

НГТУ



НЭТИ

Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты)









Сайт журнала: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Особенности формирования Ni-Cr покрытий, полученных диффузионным легированием из среды легкоплавких жидкометаллических растворов

Эдуард Бобылёв^{a, *}, Иван Стороженко^b, Анастас Маторин^c, Вячеслав Марченко^d

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

^a  <https://orcid.org/0000-0001-7754-1807>,  ebobylev@mail.ru; ^b  <https://orcid.org/0000-0002-0900-9330>,  storojenko_armv@mail.ru;
^c  <https://orcid.org/0009-0003-5405-8451>,  anastas_brsoyan@mail.ru; ^d  <https://orcid.org/0000-0002-3514-0201>,  mwsat79@gmail.com

ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 621.793.5

История статьи:

Поступила: 08 августа 2023
Рецензирование: 22 августа 2023
Принята к печати: 19 октября 2023
Доступно онлайн: 15 декабря 2023

Ключевые слова:

Диффузия
Покрывание
Хром
Никель
Химико-термическая обработка
Сталь

Финансирование

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

Благодарности

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

АННОТАЦИЯ

Введение. Рассмотрены основные способы увеличения работоспособности изделий, изготовленных из конструкционных сталей. Приведено обоснование выбора Ni и Cr в качестве основных компонентов покрытия. Приведено описание технологии диффузионного легирования из среды легкоплавких жидкометаллических растворов (ДЛЛЖР). **Целью работы** является выявление особенностей формирования покрытий при одновременном диффузионном насыщении никелем и хромом конструкционных сталей по технологии ДЛЛЖР. **Методика исследований.** ДЛЛЖР подвергались цилиндрические образцы диаметром 20 мм, длиной 30 мм. Образцы были изготовлены из конструкционных сталей марок Ст3, 30ХГСН2А, 40Х и 40Х13. В качестве технологической среды при ДЛЛЖР (транспортный расплав) использовался эвтектический расплав свинец-литий, в который в заданном количестве вводились никель и хром. ДЛЛЖР проводилось при 1050 °С в течение 300 минут. Металлографические исследования выполнялись на микрошлифах, подготовленных по стандартной методике. Исследования по определению толщины покрытий и их структуры проводились на микротвердомере Dura Scan Falcon 500. Определение элементного состава покрытий выполнялось методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) на сканирующем электронном микроскопе Tescan Lyla 3 с системой PCMA Oxford Ultim MAX. **Результаты и обсуждение.** В результате исследований было выявлено, что при ДЛЛЖР происходит формирование диффузионных Ni-Cr покрытий. Проведение ДЛЛЖР на конструкционных углеродистых и низколегированных сталях приводит к формированию двухслойных покрытий: поверхностный карбидный слой и переходный твердорастворный. При этом содержание хрома в поверхностных слоях может достигать 80 % при содержании никеля 1,5 %. Максимальная концентрация никеля наблюдалась в переходном слое и составила 21 % на глубине 5 мкм на стали 30ХГСН2А и 13 % на глубине 4,5 мкм для стали 40Х. Проведение ДЛЛЖР на сталях, содержащих карбидообразующие элементы в значительном количестве или содержащих углерод в малом количестве, приводит к формированию однослойных покрытий на базе твердых растворов. При этом содержание никеля в покрытии достигает 40 %, содержание хрома для стали Ст3 составило 14,5 %, для стали 40Х13 – 9 %.

Для цитирования: Особенности формирования Ni-Cr покрытий, полученных диффузионным легированием из среды легкоплавких жидкометаллических растворов / Э.Э. Бобылёв, И.Д. Стороженко, А.А. Маторин, В.Д. Марченко // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2023. – Т. 25, № 4. – С. 232–243. – DOI: 10.17212/1994-6309-2023-25.4-232-243.

Введение

Развитие технологий формирования функциональных покрытий на поверхности металлических изделий является одной из ведущих научных и технических задач в современном машиностроении [1–5]. Состав и структура поверхностных слоев изделий определяют такие их свойства, как износостойкость, коррозионная

*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

стойкость, трещиностойкость, прочность и др. Особенно важным видится влияние поверхностных слоев на коррозионную стойкость изделий [6]. Благодаря использованию коррозионностойких покрытий становится возможным применение конструкционных углеродистых, низко- и среднелегированных сталей взамен высоколегированных в устройствах, работающих в агрессивных средах.

С точки зрения повышения коррозионной стойкости конструкционных материалов интерес представляют такие элементы, как Ni, Cr, Al, Ti, Cu и др. [7–9]. При этом современной тенденцией формирования функциональных покрытий является применение элементных композиций на основе двух, трех и более компонентов [10]. Из всего многообразия возможных элементных композиций стоит выделить композиции на основе никеля и хрома. Никель образует непрерывный ряд твердых растворов с железом. Никелевые покрытия достаточно часто используют в качестве коррозионностойких, жаропрочных и жаростойких покрытий. Хром, так же как и никель, образует непрерывный ряд твердых растворов с железом. Однако хром является карбидообразующим элементом, что позволяет рассматривать его как элемент для формирования не только коррозионностойких покрытий, но и износостойких. В связи с этим перспективным является формирование покрытий на основе композиции Ni-Cr.

