

В.Г. Хижняк¹, М.В. Аршук², М.В. Карпець³

Фізико – хімічні умови отримання та будова хромоалітованої сталі 12X18H10T

^{1,2} НТУУ «КПІ», Київ, вул. Політехнічна, 35, (044) 454-93-10, marina351@rambler.ru

³ ІПМ ім. І.М. Францевича НАН України, 03142, Київ-142, вул. Кржижанівського, 3

Встановлені фізико-хімічні умови нанесення на поверхню сталі 12X18H10T комплексних покриттів за участю хрому та алюмінію в закритому реакційному просторі за умов зниженого тиску в середовищі хлору. Проаналізовано та узагальнено залежності парціального тиску хлоридів хрому та алюмінію, складу конденсованого стану від складу вихідної системи. Досліджено склад та будову хромоалітованих покриттів з попередньо нанесеним бар'єрним шаром нітриду титану TiN на сталі 12X18H10T.

Ключові слова: хромоалітування, рівноважний склад, реакційне середовище, покриття, бар'єрний шар, сталь 12X18H10T.

Стаття постуила до редакції 12.05.2011; прийнята до друку 15.06.2011.

Вступ

Хромоалітування є одним із ефективних методів захисту сплавів від окислення при високих температурах та підвищення їх корозійної та зносостійкості [1-3]. Для дифузійного нанесення на поверхню хрому та алюмінію використовують різні технологічні прийоми, але найбільше розповсюдження знайшли способи, в яких використовували порошки хрому та алюмінію, активатори та утворені за їх участю активні газові середовища.

I. Постановка задачі

Правильний вибір технологічних параметрів хромоалітування (вміст порошків активатора, хрому та алюмінію у вихідній суміші, температура та час процесу) ґрунтується на аналізі фізико-хімічних умов насичення. В роботах [4 – 6] показано можливість використання результатів термодинамічних розрахунків для визначення парціального тиску насичуючих компонентів газової фази та оцінки гіпотетичного фазового складу покриттів.

В останні роки значно ускладнилися задачі хіміко-термічної обробки. Від дифузійних покриттів вимагають забезпечення не однієї, а кількох властивостей при жорстких умовах експлуатації. Наприклад, висока зносостійкість та жаростійкість або корозійна стійкість. Крім того, для жаростійких покриттів останніх років характерна присутність в структурі бар'єрного шару, який гальмує дифузійну

взаємодію покриття з основою та навпаки [7, 8]. Бар'єрний шар таким чином підвищує жаростійкість покриття і при достатньо високій твердості може позитивно впливати на зносостійкість в різних умовах тертя ковзання, ерозії, кавітації, абразивному зношуванні.

II. Методика досліджень

В роботі при аналізі фізико-хімічних умов насичення було використано термодинамічний підхід, направлений на теоретичне визначення рівноважного складу закритих систем. Для розрахунків використовували пакет прикладних програм з базою термодинамічних даних, які дозволяють здійснювати пошук рівноважного складу закритої системи з максимальною ентропією [9, 10].

При багатокомпонентному насиченні можливість транспорту хрому та алюмінію буде визначатися парціальним тиском їх хлоридів, а фазовий склад покриття-фазовим складом конденсованих речовин при температурі обробки.

Рівновагу оцінювали в інтервалі температур 200-2000 К для закритих систем, що склалися з хрому, алюмінію, хлору, вуглецю, азоту, кисню. При визначенні рівноважного складу враховували можливість присутності в закритій системі в газовій та конденсованих фазах понад 200 речовин.

