

В.Ф. Лоскутов¹, І.С. Погребова¹, М.М. Бобіна¹, К.В. Янцевич²,
В.Д. Добровольський³, М.В. Карпец³

Вибір раціонального складу вихідних реагентів та режимів ведення процесу при хромосиліціюванні вуглецевих сталей

¹ Національний технічний університет України «КПІ», Пр. Перемоги 37, м. Київ, 03056, Україна

² Інститут електрозварювання ім. С.О.Патона НАН України, вул. Боженко, 11, м. Київ, 03150, Україна

³ Інститут проблем матеріалознавства ім. Францевича НАН України, вул. Крижанівського, 3, м. Київ, 03680, Україна

В роботі проведено дослідження раціонального складу вихідних реагентів та режимів ведення процесу при комплексному газовому насиченні вуглецевих сталей кремнієм та хромом. Вивчені фазовий та хімічний склад покриттів, отриманих за даними умовами.

Ключові слова: кремній, хром, раціональний, покриття, властивості, товщина.

Стаття постуила до редакції 11.02.2007; прийнята до друку 15.06.2007

Вступ

Хромосиліцидний шар на поверхні вуглецевих сталей має вищу жаростійкість і кислотостійкість ніж чисто хромований, та більшу в'язкість ніж чисто силіцидний [1]. В роботі [2] відзначено, що хромосиліціювання також сприяє підвищенню корозійної стійкості сталі.

Перші роботи по комплексному насиченню сталей кремнієм та хромом з'явилися в середині ХХ-го століття [1,2]. Але, незважаючи на однотайно усталену думку про цінні фізико-хімічні властивості хромосиліцидних покриттів, які перевершують аналогічні властивості однокомпонентних дифузійних шарів на основі хрому та кремнію, цей прогресивний метод хіміко-термічної обробки не отримав до цього часу широкого застосування в промисловості, що пов'язано з відсутністю високоефективних технологій хромосиліціювання, простих з технологічної точки зору, екологічно чистих та економічно виправданих.

Відомо [3], що найбільш щільні та рівномірні за товщиною хромосиліцидні покриття отримують під час комплексного насичення вуглецевих сталей кремнієм та хромом порошковим методом при температурі 1323-1373 К продовж 10-12 годин процесу. Авторами цієї роботи розроблено новий економічний, технологічно простий та екологічно чистий спосіб газового хромосиліціювання, який дозволяє отримувати якісні покриття з високими фізико-хімічними властивостями за 4-6 годин.

Методика дослідження

Для нанесення покриттів використовували новий,

захищений патентами України на винахід [4,5] способом, який дозволяє отримати щільні, рівномірні покриття достатньої товщини за 4-6 годин.

Хромосиліцидні покриття наносили на поверхню вуглецевих сталей 20,45, У8А, У10А в замкненому реакційному просторі при пониженому тиску активної газової фази, для формування якої використовували оптимальні кількості кремнію та хрому, а також чотирихлористий вуглець, як активатор. Джерелом вуглецю слугувало днище, площею 0,06 м², виготовлене з графіту. Процес здійснювали при 1323 К впродовж 6 годин.

Отримані покриття досліджували за допомогою стандартних методів фізичного матеріалознавства. Мікротвердість вимірювалась на приладі ПМТ-3, а фазовий і хімічний склад з допомогою мікрорентгеноаналізатора Дрон-3.0 та Camscan-4DV. Мікроструктуру вивчали під металомікроскопом ММР-2Р.

І. Обговорення результатів

Відомо, що карбіди хрому, через відсутність області гомогенності по вуглецю [6], мають постійну мікротвердість, яка дорівнює 16,5 ГПа [7]. Тому, як основний критерій, під час встановлення раціональних складів для хромосиліціювання вуглецевих сталей було вибрано товщину загального дифузійного шару, і, насамперед, зовнішньої зони покриття на основі карбідів хрому.

Покриття на поверхні вуглецевих сталей 20, 45, У8А, У10А отримували в широкому інтервалі кількісного співвідношення порошків хрому і

кремнію в складі насичуючої суміші. Встановлено (рис.1), що максимальна товщина при достатній щільності зовнішньої зони на основі карбідів хрому спостерігається при співвідношенні компонентів в складі вихідних реагентів:

хрому – (90...95)% мас.

кремнію – (10...15)% мас.

Таке ж співвідношення хрому і кремнію було запропоновано авторами [8] для хромосиліціювання в порошкових сумішах.

Збільшення вмісту кремнію в складі вихідних реагентів більше вказаного призводить до різкого зменшення товщини карбідної зони в дифузійному шарі, аж до повного її зникнення при вмісті кремнію в суміші більше 70% по масі.

