

## Раздел четвертый

# ФИЗИКА РАДИАЦИОННЫХ И ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

УДК 621.785.539

## КОМПЛЕКСНЫЕ БОРИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ПОВЫШЕНИЮ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СТАЛЬНЫХ ТРУБ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ КАВИТАЦИОННО-ЭРОЗИОННЫХ СРЕД

*В.И. Змий, Г.Н. Карتماзов, Н.Ф. Карцев, Ю.В. Кунченко, Л.С. Ожигов, С.Г. Руденький  
Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
Харьков, Украина*

*E-mail: zmiy@kipt.kharkov.ua, тел. +38(057)335-66-82*

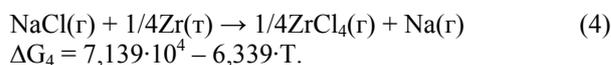
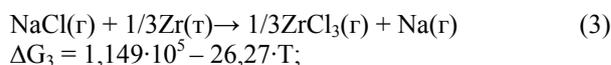
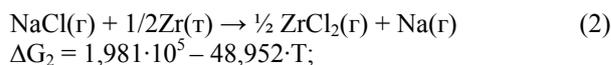
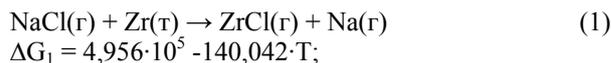
Исследована кавитационно-эрозионная стойкость титано-, хромо- и цирконий-борированных покрытий на стали 20. Покрытия были получены методом вакуумного активированного диффузионного насыщения по двухстадийной технологии. Испытания на кавитационно-эрозионную стойкость проводились в условиях ультразвукового воздействия в водной суспензии, содержащей 2,5 вес.% порошка В<sub>4</sub>С с размером частиц около 150 мкм. Установлено, что указанные покрытия, в частности, хромо- и титаноборированные, повышают стойкость по сравнению с исходной сталью 20 в 6-8 раз.

Повышение работоспособности целого ряда узлов и механизмов, которые эксплуатируются в экстремальных условиях, например, эрозионно-коррозионного воздействия, является актуальной задачей современного материаловедения и нуждается во всестороннем исследовании. Это обусловлено необходимостью разработки более эффективных конструкционных материалов и покрытий, в частности, на стали 20, которая используется для изготовления труб второго контура реакторов АЭС.

Для защиты поверхности от коррозии и повышения ее износостойкости преимущественно используют хром, титан, цирконий и их бориды [1-7]. Хром улучшает коррозионную стойкость материалов, способствует повышению текучести, твердости, прочности и вязкости. Титан и цирконий в виде покрытий используются реже, однако в небольших количествах при легировании сталей в соединении с другими элементами они оказывают положительное влияние на эксплуатационные характеристики стали. При этом следует отметить, что свойства покрытий также в значительной мере зависят от способа их получения.

В настоящей работе комплексные легированные (Cr, Ti и Zr) боридные покрытия на стали 20 получали активированным диффузионным насыщением подложки в вакууме [8]. При этом указанные покрытия наносились по двухстадийной схеме: сначала на поверхности стали формировали металлические покрытия, после чего образцы борировались. Учитывая тот факт, что термодинамика и кинетика хромирования и титанирования сталей изучались в публикациях [9, 10], в настоящей работе эти исследования были проведены только для циркония.

В связи с этим была рассмотрена термодинамика взаимодействия в системе NaCl-Zr при разных температурах и давлениях в реакционной зоне:



Термодинамический расчет равновесных давлений соответствующих компонентов в системе NaCl+Zr был проведен по несколько упрощенной программе в сравнении с аналогичными расчетами [9-10]. Взаимодействие в системе NaCl+Zr описывается четырьмя химическими реакциями (1)-(4) и их свободными энергиями Гиббса:  $\Delta G_1, \Delta G_2, \Delta G_3, \Delta G_4$  соответственно. Расчет зависимости свободной энергии от температуры выполняли в нулевом приближении, т.е. считали, что  $C_p = 0$  и  $\Delta G_T = \Delta H_{298} - T \cdot \Delta S_{298}$ . На основании этих химических реакций (1)-(4) были получены их константы равновесия согласно закону действующих масс:

$$\Delta G = -RT \ln K_p \quad K_p = \exp(-\Delta G/RT); \quad (5)$$

$$K_1 = P_{\text{ZrCl}} \cdot P_{\text{Na}} / P_{\text{NaCl}} \cdot a_{\text{Zr}}; \quad (6)$$

$$K_2 = (P_{\text{ZrCl}_2})^{1/2} \cdot P_{\text{Na}} / P_{\text{NaCl}} \cdot (a_{\text{Zr}})^{1/2}; \quad (7)$$

$$K_3 = (P_{\text{ZrCl}_3})^{1/3} \cdot P_{\text{Na}} / P_{\text{NaCl}} \cdot (a_{\text{Zr}})^{1/3}; \quad (8)$$

$$K_4 = (P_{\text{ZrCl}_4})^{1/4} \cdot P_{\text{Na}} / P_{\text{NaCl}} \cdot (a_{\text{Zr}})^{1/4}. \quad (9)$$

Для определения парциальных давлений компонентов газовой смеси в системе NaCl+Zr необходимо уравнения (6)-(9) дополнить с целью получения замкнутой полной системы независимых уравнений.

При этом предполагалось, что активность циркония  $a_{Zr} = 1$ , количество хлористого натрия и циркония равно 1 моль. Дополнительные уравнения – это общее давление в системе (10), сохранение количества неосаждаемых элементов (11, 12), и уравнения, связывающие парциальное давление компонента  $P_i$  с его количеством  $n_i$  в молях (13):

$$P_{\Sigma} = P_{ZrCl} + P_{ZrCl_2} + P_{ZrCl_3} + P_{ZrCl_4} + P_{Na} + P_{NaCl}; \quad (10)$$

$$NaCl = 1 = n_{ZrCl} + 2n_{ZrCl_2} + 3n_{ZrCl_3} + 4n_{ZrCl_4} + n_{NaCl}; \quad (11)$$

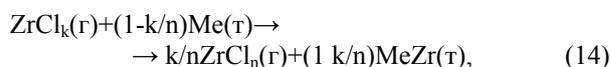
$$Na = 1 = n_{Na} + n_{NaCl}; \quad (12)$$

$$VP_i = n_i RT, \quad (13)$$

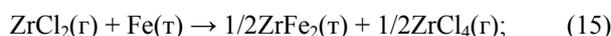
где  $V$  – общий объем;  $R$  – универсальная газовая постоянная. Полученная таким способом система была решена для температур – 1300, 1400, 1500, 1600 К и давлений  $P = 10, 1$  и  $10^{-2}$  мм рт.ст.

Результаты расчетов приведены в табл.1. Основными компонентами в реакционной среде являются хлористый натрий, натрий и высшие хлориды цир-

кония. Процесс взаимодействия газообразных соединений циркония с поверхностью обрабатываемого материала происходит при помощи диспропорционирования (14). В случае низкоуглеродных сталей химические реакции, которые описывают процесс их цирконирования (15,16), имеют вид:



где  $n > k$ ;



Как следует из реакций (14)-(16) для процесса цирконирования будут важны низшие хлориды циркония, а не тетрахлорид циркония. Из таблицы следует, что повышение температуры и понижение давления способствуют увеличению доли низших хлоридов циркония.