Хромоалітування проводили в контейнерах з плавким затвором за умов зниженого тиску. До складу вихідної суміші входили порошки хрому (37 % мас.), алюмінію (10 % мас.), хлористого

Таблиця 1

Рівноважний склад закритих систем

| № | Склад системи, моль | Склад газової фази | Склад конденсованої фази |
|----|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | Cr – Cl = 1,0 – 4,0 | Cl, Cl ₂ , CrCl, CrCl ₂ , CrCl ₃ , CrCl ₄ | CrCl ₃ |
| 2 | Cr – Cl – C = 1,0 – 4,0 – 1,0 | Cl, Cl ₂ , CCl, CCl ₂ , CCl ₃ , CCl ₄ , C ₂ Cl ₂ , C ₂ Cl ₆ , CrCl, CrCl ₂ , CrCl ₃ , CrCl ₄ | C, CrCl ₃ |
| 3 | Cr – Cl = 5,0 – 2,0 | Cl, Cr, CrCl, CrCl ₂ , CrCl ₃ | Cr, CrCl ₂ |
| 4 | Cr – Cl – C = 5,0 – 2,0 – 1,0 | Cl, Cr, CrCl, CrCl ₂ , CrCl ₃ | Cr, CrCl ₂ , Cr ₂₃ C ₆ |
| 5 | Al – Cl = 1,0 – 4,0 | Cl, Cl ₂ , AlCl, AlCl ₂ , AlCl ₃ , Al ₂ Cl ₆ | AlCl ₃ |
| 6 | Al – Cl – C = 1,0 – 4,0 – 1,0 | Cl, Cl ₂ , CCl, CCl ₂ , CCl ₃ , CCl ₄ , C ₂ Cl ₂ , C ₂ Cl ₆ , AlCl, AlCl ₂ , AlCl ₃ , Al ₂ Cl ₆ | C, AlCl ₃ |
| 7 | Al – Cl = 5,0 – 2,0 | Cl, Al, Al ₂ , AlCl, AlCl ₂ , AlCl ₃ , Al ₂ Cl ₆ | Al, AlCl ₃ |
| 8 | Al – Cl – C = 5,0 – 2,0 – 1,0 | Cl, Al, Al ₂ , AlCl, AlCl ₂ , AlCl ₃ , Al ₂ Cl ₆ , Al ₂ C ₂ | Al, AlCl ₃ , Al ₄ C ₃ |
| 9 | Al – Cl – N = 5,0 – 2,0 – 1,0 | Cl, N ₂ , Al, Al ₂ , AlCl, AlCl ₂ , AlCl ₃ , Al ₂ Cl ₆ | Al, AlCl ₃ , AlN, |
| 10 | Al – Cr – Cl = 2,5 – 2,5 – 2,0 | Cl, Al, Al ₂ , AlCl, AlCl ₂ , AlCl ₃ , Al ₂ Cl ₆ , Cr, CrCl, CrCl ₂ | Al, AlCl ₃ , Cr |
| 11 | Al – Cr – Cl = 5,0 – 0,5 – 2,0 | Cl, Al, Al ₂ , AlCl, AlCl ₂ , AlCl ₃ , Al ₂ Cl ₆ , Cr, CrCl, CrCl ₂ | Al, AlCl ₃ , Cr |
| 12 | Al – Cr – Cl = 0,5 – 5,0 – 2,0 | Cl, Al, AlCl, AlCl ₂ , AlCl ₃ , Al ₂ Cl ₆ , Cr, CrCl, CrCl ₂ , CrCl ₃ | AlCl ₃ , Cr, CrCl ₂ |
| 13 | Al – Cr – C – C = 2,5 – 2,5 – 2,0 – 1,0 | Cl, Al, Al ₂ , AlCl, AlCl ₂ , AlCl ₃ , Al ₂ Cl ₆ , Cr, CrCl, CrCl ₂ | Al, AlCl ₃ , Al ₄ C ₃ , Cr, Cr ₇ C ₃ |

амонію (3 % мас.), оксиду алюмінію (50 % мас.). На деякі зразки перед хромоалітуванням наносили на установці ВУ1Б шар нітриду титану TiN товщиною 5,0-6,0 мкм методом фізичного осадження з газової фази.

