

УДК 621.785

Т.В. Лоскутова, доцент, канд. техн. наук,**В.Г. Хижняк, професор, д-р техн. наук.,****С.С. Левашов, аспірант,****І.С. Погребова, професор, канд. хім. наук***Національний технічний Університет України «Київський політехнічний інститут», м. Київ, 01056,**пр. Перемоги, 37, корп. №9.**E-mail: LoskTV@bigmir.net***ЖАРОСТІЙКІСТЬ КОМПЛЕКСНИХ ПОКРИТТІВ ОТРИМАНИХ
ХРОМОАЛІТУВАННЯМ ПОПЕРЕДНЬО ХРОМОВАНОЇ СТАЛІ У8А**

Встановлено, що при комплексному хромоалітуванні попередньо хромованої сталі У8А формуються покриття, що складаються з карбідів хрому $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 та сполуки $Cr(Fe, Al)$. Загальна товщина комплексних хромоалітованих покриттів складає 19,0-20,0 мкм, мікротвердість дорівнює 10-11,5 ГПа - на поверхні та 18,0-20,5 ГПа - в зоні карбідів хрому Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$. Показано, що отримані покриття визначаються високою жаростійкістю.

Ключеві слова: *хром, алюміній, покриття, жаростійкість.*

Вступ

Захист металів від газової корозії забезпечує довготривале функціонування деталей машин та конструкцій, виготовлених з вуглецевих сталей. Тому для забезпечення експлуатаційної надійності та збільшення ресурсу використання металевих виробів необхідно вести пошук ефективних шляхів підвищення їх корозійної стійкості. Нанесення дифузійних покриттів призводить до зміни хімічного складу, структури і властивостей поверхневого шару сталей, забезпечує їх антикорозійний захист у різноманітних умовах [1-6].

Роботоздатність ріжучого інструменту з захисними дифузійними покриттями залежить в значній мірі від їх жаростійкості, яка є однією з найважливіших фізико-хімічних характеристик. В процесі різання контактні площини інструмента піддаються дії активних реагентів з оточуючого середовища в умовах підвищених температур. Такого роду процеси інтенсифікуються під час операцій переривчатого різання, безперервного різання з утворенням дискретної стружки. Навіть під час утворення зливної стружки спостерігаються краєві ефекти, які обумовлені дискретністю контакту стружки з покриттям по краям, що дає можливість вільно проникати активним реагентам повітря в зони дискретного контакту. Крім того, велика імовірність проникнення реагентів на частину контактних площадок інструменту, які зазнають пружну дію під час контакту із стружкою чи поверхнею різання.

Готові сталеві вироби з покриттями з метою усунення можливості продавлення захисних шарів в процесі експлуатації в умовах ударних чи підвищених контактних навантажень необхідно піддавати термічній обробці для зміцнення (гартуванню та відпуску). В результаті під карбідною зоною формується мартенситна структура, яка запобігає продавленню дифузійного шару. Температури нагрівання під гартування вуглецевих сталей лежить в інтервалі температур 750-900°C. З урахуванням того, що в технологічному аспекті найбільш простим є нагрівання під гартування в повітряній атмосфері, визначення можливості проведення цієї операції при обробці сталей з багатокомпонентними покриттями являє несумнівний практичний інтерес.

Останнім часом до покриттів, що використовують у промисловості, висувають комплексні вимоги, яким відповідають дифузійні шари, які одночасно поєднують декілька властивостей. Відомо, що такий високий комплекс фізико-хімічних властивостей може бути досягнутий шляхом нанесення на поверхню сталей багатшарових покриттів, при експлуатації яких кожний шар або фазова складова виконують свої функції.

Алітування – відомий процес хіміко-термічної обробки, який полягає в насиченні металів та сплавів алюмінієм з метою підвищення їх жаростійкості, корозійної та ерозійної стійкості [3, 4]. Дифузійні шари, які утворюються при насиченні подвійними композиціями за участю алюмінію, мають жаростійкість, притаманну алітованому шару, але більш стабільні при підвищених температурах окислення [2]. Покриття на основі карбідів хрому, поряд з високою корозійною стійкістю, мають підвищену зносостійкість [6]. Однак вони менш стійкі, ніж алітовані, при підвищених температурах. Таким чином, викликає певний інтерес можливість створення на поверхні вуглецевих сталей багатшарових дифузійних покриттів за участю хрому та алюмінію.

