

PACS numbers: 61.05.cp, 61.72.S-, 62.20.Qp, 68.55.Ln, 68.55.Nq, 81.15.Cd, 81.65.Lp

Фізико-хемічні умови процесу дифузійного хромосиліціювання вуглецевих криць в середовищі хлору

І. С. Погребова, К. В. Янцевич*

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Берестейський, 37,
03056 Київ, Україна
**Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України,*
вул. Казимира Малевича, 11,
03150 Київ, Україна

В роботі з використанням пакету прикладних програм з базою термодинамічних даних було проведено теоретичну аналізу фізико-хемічних умов комплексного насичення вуглецевої криці Силіцієм і Хромом у середовищі хлору в закритому реакційному просторі за пониженого тиску газової фази. Насичення криці 40 Хромом і Силіцієм в атмосфері хлору проводили протягом 6 годин за температури у 1323 К і тиску у 10^2 Па. Рентгеноструктурними дослідженнями встановлено, що за прийнятих умов насичення на поверхні криці 40 утворюються дифузійний шар товщиною у 100–110 мкм, що відповідає фазі відповідних карбідів Хрому $Cr_{23}C_6$ і Cr_7C_3 , легованих Силіцієм, і твердий розчин Хрому і Силіцію в α -залізі. Проведені в роботі корозійні дослідження показали, що хромосиліцидні покриття, нанесені на вуглецеву крицю 40, менш стійкі у розчинах 10% -соляної та сульфатної кислот, а найбільш стійкі — у розчинах нітратної кислоти.

Ключові слова: термодинаміка, конденсована фаза, газова фаза, карбіди

Corresponding author: Karolina Vitaliyivna Yantsevych
E-mail: ycarolin@ukr.net

National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37 Beresteyskyi Ave., UA-03056 Kyiv, Ukraine
**E. O. Paton Electric Welding Institute, NAS of Ukraine,*
11 Kazymyr Malevych Str., UA-03150 Kyiv, Ukraine

Citation: I. S. Pohrebova and K. V. Yantsevych, Physicochemical Conditions of the Process of Diffusion Chromosiliconizing of Carbon Steels in a Chlorine Environment, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 2: 189–198 (2014) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.46.02.0189](https://doi.org/10.15407/mfint.46.02.0189)

Хрому, фазовий склад, корозія.

The package of the applied programs with base of the thermodynamic data is 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 reactionary space is carried out at the lowered pressure of a gas phase. Simultaneous saturation of steel 40 with 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 is carried out in this work. By means of the x-ray diffraction studies, it is found that, under the assumed conditions of saturation on the steel 40 surface, diffusion layer with thickness of 100–110 μm is formed, which corresponds to the phase of the corresponding chromium carbides Cr_{23}C_6 and Cr_7C_3 doped with silicon, and a solid solution of chromium and silicon in α -iron. The corrosion studies carried out in this work show that chromosilicide coatings applied onto carbon steel 40 are less stable in solutions of 10% hydrochloric and sulphuric acids, and the most stable in solutions of nitric acid.

Key words: thermodynamics, condensed phase, gas phase, chromium carbides, phase composition, corrosion.

(Отримано 6 жовтня 2023 р.; остаточн. варіант — 17 листопада 2023 р.)

1. ВСТУП

Сучасне виробництво висуває значні вимоги до збільшення ресурсу роботи деталей машин, інструментів і оснастки та захисту їх від корозійних втрат під час експлуатації [1–5]. Одним із відомих способів підвищення захисних властивостей деталей із криць є нанесення захисних покриттів.

На теперішній час використовують велику кількість методів нанесення на вироби різноманітних захисних покриттів: детонаційних, плазмових, електродугових, дифузійних тощо. Кожен з них забезпечує одержання покриттів, які відрізняються за складом, структурою, захисними властивостями.

Теорія та практика свідчать, що в багатьох випадках створення захисних дифузійних покриттів на виробах — не тільки ефективний, але і єдиний можливий метод підвищення їхніх властивостей. Велике значення у вирішенні цієї задачі можуть мати процеси хемічно-термічного оброблення, що ґрунтуються на комплексному насиченні виробів кількома елементами [1–4].