Известно много способов формирования покрытий на основе никеля и хрома, а именно: CVD, PVD, газопламенное напыление, гальванические способы, химико-термическая обработка (ХТО) [11–15]. При этом стоит обратить внимание на технологии ХТО в связи со следующими технологическими возможностями: простота технологических методов, возможность покрывать изделия сложной формы, высокая степень совместимости покрытия и покрываемого материала, обеспечение плавного градиента концентрации и свойств от покрытия к покрываемому материалу [16, 17]. Одной из перспективных технологий, относящихся к ХТО, является технология диффузионного легирования из среды легкоплавких жидкометаллических растворов (ДЛЛЖР). Технология основана на явлении изотермического массопереноса элементов покрытия в среде легкоплавких металлов [18, 19].

Расплав легкоплавких металлов выполняет роль транспортной среды для подвода диффузанта к поверхности покрываемого изделия. При этом сами элементы расплава в покрываемый образец не диффундируют. Изотермический массоперенос элемента-диффузанта состоит из следующих элементарных процессов: растворение диффундирующих элементов в расплаве, их диффузия к покрываемому материалу в жидкой фазе, адсорбция на поверхности, диффузия в твердой фазе.

Исходя из проведенных ранее исследований, стоит отметить, что важным фактором, влияющим на формирование покрытия, является элементный состав покрываемых материалов. Микроструктура образцов оказывает меньшее влияние на процесс формирования ввиду того, что для технологии ДЛЛЖР характерны высокие температура (от 900 до 1100 °С) и длительность (от 60 до 600 минут), что обуславливает протекание фазовых превращений в образце, приводящих структуру к равновесному состоянию.

Необходимо отметить, что формирование покрытий на основе двухкомпонентного диффузионного насыщения никелем и хромом по технологии ДЛЛЖР изучено недостаточно. Из ранее проведенных исследований известно, что покрытие было получено на таких материалах, как АРМКО-железо, сталь 10, Х6ВФ, 12Х18Н10Т [20, 21].

Целью данной работы является выявление особенностей формирования покрытий при одновременном диффузионном насыщении никелем и хромом конструкционных сталей по технологии ДЛЛЖР.

Задачи исследования:

- 1) выявить влияние элементного состава сталей на структуру поверхностных слоев покрываемого образца после ДЛЛЖР;
- 2) выявить влияние элементного состава сталей на микротвердость получаемых покрытий;
- 3) выявить влияние элементного состава сталей на концентрационное распределение элементов покрытия.

Методика

ДЛЛЖР подвергались цилиндрические образцы диаметром 20 мм длиной 30 мм из сталей марок Ст3, 40Х, 40Х13, 30ХГСН2А. Состав сталей приведен в таблице.

Элементный состав образцов Elemental composition of specimens

Марка стали	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu
Ст3	0,14–0,22	0,15–0,3	0,4–0,65	до 0,3	до 0,05	до 0,04	до 0,3	до 0,3
40X	0,36–0,44	0,17–0,37	0,5–0,8	до 0,3	до 0,035	до 0,035	0,8–1,1	до 0,3
40X13	0,35–0,44	до 0,6	до 0,6	до 0,6	до 0,025	до 0,03	12–14	–
30XГСН2А	0,27–0,34	0,9–1,2	1–1,3	1,4–1,8	до 0,025	до 0,025	0,9–1,2	до 0,3

Выбор данных сталей обусловлен возможностью выявления влияния углерода и других легирующих элементов (в частности, хрома и никеля) на процесс ДЛЛЖР.

ДЛЛЖР проводилось в разработанной нами установке в расплаве эвтектики Pb-Li, в которую добавлялся порошок хрома в количестве 5 масс.% и порошок никеля в количестве 10 масс.% [20]. Покрываемые изделия выдерживались 480 минут в расплаве при температуре 1050 °С в изотермическом режиме, при этом над поверхностью ванны находился аргон.

После ДЛЛЖР поверхность образцов очищали от остатков расплава травлением в смеси уксусной кислоты и перекиси водорода.

Состав диффузионных покрытий исследовали методом рентгеноспектрального микроанализа. При этом использовался растровый электронный микроскоп JEOL JSM-7500F, оснащенный рентгеновским спектрометром INCA x-sight (Oxford Instruments Analytical).

Для выявления травления образцов из стали Ст3, 40X применялся 4%-й раствор азотной кислоты в этиловом спирте, из сталей 40X13, 30XГСН2А – реактив Гречко.

Определение микротвердости осуществлялось на электронном твердомере Dura Scan Falcon 500. Измерение микротвердости покрытий, а также переходных слоев и основного материала проводилось при нагрузке 10 грамм (ГОСТ 9450).

Результаты и их обсуждение

В результате исследований было выявлено, что ДЛЛЖР никелем и хромом приводит к формированию диффузионных покрытий на поверхности всех исследуемых материалов. На рис. 1 представлены микрофотографии образцов.

В результате исследований было выявлено, что на поверхности всех исследуемых образ-

цов при ДЛЛЖР сформировались диффузионные покрытия, при этом покрытие состоит из поверхностного слоя и переходной зоны. Переходная зона характеризуется отличными как от покрытия, так и от покрываемого материала элементарным составом, структурой и микротвердостью (рис. 1–3). Однако структура и элементный состав этих покрытий были различны и определялись элементарным составом покрываемой стали. Так, на поверхности сталей 40X и 30XГСН2А происходит формирование карбидного слоя, что подтверждается результатами измерения микротвердости и результатами микро-рентгеноспектрального анализа (рис. 2, 3). При этом карбидные зерна ориентированы перпендикулярно поверхности образца (рис. 1, а, з). На сталях Ст3 и 40X13 формирования карбидного слоя не происходило. Формирование карбидного слоя связано с тем, что углерод, содержащийся в сталях, диффундирует к хрому, являющемуся сильным карбидообразующим элементом. При этом углерода, содержащегося в стали Ст3, оказалось недостаточно для формирования карбидного слоя. В случае со сталью 40X13 отсутствие карбидного слоя объясняется тем, что в данной стали углерод связан в карбиды хрома, – это не позволяет ему активно диффундировать к поверхности образца, как в случае формирования покрытия на стали 40X. Результаты измерения микротвердости представлены на рис. 2.

