

УДК 621.785.669.14.018.8

В.Г. Хижняк, М.В. Аршук, О.В. Хижняк, Т.В. Лоскутова

ГАЗОВА КОРОЗІЯ ХРОМОАЛІТОВАНОЇ СТАЛІ 12X18H10T

This paper presents the research results of chrome-calorizing of the steel 12X18H10T. We show how to obtain chromo-calorizing coatings on the surface of the steel 12X18H10T with titanium nitride. We coat the surface by combining two processes: physical 12X18H10T vapor deposition of titanium nitride and diffusion chromo-calorizing conducted by powder in containers with fusible closure under reduced pressure at a temperature of 1050 °C for 3 hours. We determine the phase and chemical composition, thickness and microhardness of coatings before and after the heat resistance test. In addition, we define barrier properties of titanium nitride layer reducing diffuse infiltration of oxygen, chromium and aluminum in the base at oxidation and the base elements in the coating at high temperatures. We detect the effect of the barrier layer of titanium nitride TiN on the coating composition and structure before and after the heat resistance test. Chromo-calorizing of the coating on the surface of the steel 12X18H10T contributes to the heat resistance. The coatings are promising for use in friction and wear, high temperatures and corrosive environments.

Вступ

У промисловості широко використовують деталі машин, експлуатація яких відбувається за високих температур. Матеріал для таких виробів повинен мати високу жаростійкість у поєднанні, залежно від умов експлуатації, з достатніми жароміцністю та зносостійкістю. Отримання матеріалу з комплексом властивостей і, таким чином, розв'язання задачі з підвищення працездатності виробів може бути досягнуто широким використанням комплексних покриттів [1–3].

Відомо [1, 3, 4], що найбільш високі захисні властивості при газовій корозії мають оксиди алюмінію, хрому, кремнію, і тому як жаростійкі покриття використовуються сполуки за участю цих елементів. Одним із розповсюджених методів комплексного дифузійного насичення металів та сплавів є хромоалітування [3, 4].

Як вже зазначали, руйнування дифузійного шару за високої температури викликано взаємодією елементів покриття із зовнішнім середовищем. Крім того, можлива взаємодія з основою, внаслідок якої концентрація жаростійкого елемента на зовнішній стороні зростає зменшується. Повністю запобігти цьому процесу мало ймовірно, але цілком можливо загальмувати його за рахунок формування в покриттях бар'єрних шарів [3, 5]. Цілком зрозуміло, що чим менша швидкість дифузії елементів, тим стабільніша впродовж певного часу випробувань композиція покриття – основа, і тим вища жаростійкість захисного покриття. В працях [3, 5] показано, що тонкі шари, які розміщені між покриттям і основою, можуть виконувати функції бар'єра, який гальмує зустрічну дифузію елементів.

Відомо, що при дифузійному титаноалітуванні вуглецевих сталей і твердих сплавів із шаром TiN, нанесеним методом фізичного осадження, або азотованих у середовищі аміаку формуються багатошарові покриття за участю нітриду титану, карбиду титану та інтерметалідних сполук [6, 7]. Композиція шарів TiC–TiN, яка розміщена на межі з основою, завдяки високій твердості буде сприяти підвищенню зносостійкості отриманого покриття, а також виконуватиме роль бар'єра [6, 7].

Встановлено [8], що багатошарові композиції з бар'єром на основі TiN на титаноалітованій сталі 12X18H10T утворюються при титаноалітуванні азотованої сталі або сталі з шаром TiN, отриманим методом фізичного осадження. Аналіз результатів, наведених у [8], показав, що бар'єрний шар TiN істотно зменшує після титаноалітування вміст заліза та хрому основи на зовнішній стороні покриття, а титану та алюмінію – в основі.

Постановка задачі

Метою роботи є встановлення впливу витримки на повітрі за високих температур на фазовий і хімічний склад, структуру, мікротвердість покриттів, отриманих хромоалітуванням сталі 12X18H10T, а також хромоалітуванням сталі з шаром TiN.

