

ПРОЦЕСС ВАКУМНОГО АКТИВИРОВАННОГО ГАФНИРОВАНИЯ СТАЛЕЙ

В.И. Змий, Н.В. Ковтун, С.Г. Руденький, В.И. Мощенок, А.П. Свинарченко, В.В. Кунченко, Н.Н. Матюшенко, Р.В. Ажжажа*

*ННЦ «Харьковский физико-технический институт»;
*Харьковский Национальный автомобильно-дорожный университет,
г. Харьков, Украина*

Исследован метод вакуумного активированного диффузионного гафнирования α -Fe и Ст45. Процесс насыщения осуществляли при температуре $T = 1150^\circ \text{C}$ в течение 6 ч с использованием в качестве активатора хлористого натрия. Установлен состав газовой насыщающей среды и возможный механизм формирования диффузионного слоя. Проведен рентгеноструктурный анализ покрытий на сталях с использованием прибора ДРОН-2.0. Установлено, что на α -Fe диффузионный слой образован из α -Hf и аморфной фазы. Диффузионный слой на Ст 45 состоит из карбида гафния HfC, а также подслоя α -Fe.

Для решения задач, выдвигаемых современным развитием техники, необходимы материалы с более высокими эксплуатационными характеристиками, успешно работающими в условиях повышенных температур и адгезионного износа. Такими веществами являются соединения на основе тугоплавких металлов. Использование покрытия из таких соединений на прочной и пластичной основе позволяет получить изделия с повышенными эксплуатационными свойствами. Одним из перспективных элементов для создания упрочняющих покрытий является гафний. Покрытия из его карбидов применяются в качестве высокоэффективных износостойких на металлообрабатывающем инструменте, а также в виде барьерных в многослойных на углерод-углеродных композитах с целью защиты от высокотемпературного окисления [1,2].

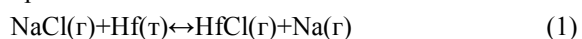
Получение таких покрытий осуществляется преимущественно методом осаждения из газовой фазы (CVD) посредством взаимодействия хлоридов гафния с метаном в атмосфере водорода при пониженном общем давлении газов и температурах $\geq 1000^\circ \text{C}$. Использование трудоемкой технологии экологически вредных химических соединений является недостатком этого метода. Кроме того, анализ литературных источников показал, что использование гафния в качестве компонента упрочняющих покрытий на конструкционных материалах практически не изучено.

Целью настоящей работы является исследование состава газовой насыщающей среды при получении гафнированного слоя на поверхности железа и углеродистой стали, а также физико-механических свойств покрытий в зависимости от параметров их формирования.

Как метод формирования гафнированного слоя на стали был выбран способ активированного диффузионного насыщения в вакууме с использованием в качестве активатора хлористого натрия [3].

Диффузионное насыщение образцов из α -Fe и Ст45 осуществляли в графитовом контейнере, являющимся аналогом ячейки Кнудсена, в засыпке, состоящей из порошка гафния и хлористого натрия. Образцы были диаметром 15 и толщиной 2...3 мм. Эксперименты по диффузионному гафнированию сталей осуществляли при температуре 1150°C (длительность отжига составляла 6 ч); давление остаточных газов в вакуумной камере составляло 10^{-4} мм рт. ст.

Конструкция контейнера, в котором осуществляли диффузионное насыщение, позволяет считать, что в газовой среде устанавливается состояние, близкое к равновесному. Это позволяет выполнить анализ состава равновесной газовой фазы посредством решения системы уравнений, описывающих термодинамическое равновесие между гафнием и парами хлористого натрия. Ниже приведены химические реакции (1...4), по которым происходит возможное образование в реакционной зоне хлористого гафния вследствие гетерогенного осаждения его на поверхности стали:



По аналогии с [3] получены уравнения констант равновесия, которые были дополнены уравнением Дальтона и решены для диапазона температур 1300...1400 К в интервале давлений 10^{-2} ...10 мм рт. ст.

