

СПОСОБ ПРИМЕНЕНИЯ АЛЮМОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ПРИ ХРОМИРОВАНИИ СТАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ В МУФЕЛЬНЫХ ПЕЧАХ С ВОЗДУШНОЙ АТМОСФЕРОЙ

В. Н. Корнопольцев, А. М. Гурьев*

Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН,
г. Улан-Удэ, Россия

*Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова,
г. Барнаул, Россия

Разработан комбинированный способ термодиффузионного хромирования Стали 45 в герметичном контейнере с использованием экзотермического эффекта алюмотермической реакции, который позволяет получать на поверхности конструкционных сталей слои карбидов хрома толщиной 15–20 мкм, $HV = 1000\text{--}1250$ МПа за 1 час при 1250 К. Применение теплового эффекта алюмотермической реакции позволило увеличить скорость нагрева и скорость образования диффузионных слоев, а также значительно увеличивается ресурс традиционных муфельных печей с проволочными элементами накаливания из нихрома.

Введение.

Долговечность и надежность деталей машин и механизмов, применяемых в машиностроении во многом определяется свойствами поверхностных слоев. Повышение несущей способности поверхностных слоев конструкционных сталей, работающих в тяжелых условиях (высокие температуры, агрессивная среда, абразивный износ и др.), осуществляется модификацией. Целью любой модификации является улучшение свойств поверхностных слоев с сохранением необходимых свойств основной части детали, при этом модифицированный слой может быть толщиной от нанометров до миллиметров.

Существует ряд способов получения на поверхности стальных изделий слоев с повышенными физико-механическими свойствами. Основным из них является термодиффузионное легирование или химико-термическая обработка (ХТО). Из известных методов легирования с целью получения на поверхности стальных изделий антипригарных, жаростойких и коррозионностойких покрытий, обладающих высокой микротвердостью внимание привлекает диффузионное хромирование. Наиболее изученным и распространенным в промышленности является

порошковый метод с нагревом и выдержкой в герметичном контейнере или в печах с защитной атмосферой при температуре 1400–1500 К. Повышенные температуры не позволяют использовать муфельные печи с воздушной атмосферой, т. к. традиционно применяемые спирали накаливания выполнены из нихрома, что не позволяет длительно эксплуатировать печь с режимами выше 1250 К.

В зависимости от технологических особенностей получения диффузионных покрытий применяют различные способы нагрева и электрофизического воздействия: метод псевдокипящего слоя, нагревом детали в солевой ванне, нагревом в печах сопротивления или токами высокой частоты, метод электронно-лучевого нагрева и нагрева плазмой и экзотермическим эффектом химических реакций.

В настоящей работе представлены результаты исследования процесса ХТО, который позволяет получать на поверхности углеродистых сталей карбиды хрома при насыщении из порошков в герметичном контейнере в муфельной печи.

Проведение экспериментов и обсуждение результатов.

Термодинамические расчеты, оптимизация состава для порошкового хромирования и влияния связующего проводили с помощью многоцелевого программного комплекса «Астра-4p/c».

Исследование диффузионных слоев проводили на образцах, изготовленных из углеродистой стали, размером 25×10×10 мм. Твердофазное насыщение проводили по методу, описанному в работе [1], используя электропечь сопротивления, шахтного типа с рабочим пространством 160×220×450 мм, оснащенную регулятором температуры Ш4530гр.МП₆₈. Для изучения микроструктуры изготавливали поперечные шлифы. Толщину покрытий измеряли на микротвердометре ПМТ-3М. Микротвердость опреде-

ляли вдавливанием наконечника Викакса. Нагрузка на алмазную пирамиду составляла 5, 50, 100 и 200 г.

Скорость нагрева контейнера определяли по методу, описанному в работе [2].

В работе использованы материалы:

- оксид хрома (Cr_2O_3) марки «чда», ГОСТ 2912-73;
- порошок алюминия марки ПА-4 (Al), ГОСТ 6058-73;
- аммоний хлористый (NH_4Cl), ГОСТ 3773-72;
- сахар пищевой.