Методика досліджень

Хромоалітування проводили порошковим методом у контейнерах з плавким затвором за умов зниженого тиску за температури 1050 °C і тривалості процесу 3 год. Як вихідні реагенти використовували суміш порошків такого складу

(за масою): 46 % Cr + 10 % Al + 40 % Al₂O₃ + 4 % NH₄Cl. Шар нітриду титану на сталь 12X18H10T наносили методом фізичного осадження з газової фази. Випробування на жаростійкість проводили на повітрі за температури 900 °C упродовж 100 год.

Зразки з вихідними покриттями та після випробувань на жаростійкість були досліджені методами сучасного фізичного матеріалознавства: рентгеноструктурним, мікрорентгеноспектральним, металографічним і дюрOMETричним.

Експериментальні результати і їх обговорення

Результати вимірювання маси зразків залежно від часу витримки в окиснювальній атмосфері повітря за температури 900 °C подані на рис. 1.

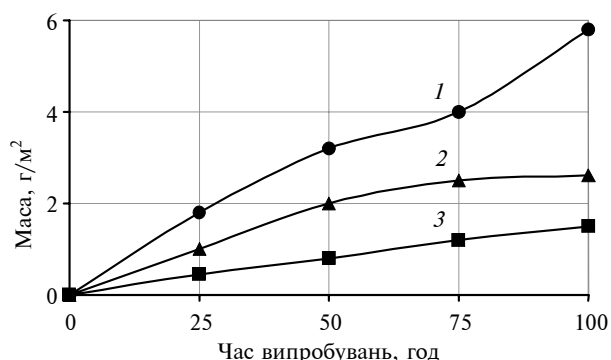


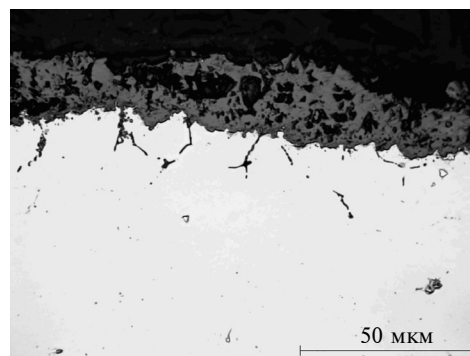
Рис. 1. Зміна маси зразків сталі 12X18H10T залежно від часу випробувань: 1 – вихідна сталь 12X18H10T; 2 – хромоалітована сталь; 3 – хромоалітована сталь із шаром TiN

Встановлено, що швидкість окиснення сталі 12X18H10T без покриттів та з покриттями залежно від часу випробування змінюється за ступеневим законом, а процес руйнування покриття супроводжується формуванням шару окалини та зони внутрішнього окиснення, відмінного від вихідного покриття фазового та хімічного складу, структури.

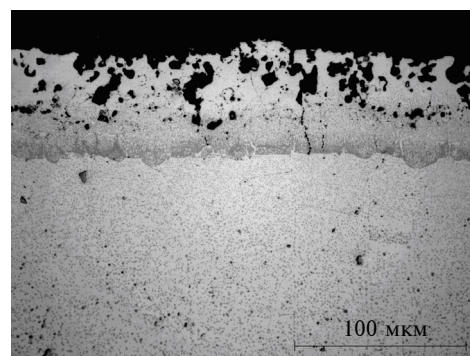
Аналіз отриманих даних показав, що збільшення в процесі окиснення маси зразків сталі 12X18H10T з покриттями, порівняно з вихідною, набагато менше. Найбільш високу жаростійкість показали хромоалітовані покриття на сталі з попередньо нанесеним шаром TiN. Жаростійкість у цьому випадку збільшилась у 5,5 разу. Звичайне хромоалітування покращує жаростійкість сталі 12X18H10T в 1,6 разу.

У структурі окисненого шару на вихідній сталі 12X18H10T під плівкою окалини темного

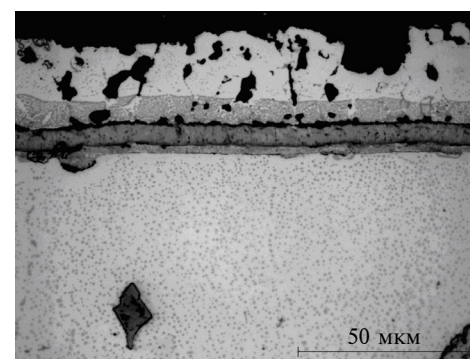
кольору виявлені в зоні внутрішнього окиснення оксидні включення, які розміщені переважно по границях аустенітних зерен (рис. 2).



