

УДК 621.785:669.046

І.С. Погребова, К.В. Янцевич, В.Г. Хижняк, Т.В. Лоскутова

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ УМОВИ КОМПЛЕКСНОГО НАСИЧЕННЯ ВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ 45 КРЕМНІЄМ І ХРОМОМ У СЕРЕДОВИЩІ ХЛОРУ**

The package of the applied programs with base of the thermodynamic data was used and the theoretical analysis of physical and chemical conditions of complex saturation carbon steel by silicon and chrome in medium of chlorine in the closed re-acting space was carried out at the lowered pressure of a gas phase. The influence of structure of initial components of a sating mix on equilibrium structure gas and condensed of phases of process chromosilicided is revealed. It was theoretically proved that the opportunity of simultaneous application of chrome and silicon on a surface of steel and appearance on steel in medium of chlorine complex diffusion layers is experimentally confirmed based on chrome and silicon. Simultaneous saturation of steel 45 chrome and silicon in chlorine atmosphere for 6 hours at a temperature of 1323 K and a pressure of  $10^2$  Pa of the gas phase was carried out in this work. The X-ray diffraction studies, it was found that under the assumed conditions of saturation on the steel surface 45 formed diffusion layer thickness of 90–100 microns, which corresponds to the phase of the corresponding chromium carbides  $Cr_{23}C_6$  and  $Cr_7C_3$ , doped silicon (outer coat coatings) and a solid solution of chromium and silicon in  $\alpha$ -iron (an inner coatings layer). Using micro X-ray analysis, it was found that the outer zone of the coating of chromium carbide  $Cr_{23}C_6$  contains up to 52.87 atomic % chromium, except that it dissolves a small amount of silicon (0.15 % atm.) and iron (up to 15.73 % at.). Located directly underneath the zone based on  $\alpha$ - iron which contains 9.87–5.55 % at. chromium, 8.15–3.89 % at. silicon 72.47–84.69 % at. iron.

**Keywords:** chromosilicide coatings, gas and condensed of phases.

**Вступ**

Аналіз причин виходу з ладу сталевих виробів, деталей машин і конструкцій, які використовуються в хімічній промисловості України, свідчить, що в більшості випадків їх експлуатаційні властивості визначаються поверхневим шаром вихідного матеріалу. Тому одним із перспективних шляхів підвищення працездатності сталевих деталей, які працюють в агресивних середовищах, є нанесення на поверхню виробів, що оброблюються, захисних дифузійних шарів на основі карбідів, боридів і силіцидів перехідних металів [1–4].

Комплексне насичення хромом і кремнієм дає можливість формувати на поверхні вуглецевих сталей двокомпонентні дифузійні шари, які мають поліпшені захисні властивості порівняно з однокомпонентними кремнієвими та хромовими покриттями. Незважаючи на те, що процес хромосиліювання сталевих деталей відомий давно, його застосування в промисловості дуже обмежене. Це зумовлено недостатнім вивченням закономірностей та особливостей формування реакційного середовища процесу хромосиліювання, відносною обмеженістю дешевих і простих способів нанесення покриттів за участю хрому та кремнію, відсутністю рекомендацій по раціональних режимах комплексного насичення сталей цими елементами.

Авторами [1] було показано, що високоякісні дифузійні покриття на поверхні сталей можуть

бути отримані газовим методом при використанні як вихідних реагентів порошків відповідних металів, чотирихлористого вуглецю та карбюратора. В розвиток цих досліджень у [5] було запропоновано вдосконалену камеру та нові способи нанесення захисних покриттів, що дає змогу отримувати дифузійні покриття з високим комплексом фізико-хімічних властивостей.

**Постановка задачі**

Метою роботи було визначення фізико-хімічних умов комплексного насичення вуглецевих сталей кремнієм і хромом у середовищі хлору й експериментальне підтвердження раціонального режиму їх отримання методом, запропонованим у [5].

