

Погребова І.С.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Янцевич К.В.

Інститут електрозварювання імені Є.О. Патона Національної академії наук України

СТРУКТУРА ТА ЗНОСОСТІЙКІСТЬ ДИФУЗІЙНИХ ПОКРИТТІВ ЗА УЧАСТЮ ХРОМУ ТА КРЕМНІЮ

Поєднання важливих фізико-хімічних властивостей, таких як корозійна стійкість, жаростійкість, зносостійкість, можливо за рахунок нанесення захисних дифузійних покриттів за участю хрому та кремнію.

Дифузійні хромосиліцидні покриття наносили на сталь 45 газовим методом у спеціально розробленій в НТУУ «КПІ імені І. Сікорського» установці, яка мала спеціальну реакційну камеру нової конструкції. Процес проводили впродовж 6 годин у замкнутому реакційному середовищі при тиску активної газової фази (10^6 Па) та температурі 1323К. В якості вихідних реагентів для нанесення дифузійних покриттів використовували порошки феросиліцію, хрому, а також чотирихлористий вуглець і графіт. У роботі вивчено фазовий склад дифузійних покриттів. Металографічні дослідження проводили на оптичному мікроскопі «Neophot 21». Рентгеноструктурний аналіз проводили на установці ДРОН-3-М в монохроматичному SiKa-випромінюванні. Дослідження зносостійкості зразків з хромосиліцидними покриттями при терті ковзанні без змащування по ваговим показникам виконували на машині тертя МТ-68М по схемі вал – вкладки при навантаженні $P = 0,5$ МПа та швидкості ковзання $V = 10$ м/с.

Рентгеноструктурним пошировим аналізом встановлено, що поверхні сталі 45 дифузійний шар складається з двох зон – зовнішній до $(10-20) \cdot 10^{-6}$ м, яка містить карбіди хрому $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 (переважно Cr_7C_3) та внутрішній $(60-80) \cdot 10^{-6}$ м, що представляє собою твердий розчин кремнію та хрому у α -залізі. Загальна товщина покриттів сягала 100 мкм. Мікротвердість – 19,5 ГПа.

За результатами проведення триботехнічних досліджень хромосиліцидних покриттів спостерігається зниження коефіцієнту тертя на 15% у порівнянні з однокомпонентним карбідним покриттям на основі хрому. Важливо відзначити, що нанесення дифузійних хромосиліцидних покриттів підвищують зносостійкість сталі 45 у 2,1–3 рази. Таким чином, отримані нами захисні покриття можна рекомендувати для відновлення зношених деталей, а також у виробництві деталей з високою зносостійкістю.

Ключові слова: дифузійні покриття, хром, кремній, структура, фазовий склад, зносостійкість.

Постановка проблеми. Сучасне виробництво ставить високі вимоги до підвищення ресурсу та надійності роботи машин та механізмів. Проблема вирішення підвищення довговічності деталей машин і виробів в останні роки є дуже актуальною. Працездатність виробів, які знаходяться у контактній взаємодії в багатьох випадках визначається зносом. Вирішення проблеми підвищення якості інструменту, виходячи з необхідності поліпшення їх експлуатаційних властивостей, може здійснюватися, як за рахунок застосування вже існуючих методів зміцнення, так і за рахунок їхнього удосконалення та створення нових [1; 2; 9; 15].

Відомо багато способів нанесення зміцнюючих покриттів, а саме електродугові покриття [3], газотермічне напилювання [4] тощо. Найпошире-

ним способом нанесення зміцнюючих покриттів, є хімічне хіміко-термічна обробка (ХТО) металів (азотування, карбонітрація, оксидування, борирування) [5; 6]. Останнім часом поверхневе насичення металів та сплавів одночасно двома (хромом і титаном, хромом і кремнієм, молібденом і кремнієм, титаном і ванадієм тощо) і більш елементами має переваги в порівнянні з насиченням одним елементом. Можна припустити, що отримані таким чином дифузійні покриття будуть поєднувати і в багатьох випадках підсилувати позитивні властивості покриттів після однокомпонентного насичення [7; 8]. В зв'язку з цим, має інтерес визначення взаємозв'язків між типом покриття, його структурою, мікротвердістю, зносостійкістю. Отримані результати дозволять коректно підійти до вибору раціонального типу

покриття для конкретних умов експлуатації у промисловості.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Серед процесів ХТО особливе місце посідає дифузійне хромування металів і сплавів із додаванням інших легуючих елементів (титаном, бором, кремнієм, алюмінієм), що дозволяє змінити структуру і фазовий склад хромованих шарів і, як наслідок, досягти більш високої твердості й зносостійкості поверхні, порівняно з іншими видами поверхневої обробки. Отримані таким чином багатокомпонентні дифузійні покриття володіють цілим комплексом фізико-хімічних і механічних властивостей, що обумовлюють високу зносостійкість, жаростійкість і корозійну стійкість виробів, підданих хіміко-термічній обробці [7–10].

