

Проектирование диффузионных покрытий на стальных деталях

В.К. Ильин, А.И. Хайбуллина

Казанский государственный энергетический университет

Аннотация: В статье представлена модель формирования термодиффузионного слоя на сталях. Химико-термическим способом в порошковой смеси были получены термодиффузионные покрытия на стали 45 и стали ХВГ. Проведены исследования послойного рентгеноструктурного фазового и микрорентгеноспектрального анализа исследуемых покрытий на сталях. Полученные результаты рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализа диффузионных покрытий подтверждают правильность модели формирования диффузионного слоя и изложенных теоретических предпосылок. Результаты исследования могут быть использованы при составлении смесей для термодиффузионного насыщения.

Ключевые слова: диффузионный слой, диффузионное хромирование, диффузионное покрытие.

Создание износ- и коррозионностойких покрытий на стальных деталях является важной народнохозяйственной задачей. Данную задачу можно решать, используя способы термодиффузионного насыщения стальных деталей активным хромом. Процессы термодиффузионного насыщения проходят в три этапа:

- образования активных атомов;
- адсорбция (десорбция) активных атомов поверхностью насыщения;
- диффузия в металле [1].

Процессы возможны только при условии растворимости диффундирующего элемента в обрабатываемом металле и достаточно высокой температуре, обеспечивающей необходимую энергию атомам [2].

Приток активных атомов к поверхности насыщения должен превышать число атомов, отводимых от поверхности в глубь в результате диффузии. В процессах термодиффузионного насыщения скорость процесса определяется скоростью наиболее медленно протекающего этапа. При формировании термодиффузионных покрытий в большинстве случаев скорость процесса контролируется – диффузией [3]. Все факты, влияющие на этот процесс (диффузия активных атомов в глубь насыщаемой детали, и встречный поток

железа и углерода из детали) и будут определять время образования покрытия, его фазовый состав, а также механические, износные и коррозионные свойства детали [4, 5].

Химико-термическую обработку проводят в газовых средах, порошковых смесях, с использованием обмазок, а также в вакууме.

Нами были исследованы процессы формирования термодиффузионных покрытий на сталях в порошковой смеси с использованием активатора NH_4Cl . С этой целью была создана модель формирования диффузионного слоя, определены факторы, влияющие на глубину слоя его микротвердость, проведены эксперименты по верификации разработанной модели.

Модель термодиффузионного насыщения стальной детали представлена на рис. 1.

