

УДК 621.785:536.423

Погребова І.С., Янцевич К.В.

**ЖАРОСТІЙКІСТЬ ДИФУЗІЙНИХ ХРОМОСИЛІЦИДНИХ ПОКРИТТІВ,
НАНЕСЕНИХ НА ВУГЛЕЦЕВІ СТАЛІ**

The paper studies heat resistance and the mechanism of high-temperature oxidation of chromosilicide diffusion coatings applied on a surface of carbon steels by a gas method. We define the factors of influence on the process of high-temperature steels oxidation with the obtained coatings. The interrelation between the composition, the structure of diffusion layers and the speed of high-temperature oxidation is established. We show that the obtained coatings have a high heat resistance in an interval of temperatures between 623–1273 K. Finally, we propose the structure of a sealing mixture to decrease the speed of the high-temperature oxidation of diffusion coatings at a long isothermal endurance.

Вступ

Комплексне насичення вуглецевих сталей хромом і кремнієм призводить до утворення на їх поверхні дифузійних покриттів, які мають цінні комплекси експлуатаційних властивостей: високу твердість, міцність, зносостійкість, жаростійкість та кислотостійкість [1, 2]. У процесі високотемпературного окиснення хромосиліцидних покриттів на поверхні сталей можуть утворюватися щільні оксидні плівки, захисні властивості яких залежать від складу та структури покриттів, способу їх одержання, умов перебігу корозійного процесу. Утворення захисних оксидних плівок може призводити до підвищення жаростійкості хромосиліцидних покриттів відносно аналогічних однокомпонентних і розширення сфери їх практичного застосування [3]. Але, незважаючи на доцільність та перспективність використання процесу хромосиліціювання, цей метод хіміко-термічної обробки металів не набув до цього часу широкого застосування в промисловості. Це пов'язано з недостатністю простих, екологічно чистих способів нанесення дифузійних покриттів, відсутністю цілеспрямованих досліджень їх складу, структури та захисних властивостей.

У НТУУ "КПІ" розроблено новий високо-ефективний спосіб газового хромосиліціювання сталей, який дає можливість отримувати хромосиліцидні покриття з високим комплексом фізико-хімічних властивостей, що вказує на перспективність його використання при антикорозійному захисті металів [4–6].

Постановка задачі

Мета – дослідити жаростійкість дифузійних хромосиліцидних покриттів, які нанесені на вуглецеві сталі розробленим нами газовим

методом. Відповідно до поставленої мети необхідно вирішити такі завдання: дослідити закономірності високотемпературного окиснення нанесених на вуглецеві сталі хромосиліцидних покриттів, розробити рекомендації з їх практичного використання.

Методика експерименту

Дифузійні хромосиліцидні покриття наносили газовим методом на сталі 20, 45, У10А у спеціально розробленій установці, яка мала реакційну камеру нової конструкції [5]. Процес проводили впродовж шести годин у замкнутому реакційному середовищі при тиску активної газової фази (10^4 Па) та температурі 1323 К. Як вихідні реагенти для нанесення покриттів використовували порошки хрому, кремнію та чотирихлористий вуглець [6]. Жаростійкість покриттів вивчали термогравіметричним методом на установці "Дериватограф Q-1500D" (при нагріванні зразків у атмосфері повітря впродовж однієї години до 1273 К), а також у спеціально розробленій шахтній печі (при температурах ізотермічної витримки 623, 823, 923, 1023 К та часі окиснення одна–три години). Дослідження проводили з використанням аналітичних терезів марки АДВ-200 та терморегулятора марки ЕПД-120. За даними масометричних досліджень розраховували масометричний показник корозії $K_m = \frac{\Delta m}{S\tau}$, кг/(м²·год), де Δm – зміна маси зразків з поверхні (S) за час випробування (τ), та будували залежності $\Delta m - \tau$ і $\lg K_m - \lg \tau$. Рентгеноструктурним пошаровим аналізом встановлювали фазовий склад покриттів перед та після проведення їх високотемпературного окиснення. Дослідження проводили на дифрактометрі ДРОН-УМ1 у монохроматичному $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні.