Таблица 1

Состав равновесной газовой среды в системе NaCl-Zr

Газообразующее вещество	Количество вещества, моль при температуре			
	1300 К	1400 К	1500 К	1600 К
$P = 1,33 \cdot 10^3$ Па				
ZrCl	$6,415 \cdot 10^{-10}$	$1,15 \cdot 10^{-8}$	$1,387 \cdot 10^{-7}$	$1,211 \cdot 10^{-6}$
ZrCl <sub>2</sub>	$1,326 \cdot 10^{-6}$	$8,323 \cdot 10^{-6}$	$3,998 \cdot 10^{-5}$	$1,534 \cdot 10^{-4}$
ZrCl <sub>3</sub>	$5,295 \cdot 10^{-4}$	$1,597 \cdot 10^{-3}$	$3,996 \cdot 10^{-3}$	$8,55 \cdot 10^{-3}$
ZrCl <sub>4</sub>	$6,828 \cdot 10^{-3}$	$9,366 \cdot 10^{-3}$	$1,177 \cdot 10^{-2}$	$1,351 \cdot 10^{-2}$
Na	$2,891 \cdot 10^{-2}$	$4,226 \cdot 10^{-2}$	$5,913 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$
NaCl	$9,711 \cdot 10^{-1}$	$9,577 \cdot 10^{-1}$	$9,409 \cdot 10^{-1}$	$9,2 \cdot 10^{-1}$
$P = 1,33 \cdot 10^2$ Па				
ZrCl	$4,02 \cdot 10^{-9}$	$7,157 \cdot 10^{-8}$	$8,538 \cdot 10^{-7}$	$7,341 \cdot 10^{-6}$
ZrCl <sub>2</sub>	$5,185 \cdot 10^{-6}$	$3,203 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$5,566 \cdot 10^{-4}$
ZrCl <sub>3</sub>	$1,293 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$9,144 \cdot 10^{-3}$	$1,856 \cdot 10^{-2}$
ZrCl <sub>4</sub>	$1,041 \cdot 10^{-2}$	$1,378 \cdot 10^{-2}$	$1,642 \cdot 10^{-2}$	$1,754 \cdot 10^{-2}$
Na	$4,552 \cdot 10^{-2}$	$6,66 \cdot 10^{-2}$	$9,344 \cdot 10^{-2}$	$1,269 \cdot 10^{-2}$
NaCl	$9,545 \cdot 10^{-1}$	$9,334 \cdot 10^{-1}$	$9,066 \cdot 10^{-1}$	$8,731 \cdot 10^{-1}$
$P = 1,33$ Па				
ZrCl	$1,562 \cdot 10^{-7}$	$2,701 \cdot 10^{-6}$	$3,109 \cdot 10^{-5}$	$2,552 \cdot 10^{-4}$
ZrCl <sub>2</sub>	$7,672 \cdot 10^{-5}$	$4,445 \cdot 10^{-4}$	$1,909 \cdot 10^{-3}$	$6,346 \cdot 10^{-3}$
ZrCl <sub>3</sub>	$7,286 \cdot 10^{-3}$	$1,939 \cdot 10^{-2}$	$4,065 \cdot 10^{-2}$	$6,937 \cdot 10^{-2}$
ZrCl <sub>4</sub>	$2,233 \cdot 10^{-2}$	$2,587 \cdot 10^{-2}$	$2,55 \cdot 10^{-2}$	$2,15 \cdot 10^{-2}$
Na	$1,113 \cdot 10^{-1}$	$1,625 \cdot 10^{-1}$	$2,278 \cdot 10^{-1}$	$3,071 \cdot 10^{-1}$
NaCl	$8,887 \cdot 10^{-1}$	$8,375 \cdot 10^{-1}$	$7,722 \cdot 10^{-1}$	$6,929 \cdot 10^{-1}$

Борирование образцов стали 20 Ø 18 мм и толщиной  $h = 2$  мм с предварительным нанесением на их поверхность хромовых, титановых и циркониевых покрытий осуществляли при температуре 1080 °С в течение 7 ч по методике [8, 9]. При этом образовывались сложные Me-Fe-бориды, где Me - Cr, Ti, Zr толщиной 150...200 мкм.

Кавитационно-эрозионная стойкость указанных выше образцов исследовалась в условиях, имитирующих возникновение завихрения водяного потока, изменения его скорости и турбулизации аналогичны методике, описанной в [11,12].

При этом использовался стандартный ультразвуковой диспергатор УЗДН-2Т в качестве источника ультразвуковых ударных волн жидкой среды (воды). Такие волны упругих колебаний наблюдаются в промежутке между торцевой поверхностью универсального излучателя УЗ-колебаний и поверхностью испытуемого материала (рис.1), обуславливая появление кавитационных эффектов.

