

УДК 621.793

В. Ф. ГАХРАМАНОВ, Э. А. АСЛАНОВ

Азербайджанский технический университет, Баку, Азербайджан

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛАСТИЧНОГО ХРОМИРОВАННОГО СЛОЯ БОЛЬШОЙ ГЛУБИНЫ

При хромировании низколегированной стали неконтактным способом из паровой фазы в условиях повышенного натекания воздуха в рабочую камеру получены диффузионные слои глубиной до 3 мм. Технологические испытания образцов и изделий из листов, полученных прокаткой хромированных заготовок, показали, что лучшие результаты при хромировании в вакууме наблюдаются в том случае, когда оно сопровождается обезуглероживанием основы.

Ключевые слова: хромирование, вакуум, пластическая деформация, диффузия, сталь, микропористость.

Введение. Существующие методы диффузионного хромирования [1–3] не позволяют наносить на углеродистую сталь «мягкие» глубокие покрытия, которые были бы весьма эффективны при производстве из хромированной заготовки путем пластической деформации листов, труб и других изделий, а также при нанесении твердых комплексных покрытий с образованием карбидов, нитридов и боридов хрома.

В этой связи большой интерес представляет изучение нового метода неконтактного вакуумного диффузионного хромирования (из сублимированной фазы), позволяющего за 16–18 ч изотермической выдержки при температуре 1400 °С и выше производить хромирование низкоуглеродистой стали на глубину до 3 мм и подвергать ее затем многократной горячей и холодной пластической деформации.

Основная часть. Структуру переходных слоев изучали на образцах из сталей 05кп, 08кп, 10кп, которые хромировали в полупромышленной вакуумной печи ОКБ-554А при температуре 1420 °С в течение 5–18 ч. Металлизатором при неконтактном хромировании служили плоские куски 70%-го промышленного феррохрома. Поскольку создание разрежения в крупногабаритной вакуумной печи системой механических и бустерных насосов неизбежно связано с натеканием воздуха [4], то для качественного изучения влияния этого фактора на процесс вакуумного диффузионного хромирования опыты проводили при обычном натекании (давление менее 0,03 мм рт. ст.) и при большем натекании, создаваемом искусственно (давление менее 0,15 мм рт. ст.), при одинаковом режиме откачки. Это позволило получить данные по влиянию окислительного потенциала печи на кинетику восходящей диффузии ряда элементов основы.

Для металлографических исследований структуры переходных слоев, образующихся при вакуумном диффузионном хромировании стали 05кп, 08кп и 10кп, использовали микроскоп View Met и прибор ПМТ-3. Определение

содержания хрома, углерода, серы, фосфора и растворенных газов по глубине производили методами химического и спектрального послойного анализа, а также эмиссионного спектрального (локальность по глубине 5 мкм) и микроспектрального анализа (установка MAP-1).

При вакуумном диффузионном хромировании стали 05кп диффузионный слой или α -твердый раствор Cr и Fe не содержит выделений карбидной фазы $(Cr, Fe)_{23}C_6$. Границы зерен чистые. К α -твердому раствору примыкает безуглеродная ферритная зона шириной 1,2–1,5 глубины диффузионного слоя.

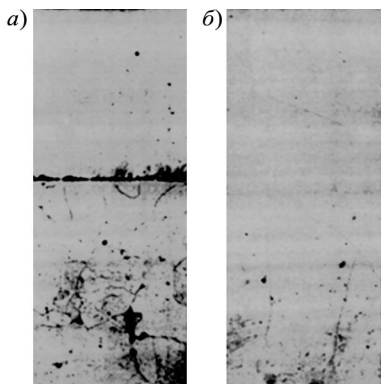


Рисунок 1 – Структура образовавшихся при неконтактном вакуумном диффузионном хромировании переходных слоев в стали 10кп ($\times 100$):

- a* – обычные условия работы печи,
- б* – хромирование при повышенном натекании воздуха

В стали 10кп могут образовываться два вида структуры переходных слоев, которые представлены на рисунке 1 (получены травлением 4% раствором HNO_3 в спирте). При давлении 0,03 мм рт. ст. диффузионный слой двухфазный и содержит в α -твердом растворе отдельные карбиды как в объеме, так и по границам крупных столбчатых зерен. Под ним располагается тонкий подслой тонкодисперсного эвтектоида (рисунок 2, *a*, кривая 1), являющегося выше точки A_{C3} γ -твердым раствором хрома и углерода в железе, и только затем ферритная зона (см. рисунок 1, *a*). При большем натекании воздуха в рабочую камеру печи (давление около 0,15 мм рт. ст.) карбиды в α -твердом растворе и эвтектоид не образуются (см. рисунок 1, *б*; рисунок 2, *a*, кривая 2), т. е. формирует-

ся такая же структура, как и в стали 05кп. Таким образом обезуглероживание при вакуумном диффузионном хромировании можно производить за счет натекания воздуха в печь, вследствие чего насыщающая среда приобретает окислительный потенциал.