Аналіз результатів

Рентгеноструктурним пошаровим аналізом було встановлено, що на поверхні зразків на сталях з низьким вмістом вуглецю (20, 45) дифузійні шари складаються з двох зон – зовнішньої $(10-15) \cdot 10^{-6}$ м, яка містить карбіди хрому Cr_{23}C_6 і Cr_7C_3 (з більшим вмістом карбіду хрому Cr_{23}C_6) та внутрішньої $(60-80) \cdot 10^{-6}$ м, яка являє собою твердий розчин Si та Cr в α -Fe. На поверхні сталі У10А, яка містить більшу кількість вуглецю, утворюються дифузійні шари, які складаються тільки з карбідів Cr_{23}C_6 та Cr_7C_3 . При глибині шару до $25 \cdot 10^{-6}$ м співвідношення цих карбідів у дифузійному шарі приблизно однакове, у більш глибоких шарах переважає карбід Cr_7C_3 . Товщина покриттів, нанесених на вуглецеві сталі 20, 45, У10А, має 100, 120, $80 \cdot 10^{-6}$ м відповідно [6].

Аналіз кривих, отриманих за допомогою установки “Дериватограф Q-1500D”, виявив (рис. 1, а), що при нагріві зразків сталі 45 з силіцидними покриттями спостерігається як зміна маси (ТГ), так і зміна швидкості збільшення її маси (ДТГ). На кривій зміни вмісту тепла (ДТА), отриманій при окисненні силіцидних покриттів, виявлено кілька піків, спрямованих донизу, які свідчать про можливість перебігу на поверхні зразків хімічних реакцій, які супроводжуються поглинанням теплоти. Отримані силіцидні покриття починають окиснюватися вже при температурі 973 К і мають недостатньо високу жаростійкість при температурах 1073–1173 К.

При високотемпературному окисненні зразків з хромосиліцидними (рис. 1, б) покриттями

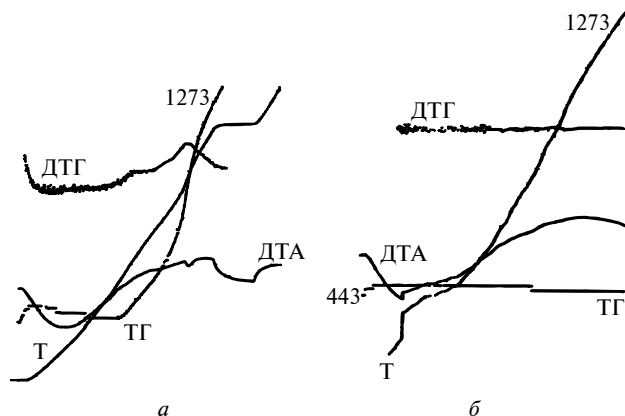


Рис. 1. Криві зміни маси (ТГ), швидкості зміни маси (ДТГ) та зміни вмісту тепла (ДТА), отримані при окисненні зразків з покриттями на основі кремнію (а) та хрому і кремнію (б) на сталі 45 протягом 1 год

в інтервалі температур 373–443 К спостерігається протікання тільки однієї хімічної реакції, яка пов'язана з поглинанням тепла. При цьому, незважаючи на значний екзотермічний ефект, на кривих зміни маси (ТГ) та швидкості зміни маси зразків (ДТГ) до температури 1273 К ніяких істотних відхилень впродовж 3600 с не спостерігається. Така відсутність зміни маси зразків з хромосиліцидними покриттями при нагріві до 1273 К та перебіг тільки однієї хімічної реакції при температурі 373–443 К може свідчити про те, що, мабуть, саме в цьому інтервалі температур на їх поверхні утворюється щільна, невелика за масою та товщиною оксидна плівка, яка й захищає дифузійний шар від його подальшого окиснення.

Для вивчення кінетики окиснення хромосиліцидних покриттів, отриманих при різних умовах ізотермічної витримки, за дослідними даними були побудовані залежності збільшення маси зразків від часу окиснення при температурах 623, 823, 923 і 1023 К (рис. 2). Як можна побачити з наведених експериментальних даних, залежності збільшення маси зразків від часу ізотермічної витримки окиснення при всіх