Насичення Хромом і Силіцієм дає можливість формувати на поверхні вуглецевих криць двокомпонентні шари, які мають підвищені захисні властивості порівняно з однокомпонентними силіцидними та хромованими покриттями [1, 2]. Двокомпонентне насичення криць дає змогу поєднати в комплексних покриттях позитивні якості покриттів після однокомпонентного насичення, одержати

дифузійні шари з якісно новою структурою, а також підвищити швидкість процесу. Таким чином, встановлення закономірностей формування реакційного простору під час дифузійного насичення криць Хромом і Силіцієм в середовищі хлору уможливить коректно підійти до розробки нових складів і способів за хемічно-термічного оброблення, прогнозувати фазовий склад і властивості покриттів. Метою роботи було визначення фізико-хімічних умов дифузійного насичення вуглецевих криць Силіцієм і Хромом у середовищі хлору й експериментальне підтвердження раціонального режиму їхнього одержання газовим методом у середовищі хлору, а також дослідження їхніх фізико-хімічних властивостей [4].

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

В основу запропонованого методу дифузійної металізації покладено перебіг гетерогенних транспортних хімічних реакцій. В якості вихідних реагентів використовували порошки хрому та феросиліцію, а також чотирихлористий Карбон. Під час насичення поверхні криці порошки хрому та феросиліцію реагують із Хлором, що утворюється при дисоціації чотирихлористого Карбону [4]. Останні попадають у зону з іншими умовами рівноваги, де вступають у реакції з виділенням на поверхні, що оброблюється, одного чи групи металів. Процес насичення поверхні криці 40 Силіцієм і Хромом проводили в герметичній металевій камері (реторті) на базі шахтної печі СШОЛ 1.1.6/12. Процес дифузійного насичення реалізувався в одному технологічному циклі без розгерметизації камери. В конструкції робочої камери під час нанесення хромосиліцидного покриття вперше було застосовано реакційний стакан з графітовим дном [6], що дало можливість підвищити активність газової фази та пришвидшити процес формування дифузійних шарів.

Для визначення рівноважного складу ізольованої системи використали методику аналізу термодинамічної рівноваги між різними складовими, що ґрунтується на наслідках другого закону термодинаміки [7]. Рівновагу оцінювали в інтервалі температур 300–1500 К для систем, у склад яких входили насичувальні метали (Хром, Силіцій), Хлор, Карбон — як вихідні компоненти, Оксиген. Тиск в системі упродовж всього часу насичення вважали незмінним. У розрахунках тиск задавали в межах, що зумовлені можливостями методу, — 10^5 і 10^2 Па. Для визначення рівноважного складу враховували можливість присутності в реакційному просторі в газовій і конденсованій фазах біля 500 речовин. Використовуючи пакет прикладних програм «ASTRA CHEQC» і «HSC 5,0» з базою термодинамічних даних, що уможливорює проводити пошук систем з максимумом ентропії рівноважного стану закритих систем, теоретично розраховано раціональний склад газової та конденсованої фаз.

За двокомпонентного насичення реакційне середовище з точки зору можливості перебігу процесу має відповідати наступним вимогам: парціяльний тиск хлоридів насичувальних металів має бути достатньо високим; серед конденсованих фаз присутні речовини, які відповідають типу покриття, що наносять; у газовій фазі мають бути присутніми хлориди насичувальних металів різної валентності, що робить вірогідним перебіг зворотніх транспортних реакцій; вміст у газовій і конденсованій фазах в інтервалі температур насичення (1173–1273 К) баластних і шкідливих речовин, що понижують активність газової фази та погіршують властивості покриттів, має бути мінімальним [8].

В якості об'єктів дослідження було обрано вуглецеву крицю 40. Насичення проводили газовим методом за запропонованою технологією за температури у 1323 К і часу витримки у 6 годин [6, 8]. Мікротвердість і товщину покриттів визначали на приладі ПМТ-3. Дослідження мікроструктури покриттів проводили на оптичному мікроскопі Neophot 21. Рентгеноструктурну аналізу проводили на установці ДРОН-3-М у монохроматичному CuK_α -випромінненні. Одержані результати обробляли за допомогою програми PowderCell 2.2.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ ЇХ

Аналіза термодинамічних розрахунків, які були проведені в роботі, дала можливість визначити наступні умови формування на поверхні криці покриттів на основі хрому та силіцію в середовищі хлору. Розрахунками було показано, а потім підтверджено експериментально, вплив вмісту Хлору в системі на склад газової фази, а також

ТАБЛИЦЯ 1. Розрахунки рівноважного складу реакційного середовища за хромосиліціювання.

TABLE 1. Calculations of the equilibrium composition of the reaction medium during chromosiliconizing.

