

УДК 621.793.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДИФфуЗИОННОГО ХРОМИРОВАНИЯ В СИЛИКОТЕРМИЧЕСКИХ СМЕСЯХ

канд. техн. наук, доц. А.М. ДОЛГИХ; А.И. ЗАБАГОНСКИЙ; Е.И. ГАЙКЕВИЧ
(Полоцкий государственный университет)

Рассматривается один из наиболее распространенных методов нанесения защитных покрытий – диффузионное хромирование, при котором возможно получить качественные слои на основе карбидов хрома, обладающие универсальными защитными свойствами, позволяющими снизить трение, повысить износостойкость, коррозионную и кавитационную стойкость. Этот процесс также обеспечивает повышенную устойчивость стали к газовой коррозии (окалиностойкость) при температуре до 800 °С. Показаны составы смесей для диффузионного хромирования на основе феррохрома. Более высокими экономическими показателями обладают металлотермические смеси с использованием в качестве восстановителя порошка алюминия. Логическим продолжением улучшения экономических показателей использования металлотермических смесей для хромирования является разработка и применение в качестве восстановителя недорогого и доступного порошка кристаллического кремния или еще более экономичных лигатур, например, силикокальция.

Технология нанесения защитных покрытий методом химико-термической обработки широкое применение получила в промышленности. Металлотермический метод наиболее часто применяется в черной и цветной металлургии и химии для получения металлов, ферросплавов и лигатур, может с успехом применяться для приготовления порошковых смесей, предназначенных для проведения процессов химико-термической обработки металлов и сплавов. Однако его применение требует проведения дополнительных исследований, так как в процессе прохождения реакции восстановления в ее классическом варианте развиваются температуры, превышающие температуру плавления наиболее применяемых в промышленности металлов и сплавов. В качестве восстановителя чаще всего используют порошок алюминия, но из-за его высокой стоимости разрабатываются более доступные и недорогостоящие варианты, например, с использованием кристаллического кремния или силикокальция. Для контролируемого снижения температуры в момент прохождения реакции восстановления, а также для уменьшения стоимости смеси, улучшения ее технологических характеристик (газопроницаемости, сыпучести) в состав смеси добавляют балластную добавку. В качестве такой добавки применяют окислы металлов и другие термически и химически устойчивые соединения. Процентное соотношение в составе смеси восстанавливаемого окисла (поставщика насыщающего элемента), восстановителя, балластной добавки и активатора (предназначенного для создания газовой среды в контейнере) определяет результаты процесса насыщения (глубину, фазовый состав слоя, его свойства).

Цель данной работы – исследовать особенности получения качественных карбидных слоев на основе карбидов хрома из силикотермических смесей.

Основная часть. Процесс диффузионного хромирования проводили в исходной смеси, состоящей из следующих компонентов: окиси хрома (Cr_2O_3 марки «ч» ГОСТ 2912-79) – поставщика насыщающего элемента (хрома); порошка кремния или силикокальция (ГОСТ 4762-71) – восстановителя; оксида алюминия (Al_2O_3 марки «ч» ГОСТ 8136-85) – балластной добавки; аммония хлористого (NH_4Cl марки «ч» ГОСТ 3773-72) – активатора процессов восстановления и насыщения.

При использовании в качестве восстановителя силикокальция марки СК25 основная реакция металлотермического восстановления окиси хрома имеет вид

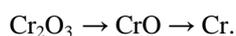


Стехиометрическое соотношение окиси хрома и кальция в смеси составляет 55,9 : 44,1. При использовании в качестве восстановителя порошка кристаллического кремния (ГОСТ 2169-69) реакция восстановления выглядит следующим образом:



Стехиометрическое соотношение окиси хрома и кремния в смеси равно 78,4 : 21,6. Кальций как восстановитель активнее кремния, поэтому в реакцию он вступает первым.