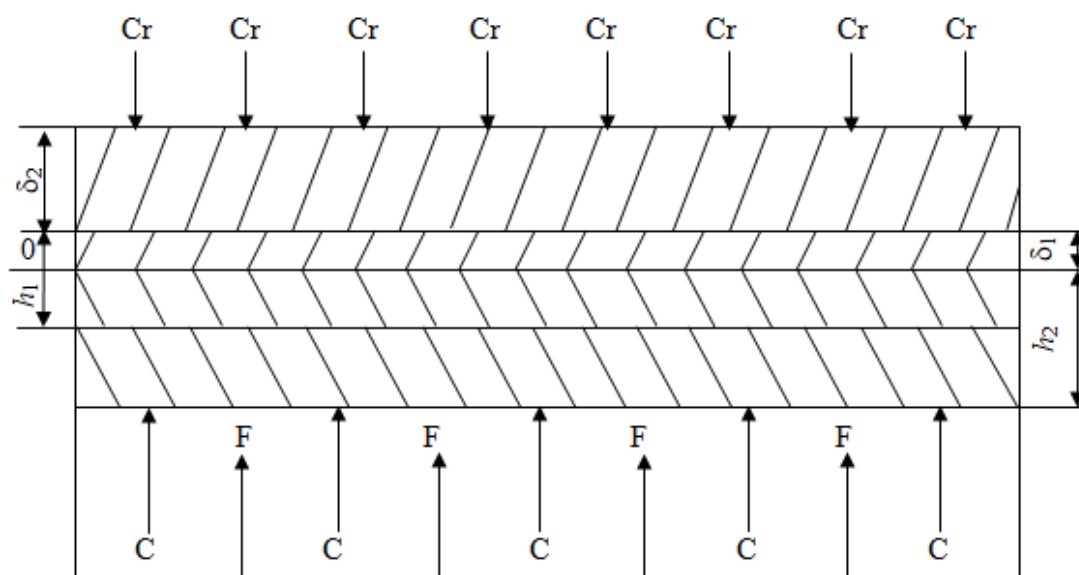


Рис. 1. – Модель термодиффузионного насыщения стальной детали

При достижении температуры процесса ($1050\text{ }^\circ\text{C}$) в реакционном пространстве протекают реакции 2-5 и 9, 10. Образовавшийся по реакциям 5 и 9 активный хром осаждается на поверхности детали, а затем происходит его диффузия вглубь детали. Причина диффузии - химический градиент. В тоже время, идёт и встречная диффузия углерода и железа из материала детали в направлении реакционного пространства.

Диффузия хрома, в стальной детали происходит, преимущественно, по вакансионному механизму. Атомы хрома в стали занимает вакансии, образовавшиеся в результате встречной диффузии железа, но не только, они также размещаться в межузлиях, что приводит к деформации кристаллической решетки. Последнее увеличивает глубину диффузии хрома вглубь детали. Образуются включения хрома на некоторой глубине от поверхности стальной детали. Концентрация, хрома, по мере диффузии вглубь детали снижается.

Из детали (сталь) формируется встречный поток углерода и железа. Атомы железа и хрома имеют соизмеримые размеры, а атом углерода существенно меньше. Поэтому встречный поток углерода более интенсивный. Последнее приведет к тому, что в приповерхностном слое концентрация углерода будет достаточной для формирования карбидных соединений. Карбиды хрома имеют высокую износную и коррозионную стойкости, поэтому будут способствовать повышению ресурса детали. Карбидная зона формируется, в начальный момент, в приповерхностном слое, несущественно изменяя линейные размеры детали на величину δ_1 . Так будет сформирован карбидный слой толщиной h_1 . Размеры карбидной зоны определяются двумя факторами: количеством активного хрома и углерода на поверхности детали. Количество активного хрома в реакционном пространстве зависит от активности смеси и возможности протекания реакций 2-5. Количество углерода на поверхности детали, в свою очередь, зависит от его количества в стали (на малоуглеродистых сталях карбидного слоя может не образовываться) и от толщины самого карбидного слоя. Увеличение размеров карбидного слоя, вследствие более плотной кристаллической решетки затруднит диффузию хрома и железа. Рост диффузионного слоя возможен за счет диффузии углерода. Атомы углерода существенно меньше атомов железа и хрома, поэтому встречный поток

углерода возможен до определенных размеров карбидного слоя, после достижения, которого диффузии через карбидный слой прекратиться. Формирующийся за счет диффузии углерода слой будет увеличивать линейные размеры детали на величину δ_2 рис 1.

Анализируя сказанное можно сделать вывод, что формирование диффузионного слоя происходит как в глубь детали на величину h_2 так и наружу детали, что приведет к увеличением линейных размеров на величину δ .

$$\delta = \delta_1 + \delta_1 \quad (1)$$

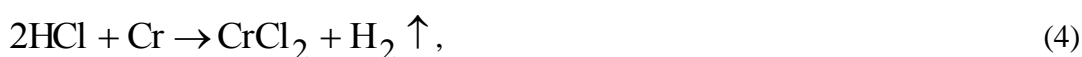
Величина δ_1 зависит от глубины диффузии насыщающего элемента в материал детали, размеров кристаллической решетки железа и образующихся химических соединений (карбидов, интерметаллидов).

Основное изменение размеров слоя δ_2 происходит из-за:

1) образования активного хрома на поверхности детали, т.е. от величины коэффициента массопереноса насыщающего элемента из реакционного пространства к поверхности детали;

2) встречной диффузии углерода стали в диффузионный слой и образования карбидной фазы.

