УДК 621.785

М.В. Аршук, В.Г. Хижняк, Т.В. Лоскутова, І.С. Погребова

КОРОЗІЙНА СТІЙКІСТЬ ХРОМОАЛІТОВАНОЇ СТАЛІ 12Х18Н10Т

The paper under scrutiny presents the research results of chrome-calorized steel 12X18N10T. Moreover, we demonstrate that it is possible to obtain complex chrome-calorized coating with titanium nitride TiN on the surface of the steel 12X18N10T. To obtain this coating, we combine two processes: physical vapor deposition of titanium nitride and diffusion of chrome-calorizing conducted through the powder method in containers with fusible gate under reduced pressure at 1050 °C for 3 hours. Hence we obtain the structure, phase and chemical composition of coatings. We determine the effect of the barrier layer of titanium nitride TiN on the composition and structure of the coatings. Chrome-calorized coating on the steel surface 12X18N10T helps improve its corrosion resistance in these environments: acetic acid at 4,3, 5,3 and the water in the soda is 3,2 times. The coatings obtained are promising for using in friction and wear, high temperatures and corrosive environments.

Вступ

Сталь аустенітного класу 12Х18Н10Т, що відрізняється помірною міцністю, високою пластичністю та хорошою корозійною стійкістю, набула широкого застосування в різних галузях машинобудування [1, 2]. У разі збільшення зносо- та жаростійкості поверхневих шарів з’являється можливість отримати новий матеріал із високими значеннями вказаних властивостей та притаманними для сталі 12Х18Н10Т міцністю, пластичністю та корозійною стійкістю. Заслуговує на увагу те, що отримати монолітний матеріал із подібними властивостями з використанням відомих методів практично неможливо.

Нині широке розповсюдження отримали дифузійні покриття, які складаються із карбідів, нітридів та інтерметалідів. Серед них на особливу увагу заслуговують покриття на основі титану, хрому й алюмінію [3–6].

Застосовуваним на практиці покриттям, отриманим різними методами, притаманні певні властивості: зносостійкість, корозійна стійкість, жаростійкість, яка реалізується при високих температурах за рахунок взаємодії матеріалу покриття з киснем зовнішнього середовища. Зростання жаростійкості може бути досягнуте через створення на зовнішній поверхні покриттів, стійких до окиснення шарів [3, 7, 8].

При високих температурах, крім окиснення, відбувається взаємодія покриття з основою через дифузію атомів основи в покриття, і навпаки. Чим менша швидкість дифузійних процесів, тим стабільнішою буде композиція “покриття–основа”. Таким чином, зниження швидкості дифузії бар’єрними шарами на границі покриття з основою, гальмування взаємодії покриття із зовнішнім середовищем є складовими частинами проблеми підвищення ресурсу роботи захисних покриттів.

Як вже зазначалось, жаростійкість металів і сплавів може бути підвищена легуванням поверхні алюмінієм, кремнієм, хромом [2, 3]. У працях [3, 9] показано, що покриття, отримані при двокомпонентному насиченні, мають кращі властивості, ніж однокомпонентні. З огляду на викладене вище ідея отримання двокомпонентного жаростійкого покриття, яке, крім алюмінію, містить хром, цілком природна.

Сучасні дані з нанесення покриттів на сталь 12Х18Н10Т стосуються в основному досліджень будови та властивостей шарів, отриманих з використанням загальновідомих способів [3, 6]. Що стосується досліджень із формування в покриттях бар’єрних структур, то такі роботи мають обмежений характер [10, 11].

Тому можна вважати, що подальші пошуки нових зносо-, корозійно- та жаростійких матеріалів із широким комплексом властивостей мають йти, в першу чергу, шляхом створення нових багатокомпонентних покриттів, які поєднуватимуть високу жаростійкість, твердість одних шарів з бар’єрними властивостями інших.

Постановка задачі

Мета дослідження – вивчити фазовий і хімічний склади, структуру та властивості хромоалітованої сталі 12Х18Н10Т з попередньо нанесеним шаром нітриду титану.