Диффузионное хромирование достаточно хорошо изучено [1–8] и в качестве порошковой смеси для алюмотермического хромирования предлагается состав [4]:

$98\%[25\%\text{Al}_2\text{O}_3+75\%(25\%\text{Al}+75\%\text{Cr}_2\text{O}_3)]+2\%\text{NH}_4\text{Cl}(1)$.

По данным работы [3], насыщающую смесь 1 для получения карбидов хрома достаточной толщины можно использовать 2–3 раза. В работе [5] предлагается ее регенерация добавкой 3–5 мас. % алюминия для восстановления частично окислившегося оксида хрома или после двукратного использования добавлением 30 мас. % свежей смеси.

Установлено, что регенерация свежей смесью приводит к накоплению большого количества отходов. При регенерации алюминием часть его остается в шихте в виде мелких сферических частиц и на стальной поверхности формируется хромо-алитированный слой, препятствующий образованию карбидов хрома на углеродистой стали [6, 7]. Причиной образования остаточного алюминия в смеси является то, что порошок марки ПА-4 имеет больший размер частиц по сравнению с порошком АПС-1, использованным в работах [1–7].

Для полного окисления частиц алюминия необходимо было обеспечить более полный и плотный контакт восстановителя с окислителем для обеспечения максимально возможной температуры в единице объема. Однако при использовании порошкового состава не возможно использовать экзотермический эффект алюмотермической реакции из-за спекания шихты.

Как известно [2], при выплавке чугуна применяют окатыши, которые получают из пыли руды, кокса, как восстановителя, и известкового связующего. Окатыши, в отличие от пылевидной руды, обеспечивают газопроницаемость и дополнительный прогрев за счет экзотермической реакции окисления кокса.

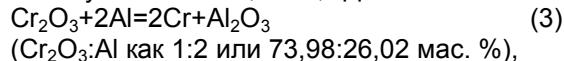
В работе был использован принцип изготовления окатышей для осуществления ХТО. Это обеспечило полноту прохождения реак-

ции, позволило использовать тепло реакции и управлять процессом.

Для изготовления окатышей (гранул) необходимо было использовать связующее. При выборе наиболее доступного и качественного связующего было установлено, что для получения гранул с достаточной прочностью, без их разрушения, необходимо всего 1,0–1,5 мас. % сахара. При введении менее 1 мас. % гранулы частично разрушались, и при замешивании с них осыпался оксид хрома.

Для предотвращения спекания шихты при алюмотермической реакции и развития высоких температур в тигле в смесь вводили теплопоглощающую добавку. В качестве такой добавки использовали порошок из предварительного восстановленного состава: 20–25 мас. % Al + 75–80 мас. % $\text{Cr}_2\text{O}_3(2)$

Известно [1], что алюмотермическую реакцию в смеси оксида хрома и алюминия можно инициировать поджогом электрической дугой, при этом выделяется большое количество тепла и температура может достигать $\geq 1700\text{--}1800\text{ K}$. Мы попробовали оценить это количество тепла следующим образом. Во-первых, изобарно-изотермический потенциал реакции имеет отрицательную величину: $\Delta G = -535 + 0,042T$, кДж/моль.



Во-вторых, нагрев контейнера с обрабатываемыми деталями в муфельной печи можно рассматривать, как сумму, по крайней мере, двух термодинамических процессов: изобарного (разогрев до рабочей температуры) и изобарно-изотермического (выдержка при рабочей температуре). Согласно [8], количество тепла, полученное за счет экзотермической реакции в изобарном и изобарно-изотермическом процессах равно изменению энтальпии системы.

Из теплового баланса смеси в контейнере можно определить, что величина теплового эффекта равна произведению массовой доли реакционно-способных гранул на изменение энтальпии при прохождении реакции 3. Это количество тепла расходуется на разогрев системы, включающей контейнер, образцы и насыщающую смесь:

$$m_1 \cdot \Delta H = \sum m_i \cdot c_{pi} \cdot \Delta T = [(m_1 + m_2) \cdot c_p + m_{Me} \cdot c_{pMe}] \cdot (T_p - T_E). \quad (4)$$