Для підвищення зносостійкості, жаростійкості й корозійної стійкості металів та сплавів застосовують легування хрому, ніобію, молібдену домішками кремнію. У результаті дифузійного насичення змінюється структура поверхневих шарів на сталі та формується, підшарок, збагачений легуючими елементами, який має високий комплекс експлуатаційних властивостей [11–14]. Силіцидні покриття за участю молібдену володіють високою мікротвердістю – 15,0–17,0 ГПа, але вони крихкі і не знайшли широкого застосування [11]. Захисні покриття за участю алюмінію та кремнію підвищують корозійну та жаростійкість, але не володіють високою мікротвердістю та зносостійкістю [12]. Поєднати важливі фізико-хімічні властивості такі як корозійна стійкість, жаростійкість, зносостійкість можливо за рахунок нанесення захисних дифузійних покриттів за участю хрому та кремнію [7; 8; 9; 13; 14]. Хромосиліціювання – відомий спосіб хіміко-термічної обробки, який незважаючи на перспективність його використання не набув до цього часу широкого застосування в промисловості. Це пов'язано з недостатністю простих способів нанесення дифузійних покриттів, відсутністю цілеспрямованих досліджень їх складу, структури та захисних властивостей.

Постановка задачі. Метою роботи було дослідження зносостійкості дифузійних покриттів за участю хрому та кремнію, нанесених на сталь 45.

Виклад основного матеріалу. Дифузійні хромосиліцидні покриття наносили на сталь 45 газовим методом у спеціально розробленій в НТУУ «КПІ імені І. Сікорського» установці, яка мала спеціальну реакційну камеру нової конструкції [16]. В конструкції робочої камери при нанесенні хромосиліцидного покриття вперше було застосовано реакційний стакан з графітовим дном, що дало можливість підвищити активність газо-

вої фази та пришвидшити процес формування дифузійних шарів. Процес проводили впродовж 6 годин у замкнутому реакційному середовищі при тиску активної газової фази (10^6 Па) та температурі 1323К. В якості вихідних реагентів для нанесення покриттів використовували порошки хрому, кремнію та чотирихлористий вуглець.

Металографічні дослідження здійснювали на оптичному мікроскопі «Neophot 21». Рентгеноструктурний аналіз проводили на установці ДРОН-3М у монохроматичному $\text{CuK}\alpha$ випромінюванні.

Дослідження зносостійкості зразків з покриттями при терті ковзанні без змащування по ваговим показникам виконували на машині тертя МТ-68М по схемі вал – вкладка при навантаженні $P = 0,5$ МПа та швидкості ковзання $V = 10$ м/с. Матеріал контртіла – сталь 65Г, загартована та відпущена, твердість HRC 55, матеріал зразка сталь 45. Підготовка зразків до випробування на зносостійкість включала зачищення, промивку у дистильованій воді та знежирювали етиловим спиртом. Величину зносу оцінювали гравіметричним методом, шляхом зважування зразка до і після випробування. Оцінку зміни маси зразка проводили на аналітичних терезах ВАЛ – 200Г з точністю до п'ятого знаку через рівні інтервали часу (10, 30, 60 хвилин). Визначення коефіцієнту тертя по зазначеній методиці виконували аналогічно, як при випробуваннях на зносостійкість виробів із покриттями при терті ковзанні без змащування по приведеному зносу [2; 17]. За величиною показника втрати маси (I, кг) будували графіки залежності від тривалості зношування (τ , хвилин).

Встановлено, що комплексні покриття за участю хрому та кремнію, нанесені на поверхню сталі 45, згідно з даними мікроструктурного аналізу, складаються з двох зон, які розташовані паралельно до поверхні насичення. Загальна товщина покриттів становить 100 мкм. Рентгеноструктурним пошаровим аналізом встановлено, що поверхні сталі 45 дифузійний шар складається з двох зон – зовнішній до $(10-20) \cdot 10^{-6}$ м, яка містить карбіди хрому Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 (переважно Cr_7C_3) та внутрішній $(60-80) \cdot 10^{-6}$ м, що представляє собою твердий розчин кремнію та хрому у α -залізі. Мікротвердість складала 19,5 ГПа [18].