Методика досліджень

Процес хромоалітування сталі 12Х18Н10Т проводили порошковим способом у контейнерах із плавким затвором за умов зниженого тиску. До масового складу вихідної суміші входили порошки хрому (46 %), алюмінію (10 %), хлористого амонію (4 %), оксиду алюмінію (40 %). Хромоалітування відбувалося при температурі 1050 °C протягом 3 год. Частину зразків зі сталі 12Х18Н10Т покривали нітридом титану за методом фізичного осадження на установці ВУ1Б. Товщина шару TiN на сталі становила 5,0–6,0 мкм. Зразки з покриттями на сталі 12Х18Н10Т були досліджені такими відомими методами фізичного матеріалознавства: рентгеноструктурним, мікрорентгеноспектральним, металографічним, дюрометричним.

Експериментальні результати та їх обговорення

Фазовий і хімічний склади та деякі властивості досліджених у роботі покриттів за участю хрому, алюмінію, нітриду титану наведено в табл. 1 і на рис. 1. Відповідно до результатів рентгеноструктурного аналізу період ґратки TiN, осадженого на поверхню сталі 12Х18Н10Т, становить 0,4250 нм, і є дещо меншим за період ґратки сполуки монолітного TiN стехіометричного складу [12–13]. Відомо [12], що періоди кристалічної ґратки фаз проникнення у покриттях зазвичай більші, ніж для масивних зразків. Це, як правило, пов'язують із наявністю у покриттях залишкових напружень, зерен певної величини, а також із наявністю в нітриді домішок [12]. Близькість складу фази TiN до стехіометричного підтверджується результатами металографічного аналізу. Шар нітриду титану, осаджений на поверхню сталі 12Х18Н10Т, зовні та на поперечному шліфі має характерний жовто-золотавий колір, що відповідає стехіометричному TiN.

Період кристалічної ґратки шару TiN після хромоалітування зменшився порівняно з вихідним незначною мірою, що викликано легуванням у невеликій кількості залізом і хромом. При цьому колір шару нітриду титану на поперечних шліфах в оптичному мікроскопі залишився жовто-золотавим. Слід зазначити, що хромоалітування практично не вплинуло на товщину та мікротвердість шару TiN (див. табл. 1).

Пошаровим рентгеноструктурним аналізом хромоалітованої сталі, хромоалітованої сталі з покриттям TiN встановлено, що для обох видів покриттів характерна наявність на зовнішній стороні в зоні сполук шару інтерметаліду Al(Fe, Cr), з яким безпосередньо межує шар Al(Fe, Ni). Відповідно до результатів рентгеноструктурного аналізу та діаграм стану Al–Fe–Cr та Al–Fe–Ni виявлені сполуки мають впорядковану структуру типу CsCl [14–15]. На дифрактограмах шарів сполук Al(Fe, Cr), Al(Fe, Ni) виявлено наявність надструктурного максимуму (100), що свідчить про впорядкованість структури. Параметри кристалічних ґраток обох сполук близькі, й тому на рентгенограмах дифракційні піки розділяються незначною мірою (див. табл. 1).

Безпосередньо до основи прилягає шар твердого розчину алюмінію в α-залізі. Слід зазначити наявність у цьому розчині нікелю та хрому основи. Кристали Fe_α мають характерну стовбчасту форму. Вони виникають в аустеніті внаслідок Fe_γ–Fe_α перетворення після досягнення межі розчинності алюмінію в ньому. Просування границь Fe_α–Fe_γ від поверхні в глибину зразка супроводжується зростанням у тому ж напрямку Fe_α-фази у вигляді стовбчастих кристалів.

***Таблиця* 1.** Фазовий склад та деякі властивості покриттів на сталі 12Х18Н10Т

Варіант обробки	Вид обробки, *t*, °C; τ, год	Фазовий склад поверхні	Параметр кристалічної ґратки, нм	Товщина покриття, мкм	Мікротвердість, ГПа	Пористість, $мм^{-2}$
1	Фізичне осадження TiN (PVD)	TiN Fe_γ	$a = 0,4249$ $a = 0,3587$	4,5–5,5 Основа	21,0 1,5–1,8	0,15
2	Хромоалітування* 1050; 3	Al(Fe, Cr) Al(Fe, Ni) Fe_α (Al, Cr, Ni)	$a = 0,2901$ $a = 0,2897$ $a = 0,2931$	25,0 27,0 110,5	5,8–6,2 5,6–5,2 4,6–2,0	0,95
3	Хромоалітування* сталі 12Х18Н10Т з шаром TiN 1050; 3	Al(Fe, Cr) Al(Fe, Ni) TiN Fe_α(Al, Cr, Ni)	$a = 0,2914$ $a = 0,2916$ $a = 0,4244$ $a = 0,2933$	5,0 10,0 5,5–6,5 62,5	5,0–5,8 6,2–6,8 20,5 4,2–2,0	0,13

