

Кароліна Янцевич

молодший науковий співробітник відділу «Захисних покриттів»
Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України (Київ, Україна)
E-mail: ycarolin@ukr.net. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3975-7727>

ЖАРОСТІЙКІСТЬ ДИФУЗІЙНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ХРОМУ ТА КРЕМНІЮ НАНЕСЕНИХ НА ВУГЛЕЦЕВУ СТАЛЬ

У роботі представлені результати дослідження жаростійкості дифузійних хромосиліцидних покриттів нанесених на сталь 45 газовим методом. Встановлено, що при комплексному хромосиліціюванні сталі 45 формуються покриття, що складаються з двох шарів: карбідів хрому $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 та твердого розчину Si та Cr в α -Fe. Загальна товщина покриттів становить 100 мкм, мікротвердість дорівнює 19,5 ГПа. За кінетичними залежностями окислення в температурному інтервалі 800-1000 °C побудовано параметричну діаграму жаростійкості, яка дозволяє проводити оцінку довговічності захисного дифузійного хромосиліцидного покриття при різних температурах до 1000 °C. Показано, що отримані покриття визначаються високою жаростійкістю.

Ключові слова: хром; кремній; дифузійні покриття; жаростійкість.

Рис.: 6. Табл.: 1. Бібл.: 12.

Актуальність теми дослідження. Захист металів від газової корозії забезпечує довготривале функціонування деталей машин та конструкцій, виготовлених із вуглецевих сталей. Тому для забезпечення експлуатаційної надійності та збільшення ресурсу використання металевих виробів необхідно вести пошук ефективних шляхів підвищення їх жаростійкості та корозійної стійкості. Нанесення дифузійних покриттів призводить до зміни хімічного складу, структури і властивостей поверхневого шару сталей, підвищує корозійну стійкість та жаростійкість при різних умовах експлуатації [1-7].

Постановка проблеми. Роботоздатність ріжучого інструменту із захисними дифузійними покриттями залежить значною мірою від їхньої жаростійкості, яка є однією з найважливіших фізико-хімічних характеристик. Відомо, що температури нагрівання під гартування вуглецевих сталей лежить в інтервалі температур 750-900 °C [7]. Враховуючи, що в технологічному процесі найбільш простим є нагрівання під гартування в повітряній атмосфері, визначення можливості проведення цієї операції при обробці сталей з дифузійними покриттями має практичний інтерес. Останнім часом до покриттів, що використовують у промисловості, висувають комплексні вимоги, яким повинні відповідати дифузійні покриття. Відомо, що такий комплекс фізико-хімічних властивостей може бути досягнутий шляхом нанесення на поверхню сталей дифузійних покриттів за участю двох або декількох елементів. Хромосиліціювання – відомий процес хіміко-термічної обробки, який полягає в насиченні металів та сплавів хромом та кремнієм з метою підвищення їхньої жаростійкості, корозійної стійкості [1; 3].

Метою роботи було дослідити жаростійкість дифузійних хромосиліцидних покриттів, які нанесені на сталь 45 розробленим нами газовим способом [8; 9].

Виклад основного матеріалу. Дифузійні покриття наносили на зразки зі сталі 45 газовим методом. Для нанесення хромосиліцидних покриттів використовували установку, яка була виготовлена на базі шахтної печі СШОЛ 1.1.6/12 при температурі 1373K та парціальному тиску в камері 10^2 Па з використанням порошків феросиліцію, хрому, а також чотирихлористого вуглецю та графіту [9]. Дослідження мікроструктури дифузійних шарів проводили на електронному мікроскопі-мікроаналізаторі САМЕВАХ SX-50. Рентгеноструктурний аналіз проводили на установці ДРОН-3-М у монохроматичному $CuK\alpha$ випромінюванні. Мікротвердість вимірювали з використанням приладу ПМТ-3. Жаростійкість покриттів вивчали термогравіметричним методом на установці «Дериватограф Q-1500D» (при нагріванні зразків у атмосфері повітря впродовж однієї години до 1000 °C), а також у спеціально розробленій шахтній печі (при температурах ізотермічної витримки 700-1000 °C та часі окиснення 1-6 години). Дослідження проводили з викорис-

танням аналітичних терезів марки АДВ -200 та терморегулятора марки ЕПД-120. За даними масометричних досліджень розраховували масометричний показник корозії та будували залежності $\Delta m - \tau$, де Δm – зміна маси зразків (г) з поверхні S (см²) за час випробування τ (годин) [10]. У роботі були побудовані параметричні діаграми жаростійкості в координатах $\lg q - P$ (де q – питома збільшення маси, P – параметр жаростійкості) для оцінки довговічності захисних покриттів для температур до 1000 °С [11; 12].