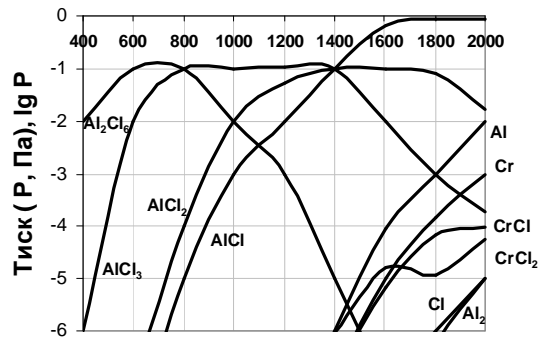
Зразки з покриттями на сталі 12X18H10T були досліджені методами фізичного матеріалознавства.

III. Результати досліджень

Деякі з результатів дослідження фазового складу закритих систем за участю хрому та алюмінію наведені в таблиці 1, рис. 1. Аналіз отриманих даних показав, що в системах за участю одного з металів газовій фазі присутні хлориди відповідно хрому чи алюмінію різного ступеня окислення.

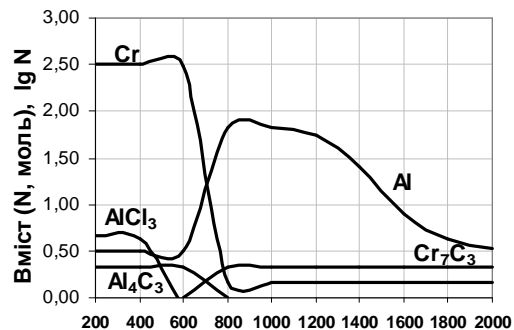
Розрахунки показали, що для системи Cr – Cl = 1 – 4 (моль) (табл. 1, система 1) характерна присутність в газовій фазі хлоридів хрому CrCl, CrCl₂, CrCl₃ та CrCl₄. Парціальний тиск хлоридів CrCl₂ та CrCl₃ виявився на кілька порядків вищим, за парціальний тиск хлоридів CrCl та CrCl₄. Крім того в реакційному просторі присутній хлор в атомарному та молекулярному стані.

При однаковому, як в системі 1 (табл. 1), вмісті хрому та хлору введення вуглецю в кількості 1 моля (табл. 1, система 2) практично не впливає на склад та тиск газових складових. При цьому вуглець практично в повному складі знаходиться в конденсованому стані. Незначна кількість вуглецю взаємодіє з хлором з формуванням великої групи хлоридів: CCl₂, CCl₃, CCl₄ тощо з низьким



Температура, К

а



Температура, К

б

Рис. 1. Рівноважний склад системи Al – Cr – Cl – C = 2,5 – 2,5 – 2,0 – 1,0 (моль): газова фаза (а), конденсована фаза (б); (система 13, табл. 1).

парціальним тиском. Для конденсованого стану обох систем характерна присутність сполуки CrCl_3 , область існування якої обмежена температурою 1000 К.

Зменшення в системі вмісту хлору відносно вмісту хрому практично не впливає на склад газової фази (табл. 1, система 3), основними складовими якої будуть хлориди хрому CrCl , CrCl_2 , CrCl_3 з високим парціальним тиском. Слід відзначити для данної системи високу вірогідність переносу до оброблюваної поверхні хрому за рахунок парової фази, парціальний тиск якої виявився дещо нижчим за тиск хлоридів хрому. Серед конденсованих фаз виявлена сполука CrCl_2 .

Введення до складу систем хром-хлор вуглецю в кількості одного моля (табл. 1, система 4) приводить до появи в конденсованому стані карбіду Cr_{23}C_6 , який стабільно існує в досліджуваному інтервалі температур (200-2000 К).