Для выявления особенностей формирования и строения покрытий образцы были подвергнуты микро-рентгеноспектральному анализу. Результаты представлены на рис. 3.

Из представленных выше результатов микро-рентгеноспектрального анализа выявлено, что элементный состав покрываемых материалов оказывал значительное влияние на концентрационное распределение элементов в поверхностных слоях изделий, подвергаемых ДЛЛЖР.

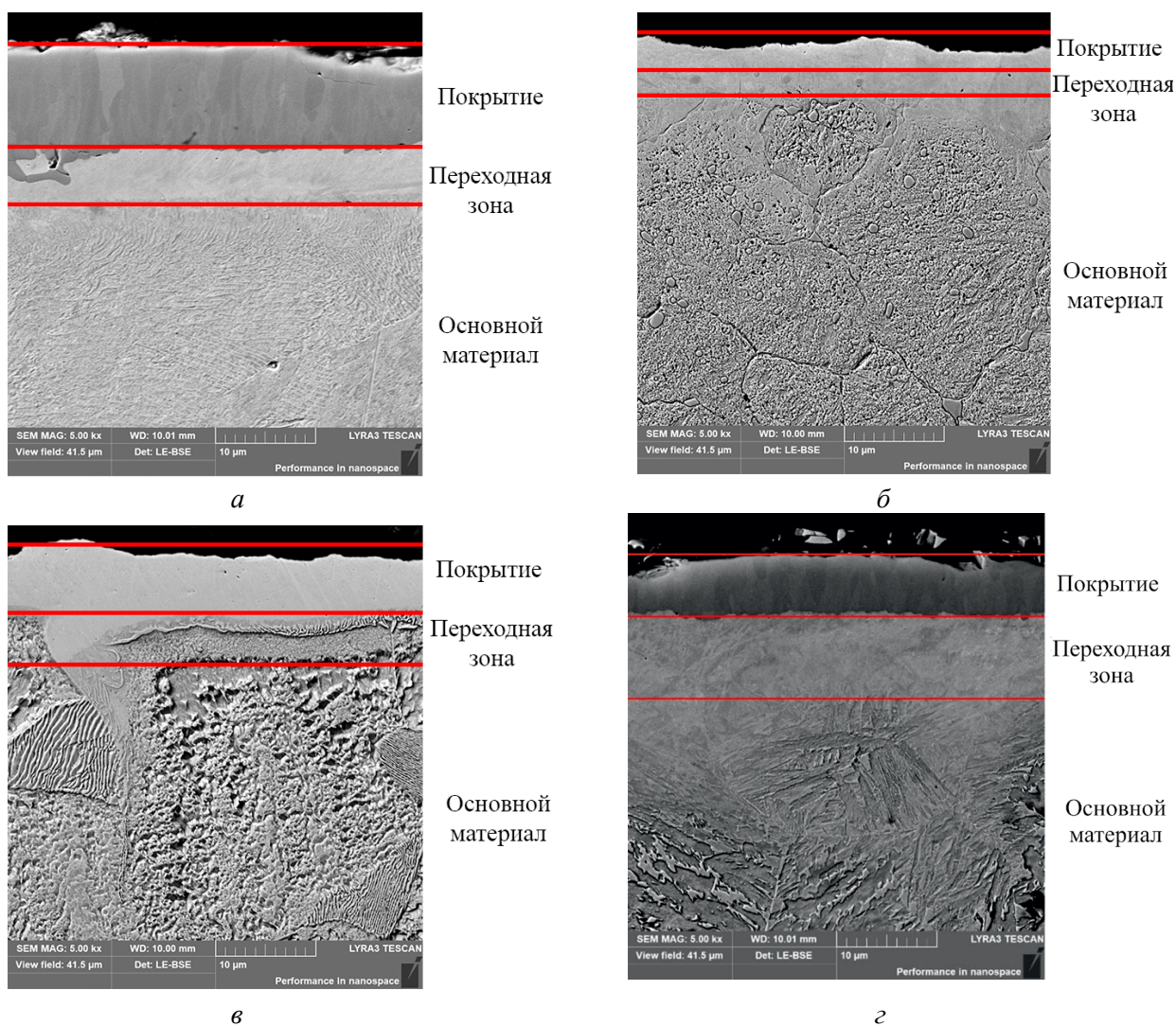


Рис. 1. Результаты ДЛЛЖР на сталях:
а – 40Х; б – 40Х13; в – Ст3; г – 30ХГСН2А

Fig. 1. DALMMS results on steel:
40Cr (a); 40Cr13 (б); St3 (в); 30CrMnSiNi2 (г)