Исследуемые образцы закреплялись в специально изготовленном из стали 12Х18Н10Т охлаждаемом водой держателе таким образом, что под кавитационное воздействие попадала площадь поверхности образца, равная  $\sim 1$  см<sup>2</sup>. Испытания были проведены в воде, залитой в конический стакан держа-

теля объемом 100 мл. При имитировании реальных условий эксплуатации в водной среде, которая имеет твердые частицы (песок, ржавчину, металлические осколки и т.п.), для выявления их влияния на характер эрозионно-кавитационного разрушения в экспериментах использована водная суспензия, которая содержала 2,5 г порошка карбида бора ( $B_4C$ ) с размером частиц  $\sim 150$  мкм.

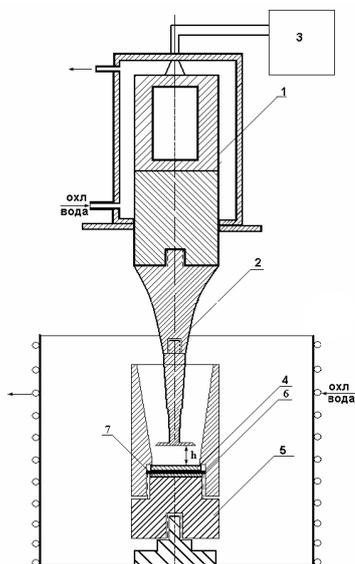


Рис. 1. Схема установки для проведения кавитационных испытаний с использованием УЗ-диспергатора УЗДН-2Т:

- 1 – УЗ-преобразователь; 2 – концентратор, излучатель; 3 – генератор УЗ-колебаний; 4 – образец; 5 – держатель образца; 6 – резиновое уплотнение; 7 – переходная шайба;  $h$  – расстояние образец-излучатель

На основе установленной зависимости скорости износа (потери массы) при испытаниях исходной стали 20 от расстояния ( $h$ ) в интервале от 1 до 6 мм в экспериментах выбрано значение  $h=1,0$  мм, при котором обеспечивается максимальная скорость износа (рис. 2).

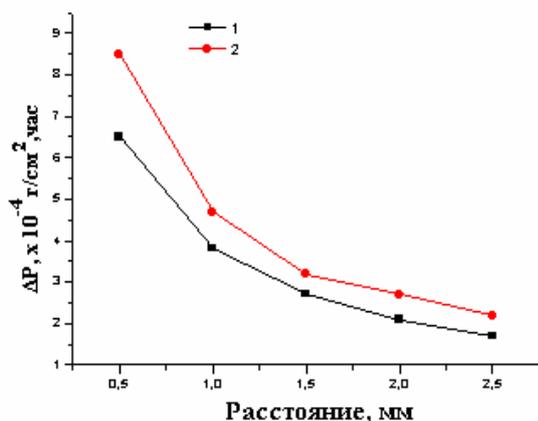


Рис. 2. Зависимость убыли веса образцов ( $\Delta P$ ) стали 20 от расстояния ( $h$ ) — образец-излучатель при кавитационном воздействии УЗ в воде (1) и суспензии — вода +  $B_4C$  (2)

При этом поддерживались постоянными значения оптимальной резонансной частоты излучателя —  $f = (22 \pm 0,15)$  кГц и электрической мощности УЗ-генератора —  $W \approx 450$  Вт. Измерение веса образцов велось на весах типа ВАР-200 с погрешностью  $\pm 0,015$  мг.

На рис. 3 показан общий вид зоны кавитационного разрушения поверхности образца стали 20 после УЗ-облучения в указанных условиях. При увеличении  $h$  зона действия кавитации распространяется при снижении интенсивности разрушения. Наличие эрозионных частиц  $B_4C$  в воде существенно повышает скорость износа (см. рис. 2, крив.2).