Наличие в системе «кислород – хром» низшего окисла CrO обуславливает протекание восстановления окиси хрома по схеме:



При этом стадия реакции $CrO \rightarrow Cr$ является лимитирующей, снижающей процент восстановления хрома. Добавка в смесь активаторов, вызывающая понижение температуры начала реакции восстановления смеси, повышает степень восстановимости окислов.

Влияние состава насыщающей смеси и условий насыщения на толщину хромированного слоя показано на рисунке 1.

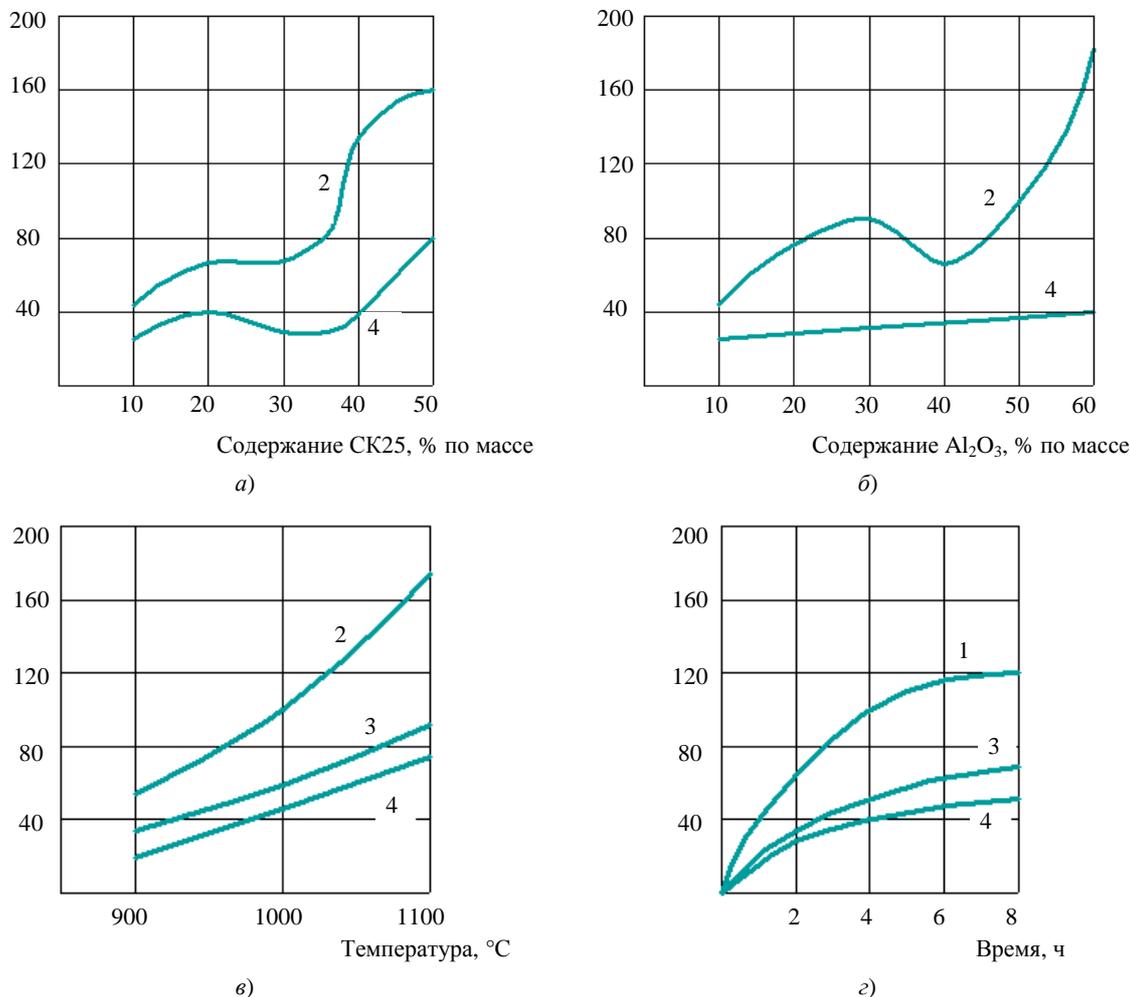
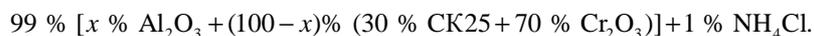