№	Склад системи, моль	Склад реакційного середовища	
		Газова фаза	Конденсована фаза
1	Si–Cr–Cl: 2,5, 2,5, 1	Si, SiCl_4 , SiCl_3 , SiCl_2 , SiCl , Cr, CrCl, CrCl_2 , CrCl_3	CrSi, Cr_5Si_3
2	Si–Cr–Cl–C: 0,5, 4,5, 2,0, 1,0	Cl_2 , SiCl_4 , SiCl_3 , SiCl_2 , SiCl , Cr, CrCl, CrCl_2 CrCl_3 ,	Cr_7C_3 , Cr_3Si , Cr_2Si_3
3	Si–Cr–Cl–C: 3,5, 5,0, 2,0, 1,0	SiCl_4 , SiCl_3 , SiCl_2 , SiCl , CrCl_3 , CrCl_2 , CrCl	Cr_7C_3 , SiC

на температурний інтервал існування карбідних фаз. Так, основними компонентами газової фази системи 1 (табл. 1) за температур 1000–1500 К є хлориди Силіцію та Хрому та їхні атомарні сполуки. Серед конденсованих фаз із таким співвідношенням реагентів формуються силіциди Хрому.

Із зменшенням вмісту Силіцію та збільшенням вмісту Хрому (система 2, табл. 1) зникає з газової фази Силіцій; натомість відбувається утворення Хрому та молекул Хлору. Серед конденсованих фаз, крім силіцидів Хрому, встановлено присутність карбіду Хрому. У системі 3 (табл. 1, рис. 1), яка відповідає найбільш високому вмісту Хрому, у вихідній суміші відсутній вже Хром та атоми Хлору. Це пов'язане з утворенням відповідних хлоридів у газовій фазі.

З огляду на те, що вказані хлориди мають різні значення питомої густини та пружності парів, у реакційній камері відбувається постійна дифузія їх і взаємне перемішування. Водночас між хлоридами Силіцію та хлоридами Хрому може встановлюватися рівновага

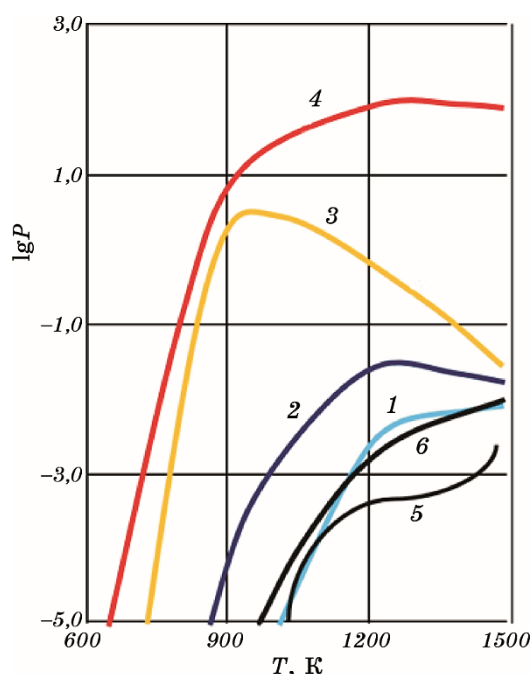


Рис. 1. Рівноважний склад системи Si–Cr–Cl–C: 3,5, 5,0, 2,0, 1,0 (моль), $P = 10^2$ Па, газова фаза, 1 — SiCl_2 , 2 — SiCl_3 , 3 — SiCl_4 , 4 — SiCl , 5 — CrCl_2 , 6 — CrCl_3 .

Fig. 1. Equilibrium composition of the system Si–Cr–Cl–C: 3.5, 5.0, 2.0, 1.0 (mole), $P = 10^2$ Pa, gas phase, 1— SiCl_2 , 2— SiCl_3 , 3— SiCl_4 , 4— SiCl , 5— CrCl_2 , 6— CrCl_3 .

ТАБЛИЦЯ 2. Фазовий склад покриттів на криці 40, одержаних за одночасного насичення Хромом та Силіцієм в одному технологічному циклі (під карбідною зоною розташовано шар твердого розчину Хрому та Силіцію в α -залізі товщиною у 90 мкм).

TABLE 2. Phase composition of the coatings on steel 40 produced by sequential chromium and silicon deposition in one technological cycle (under the carbide zone, there is a layer of a solid solution of Cr and Si in α -iron with a thickness of 90 μm).