Результаты решения этой системы уравнений для различных давлений и температур показаны в табл. 1. В ней также приведены количества газообразных веществ в молях при условии, что количество каждого из исходных веществ (хлористого натрия и гафния) равно 1 моль. Из результатов расчета вытекает, что основными компонентами газовой

насыщающей среды являются хлористый натрий, натрий и хлориды гафния HfCl, HfCl₂, HfCl₃. С понижением давления и повышением температуры в зоне протекания химических реакций относительное содержание низших хлоридов гафния возрастает, уве-

личивается степень содержания паров натрия в газовой смеси, а следовательно, коэффициент использования активатора при этом приближается к 90 %.

Таблица 1

Состав газовой фазы в системе NaCl - Hf в зависимости от давления и температуры
T = 1300 К

К-во в молях Вещество	P, мм рт.ст			
	10	1	10 ⁻¹	10 ⁻²
HfCl	1,40...10 ⁻³	7,65...10 ⁻³	4,05...10 ⁻²	1,97...10 ⁻¹
HfCl ₂	5,93...10 ⁻³	1,69...10 ⁻²	4,40...10 ⁻²	9,05...10 ⁻²
HfCl ₃	7,44...10 ⁻¹	1,06...10 ⁻¹	1,35...10 ⁻¹	1,17...10 ⁻¹
HfCl ₄	2,35...10 ⁻⁶	1,83...10 ⁻⁶	1,15...10 ⁻⁶	4,21...10 ⁻⁷
Na	2,26...10 ⁻¹	3,59...10 ⁻¹	5,32...10 ⁻¹	7,29...10 ⁻¹
NaCl	7,74...10 ⁻¹	6,41...10 ⁻¹	4,67...10 ⁻¹	2,70...10 ⁻¹

T = 1400 К

К-во в молях Вещество	P, мм рт.ст			
	10	1	10 ⁻¹	10 ⁻²
HfCl	7,78...10 ⁻³	4,15...10 ⁻²	2,04...10 ⁻¹	6,79...10 ⁻¹
HfCl ₂	1,47...10 ⁻²	3,89...10 ⁻²	8,11...10 ⁻²	7,03...10 ⁻²
HfCl ₃	9,0...10 ⁻²	1,18...10 ⁻¹	1,04...10 ⁻¹	2,36...10 ⁻²
HfCl ₄	2,78...10 ⁻⁶	1,80...10 ⁻⁶	6,76...10 ⁻⁷	3,98...10 ⁻⁸
Na	3,075...10 ⁻¹	4,727...10 ⁻¹	6,789...10 ⁻¹	8,90...10 ⁻¹
NaCl	6,92...10 ⁻¹	5,27...10 ⁻¹	3,21...10 ⁻¹	1,098...10 ⁻¹

В ходе вакуумного активированного диффузионного насыщения процесс массопереноса гафния к насыщаемой поверхности осуществляется через его газообразные хлориды. При взаимодействии этих хлоридов с поверхностью стали происходит образование диффузионного слоя, фазовый состав и структура которого определяются содержанием углерода в исходной стали. При повышенном содержании углерода (более 0,4 %) в стали возможно об-

разование поверхностного слоя, состоящего из карбида гафния HfC, образование которого описывается химическими реакциями 1-6, приведенными в табл. 2. В ней показана степень превращения α-химических реакций в зависимости от давления и температуры. Для реакций 1-5 эта величина близка к единице при температуре и давлении, обычно имеющих место в процессе вакуумного активированного диффузионного насыщения сталей.