Метою роботи є розробка нового способу насичення сталей хромом і алюмінієм, а також дослідження фазових, хімічних складів, структури і захисних властивостей отриманих покриттів.

Матеріали та методика експерименту

Покриття наносили на зразки сталі У8А газовим методом в два етапи. На першому етапі отримували шари на основі карбідів хрому [5, 7]. Процес проводили в закритому реакційному просторі при зниженому тиску активної газової фази (10^2 - 10^3 Па), температурі 1050°C , протягом 4 годин. В якості вихідних реагентів використовували порошок хрому технічної чистоти, чотирьоххлористий вуглець і графіт. На другому етапі здійснювали комплексне хромоалітування попередньо хромованої сталі порошковим методом за умов зниженого тиску газової фази. Вироби завантажували в контейнер разом з насичуючою сумішшю, яка складалася з 5 % мас. алюмінію, 45 % мас. хрому, 47 % мас. інертної речовини Al_2O_3 і 3,0 % мас. активатору, в якості якого використовували NH_4Cl . Процес проводили при температурі 1050°C , протягом 4 годин.

Структуру і хімічний склад покриттів визначали на скануючому електронному мікроскопі CamScan 4D та мікроаналізаторі INCA-200 Energy. Рентгеноструктурний аналіз проводили на установці ДРОН-3-М у монохроматичному CuK_α випромінюванні. Мікротвердість вимірювали з використанням приладу ПМТ-3. Жаростійкість покриттів вивчали масометричним методом з використанням аналітичних вагів марки АДВ-200 з точністю 10^{-4} г.

Експериментальна частина

Рентгеноструктурним аналізом встановлено (рисунок 1, таблиця 1), що на поверхні сталі У8А після її хромування формуються шари, що складаються з карбідів хрому Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 та сполуки FeCr . Мікроструктурним аналізом (після травлення реактивом Мураками з подальшим травленням 3 % розчином азотної кислоти в етиловому спирті) показано, що отримані покриття складаються з трьох шарів, які ідуть паралельно фронту дифузії, з чітко вираженою границею розділу покриття – основа (рисунок 1). Перша зовнішня зона покриття – на основі сполуки FeCr , складається з дрібних рівновісних зерен, друга – на основі карбиду Cr_{23}C_6 – з дрібних стовбчастих кристалів. Безпосередньо до поверхні основи примикає третя зона з стовбчастих та рівновісних кристалів карбиду хрому Cr_7C_3 . Загальна товщина покриттів – 15,0-16,0 мкм, товщина поверхневого шару на основі сполуки FeCr – 2,0-3,0 мкм. Мікротвердість дифузійного шару відповідає 16,0-17,5 ГПа.

Мікорентгеноспектральним аналізом був вивчений хімічний склад покриттів даного типу. Вимірювання проводили по перерізу дифузійного шару на поперечних шліфах зразків сталі з покриттям шляхом переміщення мікрозонда в напрямку від поверхні дифузійного шару до відстані 18 мкм від поверхні до межі поділу покриття-матриця (рисунок 1).