Рис. 1. Влияние состава смеси (а, $x = 40t = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 4\text{ ч}$; б, $y = 30$, $t = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 4\text{ ч}$) и условий насыщения (в, $x = 40$, $y = 25$, $\tau = 4\text{ ч}$; з, $x = 40$, $y = 25$, $t = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$) на толщину хромированного слоя (восстановитель – силикокальций): 1 – армо-железо; 2 – сталь 08кп; 3 – сталь 45; 4 – сталь Y10; состав смеси: $98\% [x\% \text{Al}_2\text{O}_3 + (100-x)\% \{y\% \text{CK25} + (100-y)\% \text{Cr}_2\text{O}_3\}] + 2\% \text{NH}_4\text{Cl}$

При содержании в смеси до 30 % силикокальция марки CK25 происходит практически чистое хромирование. Влияние процентного содержания балластной добавки показано на рисунке 1, б. При содержании в смеси выше 40 % Al_2O_3 на стали 08кп формируется хромосилицированный слой. Это свидетельствует о наличии в смеси свободного непрореагировавшего кремния, так как большое процентное содержание окиси алюминия в смеси снижает степень восстановимости окиси хрома и повышает концентрацию кремния в смеси.

Научный интерес также представляет исследование влияния процентного содержания балластной добавки на температуру начала реакции восстановления окиси хрома. Для замера температуры смеси фиксации времени начала инициирования реакции восстановления в смесь помещают термопару типа ПП, защищенную герметичной кварцевой трубкой. Температурно-временные параметры протекания реакции восстановления фиксировались с помощью профилограммы.

Состав исследуемой смеси:



Результаты проведенных исследований показаны в таблице 1.

Таблица 1

Влияние содержания балластной добавки (оксида алюминия) на температуру начала реакции восстановления окиси хрома

Содержание Al_2O_3 , x	10	20	30	40	50	60
Температура начала реакции восстановления, °C	1015	1000	1030	1050	1090	1100

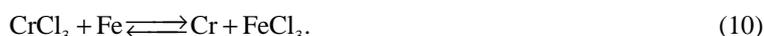
Очевидно, что с увеличением процентного содержания балластной добавки в смеси температура начала реакции повышается. При этом повышение процентного содержания балластной добавки практически не оказывает влияния на толщину хромированного слоя на стали У10, так как углерод препятствует диффузии кремния, непрореагировавшего после восстановления исходной шихты.

Для повышения скорости формирования диффузионных слоев на поверхности сталей, образования летучих газовых соединений металлов применяют активаторы различного вида.

При использовании в качестве активатора хлористого аммония в смеси термодинамически возможно протекание следующих реакций:



Кроме того, на поверхности насыщаемой детали имеют место реакции обмена:



Типы активаторов, их процентное содержание в насыщающей смеси оказывают значительное влияние на результаты процесса насыщения.

На рисунке 2 показано влияние активаторов на толщину хромированного слоя.

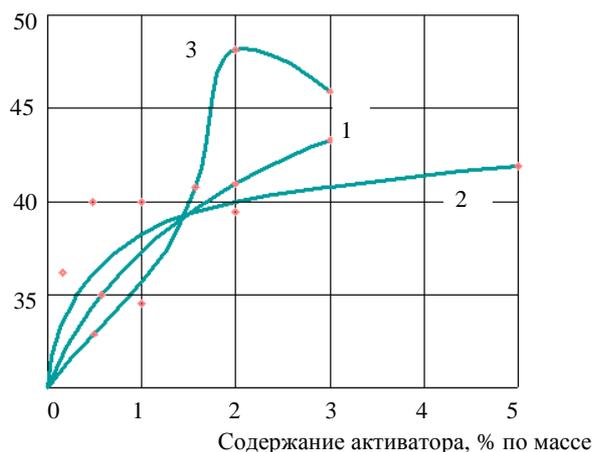


Рис. 2. Влияние активатора (А) на толщину хромированного слоя на стали У10:
1 – NH_4Cl ; 2 – AlF_3 ; 3 – NaF . Условия насыщения: $t = 1100$ °C, $\tau = 4$ ч;
состав смеси: $(100 - n) \% [40 \% Al_2O_3 + 60 \% (25 \% CK25 + 75 \% Cr_2O_3)] + n \% A$