Аналіз системи $\text{Al} - \text{Cl} = 1,0 - 4,0$ (моль) (табл. 1, система 5) показав присутність в газовій фазі хлоридів алюмінію різної валентності AlCl , AlCl_2 , AlCl_3 , Al_2Cl_6 . Слід зазначити, що парціальний тиск хлоридів Al_2Cl_6 та AlCl_3 досягає максимальних значень при температурах 600-1000 К. Таким чином, можна вважати можливим алітування металів та сплавів через хлоридну фазу при досить низьких температурах.

Введення до складу систем з алюмінієм та хлором вуглецю, азоту (системи 8, 9, табл. 1) практично не впливає на склад газового середовища, до якого входять хлориди AlCl , AlCl_2 , AlCl_3 , Al_2Cl_6 . В той же час серед конденсованих фаз виявлено існування карбіду алюмінію Al_4C_3 (система 8, табл. 1) та нітриду алюмінію AlN (система 9, табл. 1).

З аналізу літературних джерел [11, 12] встановлено, що в покриттях на алітованих вуглецевих сталях виявлена присутність карбіду алюмінію Al_4C_3 . Карбід алюмінію, як відомо, взаємодіє з водою з утворенням луку $\text{Al}(\text{OH})_3$ та метану CH_4 [13]. Зрозуміло, що присутність фази Al_4C_3 в покриттях є небажаною. Інформація щодо утворення при алітуванні нітриду алюмінію в покриттях на сталях з великим вмістом азоту до теперішнього часу невідома.

Теоретичні розрахунки рівноважного складу закритих систем за участю хрому, алюмінію та хлору (системи 10-11, табл. 1) показали одночасну присутність в газовій фазі хлоридів відповідних металів. Слід зазначити, що парціальний тиск хлоридів алюмінію в системах за участю хрому і алюмінію у дослідженому інтервалі температур на кілька порядків переважає парціальний тиск хлоридів хрому. Так при температурі 600-1000 К парціальний тиск хлориду Al_2Cl_6 має перевагу над хлоридами хрому у $10^{13} - 10^{27}$ разів; при температурах 1200-1400 К парціальний тиск хлоридів AlCl , AlCl_2 , AlCl_3 більший за тиск хлоридів хрому в 10^4 разів; при температурі 2000 К різниця в парціальних тисках хлоридів зменшується і становить 10^3 разів.

Таким чином, можна вважати, що для систем за участю хрому та алюмінію в широкій області

концентрацій металів у вихідній суміші буде переважати процес алітування. Значна перевага алітування над хромуванням буде мати місце при температурах хіміко – термічної обробки 600-1000 К.

Відмінності складу конденсованих речовин системи за участю хрому, алюмінію та вуглецю (система 13, табл. 1) від складу вже розглянутих полягають в наявності в конденсованому стані карбіду алюмінію Al_4C_3 та карбіду хрому Cr_7C_3 . Область існування карбіду алюмінію Al_4C_3 обмежена температурою 600 К. Карбід хрому Cr_7C_3 існує при температурах вищих за 800 К.

Таким чином, проведені теоретичні дослідження фізико-хімічних умов хромоалітування дозволили зробити певні висновки щодо результатів комплексного насичення сплавів хромом та алюмінієм в реальних умовах. По перше, для одночасного насичення хромом та алюмінієм необхідно вибирати суміші багаті хромом. При використанні інших сумішей при хромоалітуванні сталі 12X18H10T переважатиме процес насичення алюмінієм та в меншій мірі – хромом. По друге, результати хромоалітування будуть визначатися температурою процесу — при температурах 800-1200 К перевага буде за алітуванням, яка поступово зменшується зі збільшенням температури.

Фазовий і хімічний склади, мікроструктура та деякі властивості експериментально отриманих хромоалітованих покриттів на сталі 12X18H10T наведені на рис. 2 та у табл. 2.