Слід відзначити, що при інших рівних умовах, чим більший вміст вуглецю в сталі, тим вища швидкість росту зовнішньої зони на основі карбідів хрому завдяки вищій термодинамічній активності вуглецю в аустеніті, та меншій кількості кремнію, який встигає продифундувати в сталь до отримання суцільного шару карбідної зони. Підтверджено дані роботи [9] про те, що збільшення вмісту кремнію, вище ніж 10% за масою, супроводжується небажаним зростанням пористості зовнішньої карбідної зони покриття. Так, для сталі У10А пористість шару на основі карбідів хрому при співвідношенні Cr/Si = 9/1 складає 200 пор/м², а при співвідношенні Cr/Si = 4/1 зростає до 300 пор/м².

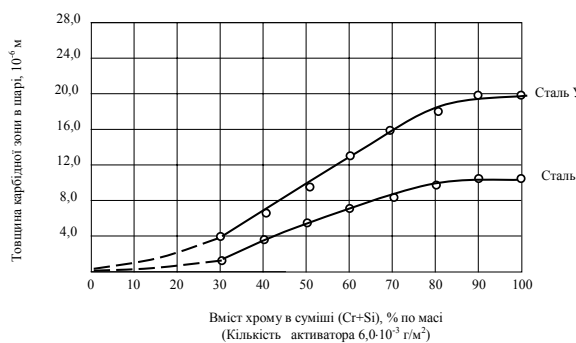


Рис. 1. Вплив співвідношення вмісту порошоків хрому і кремнію в складі вихідних реагентів на товщину карбідної зони в хромосиліцидних покриттях (температура 1323К, тривалість 4 години).

Важливим моментом при розробці нового способу хромосиліціювання сталей було визначення раціонального вмісту активатора (в якості якого використовували CCl₄) та температури введення його в реакційний простір.

Встановлено (рис.2), що кількість активатора CCl₄ залежить від вмісту вуглецю в сталі, яку насичують, і зменшується від (7,5-8,0)·10⁻³ л/м³ для сталі 20 до (4,0-4,5)·10⁻³ л/м³ для сталі У10А.

Введення в реакційний простір меншої кількості CCl₄, ніж встановлено як раціональну, призводить до формування карбідної зони малої товщини (< 5·10⁻⁶ м), що пов'язане з утворенням малої кількості хлоридів, які є транспортом хрому до

поверхні, що насичується. Якщо вміст активатора перевищує раціональний, в реакційному просторі виникає надлишкова кількість вільного хлору, що призводить до роз'їдання як поверхні, що насичується, так і покриття, яке формується на ній.

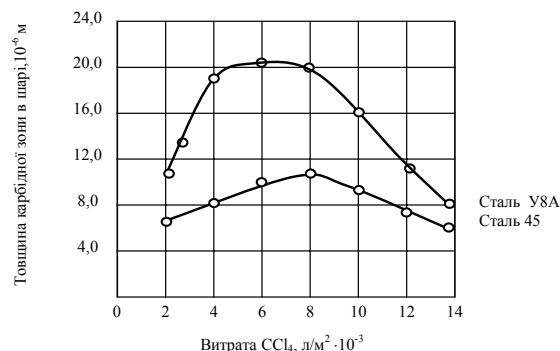


Рис. 2. Залежність товщини карбідної зони від витрати CCl₄ (температура 1323К, тривалість 4 години).

Раціональною температурою введення CCl₄ в реакційний простір є температура ізотермічної витримки (рис. 3).

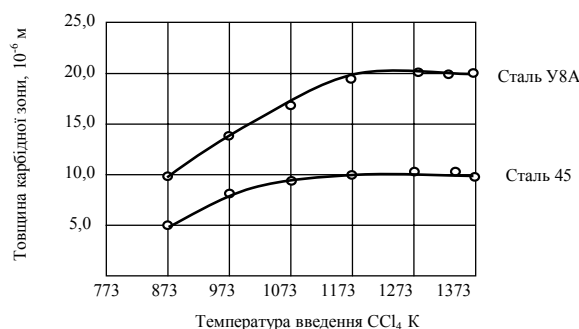


Рис. 3. Залежність товщини карбідної зони при хромосиліціюванні від температури введення CCl₄.

Важливим економічним фактором при розробці нового способу газового хромосиліціювання було встановлення раціональної витрати суміші порошоків кремнію та хрому у визначеному співвідношенні при оптимальній витраті CCl₄. Встановлено, що раціональною витратою є маса (40...60)·10⁻³ кг, виходячи із розрахунку 1 м² поверхні, яка обробляється.