Изменение процентного содержания NH_4Cl и AlF_3 (марки «ч», ГОСТ 3773-72) оказывает незначительное влияние на толщину получаемого диффузионного слоя, его микротвердость и качество поверхности. Повышение толщины слоя при введении в состав насыщающей смеси активатора NaF (марки «ч»),

ГОСТ 4463-76) происходит за счет резкого увеличения толщины зоны твердого раствора хрома в железе, при некотором снижении микротвердости карбидной зоны слоя (с $H_{\square} = 16500 \dots 17800$ МПа при добавке хлористого аммония или фтористого алюминия до $H_{\square} = 14200 \dots 15200$ МПа). По качеству поверхности, микротвердости полученных диффузионных слоев выбираем для насыщения активатор NH_4Cl . Наиболее стабильные и качественные результаты получены при проведении процесса хромирования в смеси состава:



Рост толщины хромированного слоя в зависимости от температуры и времени насыщения удовлетворительно подчиняется экспоненциальному и параболическому законам соответственно (рис. 1 в, г). Структуры хромированных слоев, образующихся в смеси оптимального состава при температуре насыщения 1100°C на сталях марок 08кп и У10, показаны на рисунке 3.



Рис. 3. Микроструктуры хромированных слоёв ($\times 200$)

На сталях 08кп и У10 формируется двухфазный слой, состоящий из карбидной зоны, содержащей $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$; $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_6$, и зоны α -твердого раствора хрома в железе. Микротвёрдость карбидной зоны на У10 составляет $H_{\square} = 16500 \dots 17800$ МПа; микротвёрдость слоя α -твердого раствора для стали 08кп – $H_{\square} = 1800 \dots 2200$ МПа, стали У10 – $H_{\square} = 3400 \dots 5600$ МПа.

Результаты исследований влияния состава насыщающей смеси и условий насыщения на толщину хромированного слоя при использовании в качестве восстановителя кристаллического кремния Кр1 показаны на рисунке 4.