**Методика експерименту**

В основу використаного нами методу насичення сталей з газової фази було покладено уявлення про те, що порошки кремнію та хрому реагують з хлором по зворотних транспортних реакціях з утворенням легколетючих з'єднань, взаємодія яких з аустенітом сталі, яку оброблюють, супроводжується виділенням кремнію та хрому на її поверхні [1]. Ймовірність комплексного насичення сталей кремнієм і хромом оцінювали через визначення складу та величин парціального тиску хлоридів цих елементів, а також складу конденсованих на сталі речовин при вибраних температурах ведення процесу. При цьому мали

на увазі, що в газовій фазі реакційного простору мають бути присутні хлориди кремнію та хрому різної валентності, які здатні брати участь у ході наведених реакцій масоперенесення. При цьому парціальний тиск хлоридів насичувальних елементів у газовій фазі має бути доволі високим, щоб забезпечити швидке перенесення хлоридів із зони утворення до зони насичення сталі. Вважали також, що в складі конденсованої фази мають перебувати переважно сполуки, які відповідають типу отриманого покриття, а вміст баластних і шкідливих сполук має бути мінімальним.

При виборі фізико-хімічних умов процесу хромосиліціювання використовували відомий термодинамічний підхід [6], який заснований на теоретичному визначенні рівноважного складу газової та конденсованої фаз реакційного середовища. Для розрахунків використовували пакет прикладних програм "Астра" з базою термодинамічних даних, які дають змогу здійснювати пошук рівноважного складу замкнутої системи з максимумом ентропії.

Рівновагу оцінювали в інтервалі температур 500–1500 К для систем, до складу яких входили кремній і хром у різній пропорції, хлор та вуглець (як вихідні компоненти), залізо (як основний компонент сталей), а також кисень (як активний компонент повітря). При розрахунках тиск змінювали в межах від  $10^2$  до  $10^5$  Па, що було зумовлено ймовірністю застосування газового методу насичення. Ймовірний склад поверхової фази покриття на сталі оцінювали по фазовому складу конденсованих речовин при температурах насичення.

Для нанесення покриттів використовували спеціальну установку, яка була виготовлена на базі шахтної печі СШОЛ 1.1.6/12. Процес проводили при температурі 1200–1400 К при парціальному тиску в реакційній камері  $10^2$  Па з використанням порошків феросиліцію марки ФС-90, хрому марки Х-2, графіту та чотирихлористого вуглецю. В конструкції робочої камери при нанесенні хромосиліцидного покриття вперше було застосовано реакційний стакан з графітовим дном [5], що дало можливість підвищити активність газової фази та пришвидшити процес формування дифузійних шарів.

Дослідження мікроструктури покриттів проводили на оптичному мікроскопі Neophot 21. Рентгеноструктурний аналіз проводили на установці ДРОН-3-М у монохроматичному  $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні. Хімічний склад покриттів визначали мікрорентгеноспектральним аналізом з

використанням енергодисперсійної приставки Energy 200 до скануючого електронного мікроскопа CamScan 4D з програмою обробки результатів INCA 200, похибка вимірювань  $\pm 0,3$  %.

### Аналіз результатів

Аналіз термодинамічних розрахунків, які були проведені в роботі, дав можливість визначити наступні умови формування на поверхні сталі покриттів на основі хрому та силіцію в середовищі хлору.

