали Ст 3 составила 66,8 %; в стали 40X – 64,22 %; в стали 20X13 – 62,54 %; в стали 40X13 – 63,18 %; в стали 12X18Н10Т – 64,77 %. Это может быть объяснено примерно одинаковой концентрацией углерода в поверхностных слоях покрываемых сталей, вследствие того что они подвергались предварительной цементации при одних и тех же режимах. Этим также объясняется пониженное содержание хрома на поверхности покрытий.

Влияние состава стали, обрабатываемой с применением КХТО при одних и тех же режимах, на общую толщину диффузионно-легированного покрытия также отсутствует. Общая толщина диффузионно-легированных покрытий, сформированных на всех исследуемых нами сплавах, лежит в пределах от 17 до 17,5 мкм.

Выводы

1. Установлено, что покрытия, формирующиеся в процессе ДЛЛЖР, значительно отличаются от покрытий, получаемых путем проведения КХТО. При одинаковых режимах хромирования в процессах ДЛЛЖР и КХТО формируются многослойные покрытия, минимум – основной слой и переходные слои, однако элементно-фазовый состав, концентрационное распределение легирующих элементов в формирующихся покрытиях различны.

2. Проведение КХТО приводит к формированию диффузионно-легированных покрытий значительно большей толщины, чем после ДЛЛЖР, при этом влияние состава покрываемой стали на общую толщину диффузионно-легированного покрытия отсутствует.

3. Концентрация хрома в поверхностных слоях диффузионно-легированного покрытия после ДЛЛЖР достаточно большая, и для диффузионных покрытий, в зависимости от состава покрываемой стали, лежит в пределах от 96,9 до 91,1 % Cr. После КХТО концентрация Cr на поверхности диффузионно-легированного покрытия значительно меньше и находится в пределах от 66,8 до 62,54 %.

4. После проведения КХТО при одних и тех же режимах элементный состав и концентрационное распределение элементов в формирующихся покрытиях определяются как элементным составом легируемой стали, так и значительным повышением концентрации углерода в поверхностных слоях покрываемых сталей от 2,4 % углерода, полученных на стали 40X13, до 0,7 % углерода на аустенитной стали 12X18H10T.

Список литературы

1. Corrosion resistance of laser melting deposited Cu-bearing 316L stainless steel coating in 0.5 M H₂SO₄ solution / H. Zhao, Y. Ding, J. Li, G. Wei, M. Zhang // *Materials Chemistry and Physics*. – 2022. – Vol. 291. – P. 126572. – DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.126572.

2. Development of superhydrophobic and corrosion resistant coatings on carbon steel by hydrothermal treatment and fluoroalkyl silane self-assembly / H.-Q. Fan, P. Lu, X. Zhu, Y. Behnamian, Q. Li // *Materials Chemistry and Physics*. – 2022. – Vol. 290. – P. 126569. – DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.126569.

3. Microstructure and properties of Cr-AlN composite coating prepared by pack-cementation on the surface of Al-containing ODS steel / X. Hou, H. Wang, Q. Yang, Y. Chen, L. Chai, B. Song, N. Guo, S. Guo, Z. Yao // *Surface and Coatings Technology*. – 2022. – Vol. 447. – P. 128842. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128842.

4. Singh V., Singla A.K., Bansal A. Impact of HVOF sprayed Vanadium Carbide (VC) based novel coatings on slurry erosion behaviour of hydro-machinery SS316 steel // *Tribology International*. – 2022. – Vol. 176. – P. 107874. – DOI: 10.1016/j.triboint.2022.107874.

5. HVOF sprayed Ni–Mo coatings improved by annealing treatment: microstructure characterization, corrosion resistance to HCl and corrosion mechanisms / K. Yang, C. Chen, G. Xu, Z. Jiang, S. Zhang, X. Liu // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2022. – Vol. 19. – P. 1906–1921. – DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.05.181.

6. Microstructure and wear resistance of laser cladding Ti-Al-Ni-Si composite coatings / J. Liang, Y. Liu, S. Yang, X. Yin, S. Chen, C. Liu // *Surface and Coatings Technology*. – 2022. – Vol. 445. – P. 128727. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128727.

7. Mechanical and tribological properties of anodic Al coatings as a function of anodizing conditions / E. Dervishi, M. McBride, R. Edwards, M. Gutierrez, N. Li, R. Buntyn, D.E. Hooks // *Surface and Coatings Technology*. – 2022. – Vol. 444. – P. 128652. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128652.

8. Bathini L., Prasad M.J.N.V., Wasekar N.P. Development of continuous compositional gradient Ni-W coatings utilizing electrodeposition for superior wear resistance under sliding contact // *Surface and Coatings Technology*. – 2022. – Vol. 445. – P. 128728. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128728.