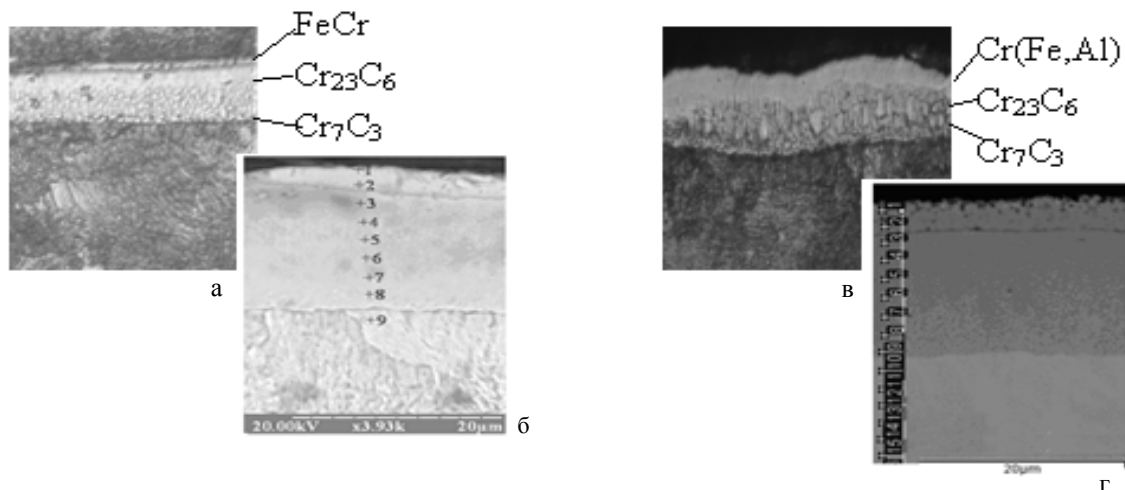


Рисунок 1 – Мікроструктури сталі У8А з покриттям, отриманими за наступними режимами насичення: а ($\times 500$), б (електронне зображення) – хромування: $T = 1050^\circ\text{C}$, час – 4 години; в ($\times 500$), г (електронне зображення) – хромування: $T = 1050^\circ\text{C}$, час – 4 години, – хромоалітування: $T = 1050^\circ\text{C}$, час – 4 години

Проведеними дослідженнями встановлено (таблиця 1), що на зовнішній зоні покриття утворюється σ -фаза, в якій розчиняється 44,5-44,0 % мас. хрому, 55,5-55,9 % мас. заліза. Безпосередньо під нею розташовується шар карбідів, вміст хрому в яких плавно знижується від поверхні до основи і складає 88,3 % мас–43,1 % мас. Вміст заліза в покритті, навпаки, збільшується від 5,9 % мас. до 47,9 % мас. Крім того, за прийнятими умовами насичення деяка кількість хрому фіксується й в самій основі (0,6 % мас на границі поділу покриття-основа).

Комплексні покриття, отримані хромоалітуванням попередньо хромованої сталі, згідно даним мікроструктурного аналізу (рисунка 1), складаються з двох зон, які розташовані паралельно фронту дифузії. Рентгеноструктурним пошаровим аналізом встановлено (таблиця 1), що на поверхні зразків

отриманих покриттів утворюється карбіди хрому Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 та сполука на основі твердого розчину Cr (Fe, Al). Після зняття з поверхні 10-12 мкм фазовий склад покриття змінюється: зникають дифракційні лінії фаз Cr (Fe, Al) та Cr_{23}C_6 , на деякій відстані від поверхні в зоні карбідів хрому фіксується невелика кількість оксиду алюмінію Al_2O_3 . Отримані результати підтверджуються результатами рентгенофлуоресцентного аналізу, згідно якого вміст алюмінію на поверхні покриття досягає 1,5 % мас.–6,41 % мас., в зоні карбідів хрому – 0,2 % мас.–1,3 % мас. Деякі відхилення для одержаних покриттів значень параметрів кристалічної ґратки карбідів Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 від характерних для полікристалічних карбідів, можливо, пов'язані з легуванням карбідних фаз алюмінієм та зміною вмісту хрому та заліза в покритті. Загальна товщина покриттів, отриманих шляхом хромоалітування попередньо хромованої сталі У8А, збільшується і складає 17,0-20,0 мкм, при цьому спостерігається також збільшення товщини поверхневого шару (до 4,0-5,0 мкм), що вказує на легування шару на основі FeCr хромом та алюмінієм. Мікротвердість поверхневого шару покриття складає 10-11,5 ГПа, шару карбідів – 19,0-20,5 ГПа, тобто перевищує значення мікротвердості хромованого шару. Це свідчить про зміну хімічного складу дифузійних шарів за рахунок їх легування алюмінієм.