Наличие эвтектоидного подслоя уменьшает общую глубину насыщения железной матрицы хромом и приводит к скачку концентрации на границе фазового перехода (рисунок 2, *б*, кривая 1), в то время как при полном обезуглероживании распределение хрома по глубине соответствует насыщению однофазной основы с образованием непрерывного ряда твердых растворов (см. рисунок 2, *б*, кривая 2). Это происходит вследствие того, что при обезуглероживании до 0,02–0,03 % C аустенитная основа при 1420 °C претерпевает $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение, и хром диффундирует затем уже в δ -железо.

Для структуры с эвтектоидным подслоем характерно, что вблизи нее микротвердость $\alpha(\delta)$ -феррита обезуглеродженной зоны снижается до 800 МПа по сравнению с микротвердостью 1300 МПа феррита той же зоны, но грани-

чащего с основой, или феррита, граничащего с α -твердым раствором при отсутствии эвтектоида (рисунок 2, в, кривые 1 и 2).

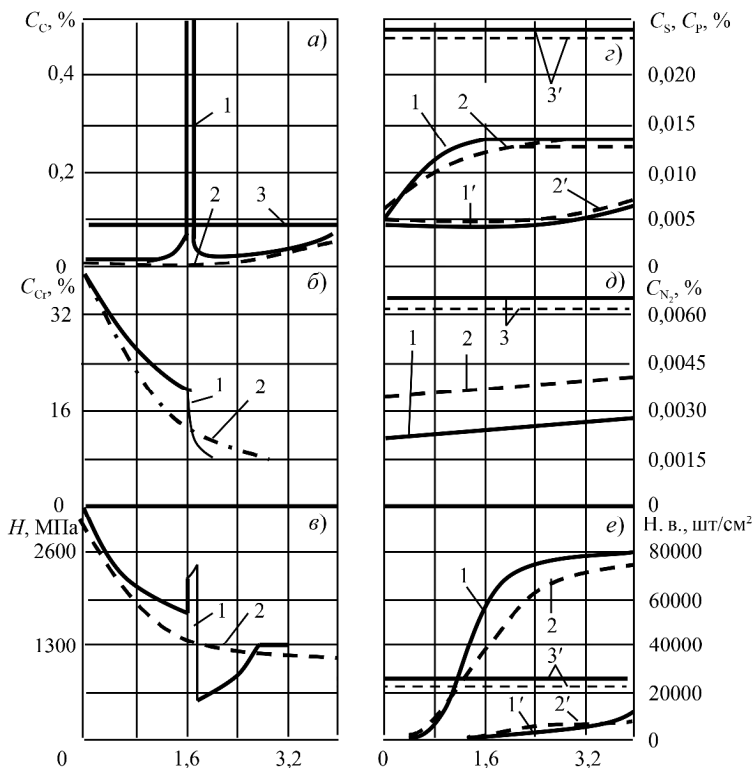


Рисунок 2 – Кривые распределения углерода (а), хрома (б), микротвердости (в), серы и фосфора (г), азота (д), неметаллических включений типа оксидов и сульфидов (е) по глубине диффузионной зоны и в основе:

1 – обычные условия хромирования (1420 °С, 18 ч, вакуум 0,03 мм рт. ст.);

2 – то же, но при повышенном натекании (примерно 0,15 мм рт. ст.); 3 – основа (на графике 2, г кривые 1 и 2 – фосфор; кривые 1' и 2' – сера; кривая 3' – содержание серы в основе)

Установлено [5], что для чистого металла (например, рафинированного феррита обезуглероженной зоны) в случае перераспределения вакансий или конденсирования их в ограниченном объеме, микропористость, невидимая даже при увеличениях $\times 1200$, обнаруживается по падению микротвердости.

Пересыщение вакансиями δ -феррита у границы с γ -слоем (эвтектоидом) приводит к коалесценции вакансий и образованию микропористости. Обладая большой подвижностью, вакансии, по-видимому, насыщают всю обезуглероженную зону. При этом кривая изменения микротвердости является как

бы зеркальным отображением кривой микротвердости, полученной при диффузионном насыщении одним из металлов (см. рисунок 2, в, сравнить с кривыми 2 и 1, участок 1,8–3,2 мм) [6, 7].