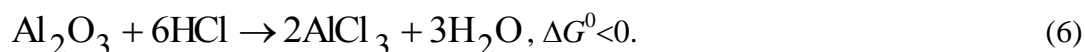
Исследование факторов влияющих на формирование слоя δ_2 было осуществлено с использованием горизонтального разреза тройной диаграммы состояния сплава «железо-хром-углерод» при $t=1050$ °С [6]. Установлено, что при температуре $t=1050$ °С в хромирующей смеси протекают следующие реакции:



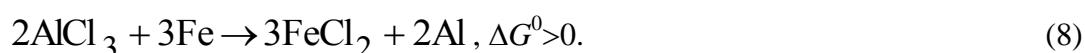
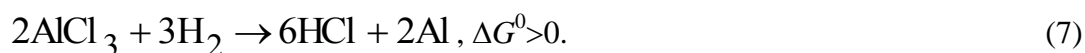


Образовавшиеся легкие газы (водород и азот) выходят через плавкий затвор контейнера, а более устойчивые соли хрома реагируют по реакции (5) с железом на поверхности стальной детали. Образовавшийся атомарный хром адсорбируется поверхностью и диффундирует вглубь детали [7].

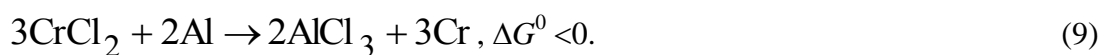
Многие исследователи [8, 9] считают, что присутствующий в смеси оксид алюминия является инертным и не участвует в реакции образования активных атомов. Такое заключение делается, как правило, из-за его высокой температуры плавления 2044 °С [10]. Вместе с тем мы видим, что при распаде NH_4Cl образуются пары HCl (реакция 2). Известно, что по отношению к растворам кислот Al_2O_3 ведёт себя как основной оксид и растворяется по реакции (6) с образованием алюминиевых солей:



Хлористый алюминий не реагирует с водородом и железом, т.е. термодинамически невозможны обменные реакции (7) и (8):



Анализ реакции (5) свидетельствует, что действительно оксид алюминия в смеси, содержащей X-97, Al_2O_3 , NH_4Cl , является добавкой, которая способствует накоплению в смеси хлористого алюминия. Вследствие этого смесь теряет свою активность и не может быть использована многократно без добавления в неё новой смеси. Было сделано предположение, что введение в смесь до 5 % алюминия позволит увеличить её активность. Алюминий даст возможность протеканию следующим реакциям:





С целью верификации модели и сделанных предположений были проведен эксперимент.

Диффузионное газовое хромирование деталей осуществлялось в камерной печи типа СНО, которая обеспечивает рабочую температуру -1050 °С. Использовались контейнеры, изготовленные из 4 – миллиметровых листов жаропрочной стали методом сварки. Для надёжной герметизации сварочные швы накладывались с наружной и внутренней стороны. Герметичность контейнера проверялась заливкой в него керосина.

Для хромирования использовался следующий состав смеси:

Феррохром Х97 дисперсностью 0,1-0,5– 50%;

хлористый аммоний NH_4Cl – 3%;

оксид алюминия Al_2O_3 – 43%;

алюминий Al – 4%.

Перед использованием исходные компоненты просушивались и прокаливались. Оксид алюминия прокаливался при температуре 700 °С в течение 1 ч. Хлористый аммоний сушился при температуре 200 °С в течение 2 ч.

Упаковку контейнера с деталями проводили в соответствии со схемой приведенной на рис. 2.

Упакованный таким образом контейнер помещали в камеру печи ровно, без уклонов, и нагревают до рабочей температуры. Начальная температура печи была 500 °С. Время выдержки исчисляется с момента выхода печи на режим 1050 °С.

Для более глубокого изучения процессов, происходящих при диффузионном насыщении, был проведён рентгеноструктурный и микрорентгеноспектральный анализ диффузионных покрытий.