Таблиця 1 – Фазовий склад та характеристики дифузійних покриттів на сталі У8А

Вид обробки, температура, °С; час насичення, год	Фазовий склад	Період ґратки, нм	Товщина, мкм	Мікротвердість, ГПа	Вміст елементів, % мас		
					Cr	Fe	Al
Хромування, 1050, 4	FeCr	a: 0,881 c: 0,5446	2,0 - 3,0	6,5-7,0	44,5-44,0	55,5-55,9	-
	Cr_{23}C_6	a: 1,0688	5,5-6,0	17,5-16,0	88,3-70,9	5,9-22,0	-
	Cr_7C_3	a: 0,7081; b: 1,2187; c: 0,4545	7,5	15-13,5	63,6-43,1	27,3-47,9	-
Хромування 1050, 4 з наступним хромоалітуванням 1050, 4	Cr (Fe,Al)	a: 0,2887	4,0-5,0	10,0-11,5	97,9-97,2	0,7-1,7	0,2
	Cr_{23}C_6	a: 1,0645	8,0-9,0	20,5-18,0	88,3-70,8	4,4 - 22,3	0,2-1,3
	Cr_7C_3	a: 0,7029-0,7052 b: 1,2127-1,2141 c: 0,4521-0,4524	5,0-7,0	15,0-13,5	64,8-52,3	25,0-46,2	
Хромування 1050, 4 з наступним хромоалітуванням 1050, 4 після окислення при температурі 900°С протягом 100 годин	Cr_2O_3	a : 0,4959 c: 1,3573	22,0-25,0	22,0-22,5	44,3-44,9	52,7-55,2	1,1-0,5
	Al_2O_3	a : 0,4745, c : 1,2998					
	Cr_7C_3	a: 0,69355-0,69378 b: 1,20648-0,20582 c: 0,44944-0,44960					

Методом мікрорентгеноспектрального аналізу встановлено (таблиця 1), що на зовнішній зоні хромоалітованого покриття утворюється фаза, в якій присутні: хром – 97,9 % мас.–97,2 % мас., залізо – 0,7 % мас.–1,7 % мас., алюміній – 0,2 % мас. Безпосередньо під нею розташовується шар карбіду хрому Cr_{23}C_6 , який містить 88,3 % мас.–70,8 % мас. хрому, 4,4 % мас.–22,3 % мас. заліза. Далі, по мірі просування вглиб покриття до поверхні поділу покриття – основа, фіксується зона карбіду хрому Cr_7C_3 , яка містить 64,8 % мас.–52,3 % мас. хрому, 25,0 % мас.–46,2 % мас. заліза. Вміст хрому в основі в порівнянні з однокомпонентним хромованим покриттям збільшується і складає 5,8 % мас на границі поділу матриця – покриття, 0,2 % мас. – на відстані 20 мкм.

Нанесення на поверхню сталі У8А покриттів, отриманих послідовним хромуванням та хромоалітуванням, призводить до підвищення її жаростійкості. Так, результати проведених нами досліджень свідчать про те, що комплексні хромоалітовані покриття значно збільшують опір сталі високотемпературному окисленню при температурі 900°С. Після 100 годин корозійних випробувань зміни маси таких покриттів при даній температурі майже не спостерігається і масометричний показник корозії $K_m = 1,035 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год.}$, в той час як однокомпонентні хромові покриття мають звичайно невисоку жаростійкість за температур вищих 800°С [6]. Рентгеноструктурним аналізом встановлено (таблиця 1), що на поверхні сталі У8А з комплексними хромоалітованими покриттями фіксується поява оксидних плівок хрому та алюмінію (Cr_2O_3 , Al_2O_3), які, як відомо, можуть загальмовувати процеси дифузії в поверхневому шарі при високотемпературному окисленні [3,6].

Період кристалічної ґратки фази Cr_2O_3 a: 0,4959 нм, c: 1,3573 нм, Al_2O_3 a: 0,4745 нм, c: 1,2998 нм. При подальшому знятті покриття на дифрактограмах з'являються піки, що належать карбіду хрому Cr_7C_3 з періодом ґратки a: 0,69355-0,69378 нм; b: 1,20648-1,20582 нм; c: 0,44944-0,44960 нм.