Застосування меншої кількості раціональної суміші супроводжується зменшенням товщини отриманої карбідної зони, скоріше за все за рахунок зменшення кількості хлоридів хрому, що утворюється в реакційному просторі. Збільшення кількості насичуючої суміші понад 60·10⁻³ кг є небажаною, тому, що навіть при неповному її використанні повторне застосування ускладнене забрудненням продуктами хімічних реакцій, які протікають в реакційній камері.

Ефективність протікання процесу комплексного насичення сталей кремнієм та хромом можливо контролювати за допомогою реєстрації зміни

залишкового тиску в реакційному просторі впродовж ізотермічної витримки. Встановлено, що в момент введення CCl_4 тиск підвищується, а потім через 2-3 с після початку протікання хімічних реакцій різко знижується. Далі на протязі всього процесу насичення тиск складає 3-4 мм рт.ст.

Отже, виходячи з вищесказаного, можливо рекомендувати наступні раціональні склади вихідних реагентів і технологічних параметрів процесу комплексного насичення сталей хромом та кремнієм (табл.1).

Таблиця 1.

Раціональні склади вихідних реагентів і технологічних параметрів процесу комплексного насичення сталей хромом та кремнієм

Маса реакційної суміші при співвідношенні Cr/Si = 9/1 кг 10^{-3}	Кількість CCl_4 , д/л 10^{-3}	Температура введення CCl_4 , К	Тиск, мм рт. ст.	
			При введенні CCl_4	Під час протікання процесу
40-60	4-8	Температура ізотермічної витримки	35-40	3-4

Методом пошарового рентгеноструктурного, мікроструктурного, локального мікрорентгеноспектрального аналізу було вивчено фазовий та хімічний склад покриттів, отриманих при комплексному насиченні сталей хромом та кремнієм при температурі 1323 К і тривалості процесу 6 годин. Методом мікроструктурного аналізу встановлено, що за прийнятих умов ведення процесу на поверхні сталей формується дифузійний шар, який складається з двох зон: зовнішній на основі карбідів хрому $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 та внутрішній на основі твердого розчину

хрому та кремнію в $\alpha - Fe$ (рис. 4).

Встановлено, що склад, структура та властивості хромосиліцидних покриттів суттєво залежать від вмісту вуглецю в сталі. На поверхні сталей з низьким вмістом вуглецю (0,20 – 0,6)% дифузійний шар складається з двох зон – зовнішньої до $(10-15) \cdot 10^{-6}m$, яка містить карбіди хрому $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 (переважно Cr_7C_3) та внутрішньої зони $(60-80) \cdot 10^{-6}m$, що представляє собою твердий розчин кремнію та хрому у $\alpha - залізі$. Вміст кремнію у зовнішній зоні таких покриттів складає на сталях 20 та 45, відповідно, 0,39 та 0,15 ат.%, у внутрішній - до 3,01 і 8,24 ат.%. Вміст хрому у їх внутрішній зоні досягає, відповідно, 18,97 та 10,01 ат.%. При вмісті вуглецю в сталі менше 0,2% мас. карбідна зона відсутня, незважаючи на наявність в складі реакційного середовища вуглецю.

На поверхні сталей з вмістом вуглецю (0,7-1,3)% утворюється дифузійний шар, який складається з карбідів $Cr_{23}C_6$ та Cr_7C_3 . До відстані $25 \cdot 10^{-6}m$ від поверхні співвідношення цих карбідів в дифузійному шарі приблизно однакове, в більш заглиблених зонах – переважає Cr_7C_3 . Вміст кремнію в карбідній зоні такого покриття - (0,4-0,45) ат. %. Крім цього, в карбідній зоні покриттів на всіх сталях міститься залізо. У матриці цих сталей безпосередньо під покриттям розчинено, відповідно 0,30; 3,89; 2,18 % ат. кремнію та 0,33; 5,55; 6,27 ат.% Cr. Товщина покриттів нанесених на поверхню сталей 20,45, У10А, складає $(100, 125, 90) \cdot 10^{-6}m$. відповідно.

Висновки

Запропонований новий, екологічно чистий спосіб газового хромосиліцидування, який дозволяє отримувати якісні покриття достатньої товщини та високої щільності і при цьому скоротити час ізотермічної витримки з 10-12 до 4-6 годин. Встановлений раціональний режим комплексного насичення вуглецевих сталей кремнієм та хромом: температура – 1323 К, тривалість ізотермічної витримки – (4-6) годин. При цьому, товщина покриттів нанесених на поверхню сталей 20, 45, У10А, складає $(100, 125, 90) \cdot 10^{-6}m$. відповідно.