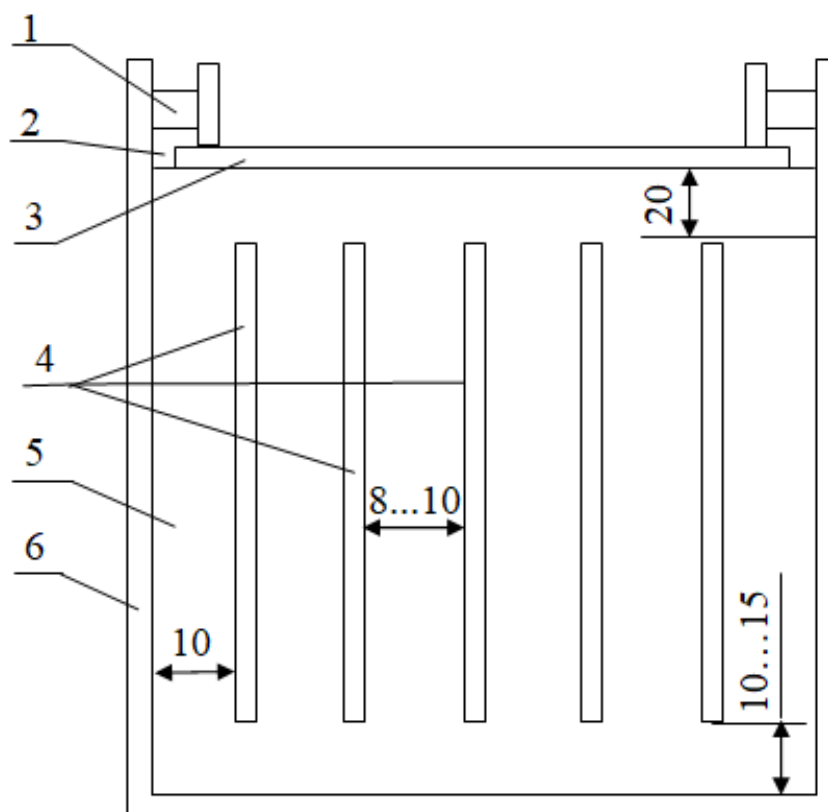


Рис. 2. – Схема упаковки и герметизации контейнера с плавким затвором:
1 – смесь битого стекла с жидким; 2 – асбест; 3 – металлическая крышка;
4 – детали; 5 – насыщающая смесь; 6 – контейнер

Рентгеноструктурному и микрорентгеноспектральному анализу подвергались образцы из стали 45 и ХВГ с диффузионным покрытием, полученным в процессе хромирования в смеси указанного состава.

Результаты представлены в табл.1. Анализ показал, что на поверхности деталей образуется карбидная фаза $Cr_{23}C_6$, по мере углубления в деталь появляется более бедная хромом и богатая углеродом фаза Cr_7C_3 . На глубине 30 мкм у стали 45, а также 50 мкм у стали ХВГ появляются включения α -железа.

Распределение элементов по глубине диффузионных покрытий на исследуемых образцах представленное на рис 3,4. показывает, что максимальное содержание хрома наблюдается на поверхности, по мере

движения вглубь детали концентрация его уменьшается, достигая 2% на глубине 50 мкм у стали 45 и 4% на глубине 60 мкм у стали ХВГ, содержание углерода в диффузионном слое значительно выше, чем в основном металле. Максимальная концентрация углерода имеется в приповерхностном слое на глубине 10...15 мкм от поверхности.

Таблица 1

Результаты послойного рентгеноструктурного фазового анализа покрытий на сталях

№ п/п	Глубина слоя, мкм	Фазовый состав	
		хромированные стали	
		сталь 45	сталь ХВГ
1	с поверхности	$Cr_{23}C_6$	$Cr_{23}C_6$
2	10	$Cr_{23}C_6$	$Cr_{23}C_6$
3	20	$Cr_{23}C_6 + Cr_7C_3$	$Cr_{23}C_6 + Cr_7C_3$
4	30	$Cr_{23}C_6 + Cr_7C_3 + Fe_\alpha$	Cr_7C_3
5	50	Fe_α	$Cr_7C_3 + Fe_\alpha$
6	80	Fe_α	Fe_α
7	120	Fe_α	Fe_α