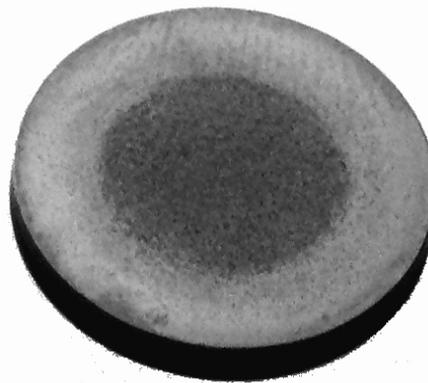


Рис. 3. Характер кавитационного износа стали 20 при УЗ-воздействии в воде ( $h = 1$  мм,  $f = 22$  кГц)

После каждого цикла испытаний ( $t = 0,5$  ч) производился контроль качества чистоты поверхности рабочего торца излучателя, и при необходимости поверхность восстанавливалась полированием или производилась замена конической насадки. Характер зависимости значений потери веса ( $\Delta P$ ) образцов в результате кавитационного износа (эрозии) от времени испытания ( $t$ ) определяется скоростью разрушения материала за соответствующий промежуток времени испытания ( $V = \Delta P/t$ ). Обратная величина скорости разрушения  $T = 1/V$  характеризует относительную стойкость материала на данном этапе испытаний. Изменения значений  $V$  и  $T$  со временем испытания свидетельствуют о неоднородности свойств исследуемого материала.

На рис. 4 приведены результаты сравнительных испытаний на стойкость к кавитационно-эрозионному износу следующих партий образцов: 1 – стали 20 – в исходном состоянии; 2, 3 и 4 – образцы стали 20, которые подлежали соответственно: хромированию, титанированию и цирконированию с последующим вакуумным активированным диффузионным борированием в смеси: (66,6 вес.%  $B_4C + 33,4$  %  $V_{\text{крист}}$ ) при  $T=1080$  °С в течение 7 ч.

На рисунке показаны кинетические кривые зависимости потери веса  $\Delta P$  испытанных партий образцов в зависимости от времени испытания.

Кривая 1 – типичная пропорциональная зависимость потери веса в течение испытания однородного по свойствам материала стали 20 с постоянной скоростью эрозии для данных условий испытаний —  $V = \Delta P/t = 0,014$  г/(см<sup>2</sup>·ч). Кривая 2 характеризуется некоторым повышением значения потери веса за

первый цикл испытания ( $t=0,5$  ч) с последующей стабилизацией значений  $V$  на установившейся стадии эрозии  $\sim 0,0024$  г/(см<sup>2</sup>·ч), что почти в 6 раз ниже скорости эрозии стали 20. Неоднородный характер изменений  $\Delta P$  от  $t$  объясняется структурой и фазовым составом приповерхностной зоны хромированных + борированных образцов стали 20 (рис. 5).

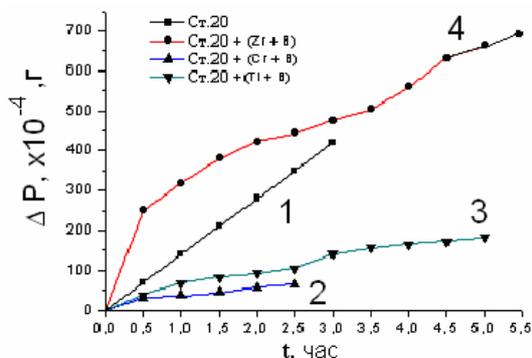


Рис. 4. Зависимости убыли веса ( $\Delta P$ ) от времени испытаний ( $t$ ) образцов: сталь 20 (1); сталь 20 – хромирование + борирование (2); сталь 20 – титанирование + борирование (3) и сталь 20 – цирконирование + борирование (4)

Результаты металлографического, рентгеноструктурного и дюрOMETрического анализов дают основание для следующих выводов.