Фазовий склад покриття		Товщина покриття, мкм	Мікротвердість, ГПа
Розрахунковий склад	Експериментальний склад		
Cr_7C_3	Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6	20	19,5

відповідно до такої реакції: $2\text{CrCl}_3 \rightarrow \text{CrCl}_2 + \text{CrCl}_4$ [5]. Під час взаємодії вказаних хлоридів із Ферумом криці можливі також реакції обмінного типу, внаслідок яких на її поверхні будуть утворюватися активні атоми Силіцію та Хрому. Останні, адсорбуючись на поверхні криці, будуть дифундувати вглиб металу, утворюючи спочатку тверді розчини Хрому та Силіцію в залізі, а потім і карбідні фази Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 [9].

Відповідність розрахункових результатів реальним умовам хемічно-термічного оброблення криць підтверджено експериментально. Результати рентгеноструктурного, металографічного та дюрOMETричного досліджень хромосиліцидних покриттів наведено в табл. 2.

Встановлено, що дифузійні покриття за участю Хрому та Силіцію, нанесені на поверхню криці 40, згідно з даними мікроструктурної аналізи (рис. 2), складаються з двох зон: зовнішньої, яка містить карбіди Хрому Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 (переважно Cr_7C_3), та внутрішньої — $(80-90) \cdot 10^{-6}$ м, що представляє собою твердий розчин Силіцію та Хрому у α -залізі. Одержані нами дифузійні хромосиліцидні покриття відрізняються від одержаних іншими авторами, де дифузійний шар покриттів складається з силіцидів Хрому [1, 9]. Загальна товщина покриттів, одержаних комплексним хромосиліціюванням криці 40, становить 100,0–110,0 мкм [10]. Мікрорентгеноспектральною аналізою встановлено, що у зовнішній зоні покриття на основі карбідів Хрому міститься до 53,86 ат. % Хрому; крім того, в ній розчиняється невелика кількість Силіцію (до 0,19 ат. %) та Феруму (до 16,73 ат. %). Безпосередньо під карбідною зоною розташована фаза твердого розчину Силіцію та Хрому у α -залізі із вмістом Хрому у 10,87–5,55 ат. % та Силіцію у 8,45–4,12 ат. %.

Результати рентгеноструктурної аналізи хромосиліцидних пок-

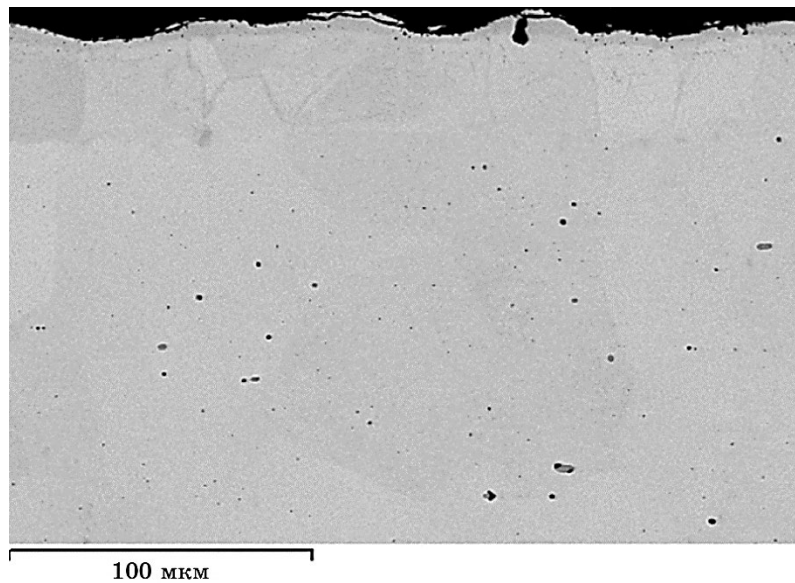


Рис. 2. Мікроструктура поверхневого шару криці 40 після хромосиліціювання: $T = 1050^{\circ}\text{C}$, $\tau = 4$ год.

Fig. 2. Microstructure of the steel 40 coating after chromosiliconizing: $T = 1050^{\circ}\text{C}$, $\tau = 4$ hours.

риттів (рис. 3) на криці 40 підтвердили, що на поверхні формується карбідний шар на основі Хрому (Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3) та шар твердого розчину Хрому та Силіцію в α -залізі ($\alpha\text{-Fe}(\text{Cr}, \text{Si})$).