Таблица 2

Степень превращения α химических реакций в зависимости от давления и температуры

Уравнение химической реакции	T = 1300 К		T = 1400 К	
	P, мм рт.ст			
	10	10 ⁻²	10	10 ⁻²
HfCl(r) + 1/2 C(r) ↔ 1/2 HfC(r) + 1/2 HfCl ₂ (r)	1	1	1	0,99
HfCl(r) + 2/3 C(r) ↔ 2/3 HfC(r) + 1/3 HfCl ₃ (r)	1	1	1	1
HfCl(r) + 3/4 C(r) ↔ 3/4 HfC(r) + 1/4 HfCl ₄ (r)	1	1	1	1
HfCl ₂ (r) + 1/3 C(r) ↔ 1/3 HfC(r) + 2/3 HfCl ₃ (r)	1	1	1	1
HfCl ₂ (r) + 1/2 C(r) ↔ 1/2 HfC(r) + 1/2 HfCl ₄ (r)	1	0,99	0,98	0,97
HfCl ₃ (r) + 1/4 C(r) ↔ 1/4 HfC(r) + 3/4 HfCl ₄ (r)	0,22	0,02	0,2	0,02
HfCl(r) ↔ 1/2 Hf(r) + 1/2 HfCl ₂ (r)	0,99	0,73	0,99	0,35
HfCl ₂ (r) ↔ 2/3 Hf(r) + 1/3 HfCl ₃ (r)	0,99	0,9	0,96	0,46
HfCl(r) ↔ 3/4 Hf(r) + 1/4 HfCl ₄ (r)	0,99	0,01	0,96	0,001
HfCl ₂ (r) ↔ 1/3 Hf(r) + 2/3 HfCl ₃ (r)	0,99	0,9	0,98	0,77
HfCl ₂ (r) ↔ 1/2 Hf(r) + 1/2 HfCl ₄ (r)	0,28	0,001	0,05	0

В случае малоуглеродистой стали или железа возможно выделение гафния на насыщаемой поверхности, согласно реакций 7-11, с последующим формированием покрытия, состоящего из слоев твердого раствора гафния в железе, интерметаллидов Hf_2Fe и HfFe . Возможность протекания этих реакций, согласно табл. 2, достаточно велика.

Образцы из $\alpha\text{-Fe}$ и Ст 45 исследовали на фазовый состав рентгendifрактометрическим методом с использованием прибора ДРОН-2.0 в излучении CoK_α . Металлографические исследования шлифов образцов сталей с покрытием выполнялись с применением микроскопа ММР-4, микротвердость измеряли прибором ПМТ-3 при нагрузках на индектор 20 и 50 г (H_{002} и H_{005}).

Съемки дифрактограмм проведены с обеих сторон гафнированных образцов $\alpha\text{-Fe}$ и Ст45. Установлено, что конденсаты на обеих сторонах образцов – Fe состоят из кристаллической фазы $\alpha\text{-Hf}$ (тип Mg) с параметрами кристаллической решетки: $a = 3,212(2)$; $c = 5,11(9)$; $v = 45,6(8) \text{ \AA}^3$. Табличные значения параметров решетки $\alpha\text{-Hf}$: $a=3,206 \text{ \AA}$; $c = 5,087 \text{ \AA}$.

Завышенные значения экспериментальных данных могут быть обусловлены растворением неконтролируемых примесей и (или) наличием сжимающих в плоскости покрытий напряжений.

Анализ интенсивностей дифракционных максимумов в сравнении с изотропным состоянием (порошок Hf) свидетельствует о наличии текстуры с направлением $[110]$, перпендикулярным поверхности конденсата. Наличие диффузного гало под малыми углами отражения с максимумами $2\theta = 14$ и $2\theta = 18^\circ$ является следствием рентгеноаморфной составляющей в конденсате.

В покрытиях, нанесенных на образцы стали 45, идентифицирована кристаллическая фаза HfC (тип NaCl) с параметрами кубической решетки $a = 4,636(10) \text{ \AA}$; и $v = 99,6(6) \text{ \AA}^3$, что совпадает с табличными значениями. При этом на одной из сторон образца наряду с дифракционными максимумами от кристаллических фаз HfC , $\alpha\text{-Fe}$ наблюдается диффузное гало, начинающееся под углом $2\theta = 9^\circ$ и достигающее максимума при $2\theta = 14 \dots 15^\circ$.