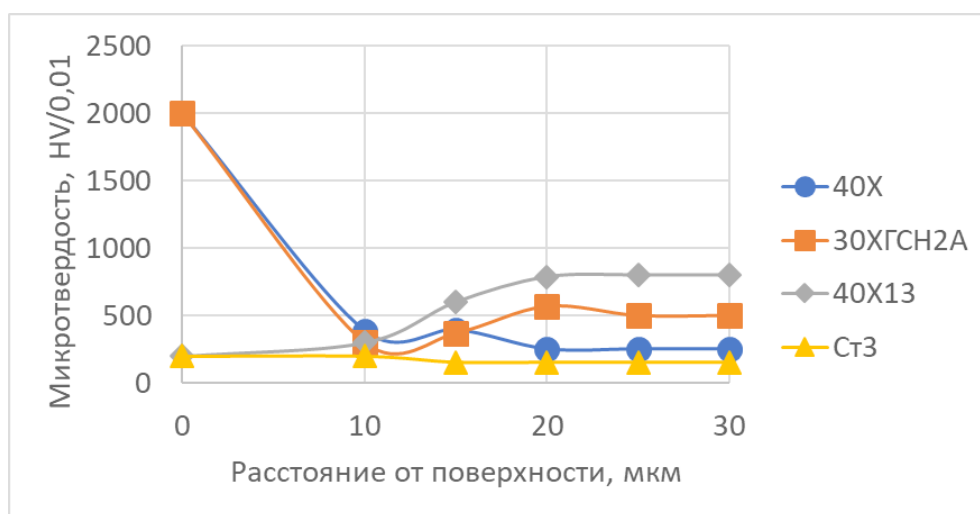


Рис. 2. Микротвердость образцов после ДЛЛЖР

Fig. 2. Microhardness of specimens after DALMMS

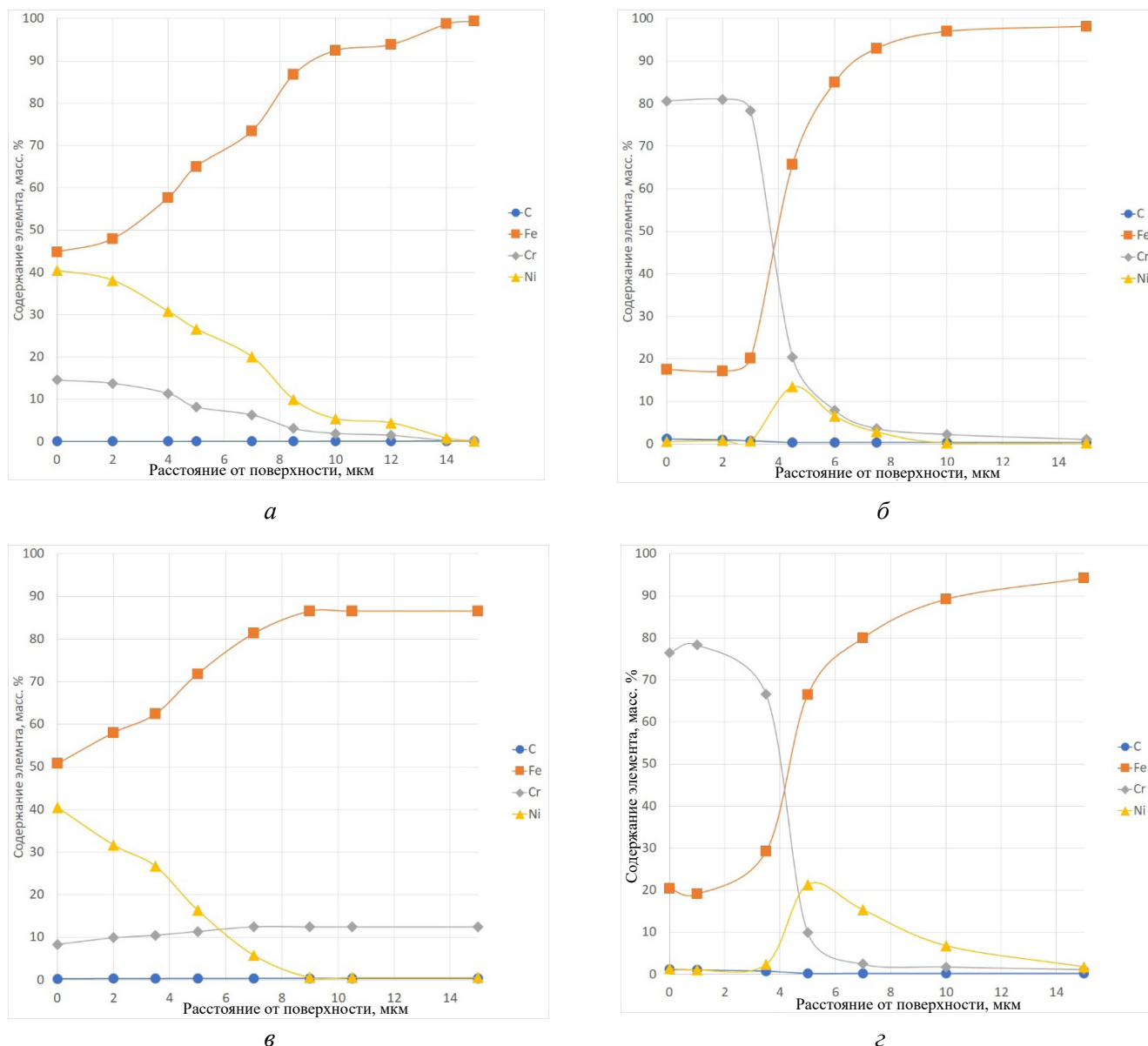


Рис. 3. Результаты микрорентгеноспектрального анализа образцов после нанесения покрытия:
а – Ст3; б – 40Х; в – 40Х13; г – 30ХГСН2А