Принимая T_p за температуру обработки, а T_E за температуру начала реакции восстановления, и допуская, что T_E обеспечивается нагревом в печи, можно вычислить требуемую массу реакционноспособных гранул по формуле:

$$m_1 = [m c_p + m_{Me} \cdot c_{pMe}] \cdot (T_p - T_E) / (\sum \Delta H_{\text{коп}} - \sum \Delta H_{\text{нач}}), \quad (5)$$

где $m = m_1 + m_2$ – общая масса насыщающей

СПОСОБ ПРИМЕНЕНИЯ АЛЮМОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ПРИ ХРОМИРОВАНИИ СТАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ В МУФЕЛЬНЫХ ПЕЧАХ С ВОЗДУШНОЙ АТМОСФЕРОЙ

смеси, кг; c_p – теплоемкость смеси, кДж/кг·К; m_{Me} – масса контейнера и обрабатываемых деталей, кг; c_{pMe} – средняя теплоемкость металлов, кДж/кг·К; $\sum \Delta H_{кон} - \sum \Delta H_{нач}$ – энтальпия реакции, определенная по закону Гесса, кДж/кг·К.

В первом приближении величину теплового эффекта можно рассчитать по закону Гесса, используя справочные значения энтальпии продуктов реакции и исходных веществ. Для расчета сложной системы с учетом температурной зависимости термодинамических параметров использовали программу «Астра-4p/c». Термодинамические расчеты позволили при каждой температуре определить составы конденсированных фаз, парциальное давление газообразных компонентов, термодинамические свойства, в том числе полную энтальпию H , энтропию S , равновесную теплоемкость C_p . [9, 10].

Первоначально, рассмотрим влияние сахара на состав продуктов реакции и на изменение термодинамических параметров (энтальпии). Как видно из рисунка 1, присутствие сахарозы не влияет на процентное отношение Cr_2O_3 и Al, при этом в смеси может образоваться до 40 мас. % активного хрома. При концентрации алюминия выше 27 мас. %, свободный алюминий вступает во взаимодействие с парами соляной кислоты, образуя хлориды алюминия, которые могут свободно восстановиться на поверхности обрабатываемой стальной детали и образовывать хромоалитированный слой. Получение чистого хромирования возможно при наличии в смеси не более 25–27 мас. % алюминия. При этом, в конечных продуктах реакции возможно образование до 2,6 мас. % Cr_2N , хлоридов хрома, как в конденсированном (до 0,1 мас. %), так и газообразном состоянии, концентрация которых резко снижается при увеличении содержания алюминия.

Наличие сахарозы приводит к образованию карбида хрома. Расчеты показали, что содержания карбидов хрома увеличивается прямо-пропорционально увеличению органического связующего. При введении 2 мас. % сахарозы в смеси может образоваться до 15 мас. % $Cr_{23}C_6$ за счет сокращения концентрации хрома. При этом концентрация оксидов хрома и алюминия остается неизменной.

Введение сахарозы не влияет на состав газовой фазы, которая образуется в контейнере в ходе алюмотермической реакции, а также на изменение энтальпии процесса. Как видно из рисунка 2, температура 1400 К является оптимальной для получения хромовых

покрытий без пережога стальной детали. В газовой фазе наблюдается максимальное содержание хлоридов хрома. При температурах ≥ 1393 К происходит диссоциация $CrCl_3$ до $CrCl_2$, который, в свою очередь, значительно интенсифицирует процесс насыщения стальной детали атомарным хромом [1]. Кроме этого, в газовой фазе присутствует хлорид алюминия, концентрация которого при 1393 К максимальна и составляет 0,03–0,05 кПа.