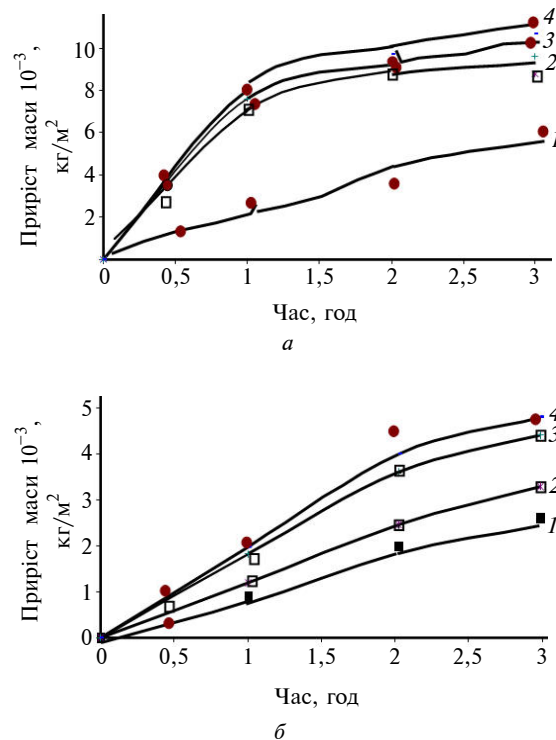


Рис. 2. Залежність збільшення маси зразків з хромосиліцидними покриттями на сталях У10А (а) і 45 (б) від часу окиснення при різних температурах ізотермічної витримки: 1 – 623 К; 2 – 823 К; 3 – 923 К; 4 – 1023 К

вказаних температурах мають параболічний характер, що може свідчити про дифузійний механізм процесу окиснення досліджених захисних покриттів. Справедливість дифузійного механізму окиснення покриттів підтверджується також побудованими графічними залежностями в координатах $\lg K_m - \lg t$, які для всіх досліджених температур окиснення мають пряму лінію, а їх коефіцієнт кореляції лежить в інтервалі 0,96–0,99 (рис. 3).

Проведені масометричні дослідження показали, що жаростійкість досліджених покриттів підвищується від сталі У10А до сталей 20 та 45,

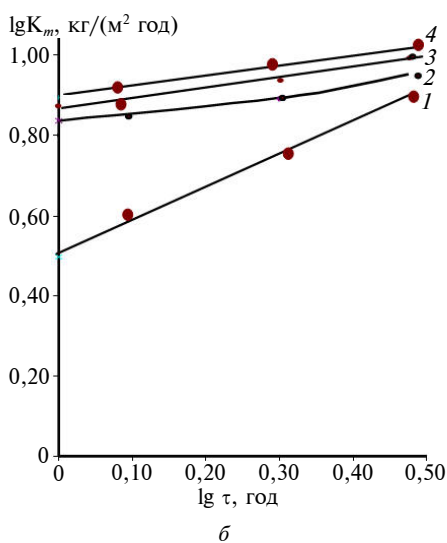
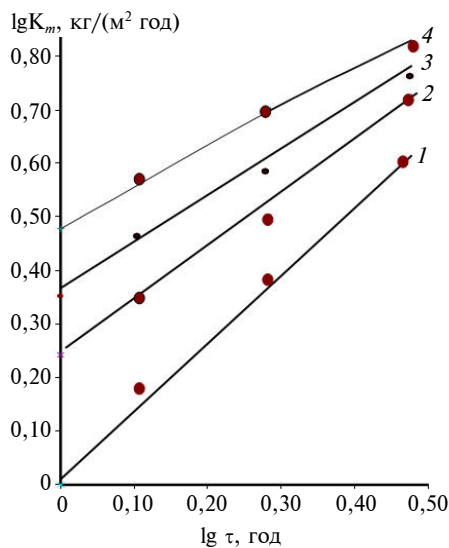


Рис. 3. Залежність $\lg K_m - \lg t$ для зразків з хромосиліцидними покриттями на сталях 45 (а) і У10А (б) при різних температурах витримки: 1 – 623 К; 2 – 823 К; 3 – 923 К; 4 – 1023 К

що найпомітніше впродовж однієї години окиснення. Так, швидкість окиснення покриттів, нанесених на сталі У10А, 20 та 45, після 3600 с випробувань відповідно становить (кг/м²): при температурі 623 К – 3,13, 2,00, 1,00; 823 К – 6,27, 2,90, 1,50; 1023 К – 7,84, 4,00, 3,00. Після 2·3600 с випробувань швидкість їх окиснення становить (кг/м²): 2,36, 2,50, 5,49 при 623 К; 3,54, 2,75, 7,84 при 823 К; 4,54, 5,00, 9,02 при 1023 К відповідно. Різниця, яка спостерігається в швидкості окиснення покриттів, нанесених на різні сталі, пов'язана насамперед з різними складом і структурою отриманих дифузійних шарів.