Fig. 3. X-ray microanalysis results after DALMMS:
40Cr (а); 40Cr13 (б); St3 (в); 30CrMnSiNi2 (г)

С точки зрения элементного состава покрытия на сталях 40Х и 30ХГСН2А можно рассматривать состоящими из двух слоев: поверхностного слоя, обогащенного хромом, и промежуточного слоя, обогащенного никелем. Так, содержание хрома в поверхностном слое покрытия на стали 40Х составило 80 %, на стали 30ХГСН2А содержание хрома составило 78 %. Стоит также отметить характер распределения хрома по покрытию. На сталях 40Х и 30ХГСН2А наблюдается резкое снижение концентрации хрома при переходе от поверхностного слоя к слою, обогащенному никелем. Так, на глубине 5 мкм

для стали 40Х концентрация хрома снижается с 80 до 15 %, для стали 30ХГСН2А – с 78 до 10 %. Для стали 30ХГСН2А глубина, на которой содержание хрома соответствует концентрации основы, составляет 10 мкм. Для стали 40Х глубина диффузии хрома составила 15 мкм. При этом в поверхностном слое покрытий на данных сталях содержание никеля было достаточно невелико: 1,5 % для стали 30ХГСН2А и 0,5 % для стали 40Х. Максимальная концентрация никеля была выявлена на расстоянии 5 мкм от поверхности и составила 21 % для стали 30ХГСН2А и 13 % для стали 40Х.

В покрытиях, формирующихся на сталях Ст3 и 40Х13, содержание хрома было значительно ниже. Так, на стали Ст3 содержание хрома составило 15 %, на стали 40Х13 – 9 %. При этом изменение концентрации хрома происходило более плавно, чем на сталях 40Х и 30ХГСН2А. В покрытиях на сталях Ст3 и 40Х13 также было выявлено более высокое содержание никеля: на сталях Ст3 и 40Х13 содержание никеля на поверхности составило 40 %. Глубина диффузии никеля и хрома на стали Ст3 составила 14 мкм, на стали 40Х13 – 9 мкм. При этом на стали 40Х13 содержание хрома в покрытии составило 9 %. Концентрация хрома, соответствующая концентрации материала без покрытия, выявлялась на глубине 7 мкм. На стали Ст3 максимальная концентрация хрома составила 14,5 %. Концентрация хрома, соответствующая концентрации материала без покрытия, выявлялась на глубине 15 мкм.

Проанализировав данные микрорентгено-спектрального анализа, можно сделать вывод, что одним из основных факторов, влияющих на концентрационное распределение элементов в покрытии, их структуру и микротвердость, является элементный состав покрываемого материала, в особенности содержание углерода. Стали 40Х и 30ХГСН2А содержат достаточно большое количество углерода, при этом содержание хрома составляет около 1 %. Таким образом, большая часть углерода в данных сталях находится в виде цементита. Диффундирующий в процессе ДЛЛЖР хром образует на поверхности покрываемого материала собственные карбиды ввиду большего сродства к углероду, чем железо. Этот фактор обуславливает более интенсивную диффузию хрома в материалы, элементно-фазовый состав которых позволяет образовывать карбиды хрома. При этом под карбидным слоем образуется слой с повышенной концентрацией никеля. Формирование этого слоя обусловлено низкой взаимной растворимостью никеля и карбидов. Стоит также отметить, что на сталях Ст3 и 40Х13 формирование карбидного слоя не происходило. На стали Ст3 отсутствие карбидного слоя объясняется недостаточным содержанием углерода для его образования. На стали 40Х13 ввиду большого содержания хрома отсутствие карбидного слоя объясняется тем, что эта сталь содержит в своем составе карбид (Сг,

Fe)₂₃С₆: это не позволяет углероду активно диффундировать к хрому, полученному при ДЛЛЖР, и тем самым формировать карбидный слой. Так, при сравнении содержание хрома в покрытиях на сталях 40Х и 40Х13 было выявлено различие значений концентраций в 8,8 раза, что говорит о значительном влиянии процентного содержания углерода и хрома в стали. В случае, когда углерод связан в карбиды элементов, обладающих меньшим сродством к углероду, чем хром, происходит диффузия углерода к хрому, полученному при ДЛЛЖР, и формирование карбидов на основе хрома.

Распределение никеля в покрытиях также имело свои особенности. На образцах, имеющих на поверхности карбидный слой, никель оттеснялся в зону под этим слоем. Например, на образце из стали 30ХГСН2А максимальная концентрация никеля наблюдалась на глубине 5 мкм и составила 21 %, при этом содержание никеля в карбидном слое составило 1,5 % (рис. 3). Малое содержание никеля в карбидном слое объясняется низкой взаимной растворимостью никеля и карбидов хрома. Аналогичный слой, обогащенный никелем, наблюдался и на стали 40Х. Максимальная концентрация никеля составила 13 % на глубине 4,5 мкм. Далее концентрация никеля плавно падала до концентрации, характерной для материала без покрытия. На сталях Ст3 и 40Х13 концентрация никеля была значительно выше и составляла 40 % на поверхности образца. Далее концентрация плавно снижалась до значений концентрации, характерных для материала без покрытия.