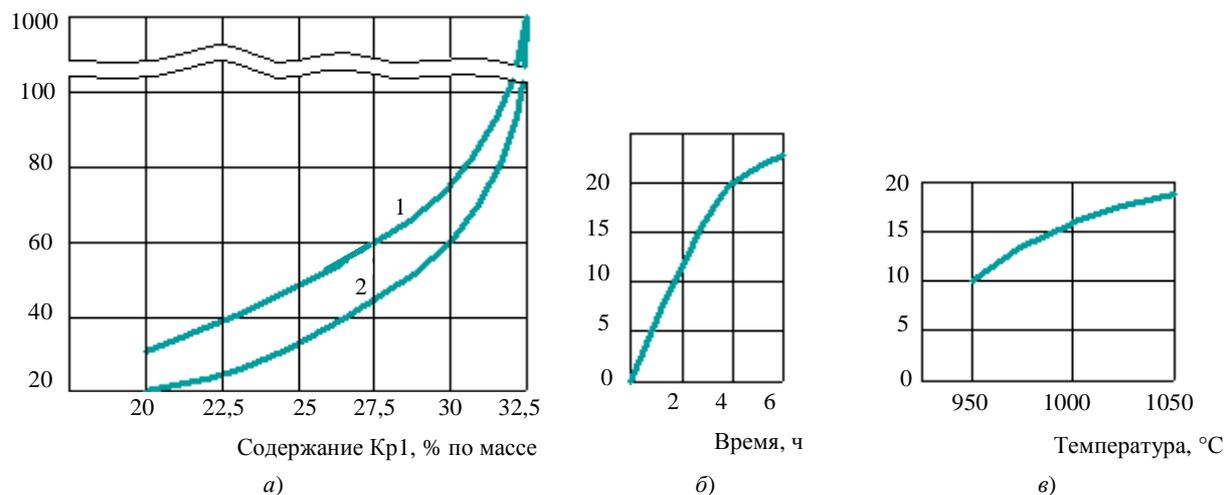


Рис. 4. Влияние состава смеси (а, $t = 1100^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч) и условий насыщения (в, $y = 20$, $t = 1100^\circ\text{C}$; г, $y = 20$, $\tau = 4$ ч) на толщину хромированного слоя (восстановитель – кремний): 1 – сталь; 2 – сталь У10; состав смеси: $98 \% [30 \% \text{Al}_2\text{O}_3 + 70 \% (20 \% \text{Кр1} + 80 \% \text{Cr}_2\text{O}_3)] + 2 \% \text{NH}_4\text{Cl}$

При содержании Кр1 в смеси по отношению к Cr_2O_3 до 23 % происходит практически чистое хромирование. Для наиболее полного восстановления окислов необходимо обеспечить достаточную контактную поверхность, что в первую очередь зависит от степени измельчения (дисперсности) частиц. Дисперсность компонентов смеси перед восстановлением также обуславливает и получение стехиометрического соотношения компонентов в каждой порции взаимодействующих реагентов. Результаты исследования влияния фракционности порошка кремния на толщину диффузионного хромированного слоя показаны в таблице 2.

Таблица 2

Влияние фракционности кремния на толщину хромированного слоя

Размер фракции кремния Si1, мм	Качество поверхности образцов после насыщения	Толщина слоя, мкм
0,4...0,6	следы налипания смеси	10, неравномерный
0,15...0,4	хорошее	14
менее 0,15	хорошее	16

Приемлемым для приготовления насыщающих смесей является порошок кремния с размерами частиц менее 0,4 мм. Уменьшение размера частиц способствует получению более активной насыщающей смеси. Исследование влияния фракционности Кр1 проводили в смеси состава:



Влияние активаторов на толщину хромированного слоя отображено на рисунке 5. Наиболее качественные, плотные слои, имеющие высокую микротвердость, получаются при использовании в качестве активатора NH_4Cl . Оптимальный с этой точки зрения состав насыщающей смеси:

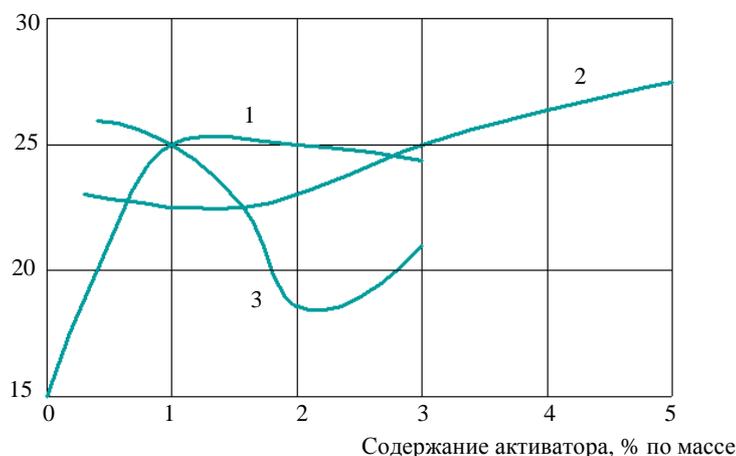
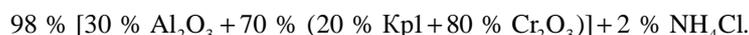