* На поверхні присутній оксид алюмінію Al_2O_3; ($a = 0,4745$, $c = 1,2998$ нм)

Варто зазначити, що товщина шару Fe_{α} в хромоалітованих покриттях за участю попередньо нанесеного шару TiN значно нижча, ніж у хромоалітованих (див. табл. 1). Концентрація алюмінію в шарі Fe_{α} поблизу зовнішньої границі в покриттях з TiN майже вдвічі нижча, ніж у хромоалітованих, і практично однакова біля границі Fe_{α}–Fe_{γ} (рис. 1).

Аналіз результатів мікрорентгеноспектральних досліджень дав можливість виявити вплив

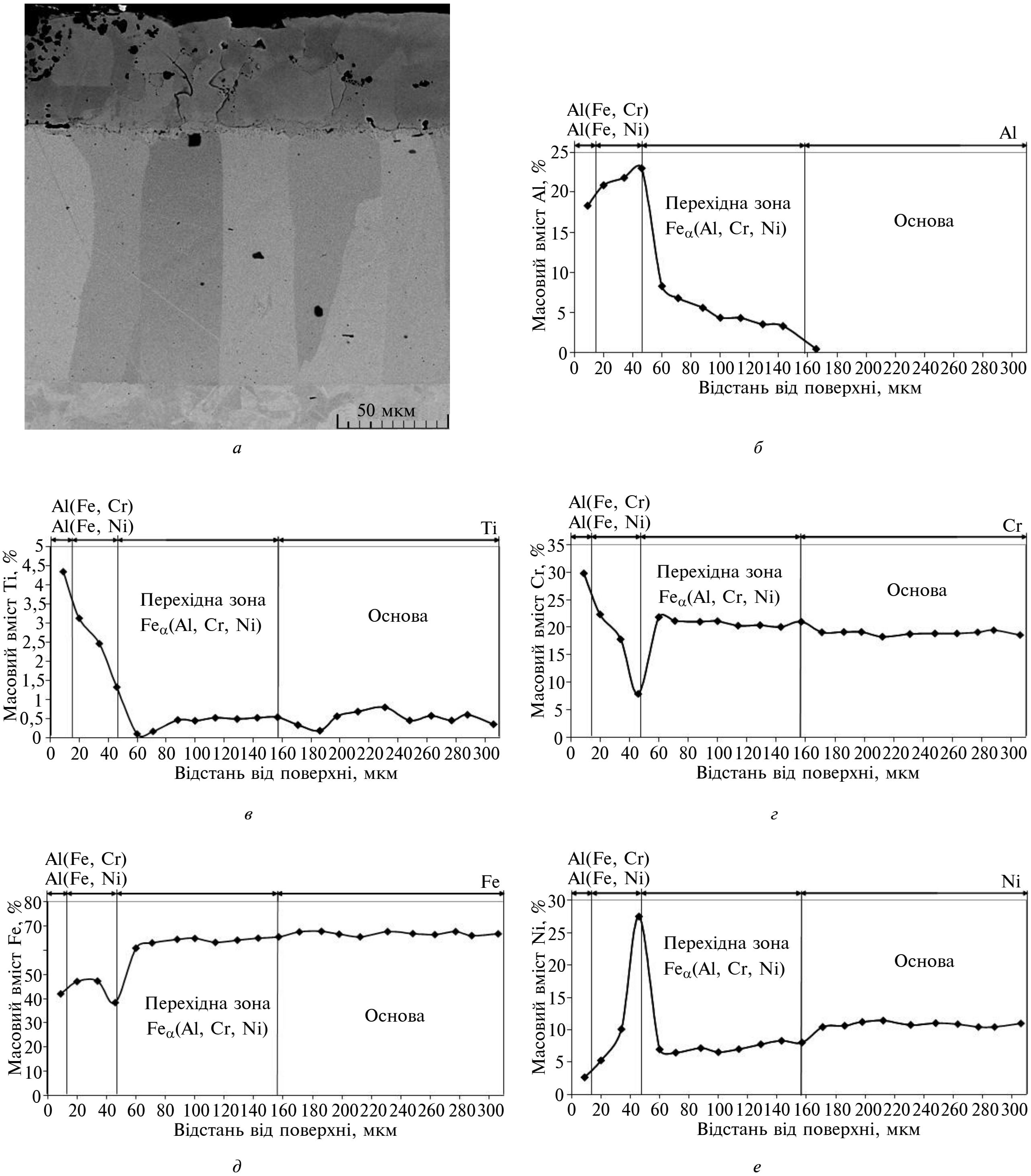


Рис. 1. Мікроструктура сталі 12Х18Н10Т після хромоалітування: t = 1050 °С; τ = 3 год (електронне зображення) (*а*) та розподіл хімічних елементів: *б* – Al; *в* – Ti; *г* – Cr; *д* – Fe; *е* – Ni

попередньо нанесеного шару TiN на сталь 12Х18Н10Т на розподіл елементів у покритті після дифузійного хромоалітування (рис. 2).

Виявлено, що розподіл насичувальних елементів та елементів основи в покриттях обох типів має багато спільного. Разом з тим вплив шару TiN проявився у зростанні концентрації алюмінію та хрому на зовнішній стороні хромоалітованого покриття, зменшенні концентрації заліза і практичній відсутності титану.

Металографічним аналізом встановлено структуру двох типів покриттів: дифузійного хро-