Полученные данные о структуре покрытий хорошо согласуются с уже известными результатами диффузионного насыщения никелем и хромом по технологии ДЛЛЖР таких материалов, как АРМКО-железо, сталь 10 и Х6ВФ [21]. Таким образом, при формировании покрытий на сталях 40Х, 30ХГСН2А с точки зрения элементного состава и структуры покрытия состоят из нескольких функциональных слоев: поверхностного карбидного и переходного. При этом слои имеют четкую границу раздела. Для сталей 40Х13 и Ст3 формируется однослойное покрытие. На рис. 4 представлены ЭДС-изображения сталей 40Х и Ст3, характеризующие элементный состав диффузионных покрытий.

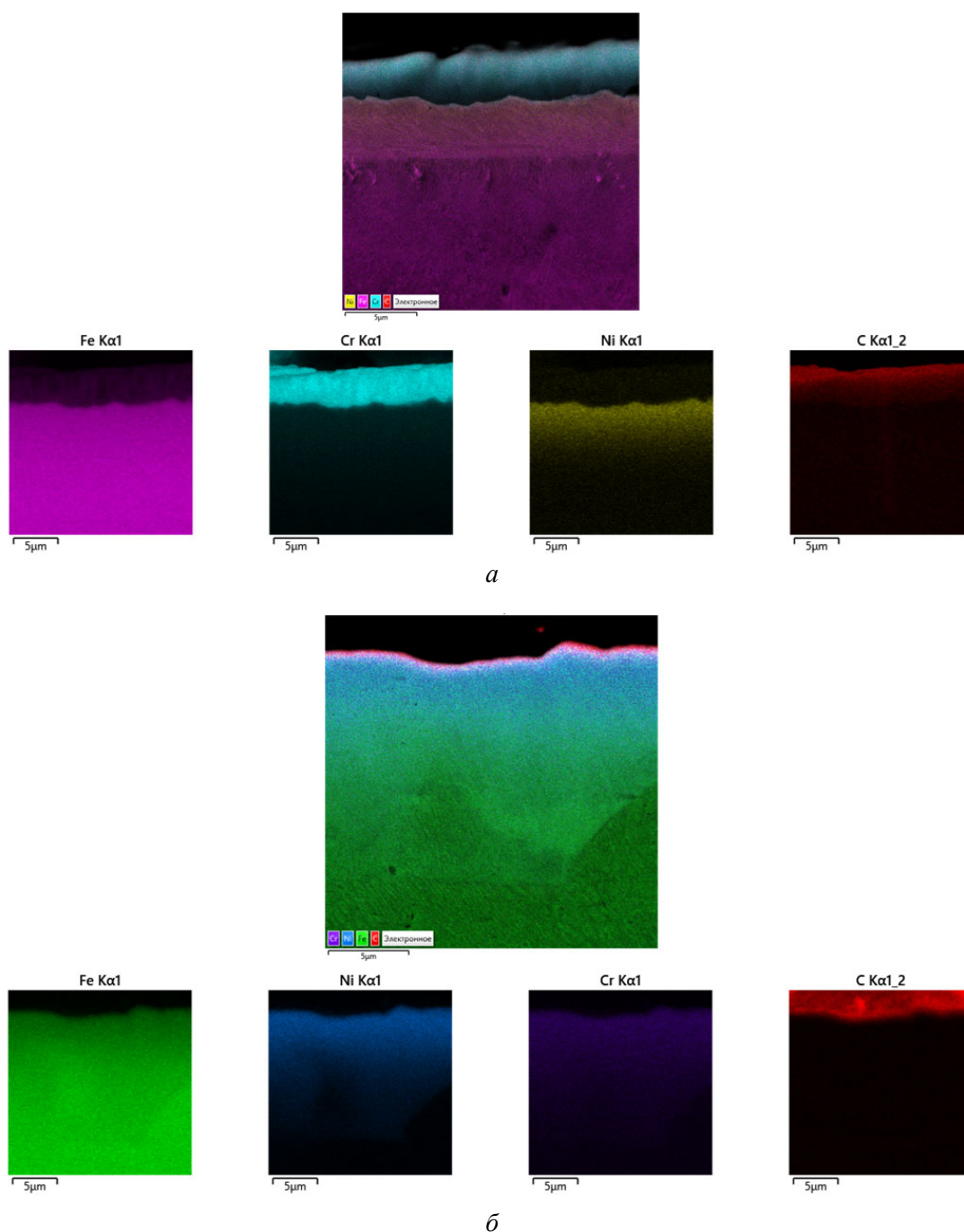


Рис. 4. ЭДС-изображения диффузионных покрытий на сталях:
а – 40Х; б – Ст3

Fig. 4. EDS of diffusion coatings on steels:
40Cr (a); St3 (б)

Представленные изображения показывают распределение элементов в покрытии и между диффузионными слоями. Так, у образца из стали 40Х, имеющего Ni-Cr покрытие, поверхностный слой состоит из карбидных зерен, вытянутых в направлении диффузии; переходный слой представляет собой твердый раствор Fe(Ni,Cr) (рис. 4, а). Покрытие на образце, изготовленном

из стали Ст3, формируется на базе твердых растворов системы Fe(Ni,Cr) (рис. 4, б).

Таким образом, было выявлено, что формирование Ni-Cr покрытий, полученных по технологии ДЛЛЖР, при условии постоянства технологических режимов в значительной мере зависит не только от элементного состава покрываемых материалов, но и от их фазового состава.