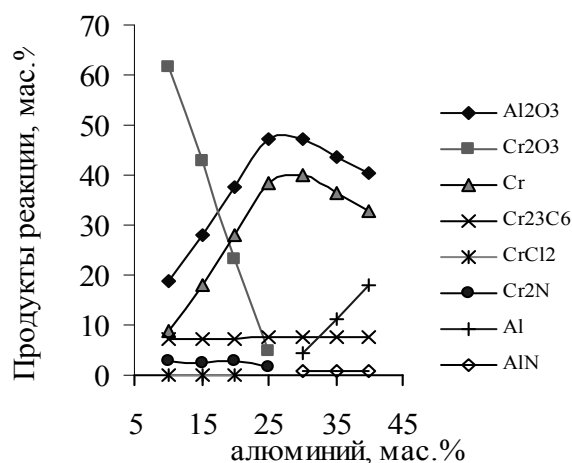


Рисунок 1 – Концентрационная зависимость кристаллических продуктов реакции $Al+Cr_2O_3$ при температуре 1273–1473 К в зависимости от концентрации алюминия и с присутствием 1 мас. % $C_{12}H_{22}O_{11}$ и 1 мас. % NH_4Cl

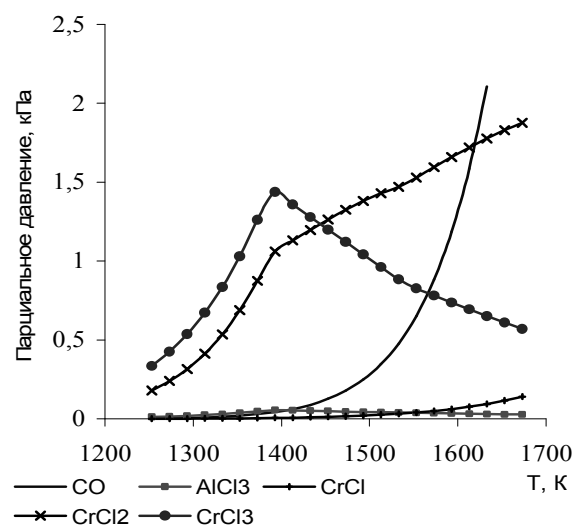


Рисунок 2 – Парциальное давление насыщающих соединений в зависимости от температуры процесса при восстановлении смеси, содержащей 73 мас. % Cr_2O_3 , 25 мас. % Al, 1 мас. % $C_{12}H_{22}O_{11}$, 1 мас. % NH_4Cl

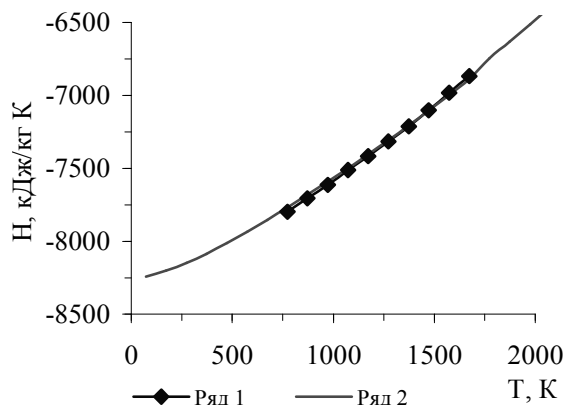


Рисунок 3 – Изменение полной энтальпии продуктов реакции (мас. %): $74\text{Cr}_2\text{O}_3 + 25\text{Al} + 1\text{NH}_4\text{Cl}$ в зависимости от температуры (Астра 4-р/с): Ряд 1 – изменение энтальпии системы при наличии 1 мас. % сахара; Ряд 2 – без сахара

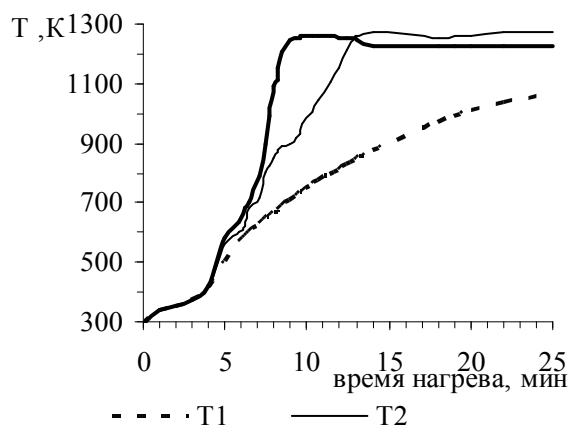


Рисунок 4 – Время разогрева контейнера при установке в горячую печь: T1 – смесь без реакционных гранул ($T_{\text{печи}}=1270\text{ K}$); T2 – смесь, содержащая 20 мас. % гранул состава $1\text{ C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, $75\text{ Cr}_2\text{O}_3$, 24 Al ($T_{\text{печи}}=1280\text{ K}$); T3 – смесь, содержащая 30 мас. % гранул состава $1\text{ C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, $75\text{ Cr}_2\text{O}_3$, 25 Al ($T_{\text{печи}}=1230\text{ K}$)