Металографічно карбідні покриття Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 виявляються в виді світлої смуги, розташованої паралельно фронту дифузії, яка не травиться 3%-вим розчином азотної кислоти в етиловому спирті, та мають чітку границю поділу з зоною, що відповідає твердому розчину хрому та кремнію у α -залізі (рисунок 1).

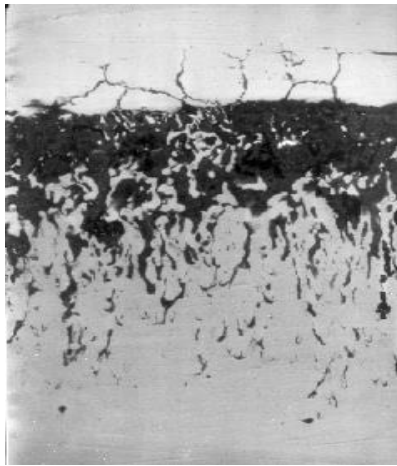
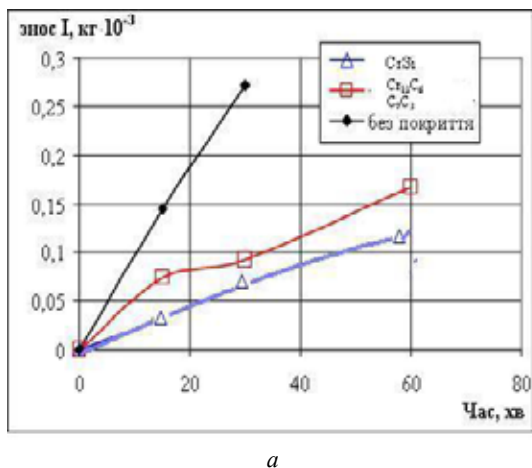
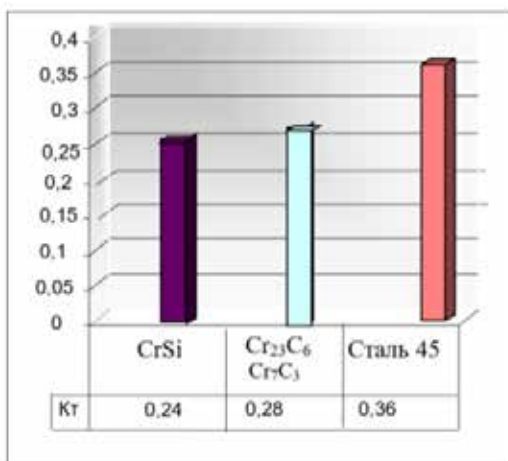


Рис. 1. Мікроструктура хромосиліційованої сталі 45; $\times 200$

Кінетичні криві зношування хромосиліцидних покриттів в умовах тертя ковзання без змащування представлено на рис. 2а.



а



б

Рис. 2. Криві залежності втрати маси від часу іспитів (а) та гістограма значень коефіцієнту тертя для дифузійних покриттів на основі карбідів хрому, хрому і кремнію на сталі 45 та сталі 45

Показано, що незважаючи на руйнування хромосиліцидного покриття в зоні тертя, спостерігається значне зниження показника зносу (I) та коефіцієнту тертя (K_t) в порівнянні з карбідними покриттями на основі хрому [2; 19] (рис. 2).

Триботехнічні дослідження в умовах тертя ковзання показали, що хромосиліцидні покриття товщиною 100 мкм руйнуються в перші 20–40 секунд роботи. При цьому зносостійкість композиції покриття – основа підвищується в 20 разів в порівнянні зі сталлю без покриття.