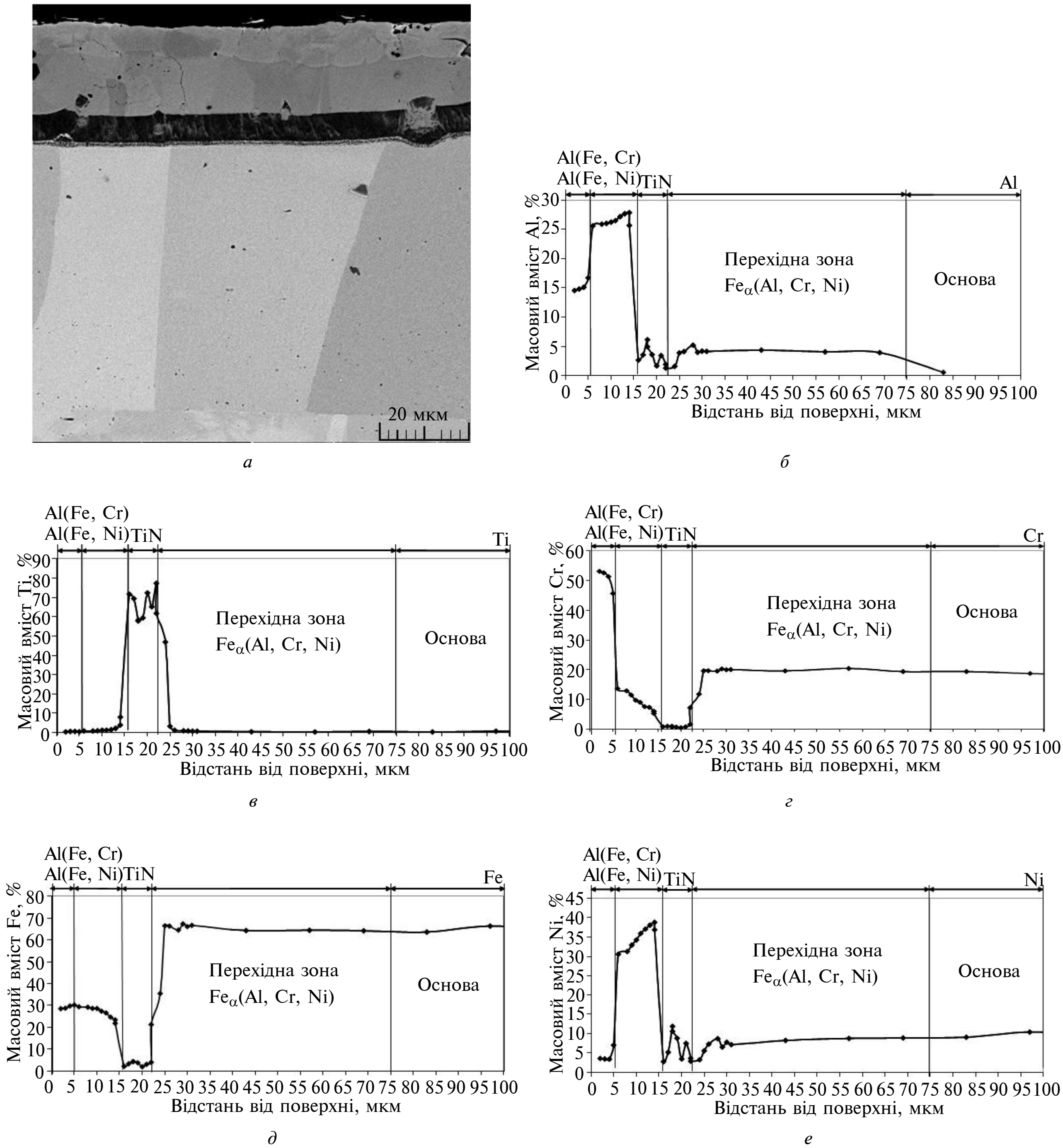


Рис. 2. Мікроструктура сталі 12Х18Н10Т після хромоалітування з попередньо нанесеним шаром нітриду титану: $t = 1050$ °С; $\tau = 3$ год (електронне зображення) (*а*) та розподіл хімічних елементів: *б* – Al; *в* – Ti; *г* – Cr; *д* – Fe; *е* – Ni

моалітованого шару на сталі 12Х18Н10Т та хромоалітованого шару на тій же сталі з попередньо нанесеним шаром TiN. Зовнішня зона сполук однакова за фазовим складом для обох покриттів. До складу зони входять сполуки Al(Fe, Cr) та Al(Fe, Ni), які виявляються у вигляді двох шарів світло-сірого кольору з чіткою межею розділу. Суттєвих відмінностей у будові двох типів покриттів кілька. По-перше, це наявність у комплексних покриттях, як вже зазначалось, шару нітриду титану, менша товщина шарів Al(Fe, Cr), Al(Fe, Ni), Fe_{α}(Ni, Cr, Al), а також значно менший вміст на поверхні заліза і більший — алюмінію.

Певний інтерес викликають механізм утворення хромоалітованих покриттів на сталі з попередньо нанесеним шаром TiN та його відмінності від механізму при звичайному хромоалітуванні. Встановлено, що при хромоалітуванні в сталь крізь шар TiN дифундує лише один із насичувальних елементів — алюміній. У той самий час до поверхні крізь шар TiN проникають елементи основи — залізо та нікель. Шар TiN практично повністю гальмує переміщення до поверхні лише одного елемента основи — титану. Формування