Пошаровим рентгеноструктурним аналізом встановлено присутність на зовнішній стороні дифузійної зони окремих шарів сполук $\text{Al}(\text{Fe},\text{Cr})$ та $\text{Al}(\text{Fe},\text{Ni})$, - впорядковані фази зі структурою CsCl , товщина яких визначається присутністю шару TiN (рис. 2, табл. 2).

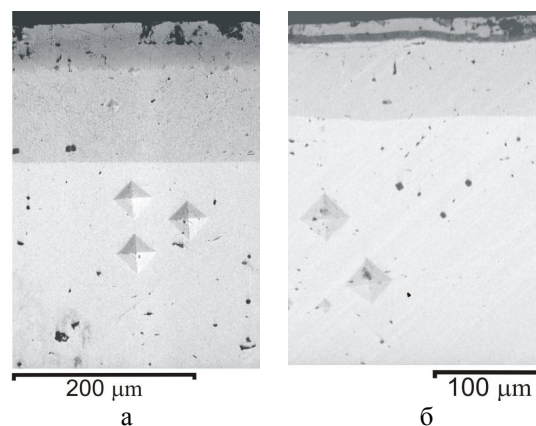


Рис. 2. Мікроструктура сталі 12X18H10T після хромоалітування (а), хромоалітування з попередньо нанесеним шаром нітриду титану $\text{TiN}(\text{PVD})$ (б); електронні зображення.

Мікроструктурним аналізом показано, що зона сполук $\text{Al}(\text{Fe},\text{Cr})$ та $\text{Al}(\text{Fe},\text{Ni})$, зона твердого розчину в хромоалітованих покриттях та в покриттях типу TiN – хромоалітування проявляються окремими шарами світло – сірого кольору з чіткою границею розділу між ними. В останньому покритті шар

Таблиця 2

Фазовий склад та деякі властивості покриттів на сталі 12X18H10T

| Вид обробки, температура, °С; час, год | Фазовий склад | Товщина шару, мкм | Хімічний склад % мас.** | | | | |
|---|-----------------------------------|-------------------|-------------------------|------|------|------|------|
| | | | Al | Cr | Ti | Ni | Fe |
| TiN(PVD) 560; 0,5 | TiN | 5,0 – 6,0 | - | 0,4 | 83,1 | - | - |
| Хромоалітування 1050; 2 | Al(Fe,Cr), Al(Fe,Ni) * | 52,5 | 18,3 | 29,8 | 4,3 | 2,6 | 42,0 |
| | перехідна зона Fe _α | 110,0 | 6,8 | 21,1 | 0,4 | 6,4 | 63,1 |
| Хромоалітування сталі 12X18H10T з шаром TiN 1050; 2 | Al(Fe,Cr), Al(Fe,Ni) * | 15,0 | 25,5 | 20,8 | 0,5 | 23,7 | 27,4 |
| | TiN | 5,5 | 0,1 | 0,3 | 82,5 | 0,2 | 0,8 |
| | перехідна зона Fe _α | 62,5 | 5,1 | 19,5 | 0,6 | 7,5 | 63,2 |

*На зовнішній стороні присутній оксид алюмінію Al₂O₃;

**Хімічний склад визначали на відстані 2,5 мкм від границі.

нітриду титану має характерний для цієї сполуки жовто – золотавий колір, що відповідає складу близькому до стехіометричного.

Отримані результати щодо будови та хімічного складу покриттів підтверджують результати термодинамічного аналізу процесу хромоалітування та очікуваний вплив на покриття бар'єрного шару нітриду титану TiN. Дія останнього проявилась в зменшенні товщини твердого розчину алюмінію в сталі практично у два рази (табл. 2); зростання концентрації алюмінію та падіння вмісту майже у два рази заліза та титану на зовнішній стороні покриття. Вміст хрому на зовнішній стороні отриманих покриттів практично не відрізнявся від вмісту хрому в основі, що відповідає невисокій хромуючій здатності використаних сумішей.

хромоалітування сплавів в середовищі хлору. Встановлено вплив шару нітриду титану TiN(PVD) на будову та склад хромоалітованого покриття.