Наличие дифракционных максимумов от $\alpha\text{-Fe}$ может быть следствием более тонкого слоя HfC , обусловленного «затенением» анализируемой стороны образца в процессе насыщения. При рентгенографировании регистрируются дифракционные максимумы от слоя $\alpha\text{-Fe}$, лежащего непосредственно под тонким слоем HfC . Причины образования аморфной составляющей покрытий требуют дополнительных исследований.

Типичная микроструктура поперечных сечений образцов $\alpha\text{-Fe}$ и Ст 45 с покрытиями показана на рис. 1 и 2. Характерной особенностью ее является крупнозернистость, обусловленная рекристаллизацией в процессе диффузионного насыщения. Зона насыщения представляется в виде слоев. На образцах $\alpha\text{-Fe}$ (см. рис. 1) слой однородный, толщиной до 20 мкм с микротвердостью $\text{H}_{002} = 430 \dots 490 \text{ кг.мм}^{-2}$.

Материал покрытия – хрупкий. Об этом свидетельствуют микротрещины, распространяющиеся от вершин отпечатка индентора вдоль поверхности конденсации. Такому характеру разрушения может способствовать высокий уровень микронапряжений в плоскости осаждения.

По данным рентгеноструктурного анализа слой состоит из кристаллического $\alpha\text{-Hf}$ и аморфной фазы. По видимому, его гетерофазность и обуславливает более высокие по сравнению с Hf ($\text{H} = 203 \text{ кг/мм}^{-2}$) значения микротвердости и хрупкость.

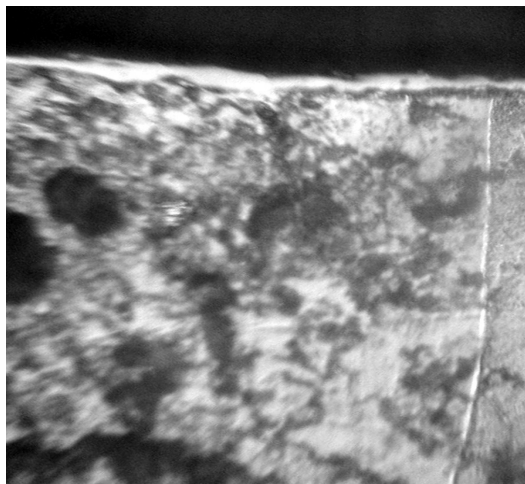


Рис. 1. Микроструктура гафнированного $\alpha\text{-Fe}$, $\times 200$

Размер кристаллов стали 45 меньше, чем в образцах $\alpha\text{-Fe}$. Толщина слоя покрытия достигает 15...20 мкм (см. рис. 2).

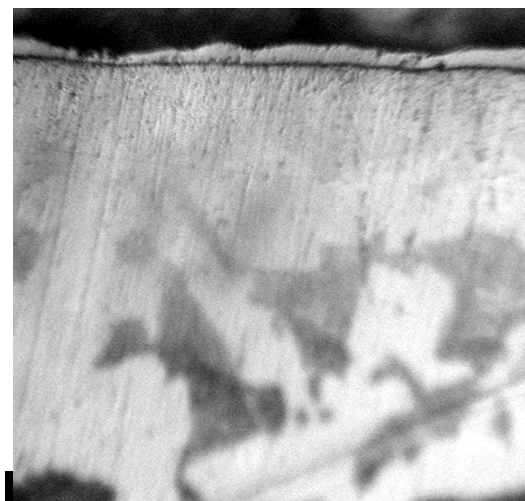


Рис. 2. Микроструктура гафнированной Ст45, $\times 200$

Микротвердость слоя находится в пределах $\text{H}_{005} = 2000 \dots 2400 \text{ кг.мм}^{-2}$. Под слоем обнаруживается зона шириной $\sim 150 \dots 200 \text{ мкм}$ с микротвердостью $\text{H}_{002} \sim 70 \dots 80 \text{ кг/мм}^{-2}$. Это соответствует микротвердости отожженного $\alpha\text{-Fe}$. Далее, в глубину, микротвердость возрастает, составляя величину