Выводы

1. Установлено, что при ДЛЛЖР конструкционных сталей никелем и хромом происходит формирование диффузионных покрытий общей толщиной до 15 мкм.

2. Проведение ДЛЛЖР на углеродистых и низколегированных сталях приводит к формированию двухслойных покрытий, состоящих из поверхностного карбидного слоя и переходного твердорастворного. При этом содержание хрома в поверхностных слоях достигает 80 % при содержании никеля 1,5 %. Максимальная концентрация никеля наблюдается в переходном слое и составляет 21 % на глубине 5 мкм на стали 30ХГСН2А и 13 % на глубине 4,5 мкм для стали 40Х.

3. Проведение ДЛЛЖР на сталях, содержащих карбидообразующие элементы или содержащих углерод в малом количестве, приводит к формированию однослойных покрытий на базе твердых растворов. При этом содержание никеля в покрытии достигает 40 %; содержание хрома для стали Ст3 составляет 14,5 %, для стали 40Х13 – 9%.

4. Толщина покрытий, их элементный состав, структура и микротвердость зависят от элементно-фазового состава покрываемого материала. Максимальная толщина покрытия достигается при условии формирования однослойных покрытий. Максимальная микротвердость покрытий достигается при условии формирования поверхностного карбидного слоя и составляет 20 000 МПа.

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. Effect of surface conditions on the localized corrosion of copper tubes / S.-J. Ko, Y.-H. Lee, K.-S. Nam, E.-H. Park, J.-G. Kim // *Materials Chemistry and Physics*. – 2023. – Vol. 302. – P. 127747. – DOI: 10.1016/j.matchemphys.2023.127747.

7. 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.

8. A comparative study of the microstructure and corrosion resistance of Fe-based/B₄C composite coatings with Ni-added or Cu-added by vacuum cladding / H. Yu, Z. Luo, X. Zhang, Y. Feng, G. Xie // *Materials Letters*. – 2023. – Vol. 335. – P. 133730. – DOI: 10.1016/j.matlet.2022.133730.

9. Li R., Cheng C., Pu J. NaCl-induced hot-corrosion behavior of TiAlN single-layer and TiAlN/Ti multilayer coatings at 500°C // *Materials Today Communications*. – 2022. – Vol. 33. – P. 104421. – DOI: 10.1016/j.mtcomm.2022.104421.

10. Nóvoa X.R., Pérez C. The use of smart coatings for metal corrosion control // *Current Opinion in Electrochemistry*. – 2023. – Vol. 40. – P. 101324. – DOI: 10.1016/j.coelec.2023.101324.

11. 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.

12. Sahu J.N., Sasikumar C. 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.

13. 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.

14. *Лахтин Ю.М., Арзамасов Б.Н.* Химико-термическая обработка металлов. – М.: Металлургия, 1985. – 256 с.
15. 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.
16. 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.
17. *Liu Y.D., Li W.* Inhibiting effect of Ni/Re diffusion barrier on the interdiffusion between Ni-based coating and titanium alloys // *Materials Today Communications*. – 2023. – Vol. 35. – P. 106192. – DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.106192.
18. *Соколов А.Г., Бобылев Э.Э.* Кинетика формирования покрытий на базе карбида титана, нанесенных по технологии диффузионной металлизации из среды легкоплавких жидкометаллических растворов, на сплавах типа ТК и ВК // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. – 2016. – № 2 (71). – С. 59–69. – DOI: 10.17212/1994-6309-2016-2-59-69.
19. *Соколов А.Г., Бобылев 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.
20. Sokolov A.G., Bobylev E.E., Storozhenko I.D. Formation of diffusion coatings based on nickel and chromium in the medium of fusible liquid metal solutions on austenitic steels // *Solid State Phenomena*. – 2021. – Vol. 316. – P. 851–856.
21. *Соколов А.Г.* Разработка теоретических и технологических основ повышения стойкости режущего и штампового инструмента за счет диффузионной металлизации из среды легкоплавких жидкометаллических растворов: дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.09. – Краснодар, 2008. – 384 с.

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



Features of the formation of Ni-Cr coatings obtained by diffusion alloying from low-melting liquid metal solutions

Eduard Bobylev^{a, *}, Ivan Storojenko^b, Anastas Matorin^c, Viacheslav Marchenko^d

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

^a  <https://orcid.org/0000-0001-7754-1807>,  ebobylev@mail.ru; ^b  <https://orcid.org/0000-0002-0900-9330>,  storojenko_armv@mail.ru;
^c  <https://orcid.org/0009-0003-5405-8451>,  anastas_brsoyan@mail.ru; ^d  <https://orcid.org/0000-0002-3514-0201>,  mwsat79@gmail.com

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 08 August 2023

Revised: 22 August 2023

Accepted: 19 October 2023

Available online: 15 December 2023

Keywords:

Diffusion

Coating

Chromium

Nickel

Thermochemical treatment

Steel

Funding

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.