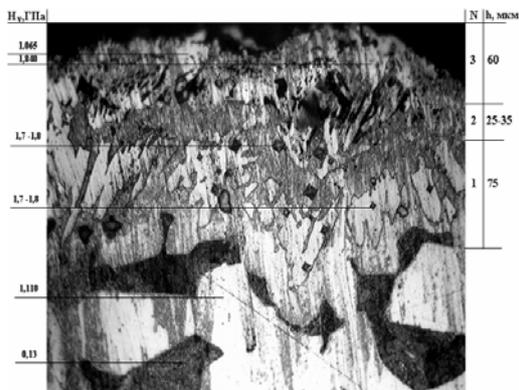


Рис. 5. Микроструктура поперечного сечения образца стали 20 (хромирование + борирование);  $H_v$  – микротвердость,  $h$  – толщина слоев ( $\times 400$ )

В результате борирования после хромирования стали 20 образуется сложная, не четко выраженная (по причине неоднородности по толщине и размерам кристаллитов) слоистая структура приповерхностной зоны (см. рис.5), состоящей из внутреннего слоя (1), содержащего преимущественно бориды железа с микротвердостью  $H_v \sim 1,7...1,8$  ГПа, промежуточного слоя (2), состоящего из кубической фазы твердого раствора с параметром решетки  $a=0,2876$  нм, содержащего Fe – 80 вес.%, Cr – 11,7 вес. %, а также тетрагональной фазы Fe-Cr с параметрами  $a=0,88$  нм и  $b=0,454$  нм, с микротвердостью  $H_v \sim 0,2$  ГПа, и, наконец, внешнего слоя (3), сложного по составу, с  $H_v \sim 1,1...1,8$  ГПа. Аналогичный характер зависимости  $\Delta P$  от  $t$  наблюдается и

для образцов стали 20, титанированных и цирконированных с дальнейшим борированием.

В табл. 2 приведены значения стойкости ( $T$ ) к кавитационно-эрозионному разрушению изученных материалов сравнительно со стойкостью исходной стали 20.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что повышенные значения стойкости образцов стали 20 к кавитационно-эрозионному разрушению обеспечиваются, главным образом, основным борированным слоем стали, предварительно легированной хромом, титаном и цирконием.

Таблица 2

Относительная стойкость материалов на основе стали 20 к кавитационному разрушению

Материал, обработка	Стойкость
1. Сталь 20, исходное состояние	1,0
2. Сталь 20 – хромирование + борирование в смеси: 66,6% $V_4C$ + 33,4% $V_{крис.}$ , при $T=1080$ °C, $t=7$ ч	7,5...8,0
3. Сталь 20 – титанирование + борирование в смеси: 66,6% $V_4C$ + 33,4% $V_{крис.}$ , при $T=1080$ °C, $t=7$ ч	5,5...6,0
4. Сталь 20 – цирконирование + борирование в смеси: 66,6% $V_4C$ + 33,4% $V_{крис.}$ , при $T=1080$ °C, $t=7$ ч	2,0...5

В целом, хромоборированные и титано-борированные покрытия на стали 20 увеличивают ее кавитационно-эрозионную стойкость в 6-8 раз в сравнении с исходной сталью 20 в условиях влияния воды, содержащей твердые частицы  $V_4C$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Химико-термическая обработка металлов и сплавов: Справочник/Под ред. Л.С. Ляховича, М.: «Металлургия», 1981.
2. В.Ф. Лабунец, Л.Г. Ворошнин, М.В. Киндрачук. *Износостойкие боридные покрытия*. Киев: «Техника», 1989.
3. М.В. Лучка, М.В. Киндрачук, П.И. Мельник, Р.Ю. Микитюк, М.Ф.Соколовский. *Износостойкие диффузионно-легированные композиционные покрытия*. Киев: «Техника», 1993.
4. В.Ф. Лоскутов, М.М. Бобина. Властивості легированих боридних покриттів на сталях. // *Металознавство та обробка металів*. 1995, №1, с.46-50.
5. С.М. Чернега, Я.В. Зауличный, М.В. Карпец, М.В. Белоус. Влияние хрома на структуру и свойства диффузионных боридных покрытий // *Порошковая металлургия*. 2000, №11/12, с.88-93.
6. В.И. Змий, М.Ю. Ковалевский, С.Г. Руденький, Н.Ф. Карцев, Ю.В. Кунченко, А.Н. Григорьев, Н.С. Полтавцев, Т.П. Рыжова. Износостойкие и антикоррозионные диффузионные покрытия на сталях применительно к созданию подшипников скольжения для микрогэс // *Сб. докл. 7-й Международной конференции «Оборудование и тех-*

нологии термической обработки металлов и сплавов», *ОТТОМ-7*. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2006, т.3, с.114-117.