- Показано, що для закритих систем за участю хрому, алюмінію, хлору тощо в широкій області вмісту хрому та алюмінію переважають за парціальним тиском хлориди алюмінію.
- Показано можливість формування на сталі 12X18H10T хромоалітованого, покриття з бар'єрним шаром на основі нітриду титану TiN, присутність якого зумовлює зменшення концентрації на зовнішній стороні покриття заліза, титану, - збільшення концентрації алюмінію, падіння товщини зони сполук та твердого розчину алюмінію в основі.

Висновки

- Визначено фізико-хімічні умови процесу

- Л.Г. Ворошнин, О.Л. Менделеева, В.А. Сметкин *Теория и технология химико-термической обработки*: учеб. пособие. Москва: Новое знание; Минск: Новое знание, 304 с. (2010).
- П.Т. Коломыцев *Жаростойкие диффузионные покрытия*. Металлургия, М. 272 с. (1979).
- Б.Н. Арзамасов *Химико-термическая обработка металлов в активированных газовых средах*. Машиностроение, М. 224 с. (1979).
- В.Ф. Лоскутов, В.Г. Хижняк, І.С. Погребова, Р.М. Горбатюк, І.Й. Бочар *Карбідні покриття на сталях і твердих сплавах*. Ліля, Тернопіль. 144 с. (1998).
- В.Г. Хижняк, М.В. Аршук, Д.В. Лесечко, Т.В. Лоскутова Титаноалітування технічного заліза в закритому реакційному просторі в середовищі хлору // *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*, (4), сс. 92-96 (2009).
- Н.Н. Смирнячина, И.Г. Сизов, А.П. Семенов, А.Г. Ванданов Термодинамический анализ синтеза в вакууме боридов титана на поверхности углеродистых сталей // *МИТОМ*, (1), сс. 32-36 (2002).
- П.Т. Коломыцев, В.М. Самойленко. Комбинированное покрытие для лопаток турбин высокотемпературных газотурбинных двигателей // *Металловедение и термическая обработка металлов*. (12), сс. 20-31 (2006).
- Химико-термическая обработка металлов и сплавов*. Справочник. Г.В. Борисенко, Л.А. Васильев, Л.Г. Ворошнин и др. Металлургия, М. 424 с. (1981).
- Н.А. Ватолин, Г.К. Моисеев, Б.Г. Трусов. *Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах*. Металлургия, М. 352 с. (1994).

- [10] Г.В. Синярев, Н.А. Ватолин, Б.Г. Трусов *Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов*. Наука, М. 263 с. (1982).
- [11] И.А. Танапко, С.В. Богданова Исследование фазово-структурных превращений в алитированном слое сталей различного состава после термической обработки. В сб.: *Химико-термическая обработка металлов и сплавов*. Минск. сс. 51-52 (1977).
- [12] В.И. Просвирин, И.Ф. Зудик. *Повышение жаропрочности железоуглеродистых сплавов алитированием*. Маштиз, М. 64 с. (1994).
- [13] *Химия*: Справ. Изд. // В. Шретер, К.-Х. Алугеншрегер, Х. Вибрак и др.: Пер. нем. Химия, М. 1989. – Пер. изд.: ГДР, 648 с. (1986).

V.G. Khizhnyak, M.V. Arshuk, M.V. Karpets

Physical - Chemical Conditions and a Steel Structure Chrome-Calorizing 12x18h10t

Established, physical and chemical conditions of deposition on the surface of steel 12X18H10T complex coatings with chromium and aluminum in a closed reaction space under reduced pressure of chlorine in the environment. Analyzed and summarized according to partial pressure of chromium and aluminum chloride, the composition of the condensed matter of the original system. The structure and the structure hromoalitovanyh coatings with pre-printed barrier layer of titanium nitride TiN on steel 12X18H10T.