Рентгеноструктурним пошаровим аналізом було встановлено, що на поверхні зразків на сталі 45 дифузійний шар складається з двох зон – зовнішньої (10-15) 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) 10^{-6} м, яка являє собою твердий розчин Si та Cr в α -Fe (рис. 1). Загальна товщина покриттів – 100 мкм. Мікротвердість дифузійного шару становить 19,5 ГПа. Мікроструктура дифузійного покриття представлена на (рис. 2).

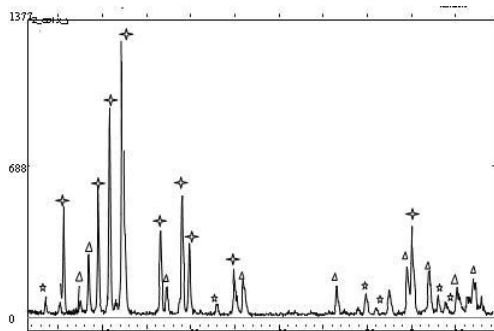


Рис. 1. Дифрактограма поверхні зразків сталі 45 з комплексними хромосиліцидними покриттями; випромінювання $Si\ K\alpha_1$ (☆ - Cr_7C_3 , Δ - $Cr_{23}C_6$, - $Fe\alpha(Cr, Si)$)

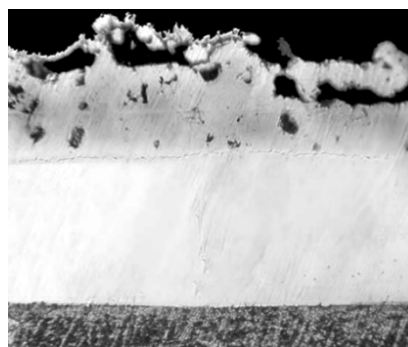


Рис. 2. Мікроструктура хромосиліцидного покриття на сталі 45, $\times 500$

При високотемпературному окисненні зразків із хромосиліцидними покриттями в інтервалі температур 170-250 °С 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 1000 °С ніяких істотних відхилень впродовж однієї години не спостерігається (рис. 3). Така відсутність зміни маси зразків із хромосиліцидними покриттями при нагріві до 1000 °С та перебіг тільки однієї хімічної реакції при температурі 170-250 °С може свідчити про те, що, мабуть, саме в цьому інтервалі температур на їхній поверхні утворюється щільна, невелика за масою та товщиною оксидна плівка, яка й захищає дифузійний шар від його подальшого окиснення.

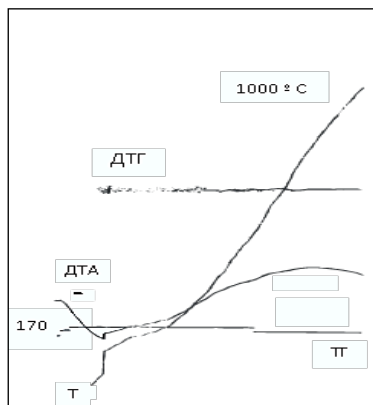


Рис. 3. Криві зміни маси (ТГ), швидкості зміни маси (ДТГ) та зміни вмісту тепла (ДТА), отриманих при окисненні зразків із хромосиліцидними покриттями на сталі 45 протягом 1 години

Для вивчення кінетики окиснення сталі 45 та сталі 45 із хромосиліцидними покриттями, отриманих при різних умовах ізотермічної витримки, за дослідними даними були побудовані залежності збільшення маси зразків від часу окиснення при температурах 800–1000 °С (рис. 4). Як можна побачити з наведених експериментальних даних, механізм окиснення хромосиліцидних дифузійних покриттів при всіх досліджених температурах мають параболічний характер, що може свідчити про дифузійний механізм процесу окиснення. Справедливість дифузійного механізму окиснення покриттів підтверджується також побудованими нами графічними залежностями в координатах $\lg q - \lg \tau$, які для наведених температур окислення мають пряму лінію, коефіцієнт кореляції яких дорівнює 0,96 -0,99 відповідно (рис. 5).