9. Enhanced corrosion and wear resistance of gradient graphene-CrC nanocomposite coating on stainless steel / M. Zhang, X. Shi, Z. Li, H. Xu // *Carbon*. – 2021. – Vol. 174. – P. 693–709. – DOI: 10.1016/j.carbon.2020.12.007.

10. CrC/a-C:H coatings for highly loaded, low friction applications under formulated oil lubrication / M. Keuncke, K. Bewilogua, J. Becker, A. Gies, M. Grischke // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – Vol. 207. – P. 270–278. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.06.085.

11. Failure mechanisms of CrN and CrAlN coatings for solid particle erosion resistance / D. Wang, S.-s. Lin, Z. Yang, Z.-f. Yin, F.-x. Ye, X.-y. Gao, Y.-

p. Qiao, Y.-n. Xue, H.-z. Yang, K.-s. Zhou // *Vacuum*. – 2022. – Vol. 204. – P. 111313. – DOI: 10.1016/j.vacuum.2022.111313.

12. Microstructure and properties of CrN coating via multi-arc ion plating on the valve seat material surface / C. Ji, Q. Guo, J. Li, Y. Guo, Z. Yang, W. Yang, D. Xu, B. Yang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – Vol. 891. – P. 161966. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.161966.

13. Oxidation behavior and Cr-Zr diffusion of Cr coatings prepared by atmospheric plasma spraying on zircaloy-4 cladding in steam at 1300 C / Q. Li, P. Song, R. Zhang, Z. Li, Y. Wang, P. Du, J. Lu // *Corrosion Science*. – 2022. – Vol. 203. – P. 110378. – DOI: 10.1016/j.corsci.2022.110378.

14. *Sahu J.N., C S.* Development of hard and wear resistant surface coating on Ni-Cr-Mo steel by surface mechano-chemical carburization treatment (SMCT) // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2019. – Vol. 263. – P. 285–295. – DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2018.08.027.

15. Application of chemical-thermal treatment for hardening of sprayed with supersonic coatings / S. Nurakov, M. Belotserkovsky, T. Suleimenov, K. Aitlessov // *Procedia Computer Science*. – 2019. – Vol. 149. – P. 360–364. – DOI: 10.1016/j.procs.2019.01.149.

16. *Ляхтин Ю.М., Арзамасов Б.Н.* Химико-термическая обработка металлов: учебное пособие для вузов. – М.: Металлургия, 1985. – 256 с.

17. Improving the corrosion resistance of ferritic-martensitic steels at 600 °C in molten solar salt via diffusion coatings / T.M. Meißner, C. Oskay, A. Bonk, B. Grégoire, A. Donchev, A. Solimani, M.C. Galetz // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2021. – Vol. 227. – P. 111105. – DOI: 10.1016/j.solmat.2021.111105.

18. *Соколов А.Г., Бобылёв Э.Э.* Повышение износостойкости изделий из аустенитных сталей путем совмещения технологий цементации и диффузионного легирования в среде легкоплавких жидкометаллических расплавов // *Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии*. – 2020. – Т. 13 (4). – С. 502–511. – DOI: 10.17516/1999-494X-0241.

19. Mechanism and properties diffusion coating formation at carbide forming element base on surface of steel products / A.G. Sokolov, E.E. Bobylyov, I.D. Storogenko, R.A. Popov // *AIP Conference Proceedings*. – 2021. – Vol. 2389. – P. 080001. – DOI: 10.1063/5.0063579.

20. Патент № 2768647 Российская Федерация, МПК C21D 1/78, C23C 2/10, C23C 8/22, C23C 8/46, C23C 8/66 (2006.01). Способ формирования износостойкого покрытия и коррозионно-стойкого покрытия на поверхности изделий из стали: заявл. 15.10.2021; опубл. 24.03.2022, Бюл. № 9 / Соколов А.Г., Бобылев Э.Э., Попов Р.А.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2023 Авторы. Издательство Новосибирского государственного технического университета. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)



Obrabotka metallov - Metal Working and Material Science

Journal homepage: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Diffusion coatings formation features, obtained by complex chemical-thermal treatment on the structural steels

Aleksandr Sokolov^a, Eduard Bobylyov^{b, *}, Roman Popov^c

Kuban State Technological University, 2 Moskovskaya st., Krasnodar, 350072, Russian Federation

^a <https://orcid.org/0000-0002-8105-1429>, sag51@bk.ru; ^b <https://orcid.org/0000-0001-7754-1807>, ebobylyev@mail.ru;

^c <https://orcid.org/0000-0003-4875-5018>, popov-romanya@yandex.ru

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 03 October 2022

Revised: 03 November 2022

Accepted: 19 December 2022

Available online: 15 March 2023

Keywords:

Diffusion

Coating

Chromium

Thermal-chemical treatment

Steel

Acknowledgements

Research were partially conducted at core facility "Structure, mechanical and physical properties of materials".