зовнішнього покриття відбувається екстракцією крізь шар TiN елементів основи адсорбованими поверхнею алюмінієм і хромом та наступною взаємодією елементів з утворенням шару сполук Al(Fe, Ni), Al(Fe, Cr).

Відомо [9], що нові фази можуть з’являтися у покритті безпосередньо в процесі дифузійної зміни складу основи при температурі хіміко-термічної обробки. Таку дифузію, що супроводжується появою нових фаз, прийнято називати реактивною, або реакційною. Принципову можливість протікання реактивної дифузії можна визначити за діаграмами стану. Звичайно, в системах із безперервними рядами твердих розчинів реактивна дифузія неможлива, але в системах з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані вона відбувається.

На сьогодні є два механізми утворення нових фаз у процесі хіміко-термічної обробки при реактивній дифузії. За одним з них безпосередньо на межі металу з насичувальним середовищем проходять хімічні реакції утворення сполук. Таку реакцію можна розглядати як первинний процес реактивної дифузії (В.З. Бугаков). Нова фаза утворюється внаслідок дії сил хімічної взаємодії реагуючих елементів. Таким чином може утворюватись тонкий (моноатомний) шар сполуки. Надалі зростання товщини шару нової фази відбувається за рахунок дифузійного підводу з основи крізь шар TiN і шар нової фази заліза та нікелю; з насичувального середовища — хрому й алюмінію.