Рис. 5. Влияние активатора (А) на толщину хромированного слоя на стали У10:
1 – NH_4Cl ; 2 – AlF_3 ; 3 – NaF . Условия насыщения: $t = 1100^\circ\text{C}$; $\tau = 4$ ч;
состав смеси: $(100 - n) \% [30 \% \text{Al}_2\text{O}_3 + 70 \% (20 \% \text{Кр1} + 80 \% \text{Cr}_2\text{O}_3)] + n \% \text{A}$

Структура, фазовый состав и микротвердость полученных хромированных слоев идентичны фазовому составу, микроструктуре и микротвердости хромированных слоев, полученных при насыщении из смесей с применением в качестве восстановителя силикокальция СК25. Рост толщины хромированного слоя в зависимости от температуры и времени насыщения удовлетворительно подчиняется экспоненциальному и параболическому законам соответственно (см. рис. 4, б, в).

Проведено исследование фазового состава и текстурированности полученных хромированных слоев на стали У10 в зависимости от содержания восстановителя. Смесь для исследования имела состав:



Принятое содержание Кр1 по отношению к Cr_2O_3 : 20 : 80; 25 : 75; 30 : 70.

На рисунке 6 показаны микроструктуры хромированных слоев.

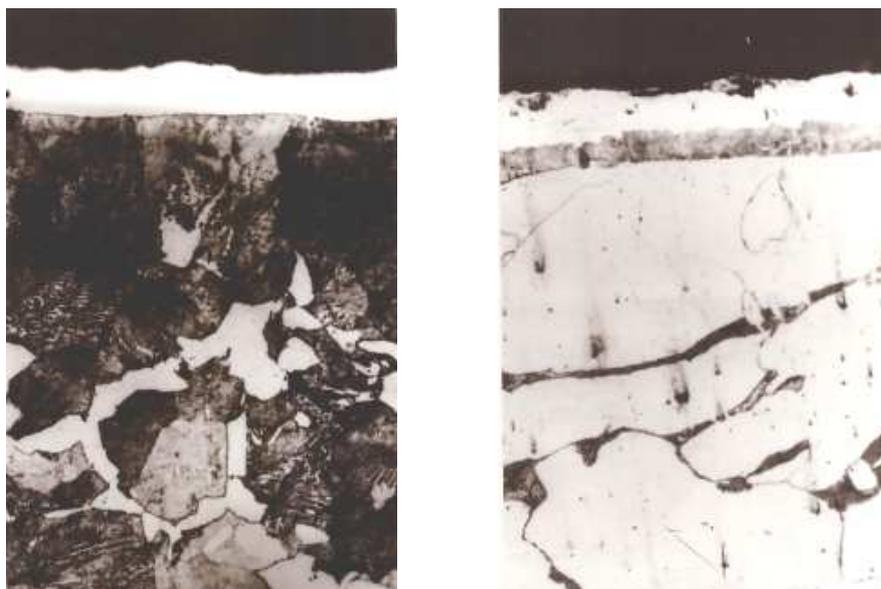


Рис. 6. Микроструктуры хромированных слоев (×200)

Результаты проведенных исследований представлены в таблице 3.