Для выявления микропористости применяли также электролитическое травление на «дислокации». В зоне с минимальной микротвердостью (см. рисунок 2, в, сравнить с кривыми 1, участок 1,8–3,2 мм) плотность крупных ямок травления сфероидальной формы (ямки шестиугольной огранки в расчет не принимали, поскольку они определяют в основном выходы дислокаций) в несколько раз больше, чем в диффузионном слое и в основе (рисунок 3).

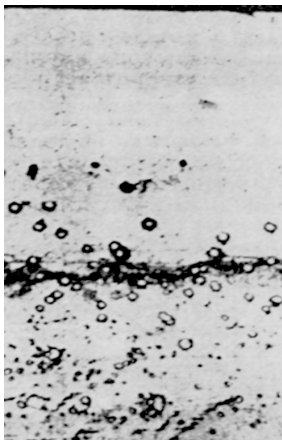


Рисунок 3 – Структура хромированной стали 10 кп после электролитического травления на дислокации ($\times 200$)

Влияние аустенитного слоя на конденсированные вакансии в примыкающей к нему ферритной зоне при более низких температурах фиксировалось и ранее [5]. В данном случае, по-видимому, механизм влияния несколько иной. При насыщении стальной основы хромом из сублимированной фазы, когда формируется структура α -твердого раствора, γ -твердого, δ -феррита и аустенита (см. рисунок 1, а), генерирование восходящего потока железа навстречу хрому затрагивает подслои. Избыточные вакансии, возникающие вследствие неравенства парциальных потоков атомов хрома и железа в диффузионном слое, отводятся, по-видимому, через γ -слой на границу с нелегированным δ -ферритом [8, 9].

По данным послойного анализа, содержание углерода в диффузионном хромистом слое всех исследованных марок стали снижается до 0,03 %, а при повышенном натекании – до 0,02 % (см. рисунок 2, а, кривые 1 и 2).

Содержание серы при повышенном натекании снижается до 0,004–0,005 % (рисунок 2, г, кривые 1' и 2'). Это свидетельствует о том, что любая примесь, образующая с кислородом натекающего воздуха газообразный продукт и способная легко мигрировать в матрице, будет удаляться от металла, поскольку избирательное окисление ее термодинамически выгодно по сравнению с образованием малолетучих окислов металла. Как показали эксперименты, обязательным условием для глубокого обеднения серой является опережающее или предварительное обезуглероживание основы.

Количество растворенного азота в хромированном слое уменьшается почти в 3 раза и составляет $2 \cdot 10^{-3}$ % (см. рисунок 2, д). Деазотирование протекает настолько интенсивно, что затрагивает даже слой металла на глубине 20–25 мм.

Диффузионный слой не содержит неметаллических включений типа окислов и сульфидов (см. рисунок 2, е), а обезуглероженная ферритная зона содержит их в меньшем количестве, чем основа (см. рисунок 2, е, участок 1,6–3,0 мм).

Наиболее вероятно, что исчезновение окислов обусловлено их реакцией восстановления встречно диффундирующим к поверхности углеродом:



а также последующей дегазацией или диссоциацией в железной матрице при насыщении ее хромом



Реакция (1) реализуется легко, а реакция (2) только в том случае, когда окислы выходят на поверхность, хотя для сульфидов она вероятна в глубине:



Сера в этом случае диффундирует к поверхности, где окисляется кислородом натекающего воздуха с образованием газообразного продукта, либо испаряется.

Исследование распределения фосфора показало, что его содержание в диффузионном слое снижается незначительно (см. рисунок 2, *з*, кривые 1 и 2). Однако это не связано с удалением фосфора из основы. Термодинамический анализ показал, что при вакуумной термической обработке фосфор не должен удаляться. Снижение же содержания фосфора в диффузионном слое вызвано его перераспределением из-за так называемого эффекта роста. Из близлежащих объемов фосфор диффундировал в прирастающие микрообъемы Fe-Cr. Величина такого прироста довольно значительная. В отдельных случаях она составляла 0,35 мм на сторону. Следует отметить, что на снижение других примесей прирост не оказывал столь заметного влияния [10].