Інший механізм реактивної дифузії включає стадію обов’язкового досягнення граничної розчинності при надходженні дифундуючих елементів із зовнішнього середовища. Після цього стає можливим утворення тієї фази, яка відповідно до діаграми стану перебуває у рівновазі з твердим розчином (Д.А. Прокошкін). Але суть процесу визначається не хімічними реакціями на поверхні, а перенасиченням при дифузії вихідного розчину (аустеніт, легований хромом та нікелем).

Отже, можна вважати, що формування покриття при хромоалітуванні сталі 12Х18Н10Т з попереднім покриттям TiN відбувається за механізмом В.З. Бугакова, при звичайному хромоалітуванні — за механізмом Д.А. Прокошкіна.

У роботі були досліджені корозійні властивості сталі 12Х18Н10Т у вихідному стані та хромоалітованої в різних агресивних середовищах. Випробування проводили при кімнатній температурі в умовах природної аерації. Оцінку корозійної стійкості визначали гравіметричним та металографічним методами. В деяких випадках для вихідної сталі та сталі з покриттям були побудовані поляризаційні криві.

Із наведених у табл. 2 даних видно, що хромоалітування підвищує корозійну стійкість сталі 12Х18Н10Т у воді, 10 %-му розчині кальцинованої соди, 10 %-му оцтової кислоти, а в 10 %-му розчині азотної кислоти, 10 %-му сірчаної кислоти хромоалітування прискорює процес корозії в кілька разів.

Зовнішній огляд поверхні та металографічний аналіз зразків після певного часу випробування виявив, що поряд із суцільними ділянками корозійного руйнування мають місце і локальні ділянки у вигляді плям, пітингів (рис. 3). Саме в цих місцях можна очікувати підвищену кількість наскрізних пор, які в процесі корозії трансформуються в язви, пітинги і являють собою ділянки активного руйнування.

Поляризаційні криві, зняті на сталі 12Х18Н10Т у вихідному стані та після хромоалітування в 5 %-му водному розчині сірчаної кислоти, наведено на рис. 4. Аналіз отриманих даних показав, що висока корозійна стійкість сталі в сірчаній кислоті зумовлена зсувом потенці-

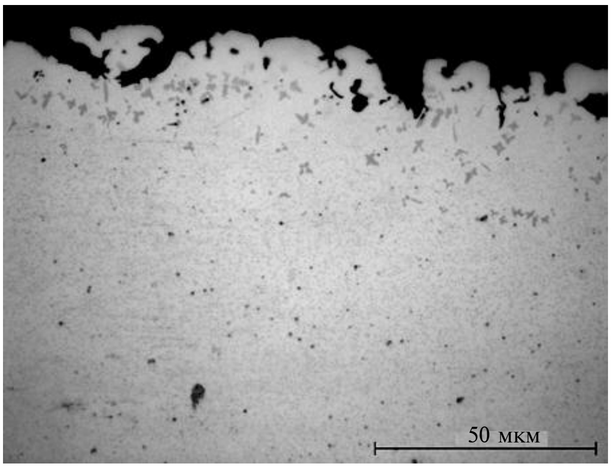
Таблиця 2. Показники корозії сталі 12Х18Н10Т із хромоалітованим дифузійним покриттям у водних агресивних середовищах

Агресивне середовище	Тип покриття	Час корозійних випробувань, год	Маса зразків до корозійних випробувань, г	Маса зразків після корозійних випробувань, г	Зміна маси, г	Швидкість корозії км·г/м^2·год	Коефіцієнт гальмування корозії сталі покриттям, γ_n
H_2O (вода)	Cr–Al	168	4,47125	4,47040	0,00085	0,01235	5,29
	12Х18Н10Т	168	3,93225	3,92775	0,00450	0,06540	–
10 % Na_2CO_3 (кальцинована сода)	Cr–Al	168	4,09310	4,09175	0,00135	0,01962	3,18
	12Х18Н10Т	168	3,79945	3,79515	0,00430	0,06250	–
10 % CH_3COOH (оцтова кислота)	Cr–Al	168	4,32085	4,32065	0,00020	0,00291	4,27
	12Х18Н10Т	168	4,23530	4,23435	0,00095	0,01381	–
10 % HNO_3 (азотна кислота)	Cr–Al	168	4,40275	4,39550	0,00725	0,10537	0,11
	12Х18Н10Т	168	4,61275	4,61195	0,00080	0,01163	–
10 % H_2SO_4 (сірчана кислота)	Cr–Al	168	3,95255	3,85390	0,09865	1,43377	0,003
	12Х18Н10Т	168	4,14000	4,13970	0,00030	0,00436	–