Диссоциация NH_4Cl до HCl и NH_3 возможна уже при 553 K ($\Delta G=176,6-0,28T$ кДж/моль). Учитывая, что при такой температуре плавкий затвор на крышке контейнера не успевает расплавиться, часть газообразных продуктов диссоциации активатора выйдет из контейнера. Этот факт необходимо учитывать.

Как видно из рисунка 3, при присутствии сахара энтальпия процесса имеет повышенную абсолютную величину из-за сложения энтальпий реакции восстановления и возможного горения органики. Термодинамические параметры реакции восстановления без сахара

рассчитаны в диапазоне температур $53-2273\text{ K}$. Энтальпия реакции при этом может составлять величину $\sum\Delta H_{\text{кон}}=-8250$ кДж/кг·К.

Задавая рабочую температуру в контейнере при ХТО $T_p=1400\text{ K}$ и температуру начала реакции $T_E=1000\text{ K}$, и принимая $\sum\Delta H_{\text{кон}}=-8250$ кДж/кг·К, из уравнения 5 можно вычислить, что без учета теплопоглощения на разогрев контейнера и образцов масса реакционноспособных гранул составляет $5-7$ мас. %.

Учитывая массу контейнера и образца, готовили состав, содержащий 20 мас. % реакционных гранул, 80 мас. % крошки из восстановленного состава, 2 мас. % NH_4Cl , и проводили хромирование при температуре печи $1270-1280\text{ K}$. Далее, определяли скорость нагрева контейнера, для этого измеряли температуру печи и контейнера, в который через патрубок в крышке вводили Pt-Pt/Ro термопару. Как видно из рисунка 4, время разогрева контейнера заметно сокращается. При установке контейнера без реакционных гранул время разогрева контейнера составляет около 1 часа, тогда как при наличии 20 мас. % гранул на 14-ой минуте температура в патрубке превысила показания температуры печи на $10-15$ градусов, затем стала снижаться, и на 20-той минуте показания приборов сошлись.

Из-за того, что показания температуры снимали с обратной стороны патрубка, нам не удалось зафиксировать значительный тепловой эффект, даже при составе, содержащем 30 мас. % гранул, в котором предполагалось достичь максимального эффекта. В этом случае ХТО проводили при температуре печи $1220-1230\text{ K}$. Время разогрева контейнера составило $8-9$ минут и на протяжении следующих $4-5$ минут температура в патрубке тигля на $25-30$ градусов была выше, чем температура печи.

На рисунке 5 представлена микроструктура стали 45, хромированной из состава, содержащего 20 мас. % реакционных гранул, при температуре $1270-1280\text{ K}$ с выдержкой в печи 1 час. На стальной поверхности образуется легированный слой, толщиной до $20-25\text{ мкм}$ с микротвердостью в $8-10$ раз, чем в сердцевине поперечного шлифа. Установлено, что при постоянной регенерации насыщающей смеси введением 20 мас. % свежих гранул ее можно использовать многократно.

Установлено, что при насыщении в течение 1 часа в смеси с 30 мас. % гранул при температуре печи $1220-1230\text{ K}$ толщина слоя достигает более 50 мкм . При этом, только при толщине 15 мкм наблюдается микротвердость

СПОСОБ ПРИМЕНЕНИЯ АЛЮМОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ПРИ ХРОМИРОВАНИИ СТАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ В МУФЕЛЬНЫХ ПЕЧАХ С ВОЗДУШНОЙ АТМОСФЕРОЙ

$HV_{50}=1200-1400$ МПа, а далее наблюдается переходная зона раствора хрома в аустените.