а



б



в

Рис. 2. Мікроструктури сталі 12X18H10T (а), хромоалітованої сталі 12X18H10T (б) та хромоалітованої сталі з попередньо нанесеним шаром TiN (в) після окиснення за температури 900 °C впродовж 100 год; Neophot 7, ZEISS Axio observer. A1m.

Оксидна плівка, яка утворюється під час окиснення сталі 12X18H10T, відповідно до результатів рентгеноструктурного аналізу, складається з оксиду заліза Fe₃O₄ та оксиду хрому Cr₂O₃. Аналіз результатів праці [9] показав можливість наявності в окалині, крім зазначених оксидів, Fe₂O₃, FeO, (Ni, Cr)₂O₄. Причому зовнішня частина шару окалини складається пе-

реважно з оксидів заліза, внутрішня – з оксидів за участю хрому та нікелю [9].

Встановлено, що в результаті окиснення на повітрі за температури 900 °С впродовж 100 год сталі 12Х18Н10Т з двома типами покриттів на поверхні утворюється плівка окалини на основі оксиду алюмінію Al_2O_3 (таблиця).

При цьому, як показали результати рентгеноструктурного та мікрорентгеноспектрального аналізів, у процесі випробування відбуваються зміна фазового складу та перерозподіл елементів у зоні сполук і перехідній зоні покриття. Фази, які утворилися в покритті під час хромоалітування, а саме: $Al(Fe, Cr)$, $Al(Fe, Ni)$, під час окиснення зникають, зона твердого розчину алюмінію в основі зростає. Разом із тим у покритті виникає сполука Ni_3Al , яка існує у вигляді окремих включень на зовнішній стороні зразка, а також у зоні твердого розчину на

основі фази $Fe_\alpha(Al, Cr, Ni)$. Можливість існування в багатокомпонентних системах у широкому інтервалі температур сполуки Ni_3Al зі значним вмістом заліза показано в працях [10, 11].

Переважаюче окиснення алюмінію, а також обмежений бар'єрним шаром доступ його з основи приводять до утворення на зовнішній стороні в покриттях з TiN однофазової зони на основі $Fe_\alpha(Al, Cr, Ni)$. Крім того, бар'єрні властивості шару TiN зумовлюють значну відмінність вмісту в окиснених покриттях, досліджених у роботі, заліза та хрому. Так, на зовнішній стороні хромоалітованих покриттів з TiN масовий вміст хрому становить 42,1 %, в хромоалітованих – 30,0 %, заліза відповідно – 45,0 і 56,2 %. Зрозуміло, що значно більший вміст хрому в окиснених хромоалітованих покриттях з нітридом титану TiN порівняно з хромоалітованими дає можливість позитивно оцінити перс-

Таблиця. Фазовий склад і деякі властивості покриттів на хромоалітованій сталі 12Х18Н10Т у вихідному стані та після випробувань на жаростійкість

Вид обробки: $T, ^\circ C; \tau, год$	Зони покриття	Фазовий склад	Параметри кристалічної ґратки, нм	Товщина покриття, мкм	Мікротвердість, ГПа
Хромоалітування: 1050, 3	Зона сполук	$Al(Fe, Cr)$	0,2901	25,0	5,8–6,2
		$Al(Fe, Ni)$	0,2897	27,0	5,0–5,2
	Перехідна зона	$Fe_\alpha(Al, Cr, Ni)$	0,2931	110,5	4,6–2,0
Хромоалітування сталі 12Х18Н10Т з шаром TiN : 1050, 3	Зона сполук	$Al(Fe, Cr)$	0,2914	5,0	5,0–5,8
		$Al(Fe, Ni)$	0,2916	10,0	6,2–6,8
	Бар'єрний шар	TiN	0,4244	5,5–6,5	20,5
	Перехідна зона	$Fe_\alpha(Al, Cr, Ni)$	0,2933	62,0	4,2–2,0
Хромоалітування: 1050, 3; окиснення на повітрі 900, 100*	Окалина	Al_2O_3	$a = 0,4762$ $c = 1,2998$	–	–
	Зона внутрішнього окиснення	$Fe_\alpha(Al, Cr, Ni)$	$a = 0,2884$	80–100	2,7–3,1
		$(Ni, Fe)_3Al$	$a = 0,3594$		
		Оксиди Al_2O_3	–		
	Перехідна зона	$Fe_\alpha(Al, Cr, Ni)$	$a = 0,2867$	120,0–125,0	3,2–3,1
$(Ni, Fe)_3Al$		$a = 0,3587$			
Хромоалітування сталі 12Х18Н10Т з шаром TiN : 1050, 3; окиснення на повітрі 900, 100**	Окалина	Al_2O_3	$a = 0,4757$ $c = 1,2988$	–	–
	Зона внутрішнього окиснення	$Fe_\alpha(Al, Cr, Ni)$	$a = 0,2877$	10,0	3,0–3,6
		Оксиди	–		
		$Fe_\alpha(Al, Cr, Ni)$	$a = 0,2879$	8,0	3,3–3,9
		$(Ni, Fe)_3Al$	$a = 0,3592$		
		Оксиди	–		
	Бар'єрний шар	TiN	0,4249	5,0–5,5	21,5
Перехідна зона	$Fe_\alpha(Al, Cr, Ni)$	$a = 0,2870$	80,0–90,0	3,5–3,2	
	$(Ni, Fe)_3Al$	$a = 0,3589$			