При невеликих температурах нагрівання відбувається взаємодія кисню з вуглецем, яка, як відомо [1], веде до утворення оксиду вуглецю  $\text{CO}_2$ . Потім при більш високих температурах перебігає реакція взаємодії між вуглецем і двоокисом вуглецю, внаслідок якої в реакційному просторі утворюється оксид вуглецю  $\text{CO}$ . У присутності вуглецю, який є каталізатором, оксид вуглецю безпосередньо з'єднується з хлором, утворюючи сполуку  $\text{COCl}_2$ , ступень дисоціації якого 100 % вже при 1073 К [1]. Аналіз термодинамічних даних показує, що при використанні систем № 2 і 3, наведених у таблиці, при прийнятих умовах насичення в реакційному просторі газової фази в присутності порошків хрому, феросиліцію, вуглецю, оксидів  $\text{CO}$  та  $\text{CO}_2$ , а також з'єднання  $\text{COCl}_2$ , можуть утворюватися хлориди кремнію та хрому різної валентності ( $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_2$ ,  $\text{SiCl}$ ,  $\text{CrCl}_4$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_2$ ). У системі № 4 (див. таблицю), яка відповідає найбільш високому вмісту хрому, в вихідній суміші поряд з наведеними сполуками можливе утворення  $\text{CrCl}$ . З огляду на те, що вказані хлориди мають різні значення питомої густини та пружності парів, у реакційній камері відбувається їх постійна дифузія та взаємне перемішування. При цьому між хлоридами кремнію та хлоридами хрому може встановлюватися рівновага відповідно до такої реакції:  $2\text{CrCl}_3 \rightarrow \text{CrCl}_2 + \text{CrCl}_4$  [1]. При взаємодії вказаних хлоридів із залізом сталі можливі також реакції обмінного типу, внаслідок яких на її поверхні будуть утворюватися активні атоми кремнію та хрому. Останні, адсорбуючись на поверхні сталі, будуть дифундувати вглиб металу, утворюючи спочатку тверді розчини хрому та кремнію в залізі, а потім і карбідні фази  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Про ймовірність утворення карбідів свідчать термодинамічні розрахунки, проведені для систем, які містять компоненти газової фази ( $\text{CO}$ ,  $\text{COCl}_2$ ) [1]. Серед конденсованих фаз процесу хромосиліціювання в системах № 2 і 3 таблиці, фіксуються карбід хрому  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  та карбід

**Таблиця.** Термодинамічні розрахунки рівноважного складу реакційного простору при процесі силіціювання та хромосиліціювання\* в атмосфері хлору

Номер системи	Склад системи, моль	Склад реакційного простору	
		Газова фаза	Конденсована фаза
1	Si–Cl–C = 5,0:2,0:1,0	SiCl <sub>4</sub> , SiCl <sub>3</sub> , SiCl <sub>2</sub> , SiCl, Cl	SiC, Cl
2	Si–Cr–Cl–C = 2,5:2,5:2,0:1,0	SiCl <sub>4</sub> , SiCl <sub>3</sub> , SiCl <sub>2</sub> , SiCl, CrCl <sub>3</sub> , CrCl <sub>2</sub>	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , SiC
3	Si–Cr–Cl–C = 3,5:5,0:2,0:1,0	SiCl <sub>4</sub> , SiCl <sub>3</sub> , SiCl <sub>2</sub> , SiCl, CrCl <sub>3</sub> , CrCl <sub>2</sub>	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , SiC
4	Si–Cr–Cl–C = 0,5:4,5:2,0:1,0	Cl, Cl <sub>2</sub> , SiCl <sub>4</sub> , SiCl <sub>3</sub> , SiCl <sub>2</sub> , SiCl, Cr, CrCl, CrCl <sub>2</sub> , CrCl <sub>3</sub>	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , Cr <sub>3</sub> Si, Cr <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>

\* – склад речовин у газовій фазі розраховували при вмісті не менше ніж  $10^{-5}$  молей при температурі 1200–1400 К і тиску  $10^2$  Па.

кремнію SiC. Зменшення вмісту кремнію в реакційній суміші (система № 4 таблиці) може супроводжуватися появою в конденсованій фазі силіцидів хрому Cr<sub>3</sub>Si, Cr<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>, наявність яких у хромосиліцидних покриттях уперше було експериментально виявлено авторами [7]. Проведені розрахунки свідчать також про те, що за наявністю кремнію в реакційному середовищі при температурах, що перевищують 1100 К, на поверхні сталі може утворюватися силіцид заліза (Fe<sub>3</sub>Si), температурний поріг існування якого залежить від багатьох факторів (тиску в реакційному середовищі, складу реакційного простору та складу оброблюваної сталі тощо). Це дає змогу пояснити розбіжність літературних даних по фазовому складу хромосиліцидних покриттів, що були отримані різними авторами при різних умовах протікання процесу насичення [8].