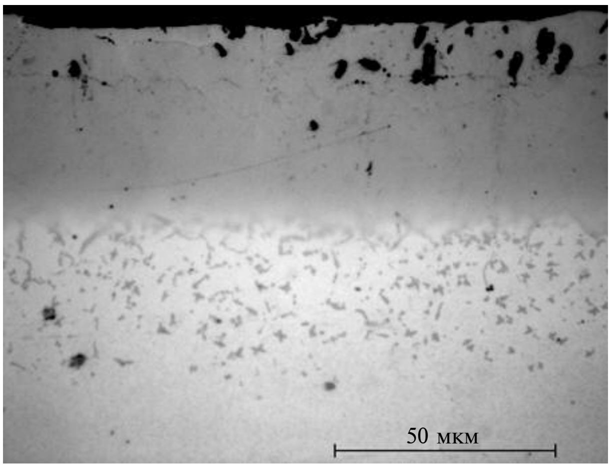
алу корозії водневого електрода (*Ec*). Це пов'язано з наявністю у сталі значної кількості хрому та нікелю. Хромоалітування супроводжується зсувом *Ec* до більш негативних значень, при яких з'являється можливість виділення водню ($E = -0{,}3$ В н.в.е.).

Встановлений під час дослідження вид деполяризації корозійного процесу хромоалітованої сталі зумовлений високим вмістом у покритті алюмінію, який, як відомо [16], має більш негативний стандартний електродний потенціал, ніж залізо. В той самий час перенапруга виділення водню на алюмінію значно вища, ніж на залізі та хромі. Тому хромоалітування підвищує катодну поляризацію сталі 12Х18Н10Т в 5 %-му розчині сірчаної кислоти. Завдяки наявності алюмінію хромоалітовані покриття полегшують його анодне розчинення в активній області та зсувають критичний потенціал сталі 12Х18Н10Т до більш негативних значень, полегшують її перехід у стан пасивації, однак, трохи збільшують струм пасивації сталі.

На анодних поляризаційних кривих, знятих на сталі 12Х18Н10Т та сталі після хромоалітування



а



б

Рис. 3. Мікроструктура хромоалітованої сталі 12Х18Н10Т після корозійних випробувань у сірчаній кислоті (*а*) та у воді (*б*) протягом 168 год; Neophot 7, ZEISS Axio observer. A1m

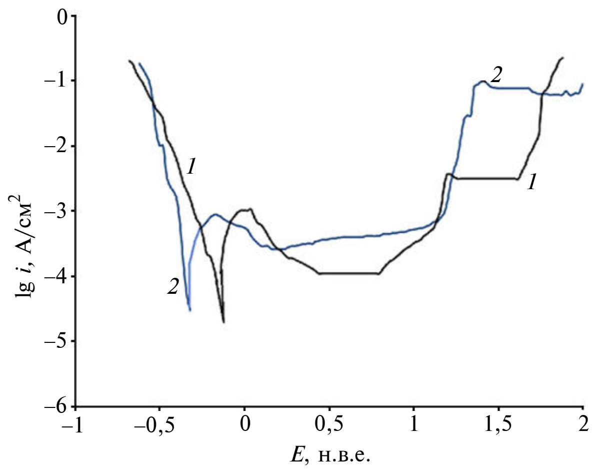


Рис. 4. Поляризаційні криві зняті на сталі 12Х18Н10Т (*1*) та сталі з хромоалітованим покриттям (*2*) у 5 %-му розчині сірчаної кислоти

вання, спостерігаються перегини, які зумовлені окисленням титану ($E_a > 0,8$ В), утворенням аніону $Cr_2O_7^{2-}$ ($E \geq 1,2–1,4$ В) та подальшою пасивацією сталі, а потім виходом із пасивного стану за рахунок виділення кисню ($E \geq 1,6$ В).