У роботі було досліджено корозійні властивості криці 40 у вихідному стані та хромосиліційованої в різних агресивних середовищах. Випробування проводили за кімнатної температури в умовах природньої аерації.

Нами було встановлено, що хромосиліцидні покриття найменш стійкі у розчинах хлоридної та сульфатної кислот, а більш стійкі у розчинах фосфорної, лимонної, оцтової кислот, у технічній воді й у 3% -розчині NaCl та мають високу корозійну стійкість у розчинах нітратної кислоти. Одержані хромосиліцидні покриття підвищують стійкість криці 40 в 15% -розчині хлоридної та 15% -розчині сульфатної кислот у 2,5 та 2,3 рази, в 15% -розчині фосфорної кислоти — в 8,0–10,0 разів, у розчині 15% -оцтової кислоти — в 9,0–11,0 разів, у 5% -розчині лимонної кислоти — в 7,0–9,0 разів, у 3% -розчині хлориду Натрію — в 4,0–6,5 рази, у технічній воді — в 5,7–6,8 разів. Найбільшу корозійну стійкість дифузійні покриття виявляють у розчинах нітратної кислоти, а зі збільшенням її концентрації стійкість збільшується: з 30,0 разів у 10% -розчині нітратної кислоти та у 800,0 разів у 25% -розчині нітратної кислоти.

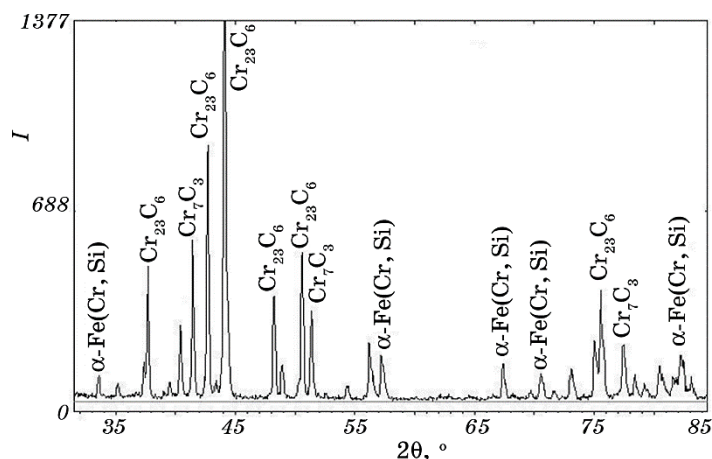


Рис. 3. Дифрактограма поверхні криці 40 після хромосиліціювання.

Fig. 3. The diffraction pattern of the surface of steel 40 after chromosilicizing.

4. ВИСНОВКИ

Проведена термодинамічна аналіза системи за участю Хрому, Силіцію, Хлору, Карбону дала змогу визначити принципову можливість перенесення насичувальних металів до оброблюваної поверхні в закритому реакційному просторі за пониженого тиску, а також встановити можливий фазовий склад хромосиліцидних покриттів.

Встановлено, що за прийнятих умов ведення процесу хромосиліціювання запропонованим газовим методом на поверхні криці 40 формується дифузійний шар, який складається з двох зон: зовнішньої на основі карбідів хрому Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 та внутрішньої на основі твердого розчину Хрому та Силіцію в $\alpha\text{-Fe}$.

Проведені в роботі корозійні дослідження показали, що хромосиліцидні покриття, нанесені на вуглецеву крицю 40, менш стійкі у 10% -розчинах соляної та сульфатної кислот, а найбільш стійкі — у розчинах нітратної кислоти. Одержані в роботі результати дали змогу зробити висновок про можливість одержання на криці 40 удосконаленим газовим способом дифузійних покриттів на основі Хрому та Силіцію з високою мікротвердістю та корозійною стійкістю і уможливають рекомендувати їх для роботи в умовах впливу агресивних технологічних середовищ.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. И. Похмурский, В. В. Данилов, В. М. Голубец, *Повышение коррозионной*