Так, атомарний вміст кремнію, здатний значно підвищити жаростійкість матеріалів [6], у зовнішній зоні покриття на сталях 20 та 45 становить 0,39 і 0,15 % відповідно, у внутрішній – досягає до 3,01 і 8,15 %, у той час як у покритті, нанесеному на сталь У10А, він не перевищує 0,4–0,45 %. Крім цього, невисока швидкість окиснення хромосиліцидних покриттів, нанесених на сталі 20 та 45, може бути зумовлена і деякими іншими причинами: ймовірністю утворення захисних шарів хрому, що входить до складу твердого розчину покриття на цих сталях [6]; невеликим вмістом заліза у їх карбідних фазах; значно більшою часткою в них карбиду $Cr_{23}C_6$, який стійкіший до окиснення, ніж карбід Cr_7C_3 [4]. Ці висновки про вирішальну роль оксидів хрому та кремнію в підвищенні жаростійкості покриттів підтверджуються результатами рентгеноструктурного аналізу, відповідно до якого на поверхні сталі 45 з нанесеними хромосиліцидними покриттями після окиснення при 1273 К впродовж однієї години утворюються оксиди кремнію SiO_2 і хрому Cr_2O_3 , складний оксид типу $FeCr_2O_4$ та карбонітрид типу $Cr_2(CN)$, який утворюється за рахунок азоту повітря та кількість якого у дифузійному шарі є незначною. При цьому оксид SiO_2 розміщується переважно тільки на поверхні дифузійного шару та на глибині $15 \cdot 10^{-6}$ м практично відсутній.

Для підвищення часу ізотермічної витримки зразків можна використовувати спеціальні захисні засоби (вакуум, інертні атмосфери, розчини солей, селітри, шлаки, засипки, річний пісок, карбюризатори, чавунну стружку тощо), які обмежують контакт металевої поверхні з агресивним середовищем. На цій основі нами було розроблено та запропоновано склад

герметизуючого порошку, який містить у відсотках по масі $(20-50)\text{Al}_2\text{O}_3$ і $(50-80)\text{SiC}$. Розроблена суміш не змінює свій склад під час нагріву та довгої ізотермічної витримки при температурі 773–1473 К, не спікається, не налипає на вироби та не змінює свої властивості під час їх обробки [7]. Це дає можливість рекомендувати її для практичного застосування з метою захисту дифузійних хромосиліцидних покриттів протягом тривалого часу від високотемпературного окиснення. Отримані запропонованим способом хромосиліцидні покриття жаростійкістю зовсім не поступаються іншим хромосиліцидним покриттям, які були отримані іншими методами (наприклад електролізним), та мають високу жаростійкість порівняно з силіцидними покриттями.

1. *Ляхович Л.С., Ворошин Л.Г., Панич Г.Г., Щербаков Э.Д.* Многокомпонентные диффузионные покрытия. – Минск: Наука и техника, 1974. – 268 с.
2. *Похмурский В.И., Данилов В.В., Голубец В.М.* Повышение коррозионной стойкости стали с помощью диффузионных покрытий. – К.: Наук. думка, 1989. – 188 с.
3. *Удовицкий В.И.* Антифрикционное пористое силицирование углеродистых сталей. – М.: Машиностроение. – 1977. – 196 с.
4. *Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Погребова І.С. та ін.* Карбідні покриття на сталях і твердих сплавах. – Тернопіль: Лілея, 1998. – 144 с.
5. *Патент України № 50193 А.* Спосіб нанесення карбідних покриттів / Лоскутов В.Ф., Погребова І.С., Лоскутова Т.В., Янцевич К.В., Нестеренко Ю.В.; Власник НТУУ “КПІ”; Заявл. 16.11.2001; Опубл. 15.10.2002, Бюл. № 10.

Висновки

Встановлено, що хромосиліцидні покриття, отримані газовим методом, мають високу жаростійкість до температури 1273 К.

Зменшення швидкості високотемпературного окиснення хромосиліцидних покриттів при процесах хіміко-термічної обробки можна досягнути через використання запропонованого в статті масового складу герметизуючої суміші на основі $(20-50)\%$ Al_2O_3) та $(50-80)\%$ SiC , яка захищена патентом України на винахід.

Оскільки температура нагріву під гартування інструментальних і деяких інших сталей не перевищує 1050 К, це дасть нам можливість у майбутньому дослідити процес термічної обробки великої групи сталей з хромосиліцидними покриттями без застосування захисної атмосфери.

6. *Лоскутов В.Ф., Погребова І.С., Бобіна М.М. та ін.* Вибір раціонального складу вихідних реагентів та режимів ведення процесу при хромосиліциюванні вуглецевих сталей // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – 8, № 3. – С. 618–623.
7. *Патент України № 54844 А.* Спосіб герметизації контейнерів при хіміко-термічній обробці металевих виробів / Чернега С.М., Лоскутов В.Ф., Лоскутова Т.В., Єгорова О.М., Дяченко О.А., Янцевич К.В.; Власник НТУУ “КПІ”; Заявл. 24.04.2002; Опубл. 17.03.2003, Бюл. № 3.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
04 квітня 2011 року