Acknowledgements

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

ABSTRACT

Introduction. The main ways to increase steel parts properties are considered. The rationale for choosing *Ni* and *Cr* as the main components of the coating is given. The technology of diffusion alloying from low-melting liquid metal solutions (*DALMMS*) is given. **The purpose of this work** is to identify the features of the coatings formation with simultaneous diffusion saturation of nickel and chromium structural steels using the *DALMMS* technology. **Methodology.** Cylindrical specimens with a diameter of 20 mm and a length of 30 mm were subjected to *DALMMS*. The specimens were manufactured of the following structural steels: carbon steel *St3*, alloyed carbon steels *40Cr*, *40Cr13*, and extrafine steel *30CrMnSiNi2*. As a technological medium with *DALMMS* (transport melt), a *Pb-Li* eutectic melt with the specified content of *Ni* and *Cr* was used. Metallographic studies were carried out on microsections prepared according to the standard methodology. 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 X-ray microanalysis on a *Tescan Lyra 3* scanning electron microscope with the *Oxford Ultim MAX PCMA* system. **Results and discuss.** It is revealed that the formation of diffusive *Ni-Cr* coatings occurs with *DALMMS*. With *DALMMS* of structural steels contained carbon in cementite form two-layers coatings are formed: surface carbide layer and transition solid-soluble one. At the same time, the chromium content in the surface layers reaches 80 % with a nickel content of 1.5 %. The maximum *Ni* concentration is observed in the transition layer and amounts to 21 % at a depth of 5 μm on steel *30CrMnSiNi2* and 13 % at a depth of 4.5 μm for steel *40Cr*. Carrying out the *DALMMS* on steels containing carbon in the form of chromium carbides, or containing carbon in small amounts, leads to the formation of single-layer coatings based on solid solutions. The *Ni* content in the coating reaches 40 %, the chromium content for steel *St3* is 14.5 %; for steel *40Cr13* it was 9 %.

For citation: Bobylev E.E., Storojenko I.D., Matorin A.A., Marchenko V.D. Features of the formation of Ni-Cr coatings obtained by diffusion alloying from low-melting liquid metal solutions. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2023, vol. 25, no. 4, pp. 232–243. DOI: 10.17212/1994-6309-2023-25.4-232-243. (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.

* Corresponding author

Bobylev 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: ebobylev@mail.ru

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.
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. Ko S.-J., Lee Y.-H., Nam K.-S., Park E.-H., Kim J.-G. Effect of surface conditions on the localized corrosion of copper tubes. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, vol. 302, p. 127747. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2023.127747.
7. 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.
8. Yu H., Luo Z., Zhang X., Feng Y., Xie G. A comparative study of the microstructure and corrosion resistance of Fe-based/B₄C composite coatings with Ni-added or Cu-added by vacuum cladding. *Materials Letters*, 2023, vol. 335, p. 133730. DOI: 10.1016/j.matlet.2022.133730.
9. Li R., Cheng C., Pu J. NaCl-induced hot-corrosion behavior of TiAlN single-layer and TiAlN/Ti multilayer coatings at 500°C. *Materials Today Communications*, 2022, vol. 33, p. 104421. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2022.104421.
10. Nóvoa X.R., Pérez C. The use of smart coatings for metal corrosion control. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2023, vol. 40, p. 101324. DOI: 10.1016/j.coelec.2023.101324.
11. 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.
12. Sahu J.N., Sasikumar C. 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.
13. 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.
14. Lakhtin Yu.M., Arzamasov B.N. *Khimiko-termicheskaya obrabotka metallov* [Chemical and thermal treatment of metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1985. 256 p.
15. 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.
16. 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.
17. Liu Y.D., Li W. Inhibiting effect of Ni/Re diffusion barrier on the interdiffusion between Ni-based coating and titanium alloys. *Materials Today Communications*, 2023, vol. 35, p. 106192. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.106192.
18. Sokolov A.G., Bobylyov E.E. Kinetika formirovaniya pokrytii na baze karbida titana, nanesennykh po tekhnologii diffuzionnoi metallizatsii iz sredy legkoplavkikh zhidkometallicheskich rastvorov, na splavakh tipa TK i VK [The kinetics of formation of coatings based on titanium carbide during diffusion metallization from the fusible liquid metal solutions, on the hard alloys]. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2016, no. 2 (71), pp. 59–69. DOI: 10.17212/1994-6309-2016-2-59-69.
19. Sokolov A.G., Bobylyov E.E. Povyshenie iznosostoikosti izdelii iz austenitnykh stalei putem sovmeshcheniya tekhnologii tsementatsii i diffuzionnogo legirovaniya v srede legkoplavkikh zhidkometallicheskich rasplavov [Increase of durability of austenitic steel by overlap of carburization and diffusion saturation from liquid metal medium solutions technologies]. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Tekhnika i tekhnologii = Journal*

of Siberian Federal University. *Engineering & Technologies*, 2020, vol. 13 (4), pp. 502–511. DOI: 10.17516/1999-494X-0241.

20. Sokolov A.G., Bobylev E.E., Storozhenko I.D. Formation of diffusion coatings based on nickel and chromium in the medium of fusible liquid metal solutions on austenitic steels. *Solid State Phenomena*, 2021, vol. 316, pp. 851–856.

21. Sokolov A.G. *Razrabotka teoreticheskikh i tekhnologicheskikh osnov povysheniya stoikosti rezhushchego i shtampovogo instrumenta za schet diffuzionnoi metallizatsii iz sredy legkoplavkikh zhidkometallicheskih rastvorov*. Diss dokt. tekhn. nauk [Development of theoretical and technological bases for increasing the durability of cutting and stamping tools due to diffusion metallization from the medium of low-melting liquid metal solutions. Dr. tech. sci. diss.]. Krasnodar, 2008. 384 p.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2023 The Authors. Published by Novosibirsk State Technical University. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).