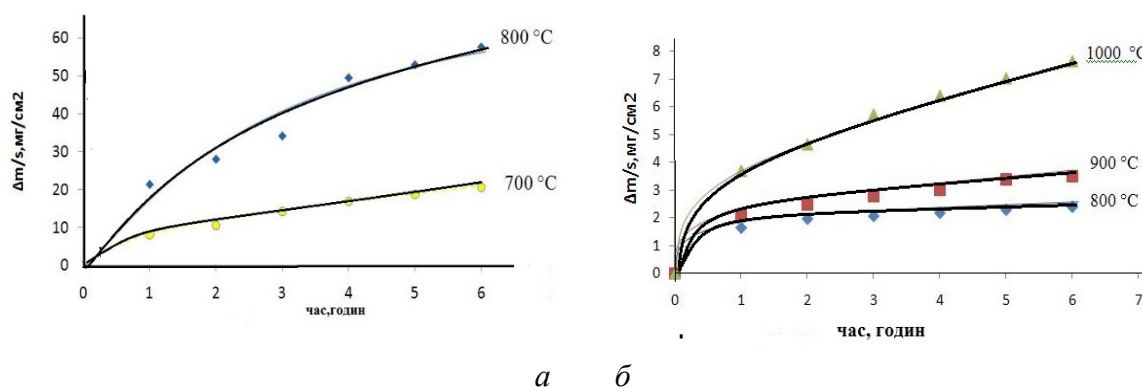


Рис. 4. Кінетичні криві окиснення сталі 45 (а) та сталі 45 з дифузійними хромосиліцидними покриттями (б) при різних температурах

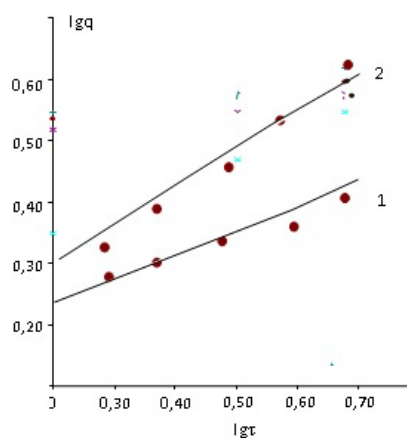


Рис. 5. Залежність $\lg q - \lg \tau$ для зразків із хромосиліцидними покриттями при температурах витримки 1 – 800 °С; 2 – 900 °С

Проведені дослідження сталі 45 показали, що при температурі 700 °С – швидкість корозії становить 7,64 мг/см² після однієї години випробувань, при температурі 800 °С – 22,4 мг/см². При подальшому підвищенні часу окислення швидкість корозії значно підвищується – до 55,4 мг/см². Нанесення на поверхню сталі 45 хромосиліцидних покриттів приводить до підвищення її жаростійкості. Проведені масометричні дослідження показали, що швидкість окислення покриттів, які були нанесені на сталь 45, після однієї години випробувань становить відповідно (мг/(см²)): при температурі 800 °С – 1,64; при температурі 1000 °С – 3,74, а вже після шести годин випробувань швидкість їх окислення становить відповідно (мг/(см²)): при температурі 800 °С – 2,42; при температурі 1000 °С – 7,64. Невисока швидкість окислення хромосиліцидних покриттів, нанесених на сталь 45, може бути обумовлена утворенням захисних шарів хрому, що входить до складу твердого

розчину покриття на сталі 45, невеликим вмістом заліза в їх карбідних фазах, значно більшою часткою у них карбіду $Cr_{23}C_6$, який має більш високу стійкість до окислення, ніж карбід Cr_7C_3 [2].

Рентгеноструктурним аналізом встановлено, що на поверхні сталі 45 з комплексними хромосиліцидними покриттями фіксується поява оксидних плівок хрому (Cr_2O_3) та SiO_2 , які, як відомо, можуть загальмовувати процеси дифузії в поверхневому шарі при високо-температурному окисленні [3]. Мікрорентгеноспектральним аналізом встановлено, що кількість хрому за товщиною покриття змінюється від 52,3 до 52,9 % мас., заліза від 18,7 до 22,2 % мас., кисню від 1,8 до 0,6 % мас., вміст кремнію, що здатний суттєво підвищити жаростійкість матеріалів, у зовнішній зоні покриття становить від 0,42 ат.%, у внутрішній – до 8,15 ат.%. Мікротвердість шару покриття після окислення дещо збільшується і становить 20,5 ГПа.