Таблица 3

№	Θ	d/n, Нм	d/n, Нм	J, %	Фаза	HKL	$J_{\text{омп}}$, мм, при соотношении окислов в смеси			
							$\frac{20\text{TiO}_2}{80\text{Cr}_2\text{O}_3}$	$\frac{40\text{TiO}_2}{60\text{Cr}_2\text{O}_3}$	$\frac{60\text{TiO}_2}{40\text{Cr}_2\text{O}_3}$	$\frac{80\text{TiO}_2}{20\text{Cr}_2\text{O}_3}$
1	27,3	0,2497	0,249	75	TiC	111	–	–	–	6
2	28,65	0,2359	0,2375	25	Cr ₂₃ C ₆	420	50	18	18	–
3	31,75	0,2177	0,2168	25	Cr ₂₃ C ₆	422	67	20	22	–
4	32,00	0,2162	0,215	100	TiC	200	–	–	–	10
5	32,75	0,2117	0,212	25	Cr ₇ C ₃	202	125	30	31	34
6	33,90	0,2054	0,2044	100	Cr ₇ C ₃	–	20	30	70	3
7	37,40	0,1886	0,1878	20	Cr ₂₃ C ₆	440	63	10	19	–
8	39,10	0,1816	0,181	25	Cr ₇ C ₃	402	48	11	11	–
9	39,40	0,1805	0,1796	25	Cr ₂₃ C ₆	531	81	17	15	4
10	45,40	0,1609	0,1602	10	Cr ₂₃ C ₆	622	14	4	4	–
11	48,50	0,1529	0,152	50	TiC	220	–	–	–	5
12	57,95	0,1351	0,135	10	Cr ₇ C ₃	811	23	7	5	–
13	65,70	0,1257	0,1252	30	Cr ₂₃ C ₆	822,660	48	11	13	–
14	68,40	0,1232	0,1227	15	Cr ₂₃ C ₆	555,751	32	8	8	1
15	71,20	0,1210	0,1225	5	Cr ₇ C ₃	10,0,0	41	12	10	–
16	74,15	0,1191	0,166	15	Cr ₇ C ₃	–	20	10	8	–
17					Cr ₂₃ C ₆		478	156	112	5
18					Cr ₇ C ₃		277	100	135	6
19					TiC		–	–	–	21
20					∑Cr–C		755	256	247	11
21					Cr ₂₃ C ₆		2,22	1,43	1,76	10
22					Cr ₂₃ C ₆		4,06	2,70	2,07	4,5
23					Cr ₇ C ₃		1,56	0,99	0,73	–
24					∑Cr–C		7,84	5,12	4,56	14
25					TiC					1,35
26										1,35
27										1,08
28										3,78

Таким образом, можно сделать следующие *выводы*:

- все карбиды хрома отчетливо аксиально текстурированы, причем степень совершенства текстур возрастает по мере сдвига в сторону более высокоуглеродистого карбида;
- текстура Cr_{23}C_6 не менее чем трехкомпонентна, и ни одна из компонент отчетливо не преобладает;
- текстура Cr_7C_3 – двухкомпонентна с преобладанием одной компоненты – (101) или (201);
- фаза Cr_3C_2 текстурирована остро и всегда одинаковым образом – параллельно насыщаемой поверхности располагаются плоские сетки (301).

Заключение. Проведенное исследование свидетельствует о возможности получения удовлетворяющих требованиям карбидных слоев диффузионного типа из металлотермических смесей с использованием в качестве восстановителя кристаллического кремния и силикокальция. Изучено влияние активаторов различного типа на толщину и фазовый состав полученного слоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Долгих, А.М. Свойства спеченных твердых сплавов с нанесенными карбидными слоями / А.М. Долгих // Вестн. Полоц. гос ун-та. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. – 2009. – № 8. – С. 38–42.
2. Долгих, А.М. Химико-термическая обработка материалов: учеб.-метод. компл. / А.М. Долгих. – Новополоцк: ПГУ, 2010. – 224 с.

Поступила 15.01.2015

RESEARCH OF DIFFUSION CHROME PLATED PROCESS IN SILICOTHERMIC MIXTURES

A. DOLGIH, A. ZABAGONSKYI, E. GAIKEVICH

Technology application of protective coatings by chemical-thermal treatment was used in industry. One of the most common methods – diffusion chrome delivers quality-based layers of chromium carbides with universal protective properties. These layers reduce friction and increase wear resistance, corrosion and cavitation resistance. This process also provides increased resistance to gas corrosion of steel (scaling resistance) at temperatures up to 800 °C. Known compositions of mixtures for the diffusion of chromium plating on the basis of ferrochrome. Higher economic indicators have metallothermal mixture using as a reducing agent of aluminum powder. Logical continuation of improving economic performance metallothermal use mixtures of chromium plating is to develop and use as a reductant cheaper and affordable powder or crystalline silicon more economical alloys, such silicocalcium.