Для окончательного определения пластических свойств описанных структур диффузионного слоя в печи ОКБ-554А хромированию были подвергнуты заготовки из стали 05кп и 10кп и прокатаны в лист. Из горячекатаного листа толщиной 3 мм и холоднокатаного листа толщиной 1 мм методом прессования (холодной вытяжкой) и импульсной штамповкой были изготовлены различные изделия. Часть из них, а также образцы листа испытаны в химически агрессивных средах. Испытания показали, что структура защитного слоя, приведенная на рисунке 1, *а*, менее благоприятна. Такой слой при пластической деформации может иметь разрывы на внутренней поверхности, микродефекты, вследствие чего коррозионная стойкость его ниже, чем стойкость слоя, показанного на рисунке 1, *б*. Обжатия, которые выдержал диффузионный хромовый слой при прокатке и сохранил при этом свои антикоррозионные свойства, составили 80–90 %.

Выводы.

1 При высокотемпературном неконтактном вакуумном диффузионном хромировании стали 05кп, а также стали 08кп и 10кп с повышенным натеканием воздуха в рабочую камеру печи (не более 0,15 мм рт. ст.) можно получить диффузионные покрытия глубиной до 3 мм, выдерживающие деформацию 90 % и хорошо сохраняющие при этом свои защитные свойства.

2 Формирование пластичных диффузионных слоев обусловлено в основном удалением углерода как карбидообразующего элемента, а также серы, растворенных газов, неметаллических включений.

3 Для обезуглероживания и уменьшения содержания серы в основе при вакуумном диффузионном хромировании необходимо создание окислительного потенциала насыщающей среды (вакуум около 0,15 мм рт. ст.).

4 Исчезновение окислов и сульфидов в диффузионной зоне обусловлено, по-видимому, реакциями диссоциации и восстановления.

5 Технологические испытания образцов и изделий из листа, полученного прокаткой исходных хромированных заготовок, показали, что наилучшие результаты вакуумное диффузионное хромирование дает тогда, когда оно сопровождается обезуглероживанием основы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 A Comprehensive Review of Corrosion Resistance of Thermally-Sprayed and Thermally-Diffused Protective Coatings on Steel Structures / S. A. Galedari [et al.] // Journal of Thermal Spray Technology. – 2019. – Vol. 28, is. 4. – P. 645–677.

2 Горбунов, Н. С. Диффузионные покрытия на железе и стали / Н. С. Горбунов. – М. : Изд-во АН СССР, 1958. – 208 с.

3 Moll, S. Untersuchung der Auswirkungen einer thermisch-oxidativen Beanspruchung auf das Emissionsverhalten von ABS und PP und der Korrelation mit dem Alterungsgrad : Doktorarbeit / S. Moll. – Erlangen : Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2017. – 154 s.

4 Белянчиков, Л. Н. Дегазация стали в твердом состоянии / Л. Н. Белянчиков // Сталь. – 1965. – № 1. – С. 71–73.

5 Дубинин, Г. Н. Диффузионное хромирование сплавов / Г. Н. Дубинин. – М. : Машиностроение, 1964. – 336 с.

6 Анфиногенов, А. И. Анализ развития химико-термической обработки металлов и сплавов / А. И. Анфиногенов // Расплавы. – 2005. – № 3. – С. 40–52.

7 Арзамасов, Б. Н. Химико-термическая обработка металлов в активизированных газовых средах / Б. Н. Арзамасов. – М. : Машиностроение, 1999. – 224 с.

8 Шаповалова, Ю. Д. Усталостные свойства хромистых сталей, упрочненных нитроцементацией : дис. ... канд. техн. наук : 05.16.01 / Ю. Д. Шаповалова. – Курск, 2004. – 131 с.

9 Арзамасов, Б. Н. Циркуляционный метод химико-термической обработки / Б. Н. Арзамасов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2004. – № 6. – С. 3–6.

10 Алимов, В. И. Химико-термическое упрочнение сплавов с использованием плазмы дугового разряда / В. И. Алимов // Технология машиностроения. – 2005. – № 1. – С. 50–53.

V. F. GAKHRAMANOV, E. A. ASLANOV

Azerbaijan Technical University, Baku, Azerbaijan

FORMATION OF LARGE DEPTH PLASTIC CHROMIUM-PLATED LAYER

Diffusion layers up to 3 mm depth are obtained at the process of low-alloy steel chrome plating by the noncontact method from the vapor phase under conditions of increased air leakage into the working chamber. Technological tests of the samples and sheet products, produced by the chrome-plated billets rolling, demonstrated that the best results for chromium plating in vacuum are observed when it is performed with the decarburization of the base.

Keywords: chromium-plating, vacuum, plastic deformation, diffusion, steel, microporosity.

Получено 23.04.2021