Проведені дослідження дозволили шляхом побудови параметричної діаграми жаростійкості провести оцінювання довговічності захисного дифузійного покриття для різних температур до 1000 °С. Розрахування параметру жаростійкості полягає у визначенні вивази для параметра і рівняння жаростійкості [11], тобто в знаходженні рівняння, яке пов'язує характеристику окалиноостійкості металу (питоме збільшення маси q) з параметром жаростійкості R : $q = f(R)$. Фізичний зміст параметра жаростійкості – це фізична величина, швидкість зміни якої в часі пропорційна (за модулем) істинній швидкості окиснення металу, розрахованої за величинами відносних збільшень маси. Для побудови параметричної діаграми проводили відповідні розрахунки [11; 12], які наведені в таблиці, а параметрична діаграма представлена на (рис. 6).

Таблиця

Результати розрахунків параметрів жаростійкості дифузійних хромосиліцидних покриттів

Температура, К	$\frac{10^3}{T}, \frac{1}{K}$	Час окислення τ , годин	lgt	Приріст маси, мг/см ²	lq	$\frac{Q \cdot lge}{R \cdot T}$	Параметр жаростійкості, R
1073	0,932	1	0	1,64	0,22	8,6	8,7
		2	0,301	1,96	0,29		8,2
		3	0,477	2,06	0,31		8,1
		4	0,602	2,17	0,33		7,8
		5	0,699	2,29	0,36		7,7
		6	0,778	2,42	0,37		7,5
1173	0,852	1	0	2,07	0,31	7,6	7,8
		2	0,301	2,49	0,39		7,5
		3	0,477	2,80	0,44		7,3
		4	0,602	3,03	0,48		7,2
		5	0,699	3,40	0,53		7,1
		6	0,778	3,51	0,62		7,2
1273	0,785	1	0	3,74	0,57	7,2	7,3
		2	0,301	4,66	0,67		6,8
		3	0,477	5,74	0,76		6,7
		4	0,602	6,42	0,82		6,5
		5	0,699	7,06	0,84		6,4
		6	0,778	7,64	0,90		6,3

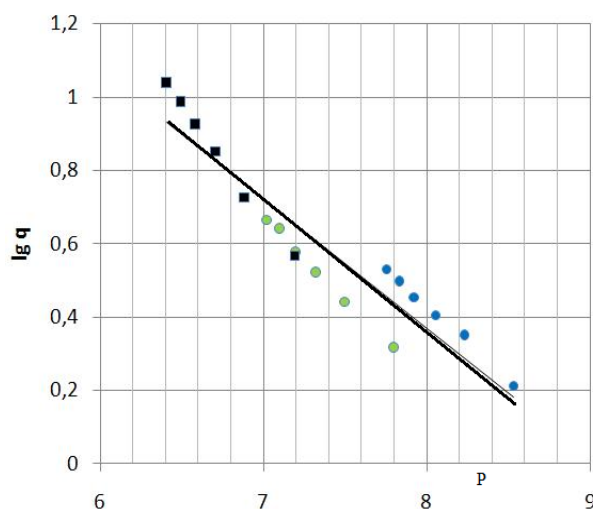


Рис. 6. Параметрична діаграма жаростійкості дифузійного хромосиліцидного покриття на сталі 45 за результатами іспитів на жаростійкість при температурах 800-1000 °С протягом 1-6 годин

Таким чином, дифузійне хромосиліціювання сталі 45 призводить до утворення на поверхні комплексних покриттів із загальною товщиною 100 мкм та мікротвердістю 20,5 ГПа, які мають високу жаростійкість. При температурі 800 °С стійкість дифузійних покриттів перевищує сталь 45 у 20 разів, а в умовах окислення при температурі до 1000 °С залишається на рівні нержавіючої сталі 08Х17Т. Це дозволяє рекомендувати покриття для використання при підвищених температурах.

