

ПРОДУКТЫ ОКИСЛЕНИЯ НА СТАЛИ КАК ИНТЕНСИФИКАТОРЫ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

В. И. Алимов, А. П. Штырно, М. В. Афанасьева (ДонНТУ, г. Донецк)

Показана возможность интенсификации процесса диффузионного насыщения углеродом, азотом, бором путем преднамеренного формирования продуктов газовой коррозии

Окисление металлов и сплавов в результате газовой коррозии при повышенных и высоких температурах чаще всего рассматривается как нежелательный процесс, так как приводит к прямым потерям металла, удлиняет и усложняет технологический процесс изготовления изделий – деталей машин, инструмента и металлоконструкций. Однако сравнительно давно [1] отмечалось, что есть области техники, в которых преднамеренно окисляют твердый металл (использование окалины, оксидные покрытия, производство оксидных выпрямителей и катализаторов и др.).

При подготовке стальных изделий к химико-термическому упрочнению путем механической обработки поверхности происходит разогрев тонкого поверхностного слоя, достаточный для образования тонкого слоя оксидов вследствие кратковременного процесса развития газовой коррозии. Впоследствии этот оксидный слой удаляют теми или иными технологическими приемами; если же в качестве подготовительной операции используют и тепловую обработку, более длительную, чем она происходит непреднамеренно при механической обработке, то удаление продуктов газовой коррозии перед химико-термическим упрочнением путем диффузионного насыщения и термической обработки становится более, чем обязательным.

Тем не менее обращает внимание тот факт, что после создания такой сравнительно «чистой» поверхности в последующем вводят автономные оксиды в состав насыщающей смеси. Так, для увеличения скорости борирования в насыщающую смесь, содержащую карбид бора, вводят от 30 до 80 % оксида железа [2].

Однако оксиды железа можно получить непосредственно на поверхности изделия, подвергаемого насыщению. Авторы [3] перед цементацией армко-железа и низкоуглеродистой стали, полированные и обезжиренные образцы из них окисляли при температуре 400 °С до появления интерференционно-окрашенных пленок, известных как «цвета побежалости». При

последующей цементации (930 – 950 °С) глубина проникновения углерода в предварительно окисленных образцах оказалась в среднем на 25 – 30 % выше по сравнению с полированными и обезжиренными; это отмечали и другие [4, 5]. Эффект ускорения науглероживания и нитроцементации усиливается путем периодического повторения циклов окисления [3, 6]. Обращает внимание и тот факт, что нитроцементация оказывается возможной при наличии довольно толстых слоев оксидов. На хромистых и хромомарганце-кремний-никель-молибденовых сталях с толщиной первичной или вторичной окалины толщиной 35 – 70 мкм наблюдали возможность насыщения углеродом и азотом, при этом толщина полученного диффузионного слоя на окисленной поверхности была либо такой же, как и на светлой, либо превышала ее [7]; следует обратить внимание на то, что в состав окалины входили окислы Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , а также двойной оксид $FeCr_2O_4$.

По мнению авторов [7], насыщение углеродом и азотом окисленных деталей можно рекомендовать в тех случаях, если рабочая поверхность не требует чистовой обработки; в частности это, например, диски и шайбы грохота для кокса.

Предварительное окисление с образованием пленки оксида железа толщиной 0,2 – 1 мкм повышает коррозионную стойкость азотированной стали [8], а также стали с покрытием, нанесенным в вакууме плазменно-дуговым способом [9, 10]. Активизацию насыщения бором из обмазок наблюдали и после предварительного окисления при 300 – 600 °С [11], а это позволяет подогреть изделия перед борированием вне контейнера и насыщающей смеси.

В настоящей работе весьма тщательно изучали влияние предварительного окисления на толщину слоя и характер профиля продуктов борирования на низкоуглеродистой стали с 0,24 % С, 0,50 % Мn, 0,28 % Si. Образцы диаметром 14 мм и высотой 10 мм протачивали из одного и того же горячекатаного прутка. Поверхность образцов шлифовали и обезжиривали. Нагрев образцов для образования на их поверхности оксидов в результате газовой коррозии производили в лабораторной муфельной электропечи с воздушной окислительной атмосферой. Температуру печи измеряли в пределах 150 – 700 °С (через 50 град.). Общая длительность пребывания образцов в печи составляла 60 мин. После визуальной оценки поверхности образцов наносили обмазку для диффузионного насыщения бором, содержащую 50 % карбида бора. Борирование проводили в высокотемпературной электропечи при температуре 985 ± 10 °С в течении 30 мин. Размерную и структурную оценку результатов борирования производили с помощью оптического микроскопа.