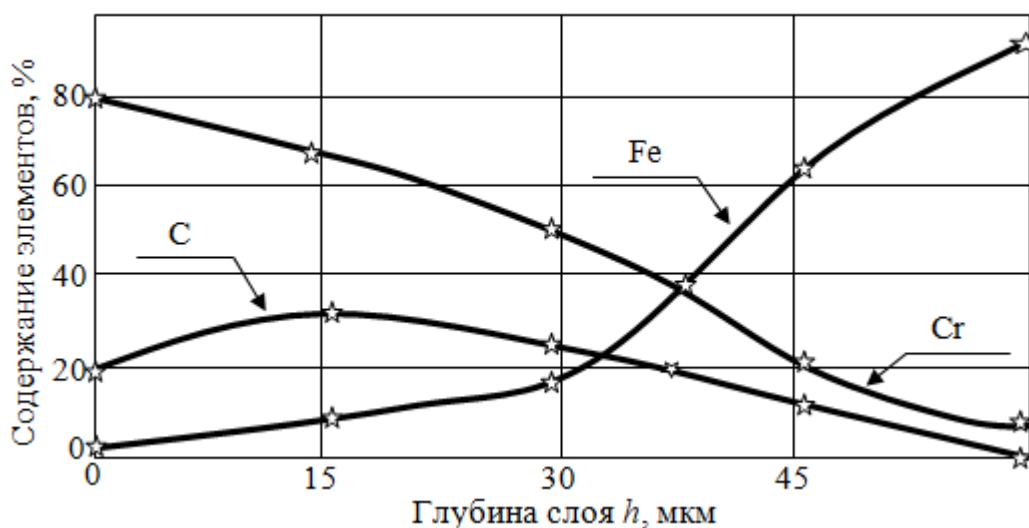


Рис. 3. – Содержание элементов по глубине хромированного слоя на стали ХВГ

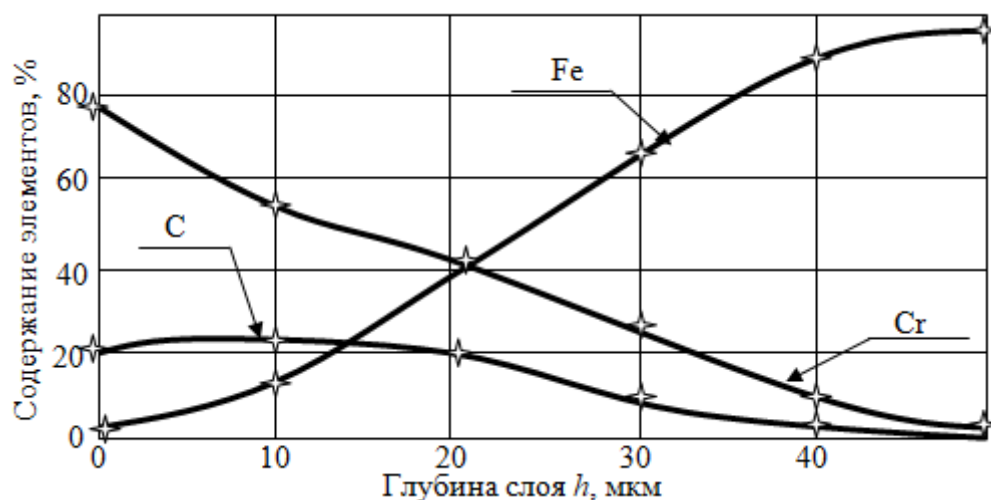


Рис. 4. – Содержание элементов по глубине хромированного слоя на стали 45

Полученные результаты рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализа диффузионных покрытий подтверждают правильность модели формирования диффузионного слоя и изложенных теоретических предпосылок.

Выводы

Построена модель формирования термодиффузионного слоя на стали. Получены результаты послойного рентгеноструктурного фазового и микрорентгеноспектрального анализа покрытий на сталях. Результаты исследования могут быть использованы при составлении смесей для термодиффузионного насыщения.

Литература

1. Ilyin V.K., Ilyin O.V., Sabitov L.S. Designing of diffusion coatings on bimetallic parts (steel, bronze) // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 2019, Vol. 570 URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/570/1/012065>.
2. Ильин В.К. Восстановление и упрочнение деталей машин методами диффузионной металлизации. Казань: КГЭУ, 2003. 140 с.

3. Ilyin V.K., Sabitov L.S., Haibullina A.I., Ilyin O.V. Formation of the diffusion layer in gas boring // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 2018, Vol. 412 URL: iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/412/1/012029.