* Оксиди спостерігаються на відстані 80,0–100,0 мкм від поверхні.

** Оксиди обмежуються шаром TiN .

пективи подальшого окиснення покриттів з бар'єрним шаром.

Як уже зазначалось, шар окалини на зовнішній стороні хромоалітованого покриття складається з оксиду Al_2O_3 , який на мікроструктурах проявляється у вигляді темної смуги в багатьох місцях зруйнованої зони (див. рис. 2). Макроаналіз поверхні окиснених зразків та огляд тигля показали, що впродовж випробувань та під час охолодження зразків після закінчення випробувань на жаростійкість відбувається часткове відокремлення окалини від поверхні. Останнє зумовлене низькими механічними властивостями шару окалини та незначною адгезією до основи. Товщину шару окалини визначено металографічно для обох видів окиснених хромоалітованих покриттів; вона є практично однаковою і становить 15,0–25,0 мкм.

Слід зазначити, що оксиди наявні також у хромоалітованому покритті в зоні внутрішнього окиснення у вигляді окремих темних включень, частина яких розміщується в порах покриття на значній відстані від поверхні. В хромоалітованих покриттях за участю нітриду титану TiN зона внутрішнього окиснення обмежена бар'єрним шаром TiN. Як слідує з отриманих у роботі результатів, шар нітриду титану в процесі окиснення покриття практично повністю загальмував рух кисню до основи. Крім того, шар TiN під час випробувань гальмує дифузію елементів з основи до зовнішньої сторони покриття. При цьому розширюються перехідна зона та збагачена титаном зона під шаром TiN, товщина яких після 100 год випробувань збільшилась порівняно з вихідною практично у 2 рази (див. таблицю).

Для мікроструктури окиснених покриттів характерна наявність окремих світло-сірих включень фази Ni_3Al глобулярної форми на світлому фоні твердого розчину $Fe_\alpha(Al, Cr, Ni)$ (див. рис. 2). На більшій частині покриття форма зерен фази Ni_3Al глобулярна. Лише в центральній частині двофазової зони виявлена сполука Ni_3Al має форму пластин, які утворюють границі зерен Fe_α -фази; окремі зерна фази Ni_3Al мають форму полієдрів. Аналіз отриманих даних і результатів праці [12] показав, що зона з найбільшим вмістом у структурі сполуки Ni_3Al збігається, найвірогідніше, із зоною най-

вищої концентрації нікелю та алюмінію у вихідному покритті. Структура з дрібних глобулярних включень фази $(Ni, Fe)_3Al$ на світлому фоні твердого розчину $Fe_\alpha(Al, Cr, Ni)$ є характерною також для хромоалітованих покриттів за участю TiN (див. рис. 2).