$\text{H}_{002} = 110 \dots 130 \text{ кг.мм}^{-2}$, что свойственно отожженному состоянию Ст 45.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об эффективности способа вакуумного активированного диффузионного насыщения гафнием α -Fe и Ст45 с использованием в качестве активатора хлористого натрия.

В случае малолегированных сплавов железа (α -Fe) получаемое покрытие состоит из кристаллического Hf и рентгеноаморфной фазы, которая обладает повышенными по сравнению с Hf значениями микротвердости.

При осаждении Hf на поверхность стали с содержанием углерода $C \geq 0,45$ вес.% формируется слой, состоящий из карбида гафния HfC с достаточно высокой микротвердостью, который образуется вследствие взаимодействия Hf с углеродом, диффундирующим из приповерхностной зоны стали.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.V. Wunder, N. Popovska, A. Wegner, G. Emig, W. Arnold. Multilayer coatings on CFC. Composites for high-temperature applications // *Surface and Coatings Technology*. 1998, v. 100–101, p. 329 – 332.
- 2.V.K. Wunder, N. Popovska, G. Emig. Hafnium carbide as a barrier in multilayer coatings by chemical vapor deposition (CVD) // *J.Phys.* 1999, N 8, p. 509 – 516.
- 3.В.И. Змий, С.Г. Руденький и др. Масс-спектрометрическое исследование газообразных продуктов взаимодействия титана с хлористым натрием // *Жаростойкие неорганические покрытия*. Ленинград: «Наука», 1990, с. 47 – 52.

ПРОЦЕС ВАКУУМНОГО АКТИВОВАНОГО ДИФУЗІЙНОГО ГАФНУВАННЯ СТАЛЕЙ

*В.І. Змій, М.В. Ковтун, С.Г. Руденький, В.І. Мощенок, О.П. СвиARENKO,
В.В. Кунченко, М.М. Матюшенко, Р.В. Ажажа*

Досліджувався процес вакуумного активированого дифузійного гафнування α -Fe та Ст45. Процес насичення проводили при температурі 1150° С протягом 6 год, при цьому хлористий натрій викоростувався як активатор. В результаті був встановлений склад газового насичуючого середовища та можливий механізм утворення дифузійного прошарку. Проведено рентгеноструктурний аналіз покриттів на сталях з використанням приладу ДРОН-2.0. Встановлено, що на α -Fe дифузійний прошарок складається із α -Hf та аморфної фази. На Ст45 його склад відповідає карбїду гафнію HfC та прошарку із α -Fe.

PROCESS OF VACUUM DIFFUSION HAFNIUMING OF STEELS

*V.I. Zmiy, N.V. Kovtun, S.G. Rudenkiy, V.I. Moshenok, A.P. Svinarenko,
V.V. Kunchenko, N.N. Matyushenko, R.V. Ajaja*

In the work process of vacuum diffusion hafniuming of α -Fe and Steel 45 was investigated. Process of saturation was realized at temperature $T = 1150^\circ \text{C}$ during 6 hours with use of sodium chloride as an activator. Composition of gas saturating medium in this process and possible mechanism of diffusion layer's forming was established. X-ray diffractometry analysis of coatings on steels with use of device DRON-2.0 was carried out. It was established that diffusion layer on α -Fe consist of α -Hf and amorphous phase. Diffusion layer on Steel 45 consist of carbide hafnium HfC, and also under-layer α -Fe.