- стойкости стали с помощью диффузионных покрытий* (Київ: Наукова думка: 1989).
2. П. І. Мельник, Б. К. Остафійчук, С. І. Сидоренко, *Дифузійні процеси та твердофазні перетворення в металах і сплавах* (Івано-Франківськ: Плаї: 1999).
 3. В. Д. Кузнецов, В. М. Пащенко, *Фізико-хімічні основи створення покриттів* (Київ: НМЦВО: 1999).
 4. Т. В. Лоскутова, В. І. Сігова, В. Г. Хижняк, В. Ф. Лоскутов, *Комплексні карбідні покриття на металах і сплавах* (Суми: Сумський державний університет: 2009).
 5. Б. П. Серета, Л. П. Банніков, С. В. Нестеренко, О. С. Гайдаєнко, І. В. Кругляк, *Поверхнєве зміцнення матеріалів працюючих в умовах комплексного впливу агресивних речовин* (Кам'янське: ДДТУ: 2019).
 6. В. Ф. Лоскутов, М. М. Бобіна, Т. В. Лоскутова, І. С. Погребова, К. В. Янцевич, *Спосіб нанесення дифузійних покриттів*, Патент України № 50165А (Опубліковано 15 жовтня 2002 р.).
 7. Г. Б. Синярев, П. О. Ватолин, Б. Г. Трусов, *Использование ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов* (Москва: Наука: 1982).
 8. В. Г. Хижняк, І. С. Погребова, К. В. Янцевич, *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*, № 3: 77 (2003).
 9. В. І. Похмурский, А. М. Мокрова, В. Б. Далісов, *Защитные покрытия на металлах*, № 7: 144 (1973).
 10. І. С. Погребова, К. В. Янцевич, В. Г. Хижняк, Т. В. Лоскутова, *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*, № 6: 102 (2014).

REFERENCES

1. V. I. Pokhmurskiy, V. V. Danilov, and V. M. Golubets, *Povyshenie Korroziionnoy Stoykosti Stali s Pomoshch'yu Diffuzionnykh Pokrytiy* [Increasing the Corrosion Resistance of Steel Using Diffusion Coatings] (Kiev: Naukova Dumka: 1989) (in Russian).
2. P. I. Mel'nyk, B. K. Ostafiychuk, and S. I. Sydorenko, *Dyfuzyini Protsesy ta Tverdogfazni Peretvorenniya v Metalakh i Splavakh* [Diffusion Processes and Solid Phase Transformations in Metals and Alloys] (Ivano-Frankivsk: Play: 1999) (in Ukrainian).
3. V. D. Kuznetsov and V. M. Pashchenko, *Fyzyko-Khimichni Osnovy Stvorenniya Pokryttiv* [Physicochemical Foundations of Creating Coatings] (Kyiv: NMTsVO: 1999) (in Ukrainian).
4. T. V. Loskutova, V. I. Sihova, V. H. Khyzhnyak, and V. F. Loskutov, *Kompleksni Karbidni Pokryttya na Metalakh i Splavakh* [Complex Carbide Coatings on Metals and Alloys] (Sumy: Sumy State University: 2009) (in Ukrainian).
5. B. P. Sereda, L. P. Bannikov, S. V. Nesterenko, O. S. Haydayenko, and Y. V. Kruhlyak, *Poverkhneve Zmitsnennya Materialiv Pratsyuyuchykh v Umovakh Kompleksnoho Vplyvu Ahresyvnykh Rechovyn* [Surface Strengthening of Materials Working under Conditions of Complex Exposure to Aggressive Substances] (Kamianske: DDTU: 2019) (in Ukrainian).
6. V. F. Loskutov, M. M. Bobina, T. V. Loskutova, I. S. Pohrebova, and K. V. Yantsevych, *Sposib Nanesennya Dyfuzyinykh Pokryttiv* [The Method of

- Deposition of Diffusion Coatings], Patent of Ukraine No. 50165A (Published October 15, 2002) (in Ukrainian).
7. G. B. Sinyarev, P. O. Vatolin, and B. G. Trusov, *Ispol'zovanie EhVM dlya Termodinamicheskikh Raschyotov Metallurgicheskikh Protseessov* [Using of Computers for Thermodynamic Calculations of Metallurgical Processes] (Moskva: Nauka: 1982) (in Russian).
 8. V. H. Khyzhnyak, I. S. Pohrebova, and K. V. Yantsevych, *Naukovi Visti NTUU 'KPI'*, No. 3: 77 (2003) (in Ukrainian).
 9. V. I. Pokhmurskiy, A. M. Mokra, and V. B. Dalisov, *Zashchitnyye Pokrytiya na Metallakh*, No. 7: 144 (1973) (in Russian).
 10. I. S. Pohrebova, K. V. Yantsevych, V. H. Khyzhnyak, and T. V. Loskutova, *Naukovi Visti NTUU 'KPI'*, No. 6: 102 (2014) (in Ukrainian).