На рисунке 6 представлена микроструктура стали 45 после хромирования в составе, содержащем 30 мас. % реакционных гранул с 5-ти часовой выдержкой при температуре печи 1270 К. Микроструктура исследована на электронном микроскопе LEO 1430 в режиме вторичных электронов. Микротвердость определена ранее, одна гряда получена при нагрузке 100 г, а вторая – 200 г.

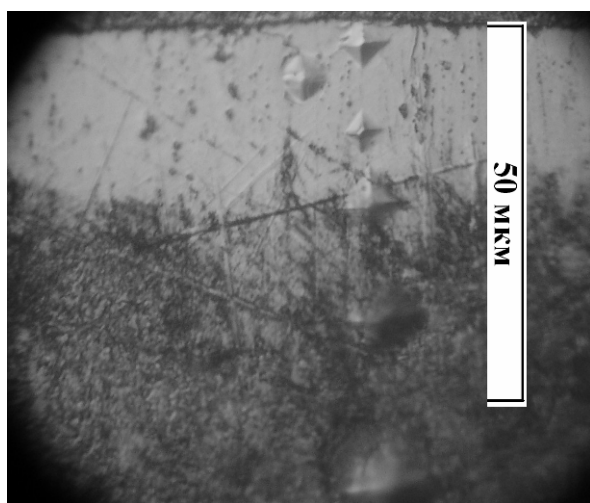


Рисунок 5 – Диффузионный слой на стали 45 полученный при комбинированном хромировании за 1 час выдержки при температуре печи 1280 К для режима Т2 (рисунок 4).

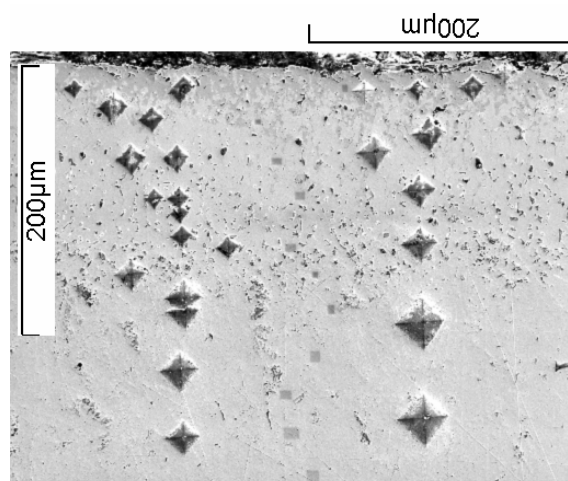


Рисунок 6 – Снимок поверхности поперечного шлифа стали 45 хромированной (1270 К, 5 часов) из состава, содержащего 30 мас. % реакционных гранул и 70 мас. % крошки из предварительно восстановленного состава (один ряд $r=100$ гр., второй ряд $r=200$ гр)

Как видно из рисунка 7, при увеличении времени выдержки в печи наблюдается повышение концентрации хрома в карбидном слое до 70 %, увеличение микротвердости поверхностного слоя до $HV_{100} = 1200-1450$ МПа и диффузия хрома в сталь на глубину до 150 мкм с образованием двух переходных зон. Первая зона с содержанием хрома 12–13 мас. % с различной твердостью, затем обезуглероженная зона с пониженной твердостью, толщиной до 70–100 мкм.