Висновки. Дифузійне хромосиліціювання сталі 45 дозволяє отримувати на її поверхні покриття, які складаються з карбідів хрому Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$ та твердого розчину Cr та Si в α -Fe. Показано, що отримані покриття визначаються високою жаростійкістю. На поверхні покриття формується шар окалини, який складається з оксидів Cr_2O_3 , SiO_2 . Мікротвердість дифузійного шару після випробувань на жаростійкість збільшилась до 20,5 ГПа, що зумовлено, вірогідно, розчиненням кисню у шарі карбідів хрому.

За кінетичними залежностями окислення зразків із дифузійними покриттями в температурному інтервалі 800–1000 °С побудована параметрична діаграма жаростійкості, яка дозволяє здійснювати оцінку довговічності дифузійного покриттів при температурах до 1000 °С. Нанесені запропонованим способом хромосиліцидні покриття не поступаються жаростійкості іншим дифузійним покриттям на основі хрому, кремнію, алюмінію.

Отримані нами запропонованим способом хромосиліцидні покриття, нанесені на вуглецеві сталі, дозволяють рекомендувати їх для використання в умовах одночасного впливу контактних навантажень та підвищених температур.

Список використаних джерел

1. Земсков Г. В. Многокомпонентное диффузионное насыщение металлов и сплавов / Г. В. Земсков, Р. А. Коган. – Москва : Металлургия, 1978. – 208 с.
2. Лоскутов В. Ф. Карбідні покриття на сталях і твердих сплавах / В. Ф. Лоскутов, В. Г. Хижняк, І. С. Погребова. – Тернопіль. Лілея, 1998. – 144 с.
3. Ворошнин Л. Г. Теория и технология химико-термической обработки : учеб. пособие / Л. Г. Ворошнин, О. Л. Менделеева, В. А. Сметкин. – Минск : Новое знание. 2010. – 304 с.
4. Похмурский В. И. Повышение долговечности деталей машин с помощью диффузионных покрытий / В. И. Похмурский, В. Б. Далисов, В. М. Голубец. – К. : Наукова думка, 1980. – 188 с.

5. Перспективные диффузионные покрытия / Б. Д. Лыгденов, А. М. Гурьев, В. И. Мосоров, В. А. Бутухаров // Международный журнал экспериментального образования. – 2015. – № 12(4). – С. 572–573.
6. Гурьев А. М. Диффузионные покрытия сталей / А. М. Гурьев, С. Г. Иванов, И. А. Гармаева. – Барнаул : Изд-во АлтГТУ, 2013. – 221 с.
7. Коломыцев П. Т. Жаростойкие диффузионные покрытия / П. Т. Коломыцев. – Москва : Металлургия, 1979. – 271 с.
8. Спосіб нанесення карбідних покриттів : Патент на винахід № 50193. Україна / Лоскутов В. Ф., Погребова І. С., Лоскутова Т. В., Янцевич К. В., Бобіна М. Н., Нестеренко Ю. В. – опубл. 2002.
9. Вибір раціонального складу вихідних реагентів та режимів ведення процесу при хромоцилюванні вуглецевих сталей / Лоскутов В. Ф., Погребова І. С., Бобіна М. М. та ін. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – № 8 (3). – С. 618–623.
10. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов : учебное пособие / Н. П. Жук. – Москва : Альянс, 2014. – 472 с.
11. Никитин В. И. Расчет жаростойкости металлов / В. И. Никитин. – Москва : Металлургия, 1976. – 207 с.
12. Никитин В. И. Метод прогнозирования долговечности защитных покрытий / В. И. Никитин // Физ.-хим. механика материалов. – 1981. – № 3. – С. 95–99.