Визначені фазовий та хімічний склад, структура хромосиліцидних покриттів. Показано, що хромосиліцидні покриття складаються з дифузійних шарів, до складу яких входять карбіди хрому – $Cr_{23}C_6$ та Cr_7C_3 (зовнішній) та твердого розчину кремнію і хрому в $\alpha - залізі$ (внутрішній).

Показано, що за товщиною та щільністю хромосиліцидні покриття, отриманих запропонованим, не поступаються аналогічним покриттям, отриманим за відомими способами [2,10], які вважаються класичними в хіміко-термічній обробці металів і сплавів.

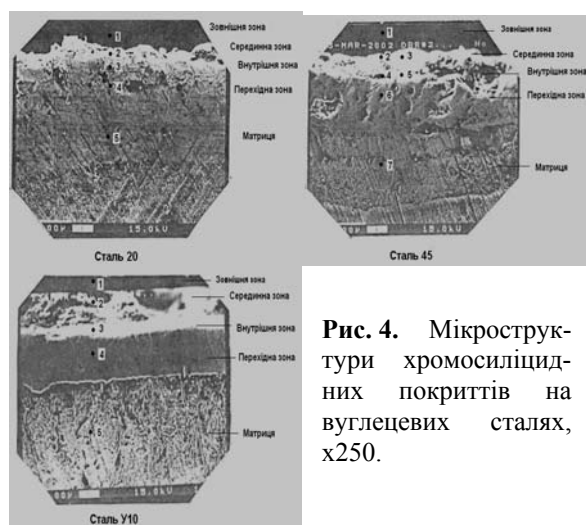


Рис. 4. Мікроструктури хромосиліцидних покриттів на вуглецевих сталях, x250.

[1] Удовицкий В.И. Антифрикционное пористое силицирование углеродистых сталей. - М.: Машиностроение, 1977. - 196 с.
 [2] Ляхович Л.С., Ворошнин Л.Г. Силицирование металлов и сплавов. Минск.: Наука и техника, 1972. – 280 с.

- [3] Химико-термическая обработка металлов и сплавов. Справочник. Борисенко Г.В., Васильев Л.А., Ворошнин Л.Г. и др. - М.: Металлургия, 1981. - 424 с.
- [4] Лоскутов В.Ф., Погребова И.С., Лоскутова Т.В., Янцевич К.В., Бобіна М.Н., Нестеренко Ю.В. Спосіб нанесення карбідних покриттів // Патент України на винахід АС 50193А
- [5] Лоскутов В.Ф., Погребова И.С., Лоскутова Т.В., Янцевич К.В., Бобіна М.М. Спосіб нанесення дифузійних покриттів // Патент України на винахід АС 50165А
- [6] Самсонов Г.В., Эпик А.П. Тугоплавкие покрытия. – М.: Металлургия, 1973. – 399 с.
- [7] Самсонов Г.В., Упадхая У.Ш., Нешпор В.С. Физическое металловедение карбидов. Киев.: Наукова думка, 1974, 455с.
- [8] Химико-термическая обработка металлов и сплавов. Справочник. / Под ред. Ляховича Л.С. - М.: Металлургия, 1981. - 424 с.
- [9] Ляхович Л.С., Ворошин Л.Г., Панич Г.Г., Щербаков Э.Д. Многокомпонентные диффузионные покрытия. - Минск : Наука и техника, 1974. - 288 с.
- [10] Чернега С.М., Карпец М.В., Янцевич К.В., Погребова И.С., Добровольский В.Д. Микроструктура, химический и фазовый состав хромосилицидных диффузионных покрытий на углеродистых сталях // Порошковая металлургия , 2005, № ½, С. 25-36

V.F. Loskutov, I.S. Pogrebova¹, M.M. Bobins¹, C.V. Iantsevitch², V.D. Dobrovolsky³,
M.V. Karpets³

Choice of the Rational Composition Source Reagent and Mode of Conduct of the Process Under Chromosilicided Carbon of Steel

¹*The National technical university of Ukraine «NTU», Pr. Peremogy, 37, Kyiv, 03056, Ukraine*

²*Institutes of the electric welding the name of Ye.O. Patona NAS of Ukraine, Bozhenko Str, 11, Kyiv, 03150, Ukraine*

³*Institutes of problems of material science the name of Frantsevicha of NAS of Ukraine, Krizhanivskogo Str., 3, Kyiv, 03680, Ukraine*

In work was the choice of the rational composition reagent was organized and mode of conduct of the process under complex gas saturation carbon steel silicon and chromium. There was studied phase and chemical composition coatings, which were received as of condition.