

УДК 620.193.01:544.641

Товажнянский Л.Л., Заец И.И., Быков А.А.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ШИХТЫ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИФФУЗИОННОГО СЛОЯ

Многокомпонентные покрытия позволяют в значительной мере изменять свойства поверхностных слоев [1-4]. Разработка эффективных диффузионных покрытий для агрессивных химических сред приводит к необходимости использования фундаментальных исследований в области теории диффузии, дефектов структуры, диаграмм состояния, физико-химических процессов образования покрытий.

Диффузионный слой характеризует:

- фазовый состав и структура;
- распределение концентрации элементов;
- поверхностная микротвердость и распределение ее по толщине слоя;
- однородность, сплошность и равномерность распределения по конфигурации изделия.

Проведенный в НТУ “ХПИ” системный физико-химический анализ процесса диффузионного карбидного поверхностного легирования (ДКПЛ) углеродистых сталей [5] показал, что состав шихты для изделий, является одним из важнейших этапов технологии защиты.

Поскольку активность насыщающей смеси характеризуется химическим составом исходных компонентов, целью данной работы было проведение исследований по определению влияния основных легирующих компонентов на физико-химические свойства слоя и разработка рекомендаций для разработанных составов на промышленной линии ДКПЛ.

Нами были проведены исследования составов, содержащих основные легирующие порошки условным диаметром от 0.5 до 2 мм, а также порошки окиси алюминия и хлористого аммония условным диаметром от 50 до 150 мкм. Исследования проводились с использованием легирующих порошков хрома, титана, с различными микродобавками, а также их ферросплавы.

При защите опытных партий образцов по технологии ДКПЛ использовалась такая схема приготовления насыщающей смеси: компоненты шихты загружались в шаровую мельницу, перемешивание продолжалось в течение 20 минут. Затем насыщающую смесь выгружали в контейнер, в котором проводился обжиг образцов. От более продолжительного перемешивания отказались, т.к. это приводило к переизмельчению шихты. В этом случае шихта становилась менее технологичной из-за спекания мелких фракций.

Перемешивание проводили перед каждым обжигом для повышения активности насыщающей смеси.

Для химико-термической обработки (ХТО) использовали образцы углеродистых сталей 35, 45, 38ХЗМФА.

Защиту проводили порошковым методом в специальных контейнерах из сплава ЭИ-435, в составах для:

- титаноалитирования;
- хромоалитирования;
- хромосилицирования.

Контроль качества диффузионного слоя исследовали с помощью рентгеноструктурного анализа (установка “ДРОН-3”), микрорентгеноспектрального анализа (установка “КАМЕБАКС”).

Микроструктуру покрытий и толщину диффузионного слоя определяли на микроскопе “НЕОФОТ-2”, распределение микротвердости по глубине слоя на микротвердомере “ПМТ-3”.

Сравнительные коррозионные испытания проводили гравиметрическим методом.

В таблице 1 приведены значения микротвердости диффузионного слоя, полученные нами, для трех видов химико-термической обработки.

Микрорентгеноспектральный анализ хромалитированного слоя показал, что при ведении процесса при температуре 1000 °С и длительности (τ) 2 часа, и процентном соотношении компонентов (70 Cr + 30 Al) \times 70 % + 27,0 Al₂O₃ + 3 NH₄Cl происходит совместная диффузия хрома и алюминия в сталь. При выбранном соотношении сталь насыщается преимущественно алюминием. Глубина диффузии алюминия в основной металл значительно выше, чем хрома. Внешняя зона (на поверхности образца) отделена от основной части слоя четкой линией раздела. Эта зона отличается высокой твердостью 900-1100 HV. Ниже линии раздела наблюдается плотная зона диффузионного слоя с переменным содержанием хрома от 15 до 70 %. Согласно диаграмме тройной системы FeCr-Al, состав этой зоны соответствует тройному твердому раствору FeCr - Al. Зона, примыкающая к основному металлу, состоит из крупных зерен α' -твердого раствора. Различие в содержании диффундирующих элементов в слое обусловлено большей скоростью диффузии алюминия, в сравнении с хромом ($D_{Al} = 1.7 \times 10^{-3}$ см²/сут, $D_{Cr} = 5.9 \times 10^{-5}$ см²/сут).

Таблица 1 – Микротвердость диффузионного слоя для стали 45, при различных видах поверхностного легирования

Вид покрытия на стали 45	Микротвердость HV, кг/мм ²	
	На поверхности слоя	У границы слоя с основой
Хромоалитирование	900-1100	200
Титаноалитирование	2000	400
Хромирование с МД кремния	1800-2000	200

Для титаноалитирования в наших исследованиях использовали чистые порошки титана и алюминия в процентном соотношении 40 и 20 соответственно. Остальное – инертная добавка и катализатор процесса NH₄Cl. Исследование микроструктуры показало, что диффузионный слой состоит из двух зон: внешней, состоящей из карбидов титана, наблюдаемый пик твердости слоя – 2000 HV и внутренней, прилегающей к основному металлу толщиной до 80 мкм, которая содержит в процентах 50 Al, 40 Ti и 10 Fe. Судя по бинарным диаграммам состояния элементов и по высокой твердости слоя, можно предположить, что он содержит α' -твердый раствор алюминия в титане и растворенные в нем химические соединения TiAl₃, TiFe, TiC. Ниже линии раздела наблюдается обезуглероженная зона, состоящая из столбчатых зерен α' -твердого раствора алюминия в железе.