References

1. Zemskov, N.V., Kohan, R.A. (1978). *Mnogokomponentnoe diffuzionnoe nasushchenie metallov i spлавov [Multicomponent diffusion saturation of metals and alloys]*. Metallurgiya.
2. Loskutov, V.F., Khyzhniak, V.H., Pohrebova, I.S. (1998). *Karbidni pokryttia na staliakh i tverdyykh spлавakh [Carbidni pokryttia on steels and hard alloys]*. Lileia.
3. Voroshnyn, L.H., Mendeleeva, O.L., Smetkyn, V.A. (2010). *Teoriia i tekhnologiiia khimiko-termicheskoi obrabotki [Theory and technology of chemical-thermal treatment: textbook. allowance]*. Novoe znanie.
4. Pokhmurskyi, V.I., Dalisov, V.B., Holubets, V.M. (1980). *Povishenie dolgovechnosti detalei mashyn s pomoshchiu diffuzionnykh pokrytii [Increasing the durability of machine parts using diffusion coatings]*. Naukova dumka.
5. Lihdenov, B.D., Hurev, A.I., Mosorov, V.A., Butukharov, V.A. (2015). *Perspektivnye diffuzionnye pokryttia [Perspective diffusion coatings]*. *Mezhdunarodnui zhurnal eksperimentalnogo obrazovaniia – International Journal of Experimental Education*, 12(4), 572–573.
6. Hurev, A.M., Ivanov, S.G., Harmaeva, I.A. (2013). *Diffuzionnye pokryttia stalei [Diffusion coatings of steels]*. Izd-vo AltHTU.
7. Kolomutsev, P.T. (1979). *Zharostoikie diffuzionnye pokryttia [Heat-resistant diffusion coatings]*. Metallurgiya.
8. Loskutov, V.F., Pohrebova, I.S., Loskutova, T.V., Yantsevych, K.V., Bobina, M.N., Nesterenko, Yu.V. (2002). *Sposib nanesennia karbidnykh pokryttiv [The method of applying carbide coatings]* (Patent for invention № 50193. Ukraine).
9. Loskutov, V.F., Pohrebova, I.S., Bobina, M.M. et al. (2007). *Vybir ratsionalnogo skladu vykhidnykh reagentiv ta rezhymiv vedennia protsesu pry khromosylitsiuvanni vuhletsevykh stalei [Selection of rational composition of starting reagents and modes of process during chromosilication of carbon steels]*. *Fizyka i khimiiia tverdoho tila – Solid state physics and chemistry*, (8(3)), 618–623.
10. Zhuk, N. P. (2014). *Kurs teoryy korrozii y zashchytu metallov [Course of the theory of corrosion and protection of metals]*. Alians.
11. Nykytyn, V.I. (1976). *Raschet zharostoikosty metallov [Calculation of heat resistance of metals]*. Metallurgiya.
12. Nykytyn, V.I. (1981). *Metod prognozirovaniia dolgovechnosti zashchytnykh pokrytii [Method for predicting the durability of protective coatings]*. *Fyz.-khym. mekhanyka materyalov – Fiz.-Khim. mekhanics of materials*, 3, 95–99.

Отримано 02.06.2021

UDC 621.785

Carolina Iantsevitch

Junior Researcher of the Department "Protective coatings"

E. O. Paton Electric Welding Institute, NASU (Kyiv, Ukraine)

E-mail: ycarolin@ukr.net. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3975-7727>**HEAT RESISTANT OF DIFFUSION COATINGS OBTAINED
BY CHROME AND SILICON ON CARBON STEEL**

Diffusion coatings provide a way of extending the limits of the use of the materials at the upper end of their performance capabilities, by allowing the mechanical properties of the substrate materials to be maintained while protecting against wear, oxidation, and corrosion. Complex saturation of carbon steels with chromium and silicon allows to form two-component diffusion layers on their surface that have improved functional characteristics than one-component one.

The research objective was to study the heat resistance of diffusion chromosilicide coatings that were applied to carbon steels by the gas method.

In this work the diffusion coatings were deposited in a closed reaction space at reduced pressure of the active gaseous phase formed via using rational amounts of silicon and chromium powders, CCl_4 activator on temperature of 1373K for 6 hours. This paper has been established that the complex chromosilicide treatment of steel 45 produces coatings consisting of chromium carbides $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 and solid solution of Si and Cr in α -Fe. The total thickness of the coatings is 100 μm , the microhardness is 19.5 GPa. The paper presents the results of the study of heat resistance of diffusion chromosilicide coatings. The based kinetic dependences of oxidation in the temperature range 800-1000 °C, a parametric graph of heat resistance was constructed, which makes it possible to estimate the durability of the protective diffusion chromosilicide coating at various temperatures up to 1000 °C.

The results of the research showed that the stability of diffusion coatings exceeds steel 45 by 20 times at a temperature of 800°C and the remain stable under oxidation conditions at the level of stainless steel 08X17T up to 1000°C.

Keywords: chrome; silicon; diffusion coatings; heat resistance.

Fig.: 6. Table.: 1. References: 12.