Експериментально було підтверджено ймовірність одночасного перенесення хрому та кремнію на поверхню вуглецевих сталей у середовищі хлору при прийнятих термодинамічних параметрах насичення.

Покриття наносили в замкнутому реакційному просторі при температурі 1323 К впродовж шести годин. Встановлено, що комплексні покриття за участю хрому та кремнію, нанесені на поверхню сталі 45, згідно з даними мікроструктурного аналізу (рис. 1), складаються з двох зон, які розташовані паралельно до поверхні насичення.

Загальна товщина покриттів, отриманих комплексним хромосиліціюванням сталі 45, становить 90,0–100,0 мкм. Рентгеноструктурним пошаровим аналізом встановлено, що на поверхні зразків отриманих покриттів утворюється карбід хрому Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> ( $a = 1,0627$  нм). Після зняття з поверхні 10,0–12,0 мкм додатково з'являються піки, що належать ОЦК ґратці  $\alpha$ -Fe ( $a = 0,2866$  нм). Пода-

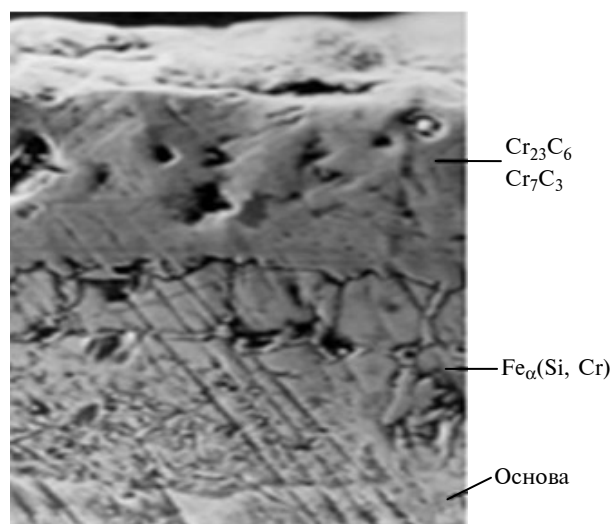


Рис. 1. Мікроструктура сталі 45 з комплексним покриттям на основі хрому та силіцію ( $\times 500$ )

льше зняття шарів покриття (до 15 мкм) супроводжується посиленням дифракційних максимумів, що належать ОЦК ґратці  $\alpha$ -Fe, і поступовим зникненням піків, які належать карбїду хрому Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. При цьому, на дифрактограмах фіксуються слабкі піки, що належать карбїду хрому Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> ( $a = 0,6999$  нм,  $b = 1,2185$  нм,  $c = 0,4514$  нм) [9]. Деякі відхилення для одержаних покриттів значень параметрів кристалічної ґратки карбїдів Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> від характерних для полікристалічних карбїдів, можливо, пов'язані з легуванням карбїдних фаз кремнієм та залізом,  $\alpha$ -Fe-кремнієм і хромом.

Мікрорентгеноспектральним аналізом встановлено, що на зовнішній зоні покриття, на основі карбїдів хрому Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, міститься до 52,87 % ат. хрому, крім того в ній розчиняється невелика кількість кремнію (до 0,15 % ат.) та залізо (до 15,73 % ат.). Безпосередньо під нею роз-

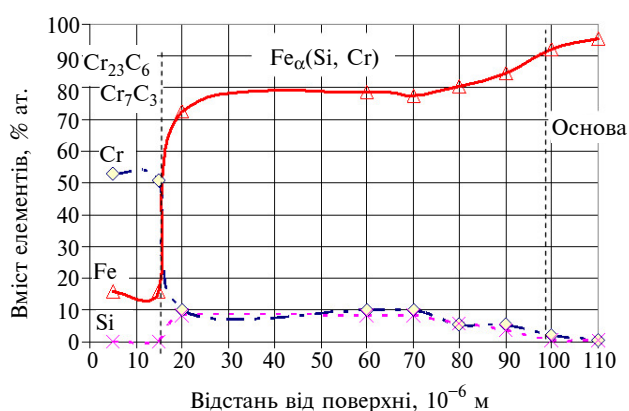


Рис. 2. Розподіл елементів (Fe, Cr, Si) по перерізу дифузійних шарів на сталі 45 з комплексним покриттям на основі хрому та силіцію