Мікротвердість шару покриття після окислення дещо збільшується і складає 22,0-22,5 ГПа. Товщина покриття після окислення – 22,0-25,0 мкм. Для усунення можливості продавлювання покриття деталі та інструменти доцільно піддавати зміцнюючій термообробці, в результаті якої безпосередньо під дифузійним шаром утворюється твердий і міцний прошарок з мартенситною структурою [6]. Отримані покриття витримують нагрівання до температур гартування без помітної зміни властивостей, що дозволяє проводити термічну обробку сталі У8А з даним типом покриттів без застосування захисних атмосфер. Мікрорентгеноспектральним аналізом встановлено (таблиця 1), що кількість хрому за товщиною покриття змінюється від 44,3 % мас. до 44,9 % мас., заліза від 52,7 % мас. до 55,2 % мас., алюмінію від 1,1 % мас. до 0,5 % мас., кисню від 1,8 % мас. до 0,7 % мас.

Дифузійні шари, отримані хромуванням з наступним комплексним хромоалітуванням, виявляють значно більшу жаростійкість, ніж з однокомпонентними хромовим покриттям [3, 5].

Таким чином, дифузійне хромоалітування попередньо хромованої сталі У8А призводить до утворення на поверхні комплексних хромоалітованих покриттів з загальною товщиною 17-20 мкм та мікротвердістю 18,0-20,5 ГПа, які мають високу жаростійкість. Це дозволяє рекомендувати їх для використання в умовах одночасного впливу на вироби тертя та підвищених температур.

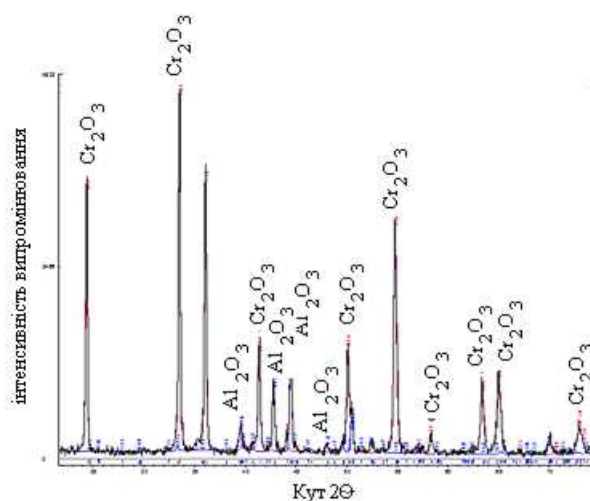


Рисунок 2 – Дифрактограма поверхні зразків сталі У8А з комплексними хромоалітованими покриттями після окислення при температурі 900°C протягом 100 годин; випромінювання Cu K α , $\lambda = 0,1541841$ нм

Висновки

Дифузійне хромоалітування попередньо хромованої сталі У8А дозволяє отримувати на її поверхні багатoshарові покриття, які складаються з карбідів хрому Cr $_7$ C $_3$, Cr $_{23}$ C $_6$ та твердого розчину Cr (Fe, Al).

Показано, що отримані покриття визначаються високою жаростійкістю. Після випробувань при температурі 900°C впродовж 100 годин товщина покриття практично не змінюється. На поверхні формується шар окалини з оксидів Cr $_2$ O $_3$, Al $_2$ O $_3$. Окислення покриття відбувається рівномірно за товщиною. Зона внутрішнього окислення не спостерігається, що пов'язано з відсутністю в покриттях пор і несучільностей. Перерозподіл вуглецю між покриттям і основою, покриттям та зовнішнім середовищем призводить до розпаду карбіду хрому Cr $_{23}$ C $_6$ і утворенню шару на основі карбіду хрому Cr $_7$ C $_3$.

Мікротвердість карбідного шару після випробувань на жаростійкість збільшилась до 22,0-22,5 ГПа, що зумовлено, вірогідніше за все, розчиненням кисню в шарі карбіду.

Високий комплекс фізико-хімічних властивостей хромоалітованих покриттів, отриманих запропонованим способом, дозволяє рекомендувати їх для практичного використання в умовах одночасного впливу на вироби з вуглецевих сталей, контактних навантажень та підвищених температур.