ABSTRACT

Introduction. The main methods of increasing the efficiency of products made from structural steels are considered. A description of diffusion saturation from liquid metal media solutions (*DSLMMMS*) is given. Also, complex diffusion saturation technology (*CDS*), including *DSLMMMS* and carburization is shown. **The purpose of the work** is to reveal the effect of steel composition on the process of formation and elemental composition of diffusion-saturated surface layers (coatings) based on chromium, as well as to establish differences and regularities in the processes of formation of diffusion-saturated coatings after *DSLMMMS* and *CDS*. **The methods of investigation.** Cylindrical specimens 20 mm in diameter and 30 mm long were subjected to *DSLMMMS*. The specimens were made of carbon and alloyed steels: *St3*, *20-Cr13*, *40-Cr*, *40-Cr13*, *12-Cr18-Ni10-Ti*. At the same time, some of the specimens were previously subjected to vacuum cementation. An eutectic *Pb-Bi* with the specified content of *Cr* was used as a transport medium when executing *DSLMMMS*. Metallographic studies were carried out on microsection prepared according to the standard method. Studies to determine the thickness of coatings and its structure were carried out on the *Dura Scan Falcon 500* Microhardness Tester. The elemental composition of the coatings was determined by the method of electron microprobe analysis on a *Tescan Lyra 3* scanning electron microscope with the *Oxford Ultim MAX PCMA* system. **Results and discussion.** As a result of the research, it was revealed that the formation of saturated coatings occurs with *DSLMMMS* and *CDS*. At the same time, the thickness of the coatings and its elemental composition depend on the steel grade and the technology used. After *DSLMMMS* concentration of *Cr* varies from 96.9% to 91.1%. At the same time, the maximum concentration of 96.9% is observed on steel *St3*. After *CDS*, on the surfaces of all steel samples, the concentration of *Cr* decreases in comparison with the coatings obtained by the *DSLMMMS* technology on steels: *St3* from 96.9% to 66.8%; *40-Cr* from 91.1% to 63.18%; *20-Cr13* from 93.18% to 62.54%; *12-Cr18-Ni10-Ti* from 92.92% to 64.77%. The total thickness of diffusion-saturated coatings formed on all the alloys studied ranges from 17 to 17.5 μm.

For citation: Sokolov A.G., Bobylyov E.E., Popov R.A. Diffusion coatings formation features, obtained by complex chemical-thermal treatment on the structural steels. *Obrabotka metallov (tehnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2023, vol. 25, no. 1, pp. 98–109. DOI: 10.17212/1994-6309-2023-25.1-98-109. (In Russian).

References

1. Zhao H., Ding Y., Li J., Wei G., Zhang M. Corrosion resistance of laser melting deposited Cu-bearing 316L stainless steel coating in 0.5 M H₂SO₄ solution. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, vol. 291, p. 126572. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.126572.
2. Fan H.-Q., Lu P., Zhu X., Behnamian Y., Li Q. Development of superhydrophobic and corrosion resistant coatings on carbon steel by hydrothermal treatment and fluoroalkyl silane self-assembly. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, vol. 290, p. 126569. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.126569.
3. Hou X., Wang H., Yang Q., Chen Y., Chai L., Song B., Guo N., Guo S., Yao Z. Microstructure and properties of Cr-AlN composite coating prepared by pack-cementation on the surface of Al-containing ODS steel. *Surface and Coatings Technology*, 2022, vol. 447, p. 128842. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128842.

* Corresponding author

Bobylyov Eduard Ed., Ph.D. (Engineering), Associate Professor
Kuban State Technological University,
2 Moskovskaya st.,
350072, Krasnodar, Russian Federation
Tel.: +7-918-975-8933; e-mail: ebobylyev@mail.ru