ташовується зона на основі  $\alpha$ -заліза, яка містить 9,87–5,55 % ат. хрому, 8,15–3,89 % ат. кремнію, 72,47–84,69 % ат. заліза. Крім того, спостерігається незначна дифузія елементів покриття в матрицю сталі (0,27 % ат. кремнію, 0,33 % ат. хрому на відстані 110 мкм від поверхні покриття). На основі отриманих даних побудовано графік розподілу елементів по перерізу покриття (рис. 2). Отримані дані добре узгоджуються з результатами рентгеноструктурного аналізу.

Відсутність на поверхні отриманих зразків карбиду кремнію дає можливість припустити, що використана в роботі методика розрахунку

#### Список літератури

1. Карбідні покриття на сталях і твердих сплавах / Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Погребова І.С. та ін. – Тернопіль: Лілея, 1998. – 144 с.
2. Земсков Г.В., Коган Р.А. Многокомпонентное диффузионное насыщение металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1978. – 208 с.
3. Мельник П.И. Диффузионное насыщение железа и твердофазные превращения в сплавах. – М.: Металлургия, 1993. – 128 с.
4. Ворошнин Л.Г., Менделеева О.Л., Сметкин В.А. Теория и технология химико-термической обработки. – Минск: Новое знание, 2010. – 304 с.
5. Патент України на винахід 50193А, МПК (2002) С23С12/00. Спосіб нанесення карбідних покриттів / Лоскутов В.Ф., Бобина М.М., Лоскутова Т.В. та ін.; Вл. НТУУ “КПІ”; Заявл. 16.11.2001; Опубл. 15.10.2002, Бюл. № 10.
6. Синярев Г.Б., Ватолин П.О., Трусов Б.Г. Использование ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. – М.: Наука, 1982. – 264 с.
7. Похмурский В.И., Мокрова Л.М., Далисов В.Б. Распределение элементов в диффузионных слоях при хромо силицировании // Защитные покрытия на металлах. – 1973. – № 7. – С. 144–146.
8. Хижняк В.Г., Погребова І.С., Янцевич К.В. Оцінка реакційного середовища, склад та структура покриттів ванадію та кремнію на залізі та сталях // Наук. вісті НТУУ “КПІ”. – 2003. – № 3. – С. 77–81.
9. Микроструктура, химический и фазовый состав хромо силицидных покрытий на углеродистых сталях / Чергнега С.М., Погребова І.С., Янцевич К.В. и др. // Порошк. металлургия. – 2005. – № 1/2. – С. 23–30.

Рекомендована Радою  
інженерно-фізичного факультету  
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції  
15 вересня 2014 року

фіксує тільки кінцевий продукт (SiC), для формування якого необхідне виділення на поверхні зразка атомів кремнію та вуглецю. Саме поява у складі осаджених шарів фаз із вмістом атомів хрому та кремнію може привести до утворення карбідів хрому, легованих кремнієм, які й були зафіксовані нами при проведенні рентгеноструктурних досліджень.

#### Висновки

Визначено фізико-хімічні умови процесу хромо силіціювання вуглецевих сталей у середовищі хлору та показано термодинамічну можливість одночасного перенесення на оброблювану поверхню кремнію та хрому.

Встановлено рівноважний склад реакційного простору та основні компоненти газової та конденсованої фаз процесу комплексного насичення хромом і кремнієм.

Експериментально підтверджено ймовірність утворення на поверхні сталі 45 дифузійних шарів, склад яких відповідає карбідам хрому  $Cr_{23}C_6$  та  $Cr_7C_3$ , легованих кремнієм, а також твердому розчину кремнію та хрому в  $\alpha$ -залізі.

Визначені в роботі фізико-хімічні умови процесу хромо силіціювання можуть бути застосовані для подальшого практичного застосування з метою отримання заданого складу хромо силіцидних покриттів з високим комплексом фізико-хімічних властивостей.