7. В.И. Змий, С.Г. Руденький, Н.Ф. Карцев, В.В. Кунченко, М.Ю. Бредихин, Т.П. Рыжова, С.А. Крохмаль, А.Н. Григорьев. Коррозионно-эрозионно-стойкие покрытия применительно к защите внутренних поверхностей труб второго контура АЭС // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2009, №2, с.164-168.
8. В.И. Змий, С.Г. Руденький. Особенности вакуумного активированного диффузионного насыщения металлов: термодинамика, механизм и кинетика // *Металлофизика и новейшие технологии*. 1998, т.20, №10, с.69 – 75.
9. В.И. Змий, Н.Ф. Карцев, Н.В. Ковтун, С.Г. Руденький. Исследование процессов формирования и свойств хромосодержащих диффузионных покрытий на сталях // *Сб. докладов 4-го Международного симпозиума «Вакуумные технологии и оборудование»*, МСВТО-4. Харьков, 23-27 апреля 2001 г., с.266-268.
10. В.И. Змий, С.Г. Руденький, Н.В. Ковтун. Процесс массопереноса при вакуумном активированном титанировании углеродных материалов // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1998, в. 1(67), 2(68), с.135 – 137.
11. В.Г. Маринин. Влияние структуры плазменных, электроискровых детонационных покрытий на эрозию при воздействии кавитации // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1998, в.1(67), 2(68), с.140-142.
12. Г.Н. Картмазов, В.И. Коваленко, В.В. Кунченко, В.Г. Маринин. Исследование эрозии покрытий из нитрида титана под воздействием кавитации и воздушно-абразивного потока // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1998, в.5 (71), с.71-73.

Статья поступила в редакцию 01.03.2010 г.

## **КОМПЛЕКСНІ БОРИДНІ ПОКРИТТЯ СТОСОВНО ДО ПІДВИЩЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ СТАЛЕВИХ ТРУБ В УМОВАХ ДІЇ КАВІТАЦІЙНО-ЕРОЗІЙНИХ СЕРЕДОВИЩ**

*В.І. Змій, Г.М. Картмазов, М.Ф. Карцев, Ю.В. Кунченко, Л.С. Ожигів, С.Г. Руденький*

Досліджено кавітаційно-ерозійну стійкість титано-, хромо- і цирконій-борованих покриттів на сталі 20. Покриття були отримані методом вакуумного активованого дифузійного насичення за двостадійною технологією. Випробування на кавітаційно-ерозійну стійкість проводилися в умовах ультразвукової дії у водній суспензії, що містить 2,5 ваг.% порошку В<sub>4</sub>С з розміром часток близько 150 мкм. Установлено, що зазначені покриття, зокрема хромо- і титано-боровані, підвищують стійкість у порівнянні з вихідною сталлю 20, в 6-8 разів.

## **COMPLEX BORATED COATINGS WITH REFERENCE TO INCREASE OF CORROSION RESISTANCE OF STEEL PIPES IN CONDITIONS OF INFLUENCE OF CAVITATION-EROSION ENVIRONMENTS**

*V.I. Zmij, G.N. Kartmazov, N.F. Kartzev, Yu.V. Kunchenko, L.S. Ozhigov, S.G. Rudenky*

Experiments were made to investigate cavitation-erosion resistance of titanium-, chromium- and zirconium-borated coatings on steel 20. The coatings were produced by the method of activated vacuum diffusion saturation using the two-stage process. The cavitation-erosion resistance tests were performed by exposing the coated steel to ultrasonic action in aqueous suspension that comprised 2.5 wt.% B<sub>4</sub>C powder particles, about 150 μm in size. It has been found that the mentioned coatings, in particular, chromium- and titanium-borated coatings, improve the resistance of the initial steel 20 by factors of 6 to 8.