Максимальну мікротвердість серед досліджених покриттів мають шари на основі нітриду титану. Слід зазначити, що мікротвердість шару TiN після випробувань на жаростійкість практично не змінюється і становить 21,5 ГПа, що підтверджує стабільність властивостей даної фази. Мікротвердість однофазового шару $Fe_\alpha(Al, Cr, Ni)$ становить 3,0–3,6 ГПа, двофазового із сполук $Fe_\alpha(Al, Cr, Ni)$ та $(Ni, Fe)_3Al$, які розміщені на зовнішній стороні покриття над шаром TiN, становить 3,3–3,9 ГПа.

Для перехідної зони визначено максимум мікротвердості під шаром TiN та її зменшення в напрямку центральних зон зразка (див. таблицю). Мікротвердість перехідної зони хромоалітованого покриття практично не відрізняється від мікротвердості перехідної зони покриття з TiN.

Висновки

Показано, що жаростійкість сталі 12X18H10T з дифузійними комплексними покриттями за участю хрому й алюмінію та нітриду титану зростає порівняно з вихідним значенням відповідно в 1,6 та 5,5 рази.

Встановлено зміни фазового складу покриттів в процесі витримки зразків за температури 900 °C упродовж 100 год. Замість вихідних фаз покриття $Al(Fe, Cr)$ і $Al(Fe, Ni)$ виникають фази $Fe_\alpha(Al, Cr, Ni)$, $(Ni, Fe)_3Al$, оксиди.

Виявлено бар'єрні властивості шару TiN у хромоалітованих покриттях. При випробуваннях на жаростійкість шар TiN перешкоджає дифузії кисню газового середовища в покриття, хрому та алюмінію з покриття в основу, а заліза – з основи в покриття, що позитивно впливає на властивості жаростійкості комплексних покриттів на сталі 12X18H10T.

У подальшому планується використати процес дифузійної металізації сталі 12X18H10T хромом та алюмінієм для виробів, які експлуатуються в умовах підвищених температур.

1. Шатинский В.Ф., Нестеренко А.И. Защитные диффузионные покрытия. – К.: Наукова думка, 1988. – 272 с.

2. Карбідні покриття на сталях і твердих сплавах / В.Ф. Лоскутов, В.Г. Хижняк, І.С. Погребова та ін. – Тернопіль: Лілея, 1998. – 144 с.

3. Коломыцев П.Т. Жаростойкие диффузионные покрытия. – М.: Металлургия, 1979. – 272 с.
4. Лахтин Ю.М., Арзамасов Б.Н. Химико-термическая обработка металлов. – М.: Металлургия, 1985. – 256 с.
5. Борисенко А.И., Вященко К.А. Процессы диффузии на границе раздела металл–покрытие // Высокотемпературная защита металлов. – Л.: Наука, 1981. – С. 3–8.
6. Азототитанування сталей і твердих сплавів / В.Г. Хижняк, Н.А. Курило, І.В. Летвицька, О.Т. Сердитов // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. – 2008. – № 6. – С. 83–88.
7. Структура та властивості твердого сплаву ВК8 з комплексними покриттями азоту, титану та алюмінію / В.Г. Хижняк, М.В. Аршук, Т.В. Лоскутова, Т.Л. Пересенчук // Проблем тертя та зношування. – 2010. – Вип. 54. – С. 218–230.
8. Титаноалюминидные покрытия на стали 12X18H10T с барьерным слоем нитрида титана / М.В. Аршук, А.В. Микитчик, В.Г. Хижняк, М.В. Карпец // Современная электрометаллургия. – 2011. – № 2. – С. 50–55.
9. Приймак Е.Ю., Грызунов В.И., Грызунова Т.И. Кинетика газовой коррозии аустенитной стали 12X18H10T // Металловедение и терм. обработка металлов. – 2009. – № 9. – С. 21–25.
10. S.M. Hao et al., “Miscibility gap in Fe–Ni–Al and Fe–Ni–Al–Co Systems”, Metall. Trans. A, 15A, pp. 1819–1828, 1984.
11. V. Grushko et al., “The Low-Temperature Instability of the Decagonal Phase in Al–Fe–Ni”, Phys. Status Solidi, 155A, pp. 17–30, 1996.
12. Аршук М.В., Хижняк В.Г., Карпец М.В. Дифузійне хромоалітування сталі 12X18H10T з попередньо нанесеним шаром нітриду титану // Металознавство та обробка металів. – 2011. – № 4. – С. 20–25.

Рекомендована Радою
інженерно-фізичного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
6 вересня 2012 року