4. Singh V., Singla A.K., Bansal A. Impact of HVOF sprayed Vanadium Carbide (VC) based novel coatings on slurry erosion behaviour of hydro-machinery SS316 steel. *Tribology International*, 2022, vol. 176, p. 107874. DOI: 10.1016/j.triboint.2022.107874.
5. Yang K., Chen C., Xu G., Jiang Z., Zhang S., Liu X. HVOF sprayed Ni–Mo coatings improved by annealing treatment: microstructure characterization, corrosion resistance to HCl and corrosion mechanisms. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, vol. 19, pp. 1906–1921. DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.05.181.
6. Liang J., Liu Y., Yang S., Yin X., Chen S., Liu C. Microstructure and wear resistance of laser cladding Ti–Al–Ni–Si composite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2022, vol. 445, p. 128727. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128727.
7. Dervishi E., McBride M., Edwards R., Gutierrez M., Li N., Buntyn R., Hooks D.E. Mechanical and tribological properties of anodic Al coatings as a function of anodizing conditions. *Surface and Coatings Technology*, 2022, vol. 444, p. 128652. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128652.
8. Bathini L., Prasad M.J.N.V., Wasekar N.P. Development of continuous compositional gradient Ni–W coatings utilizing electrodeposition for superior wear resistance under sliding contact. *Surface and Coatings Technology*, 2022, vol. 445, p. 128728. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128728.
9. Zhang M., Shi X., Li Z., Xu H. Enhanced corrosion and wear resistance of gradient graphene–CrC nanocomposite coating on stainless steel. *Carbon*, 2021, vol. 174, pp. 693–709. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.12.007.
10. Keunecke M., Bewilogua K., Becker J., Gies A., Grischke M. CrC/a-C:H coatings for highly loaded, low friction applications under formulated oil lubrication. *Surface and Coatings Technology*, 2012, vol. 207, pp. 270–278. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.06.085.
11. Wang D., Lin S.-s., Yang Z., Yin Z.-f., Ye F.-x., Gao X.-y., Qiao Y.-p., Xue Y.-n., Yang H.-z., Zhou K.-s. Failure mechanisms of CrN and CrAlN coatings for solid particle erosion resistance // *Vacuum*. – 2022. – Vol. 204. – P. 111313. – DOI: 10.1016/j.vacuum.2022.111313.
12. Ji C., Guo Q., Li J., Guo Y., Yang Z., Yang W., Xu D., Yang B. Microstructure and properties of CrN coating via multi-arc ion plating on the valve seat material surface. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, vol. 891, p. 161966. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.161966.
13. Li Q., Song P., Zhang R., Li Z., Wang Y., Du P., Lu J. Oxidation behavior and Cr–Zr diffusion of Cr coatings prepared by atmospheric plasma spraying on zircaloy-4 cladding in steam at 1300 C. *Corrosion Science*, 2022, vol. 203, p. 110378. DOI: 10.1016/j.corsci.2022.110378.
14. Sahu J.N., C S. Development of hard and wear resistant surface coating on Ni–Cr–Mo steel by surface mechano-chemical carburization treatment (SMCT). *Journal of Materials Processing Technology*, 2019, vol. 263, pp. 285–295. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2018.08.027.
15. Nurakov S., Belotserkovsky M., Suleimenov T., Aitlessov K. Application of chemical-thermal treatment for hardening of sprayed with supersonic coatings. *Procedia Computer Science*, 2019, vol. 149, pp. 360–364. DOI: 10.1016/j.procs.2019.01.149.
16. Lakhtin Yu.M., Arzamasov B.N. *Khimiko-termicheskaya obrabotka metallov* [Chemical heat treatment of metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1985. 256 p.
17. Meißner T.M., Oskay C., Bonk A., Grégoire B., Donchev A., Solimani A., Galetz M.C. Improving the corrosion resistance of ferritic-martensitic steels at 600 °C in molten solar salt via diffusion coatings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, vol. 227, p. 111105. DOI: 10.1016/j.solmat.2021.111105.
18. Sokolov A.G., Bobyl'ov E.E. Povyshenie iznosostoikosti izdelii iz austenitnykh staley putem sovmeshcheniya tekhnologii tsementatsii i diffuzionnogo legirovaniya v srede legkoplavkikh zhidkometallicheskikh rasplavov [Increase of durability of austenitic steel by overlap of carburization and diffusion saturation from liquid metal medium solutions technologies]. *Journal of Siberian Federal University. Engineering and Technologies*, 2020, vol. 13 (4), pp. 502–511. DOI: 10.17516/1999-494X-0241.
19. Sokolov A.G., Bobyl'ov E.E., Storogenko I.D., Popov R.A. Mechanism and properties diffusion coating formation at carbide forming element base on surface of steel products. *AIP Conference Proceedings*, 2021, vol. 2389, p. 080001. DOI: 10.1063/5.0063579.
20. Sokolov A.G., Bobylev E.E., Popov R.A. *Sposob formirovaniya iznosostoikogo pokrytiya i korroziionno-stoikogo pokrytiya na poverkhnosti izdelii iz stali* [Method of forming a wear-resistant coating and a corrosion-resistant coating on the surface of steel products]. Patent RF, no. 2768647, 2022.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.