После предварительного нагрева до 150 – 350 °С на поверхности образцов наблюдали цвета побежалости; после нагрева до 400 – 500 °С окси-

ды на поверхности имели темный цвет и хорошо удерживались на ней; после нагрева до 600 – 700 °С в оксидной пленке появлялись трещины и местами она легко отслаивалась. Фронт насыщенного слоя, представляющий собой бориды, имеет вид пластин с острыми углами при вершинах, проникающих в матрицу. Толщина слоя значительно различается даже на небольшом линейном отрезке, так что возможно выделить две размерные характеристики. В таблице показана максимальная (h_{\max}) и минимальная (h_{\min}) толщина слоя диффузионного насыщения в зависимости от температуры предварительного окисления. Как видно, предварительное окисление при 250 – 650 °С интенсифицирует процесс борирования, причем это проявляется на обеих размерных характеристиках. Разница между ними несколько уменьшается после окисления при 450 – 600 °С. При этом острота углов также несколько уменьшается из-за увеличения ширины пластин.

Таблица 1 – Влияние температуры предварительного нагрева для окисления на глубину слоя при последующем борировании

| Температура предварительного нагрева, °С | Средняя минимальная толщина слоя, h_{\min} , мкм | Средняя максимальная толщина слоя h_{\max} , мкм |
|--|--|--|
| 150 | 22 | 51 |
| 200 | 23 | 51 |
| 250 | 23 | 57 |
| 300 | 24 | 63 |
| 350 | 28 | 63 |
| 400 | 32 | 62 |
| 450 | 33 | 62 |
| 500 | 34 | 61 |
| 550 | 35 | 62 |
| 600 | 36 | 63 |
| 650 | 29 | 55 |
| 700 | 21 | 47 |
| Без окисления | 22 | 51 |

Активизация диффузионного насыщения бором, углеродом, азотом и др. [1 - 12] предварительным окислением насыщаемых поверхностей может быть связана как собственно с наличием оксидов, так и с изменением тонкой кристаллической структуры приповерхностного слоя насыщаемого металла. Процесс восстановления железа из оксидов играет катализирующую роль в получении активных атомов насыщающих элементов и увеличении их концентрации на адсорбируемой поверхности; на образование же оксидов при предварительном окислении расходуются ионы металла из

приповерхностных слоев, что следует из рассмотрения механизма газовой коррозии, а это изменяет концентрацию вакансий, играющих важную роль в процессах диффузионного насыщения на что обращали внимание [2, 3, 5, 7, 11 и др.]

Таким образом, анализ накопленных фактов свидетельствует о возможности активизации процесса диффузионного насыщения углеродом, азотом, бором предварительным окислением насыщаемых поверхностей стальных изделий. Экспериментально на низкоуглеродистой стали с 0,24 % С получено, что после предварительного окисления при 250 – 650 °С интенсифицируется процесс диффузионного борирования, что проявляется в увеличении толщины слоя за одинаковый промежуток времени.

Литература

1. Архаров В. И. Окисление металлов при высоких температурах. – М. –С.: Госиздат, 1945. – 171 с.
2. А. с. № 442238, МКИ С23С29/04. Состав для борирования стали / В. Н. Ткачев, В. Д. Власенко, Б. Н. Поляков (СССР) – 2 с.
3. Девочкин О. В., Воронцов Е. С. Науглероживание поверхностных слоев металла при восстановлении интерференционно-окрашенных окисных пленок // Химико-термическая обработка металлов и сплавов. Под ред. Л. С. Ляховича. – Минск, 1974. – С. 93 – 94.
4. Потемкин К. Д., Брунзель Ю. М., Рыбаков П. П. Реставрационное науглероживание стального проката // Сталь. – 1971. - № 1. – С. 63 – 66.
5. Кальнер В. Д., Ковригин В. А., Старокожев Б. С. и др. Комплексное насыщение стали углеродом, азотом и кислородом // МиТОМ. – 1977. - № 9. – С. 15 – 17.
6. А. с. № 624933, МКИ С23С11/14, С21Д1/78. Способ обработки стальных изделий / В. Д. Кальнер, В. А. Ковригин, Б. С. Старокожев и др. (СССР) – 3 с.
7. Ольховой Л. С., Юдин И. К., Шулепникова А. Г. и др. Нитроцементация окисленных поверхностей // МиТОМ. – 1984. - № 3. – С. 6 – 8.
8. А. с. № 140704, МКИ С23С8/26, С21Д1/72. Изготовление стальных деталей / К. Дос. Дж. Д. Смит (Лукас Индастриз Паблик Лимитед Компани).
9. Заявка № 2540520 (Франция). МКИ С23F17/00, В23Р15/28, С23С13/02, С23F7/04. Способ упрочнения режущих инструментов и инструмент, обработанный этим способом / А. А. Андреев, А. П. Гаврилов, Г. К. Галицкая и др. (СССР).
10. Заявка № 3303291 (ФРГ), МКИ С23С13/04, С23F7/02. Способ повышения стойкости режущего инструмента / А. А. Андреев, А. Г. Гаврилов, Г. К. Галицкая и др. (СССР).
11. А. с. № 1044672, МКИ С23С9/04. Способ борирования изделий / С. И Шаповалов, В. И. Алимов (СССР). – 3 с.
12. Alimov V. I., Fadeyn O. A. The Effect of DRV Corrosion Products on the Surface Impregnation of Steel. – Nucleus (Journal of the NSU CISB). 1996. – P. 17.