Бібліографічний список використаної літератури

1. Минкевич А.Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов / А.Н. Минкевич. — М.: Машиностроение, 1965. — 331 с.
2. Земсков Г.В. Многокомпонентное диффузионное насыщение металлов и сплавов / Г.В. Земсков, Р.Л. Коган. — М.: Металлургия, 1978. — 208 с.
3. Похмурский В.И. Повышение долговечности деталей машин с помощью диффузионных покрытий / В.И. Похмурский, В.Б. Далисов, В.М. Голубец. — Киев: Наукова думка, 1980. — 188 с.
4. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. Справочник / Г.В. Борисенко [и др.]. — М.: Металлургия, 1981. — 424 с.

5. Лахтин Ю.М. Химико-термическая обработка металлов / Ю.М. Лахтин, Б.Н. Арзамасов. — М: Металлургия, 1985. — 256 с.

6. Карбідні покриття на сталях і твердих сплавах / В.Р. Лоскутов [та ін.]. — Тернопіль: Лілея, 1998. — 144 с.

7. Патент України на винахід АС 50193А. Спосіб нанесення карбідних покриттів / В.Ф. Лоскутов, І.С. Погребова, Т.В. Лоскутова та ін., 2002.

Надійшла до редакції 5.03.2012 р.

Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Левашов С.С., Погребова И.С. Жаростойкость покрытий, полученных комплексным хромоалитированием предварительно хромированной стали У8А

Исследованы строение и физико-химические свойства хромоалитированных диффузионных покрытий, полученных путем хромоалитирования предварительно хромированной стали У8А.

Установлено, что на поверхности стали У8А после диффузионного хромирования формируются слои, состоящие из карбидов хрома Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 и соединения FeCr . Общая толщина покрытий составляет 17,0-18,0 мкм, микротвердость карбидов 16,0-17,5 ГПа. При последующем хромоалитировании предварительно хромированной стали У8А полученные покрытия состоят из карбидов хрома Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 и соединения на основе твердого раствора Cr (Fe , Al). Кроме того, на поверхности покрытия и на некотором расстоянии от поверхности, в зоне карбидов хрома, наблюдается небольшое количество оксида алюминия Al_2O_3 . Общая толщина комплексных хромоалитированных покрытий составляет 19,0-20,0 мкм, микротвердость составляет 10-11,5 ГПа – на поверхности и 19,0-20,0 ГПа – в зоне карбидов Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 .

Показано, что полученные покрытия определяются высокой жаростойкостью. После 100 часов коррозионных испытаний при температуре 900°C изменения массы таких покрытий почти не наблюдается, а массометричный показатель коррозии составляет $K_m = 1,035 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$. На поверхности формируется слой окалины из оксидов Cr_2O_3 , Al_2O_3 .

Ключевые слова: хром, алюминий, покрытие, жаростойкость.

Loskutova T.V., Khigniak V.G., Levashov S.S., Pogrebova I.S. Heat resistant of complex coatings obtained by chromoaluminizing steel У8А after chromizing

The structure and physicochemical properties of diffusion chromoaluminizing coatings obtained by chromoaluminizing pre-chromizing steel У8А was investigated.

It is found that the surface of steel У8А after diffusion chromizing consist of chromium carbides Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 and compounds FeCr . The total thickness of the coating is 17,0-18,0 mm, microhardness of carbides are 16,0-17,5 GPa. The next chromoaluminizing pre-chromizing steel У8А obtained coating consist from chromium carbides Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 and compounds based on the solid solution of Cr (Fe , Al). In addition, on the surface and some distance from it in the area of chromium carbides, there is a small amount of aluminum oxide Al_2O_3 . The total thickness of complex chromoaluminizing coatings is 19,0-20,0 mkm, microhardness is 10-11,5 GPa – on the surface and 19,0-20,0 GPa – in the zone of carbides Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 .

It was shown that the obtained coating has high heat resistance. After 100 hours at 900 °C samples mass didn't change almost and corrosion rate K_m consist 1.035 $\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$. A layer of oxide scale Cr_2O_3 , Al_2O_3 forms on the surface.

Keywords: chrome, aluminium, coverage, heat-tolerance.