4. Ерохин М.Н., Казанцев С.П., Чупятов Н.Н. Применение карбонильного хрома для получения упрочняющих покрытий на деталях сельскохозяйственной техники // Материалы Междунар. науч.-практ. конференции «Современные проблемы освоения новой техники, технологий, организации технического сервиса в АПК». Минск: БГАТУ. 2014. Ч. 1. С. 275-278.

5. Александров В.А., Кудряшов Б.А. Термодиффузионные покрытия деталей, работающих в условиях гидрообразивного изнашивания // Международный научно-исследовательский журнал. 2018. № 11 (77). С. 27-34.

6. Липпольд Д. Металлургия сварки и свариваемость нержавеющей сталей. СПб.: Изд-во Политехнического ун-та, 2011. 467 с

7. Ильин В.К. Теоретическая модель приращения линейных размеров стальных деталей на примере диффузии хрома // Материалы докладов Всероссийского симпозиума по энергетике, окружающей среде и экономике, Т.II Казань: КГЭУ. 2001. С. 136-139.

8. Какурин Ю.Б., Какурина Н.А., Захаров А.Г. Методика оценки величины коэффициента зернограничной диффузии примеси в металлах на основе численного решения задачи Фишера // Инженерный вестник Дона, 2013, №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2013/1811.

9. Гапонов В.Л., Кузнецов Д.М., Трепачев В.В. Моделирование диффузионного переноса твердого вещества, растворенного в жидкой среде // Инженерный вестник Дона, 2011, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2011/384.

10. Прохоров А.М. Алюминия окись. Большая советская энциклопедия. [в 30 т.]. 3-е изд. М.: Советская энциклопедия. 1969-1978.

References

1. Ilyin V.K., Ilyin O.V., Sabitov L.S. Designing of diffusion coatings on bimetallic parts (steel, bronze) // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 2019, Vol. 570 URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/570/1/012065>.

2. Ilyin V.K. Vosstanovleniye i uprochneniye detaley mashin metodami diffuzionnoy metallizatsii [Restoration and strengthening of machine parts using diffusion metallization methods]. Kazan: KGEU, 2003. 140 p.

3. Ilyin V.K., Sabitov L.S., Haibullina A.I., Ilyin O.V. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 2018, Vol. 412 URL: iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/412/1/012029.

4. Yerokhin M.N., Kazantsev S.P., Chupyatov N.N. Materialy Mezhdunar. nauch.-prakt. konferentsii «Sovremennyye problemy osvoyeniya novoy tekhniki, tekhnologiy, organizatsii tekhnicheskogo servisa v APK» (Materials of the International scientific-practical conference "Modern problems of mastering new equipment, technologies, organizing technical services in the agro-industrial complex."). Minsk: BGATU. 2014. Part 1. pp. 275-278.

5. Aleksandrov V.A., Kudryashov B.A. International research journal. 2018. № 11 (77). pp. 27-34.

6. Lippold D. Metallurgiya svarki i svarivayemost' nerzhaveyushchikh staley [Metallurgy of welding and weldability of stainless steels]. St. Peterburg: Publishing House of the Polytechnic University, 2011. 467 p.

7. Ilyin V.K. Materialy dokladov Vserossiyskogo simpoziuma po energetike, okruzhayushchey srede i ekonomike (Materials of reports of the All-Russian Symposium on Energy, Environment and Economics). T.II Kazan: KSPEU. 2001. pp. 136-139.



8. Kakurin YU.B., Kakurina N.A., Zakharov A.G. Inzhenernyj vestnik Dona, 2009, №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2013/1811.

9. Gaponov V.L., Kuznetsov D.M., Trepachev V.V. Inzhenernyj vestnik Dona, 2011, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2011/384.

10. Prokhorov A.M. Alyuminiya okis'. Bol'shaya sovetskaya entsiklopediya [Aluminum oxide. Great Soviet Encyclopedia]. [in 30 volumes]. 3rd ed. M.: Soviet Encyclopedia. 1969-1978.

Дата поступления: 13.04.2024

Дата публикации: 30.05.2024