Аналіз результатів отриманих даних показав, що швидкість зносу покриттів на основі карбідів хрому дещо вища за хромосиліцидні покриття. Це пов'язано мабуть з тим, що дифузійні покриття на основі карбідів хрому, товщиною 10–20 мкм, руйнуються вже на початковій стадії, і інтенсивність зношування при цьому досягає максимуму. Водночас, як показав рентгеноструктурний аналіз, хромосиліцидні покриття складаються з двох зон – внутрішньої та зовнішньої. Можемо припустити, що внаслідок зношування хромосиліцидних покриттів на початковій стадії відбувається руйнування карбідного шару (зовнішня зона), але потім швидкість зносу гальмується та стає стабільною у широкому інтервалі часу за рахунок утворення твердого розчину кремнію та хрому у α -залізі (внутрішня зона). Також, є припущення, що знос відбувається лише до певного «критичного» розміру зерна і потім знос деталей залишається постійним або зовсім гальмується [15].

Металографічними дослідженнями було показано, що в зоні тертя (рис. 3) на дні лунки зносу в досліджуваних хромосиліцидних покриттях, глибина якої приблизно сягає 10–15 мкм, відзначена наявність часток карбідних фаз, що ймовірно захоплюються контртілом і впроваджуються в найбільш пластичні ділянки поверхні лунки. Мікроструктура поверхні тертя хромосиліцидного покриття, нанесеного на сталь 45, наведено на рисунку 3.

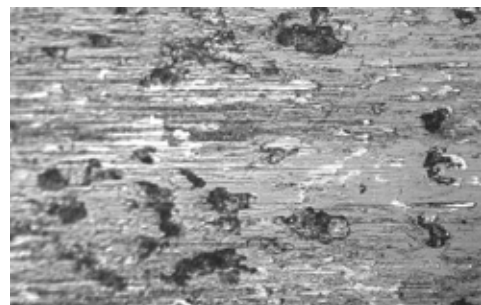


Рис. 3. Мікроструктура лунки зносу зразка з хромосиліцидним покриттям на сталі 45 після тертя ковзання без змащування з вимірюванням втрати маси, $\times 200$

За результатами проведених триботехнічних досліджень хромосиліцидних покриттів було відмічено зниження коефіцієнту тертя на 15% в порівнянні з однокомпонентним карбідним покриттям на основі хрому. Отримані в роботі хромосиліцидні покриття за запропонованим способом мають більш високу зносостійкість порівняно з карбідними покриттями на основі хрому. Таким чином, хромосиліцидні покриття можна рекомендувати для відновлення зношених деталей, а також при виробництві деталей з підвищеною зносостійкістю.

Автори висловлюють глибоку вдячність професору, д.т.н. [Хижняку В.Г.] за допомогу в виконанні дослідження на зносостійкість.

Висновки

Дифузійні покриття, отримані при комплексному насиченні сталі 45 хромом і кремнієм газовим методом склалися з двох зон – зовнішньої, яка містить карбіди хрому $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 та внутрішньої, що представляє собою твердий розчин кремнію та хрому α -залізі. Загальна товщина покриття – 100 мкм. Мікротвердість складала 19,5 ГПа. За результатами проведених триботехнічних досліджень хромосиліцидних покриттів було відмічено зниження втрати маси та коефіцієнту тертя на 15% в порівнянні з однокомпонентним карбідним покриттям на основі хрому.

Список літератури:

1. Дубинин Г. Н. Диффузионное хромирование сплавов. Москва : Машиностроение, 1984. 452 с.
2. Лоскутов В. Ф., Хижняк В. Г., Погребова І. С., Горбатюк Р. М., Бочар І. Й. Карбідні покриття на сталях і твердих сплавах. Тернопіль : Лілея, 1998. 144 с.
3. Похмурський В. І., Студент М. М., Довгунік В. М. Електродугові відновні та захисні покриття. Львів, 2005. 190 с.
4. Борисов Ю. С., Харламов Ю.А., Сидоренко С.Л., Ардатовская Е.Н. Газотермические покрытия из порошковых материалов. Справочник. К. : Наукова думка, 1987. 544 с.
5. Ворошнин Л. Г. Борирование промышленных сталей и сплавов. Минск, 1981. 205 с.
6. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Азотирование стали. М., 1976. 256 с.
7. Земсков Г. В., Коган Р. Л. Многокомпонентные диффузионное насыщение металлов и сплавов. Москва : Металлургия, 1978. 208 с.
8. Ворошнин Л. Г., Пантелеенко Ф. И., Константинов В. М. Теория и практика получения защитных покрытий с помощью ХТО. Минск, 2001. 148 с.
9. Похмурский В. И., Далисов В. Б., Голубец В. М. Повышение долговечности деталей машин с помощью диффузионных покрытий. К. : Наукова думка, 1980. 188 с.
10. Лоскутова Т. В., Сігова В. І., Хижняк В. Г., Лоскутов В. Ф. Комплексні карбідні покриття на металах і сплавах. Вид-во СумДУ, 2009. 190 с.
11. He Naoran, Xu Junqiang, Miao Xin, Liu Qi, Bo Xinwei. Preparation, Modification and Oxidation Resistance of Silicide Coatings on Mo and Mo Alloys Substrates : a Review. *Materials Reports*. 2019. V. 33 № 19. P. 3227–3235.
12. Гузанов Б.Н., Косицын С.В., Сорокин В.Г., Пугачева Н.Б., Бабич Н.В. Коррозионная стойкость легированных алюмосилицидных покрытий. *Энергомашиностроение*. 1984. № 1. С. 24 – 26.
13. Gaillard-Allemand B., Vilasi M., Belmonte T., Steinmetz J. Silicide Coatings for Niobium: Mechanisms of Chromium and Silicon Codeposition by Pack Cementation. *Materials Science Forum*. 2001. P. 727–734.
14. Bauer I., Baryga A. Tribolocorrosion of a chromosiliconized layer. *Technical. Sciences* . 2013. № 16(2). P. 85–92.
15. Хрущов М.М., Бабичев М.А. Абразивное изнашивание. М. : Наука, 1970.
16. Лоскутов В.Ф., Погребова І.С., Лоскутова Т.В., Янцевич К.В., Нестеренко Ю.В. Спосіб нанесення карбідних покриттів. Патент України на винахід 50193 А ; власник НТУУ «КПІ» ; опубл. 15.10.2002. Бюл. № 10.
17. Мамыкин Э.Т., Ковпак М.К., Юга А.И. Комплекс машин и методика определения антифрикционных свойств материалов при трении скольжения. *Порошковая металлургия*. 1973. № 1. С. 67–72.
18. Погребова І.С., Янцевич К.В., Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В. Фізико-хімічні умови комплексного насичення вуглецевої сталі 45 кремнієм та хромом в середовищі хлору. *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. 2014. № 6. С. 152–155.
19. Хижняк В.Г., Король В.І. Механічні властивості карбідних покриттів за участю титану та хрому на сталі У8А. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2003. Т. 4. № 1. С. 401–403.

Pogrebova I.S., Iantsevitch C.V. STRUCTURE AND WEAR RESISTANCE OF DIFFUSION COATINGS WITH CHROME AND SILICON

It is possible to combine important physicochemical properties such as corrosion resistance, heat resistance, wear resistance due to the application of protective diffusion coatings with the participation of chromium and silicon.

The work present diffusion chromosilicide coatings were applied to steel 45 by the gas method in a specially developed installation at NTUU “KPI name I. Sikorsky”, which had a special reaction chamber of a new design.

The chromosilicide coatings were applied to steel 45 by the gas method. The process was carried out for 6 hours in a closed reaction medium at the pressure of the active gas phase (10^6 Pa) and a temperature of 1323K. Ferrosilicon, chromium powders, as well as carbon tetrachloride and graphite were used as starting reagents for applying diffusion coatings. In the work was studied phase compositions of diffusion coatings. Metallographic studies were performed on an optical microscope “Neophot 21”. X-ray diffraction analysis was performed on a DRON-3-M unit in monochromatic $CuK\alpha$ radiation. Studies of wear resistance of samples with coatings during sliding friction without lubrication by weight were performed on a friction machine MT-68M. The wear resistance of chromosilicide coatings applied to carbon steel 45 was investigated.

The X-ray diffraction layer analysis revealed that the diffusion layer on the surface of steel 45 consists of two zones – the outer (10–15) 10^{-6} m, which contains chromium carbides $Cr_{23}C_6$ and Cr_7C_3 and inner (60–80) 10^{-6} m, which consists of a solid solution of silicon and chromium α -Fe. The total thickness of the coatings is 100 μ m. Microhardness – 19.5 GPa. According to the results of conducting tribotechnical studies of chromosilicide coatings, a decrease in the coefficient of friction by 15% was observed in comparison with the one-component chromium-based carbide coating. Crucially, we determine that diffusive chromosilicide coatings increase the wear resistance of Steel 45 by 2,1–3 times. Thus, chromosilicide coatings can be recommended for the restoration of worn parts, as well as in the production of parts with high wear resistance.

Key words: *diffusion coatings, chrome, silicon, structure, phase composition, wear resistance.*