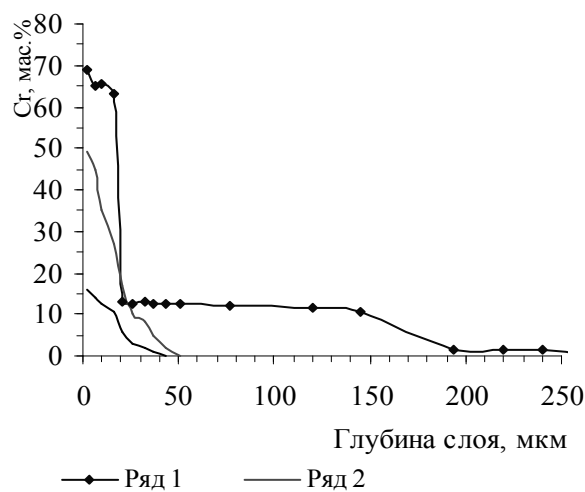


Рисунок 7 – Концентрация хрома в поверхностном слое конструкционных сталей: Ряд 1 – сталь 45 после хромирования в течении 5-ти часов из состава, содержащего 30 мас.% гранул и 70 мас.% крошки предварительно восстановленного состава 2 при температуре печи 1270 К ; Ряд 2 – сталь 45 после хромирования в течении 2-х часов из состава, содержащего 30 мас. % реакционноспособных гранул и 70 мас. % Cr_2O_3 [11]; Ряд-3 – цементированная сталь 20 после хромирования в течении 2-х часов из состава, содержащего 30 мас. % реакционноспособных гранул и 70 мас.% Cr_2O_3 [11]

В дальнейшем был отработан состав для хромирования с гранулами, состоящий из свежих гранул (20–40 мас. %) и отработанного состава. Установлено, что регенерацию отработанного состава реакционноспособными гранулами можно проводить многократно [12].

Таким образом, разработан способ хромирования с применением гранул, который обладает возможностью регенерации шихты меньшим количеством свежего состава и возможностью получения качественных слоев на углеродистых сталях. Способ может быть

применен для диффузионного хромирования стальных изделий, подверженных коррозии, для получения антиадгезионных и износостойких покрытий на оснастке для переработки полимеров и резин, для защиты деталей узлов трения, эксплуатируемых в паре с металлополимерными композициями при высоких скоростях скольжения и средних нагрузках, для получения жаростойких покрытий для оснастки, используемой при термической обработке материалов.

Применение теплового эффекта алюмотермической реакции позволило увеличить скорость нагрева и скорость образования диффузионных слоев, а также значительно увеличивается ресурс традиционных муфельных печей с проволочными элементами накаливания из нихрома, так как появляется возможность снижения рабочей температуры печи ниже 1270 К, тогда как традиционная температура при насыщении конструкционных сталей хромом из порошков составляет 1350–1450 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ворошнин Л. Г. и др. Кавитационностойкие покрытия на железоуглеродистых сплавах. / Под ред. М. Н. Бодяко. – М.: Наука и техника, 1987. – 248 с.
2. Арзомасов Б. Н. и др. Материаловедение: Учебник для вузов. 2-е изд. / М.: Машиностроение, 1986. – 384 с., ил.
3. Борисенко Г. В. и др. Исследование истощаемости алюмотермической смеси для диффузионного хромирования // В сб. Металловедение и термическая обработка. – Вып. 6. – Минск, 1978.
4. Бельский Е. И. и др. Алюмотермическое упрочнение инструментальных сталей // В сб. «Тезисы докладов II Всесоюзной научной конференции» Минск. – 1974.
5. Ляхович Л. С., Левченко Г. М., Ворошнин Л. Г., Борисенко Г. В. Металлотермический метод получения диффузионных покрытий // Структура и свойства металлов сплавов. – Мн.: Наука и техника, 1974. – с.125-132
6. Далисов В. Б. Роль структурного фактора в изменении прочности алитированных и хромированных сталей // Защитные покрытия на металлах, - 1984, вып 18. - с. 45-48
7. Бродяк Я. П. Влияние диффузионных покрытий на основе хрома, алюминия и кремния на прочность углеродистой стали // Защитные покрытия на металлах. – 1984, вып. 18. – с. 81-83.
8. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия: Учеб. для хим. спец. вузов / М.: Высш школа, 2003. – 5-е изд., исп. – 527 с.: ил.
9. Ватолин Н. А., Моисеев Г. К., Трусов Б. Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М. Металлургия, 1994. 352 с.
10. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. /Синярев Г. Б., Ватолин Н. А., Трусов Б. Г., Моисеев Г. К. М.: Наука, 1982, 264 с.
11. Корнопольцев В. Н. Химико-термическая обработка оснастки для производства биметаллического антифрикционного материала // Материалы III междунар. науч.-практ. конф. – Томск - Улан-Удэ. – 2005. – С. 413-420.
12. Корнопольцев В. Н. Способ хромирования стальных изделий в муфельных печах с воздушной атмосферой. П/т РФ № 2378413. Оpubл. Бюл № 1, 10.01.2010.