Висновки

У статті показано можливість нанесення на поверхню сталі 12Х18Н10Т комплексних покриттів, отриманих хромоалітуванням сталей з попередньо нанесеним покриттям TiN з утворенням на поверхні шарів впорядкованих інтерметалідів Al(Fe, Cr), Al (Fe, Ni).

Встановлено бар’єрні функції шару TiN, який гальмує дифузійне проникнення хрому й алюмінію в основу, а заліза та титану основи в шари сполук впорядкованих фаз Al(Fe, Cr), Al (Fe, Ni) при хромоалітуванні.

Хромоалітовані покриття на поверхні сталі 12Х18Н10Т сприяють підвищенню її корозійної стійкості в таких середовищах, як оцтова кислота — в 4,3, вода — в 5,3 і кальцинована сода — в 3,2 разу.

У подальшому планується дослідити вплив дифузійної металізації хромом та алюмінієм на жаростійкість і зносостійкість в умовах тертя ковзання без змащування сталі 12Х18Н10Т.

1. *Гольдштейн М.Н., Грачев С.В., Векслер Г.М.* Специальные стали. – М.: Металлургия, 1985. – 408 с.
2. *Химушин Ф.Ф.* Нержавеющие стали. – М.: Металлургия. – 1976. – 798 с.
3. *Коломыцев П.Т.* Жаростойкие диффузионные покрытия. – М.: Металлургия, 1979. – 272 с.
4. *Zheng M., Rapp R.A.* Simultaneous Aluminizing and Cromizing of Steels to form $(Fe,Cr)_3Al$ Coatings // Oxidation of Metals. – 1998. – **49**, N 112. – P. 19–31.
5. *Хонг Л., Ланьинь Ю., Синье Л., Сиангуанге Ж.* Сопротивление коррозии нержавеющей стали ТР347Н с алитированным слоем // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2010. – № 1. – С. 44–47.
6. *Коломыцев П.Т., Самойленко В.М.* Комбинированное покрытие для лопаток турбин высокотемпературных газотурбинных двигателей // Там же. – 2006. – № 12. – С. 28–31.
7. *Ramanathan L.V., Pillis M.F., Fernandes S.M.C.* Role of Rare Earth Oxide Coatings on Oxidation Resistence of Cromia-Forming Alloys // J. Materials Science. – 2008. – **43**. – P. 530–585.
8. *Besmann M.T.* Interface Science of Thermal Barrier Coatings // J. Materials Science. – 2009. – **44**. – P. 1661–1663.
9. *Борисенок Г.В., Васильев Л.А., Волошнин Л.Г. и др.* Химико-термическая обработка металлов и сплавов. Справочник. – М.: Металлургия, 1981. – 424 с.
10. *Аршук М.В., Курило Н.А., Хижняк В.Г. та ін.* Комплексні покриття за участю титану й алюмінію на сталі ШХ15 // Пробл. тертя та зношування. – 2009. – **51**. – С. 123–131.
11. *Хижняк В.Г., Аршук М.В., Лоскутова Т.В., Пересенчук Т.А.* Структура та властивості твердого сплаву ВК6 з комплексними покриттями за участю азоту, титану, алюмінію // Там само. – 2010. – **54**. – С. 218–230.
12. *Андриевский Р.А.* Синтез и свойства пленок фаз внедрения // Усп. химии. – 1997. – № 1. – С. 57–77.
13. *Самсонов Г.В., Винницкий И.М.* Тугоплавкие соединения: Справочник. – М.: Металлургия. – 1997. – 560 с.
14. *Omari I.A.* Structural and Moessbauer Spectroscopic studies of $Fe_{0,7-x}Cr_xAl_{0,3}$ alloys // J. Magn. Mater. – 2001. – **225**. – P. 346–350.
15. *Paufler P., Faber I., Zahn G.* X-ray Singl Crystal Difraction Investigation on Ni_{1+x} Al_{1-x} // Acta Crystallogr. – 1996. – **A52**.– P. 234–329.
16. *Химия*: Справ. изд / В. Шретер, К.-Х. Лаутеншлегер, Х. Бибрак и др.: Пер. с нем. – М.: Химия, 1989. – 648 с.

Рекомендована Радою
інженерно-фізичного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
17 жовтня 2011 року