Влияние структуры и фазового состава диффузионного слоя после ХТО изучали также на образцах сталей 45 и 38ХЗМФА, защищенных хромосилицированием.

Таблица 2 – Составы порошкообразных смесей для хромо силицирования

Номер состава	Содержание компонентов в шихте, масса, %				
	Хром	Феррохром	Окись алюминия	Хлористый аммоний	Кремний
1	50	-	48,0	2	-
2	-	50	46,3	3	0,7
3	-	50	41,5	3	5,5
4	-	50	37,0	3	10,0
5	50	-	33,5	2	14,5

Как показали результаты исследований образцов, защищенных по технологии ДКПЛ, в различных составах порошкообразных смесей для хромо силицирования (таблица 2) наилучшие условия формирования слоя и его термообработки получены в условиях опыта № 3 этот режим был принят как оптимальный.

Таблица 3 – Толщина и микротвердость диффузионного слоя в зависимости от состава и времени изотермической выдержки

Состав смеси	Время изотермической выдержки, ч	Толщина карбидного слоя, мкм	Микротвердость, HV, кг/мм ²			Характеристика слоя
			Карбидной фазы	Твердого раствора	Основы	
1	4	16	2100	660	210	светло-серый плотный
2	5	20	1800-2100	530	210	тот же
3	5	20	1900-2000	370	200	тот же
4	6	24	1800	320	210	незначительная пористость
5	8	24	1650-1800	300	210	пористый слой

Толщина и микротвердость диффузионных слоев в зависимости от времени обработки даны в таблице 3. Как показали результаты, при изотермической выдержке в течение 5 часов формируются плотные слои серебристо-серого цвета. Увеличение времени выдержки до 8 часов приводит к охрупчиванию слоя и соответственно снижению микротвердости до 700 HV. Очевидно, это связано с обезуглероживанием основы и нарушением структуры диффузионного слоя. По результатам, приведенным в таблице 3, введение кремния до 5,5 % в состав для хромирования является оптимальным.

Таблица 4 – Результаты механических испытаний хромоалитированных болтов

№ п/п	Режим ХТО обработки	Предел текучести, σ_T , кгс/мм ²	Предел прочности, σ_B , кгс/мм ²	Относительное удлинение, δ %	Ударная вязкость, KCV, кгс м/см ²
1	Без обработки	47,5	67,0	20,0	5,2
2	Температура – 1040 ⁰ С, $\tau=3,5$ ч	40,5	69,0	23,0	5,0
3	Температура – 1000 ⁰ С, $\tau=3,5$ ч	39,5	73,0	20,0	5,3
4	Температура – 960-980 ⁰ С, $\tau=3$ ч	36,0	67,0	22,0	7,2

Результаты механических испытаний приведены в таблице 4.

Сравнительные коррозионные испытания образцов проводили гравиметрическим методом. Для испытаний защиту болтов проводили в составах для хромо силицирования и титаноалитирования, хромоалитирования.

Длительные промышленные испытания в течение 2400-2800 часов в аппаратуре производства кальцинированной соды показали, что величина коррозионных потерь для болтов, защищенных по технологии ДКПЛ, в трех разработанных составах не превышает 0,001 мм/год. На всех испытанных болтах питтинговые поражения отсутствовали. Отсутствие питтинга и величина коррозионных потерь 0,001 мм/год позволяет отнести полученные на стали 45 диффузионные слои к весьма стойким (ГОСТ 13819-69). Сталь 45 без защиты в средах производства кальцинированной соды подвергается значительной питтинговой коррозии уже в течение 100-150 часов.

Выводы:

1. При изотермической выдержке изделий в составах для хромоалитирования, титаноалитирования и хромосилицирования в течение 4-5 часов на стали 45 формируются плотные слои серебристо-серого цвета. Увеличение времени выдержки до 8 часов приводит к охрупчиванию слоя и соответственно снижению микротвердости до 700 НВ.

2. Разработанные составы для хромоалитирования, титаноалитирования, хромосилицирования были рекомендованы для использования на промышленной линии для химико-термической обработки метизов, инструментальных сталей, пресс-форм.

Литература

1. Дубинин Г.Н. Диффузионное хромирование сплавов. М.: Машиностроение, 1964.– 451 с.
2. Минкевич А.Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. М.: Машиностроение, 1965.– 491 с.
3. Горбунов Н.С. Диффузионные покрытия на железе и стали. М.: Академиздат, 1958 – 206 с.
4. Лахтин Ю.М., Арзамасов Б.Н. Химико-термическая обработка металлов. М.: Металлургия, 1985 – 254 с.
5. Чуняева Л.О. Кинетика насыщения углеродистых сталей карбидом хрома. // Защита металлов–2001.–Т37. №1. С. 59-63.

УДК 620.193.01:544.641

Товажнянський Л.Л., Заєць І.І., Биков А.О.

**ВПЛИВ СКЛАДУ ШИХТИ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ДИФУЗІЙНОГО ШАРУ**

Розроблені склади для хромоалітирування, титаноалітирування, хромосіліцирування сталі 45 за технологією дифузійного карбідного поверхневого легування (ДКПЛ). Досліджені фізико-хімічні властивості дифузійних шарів на сталі 45. Проведені довгострокові промислові випробування (2400-2800 г.) болтів у захищеному виконанні в промисловості кальцинованої соди. Всі болти після випробувань не мали пітінгу, швидкість корозії складала 0,001 мм/рік.