



Современные технологии химико-термической обработки в машиностроении

С.Г. Цих, В.Н. Лисицкий, Ю.А. Глебова, г. Москва ОАО НПО «ЦНИИТМАШ», В.И. Гришин, г. Москва МГТУ им. Н.Э. Баумана

В современном машиностроении задача комплексного улучшения эксплуатационных свойств металлических материалов в значительной степени связана с разработкой новых технологических процессов поверхностного упрочнения деталей.

Одним из таких процессов является разработанная в МВТУ им. Н.Э. Баумана профессором Д.А. Прокошкиным технология жидкостной карбонитрации. Сущность метода карбонитрации заключается в том, что детали машин из конструкционных, нержавеющих, теплостойких инструментальных и быстрорежущих сталей подвергают нагреву в расплаве солей на основе цианата и карбоната калия при 540-600° С с выдержками 5-40 мин. для режущего инструмента и 1-6 ч. для деталей машин и штампового инструмента, в зависимости от требуемой толщины упрочненного слоя.

Технология используется для повышения износостойкости, усталостной прочности и, в сочетании с оксидированием, — для увеличения коррозионной стойкости. Во многих случаях технология карбонитрации является альтернативой таких процессов, как поверхностная закалка, гальваническое хромирование, цементация и нитроцементация и др.

Разработанный Д.А. Прокошкиным технологический состав расплава для процесса карбонитрации (75-85% KCN + 15-25% K₂CO₃) взят за основу с небольшими изменениями рядом зарубежных фирм. В частности, признанный мировой лидер в жидкостных процессах поверхностного упрочнения немецкая фирма «Durferrit» активно продвигает технологию «Tenifer» (практически полный аналог отечественной технологии карбонитрации) по всему миру.

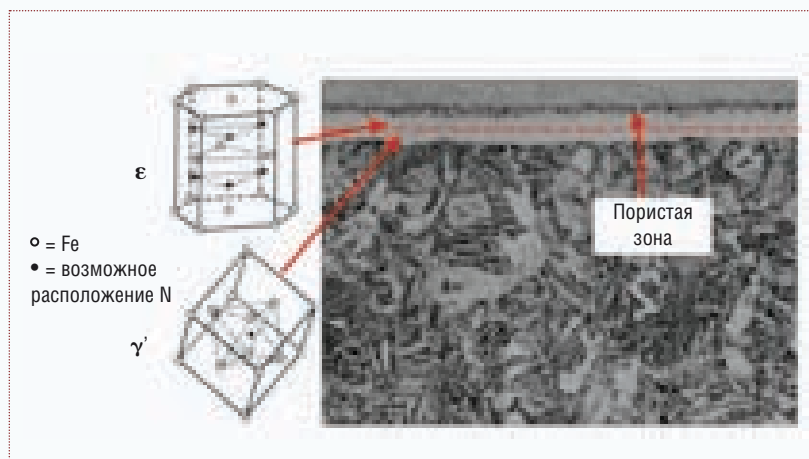


Рис. 1. Структура стали 40X после карбонитрации (580° С 1,5 ч)

После карбонитрации на поверхности сталей формируется упрочненный слой, состоящий из нескольких зон (рис. 1). Верхний слой представляет собой ϵ -карбонитрид типа Fe₃(N,C), под ним располагается зона γ' -фазы типа Fe₄(N,C), под которой находится диффузионная зона (гетерофазный слой), состоящая из твердого раствора углерода и азота в железе с включениями карбонитридных фаз, твердость которой значительно выше твердости сердцевины.

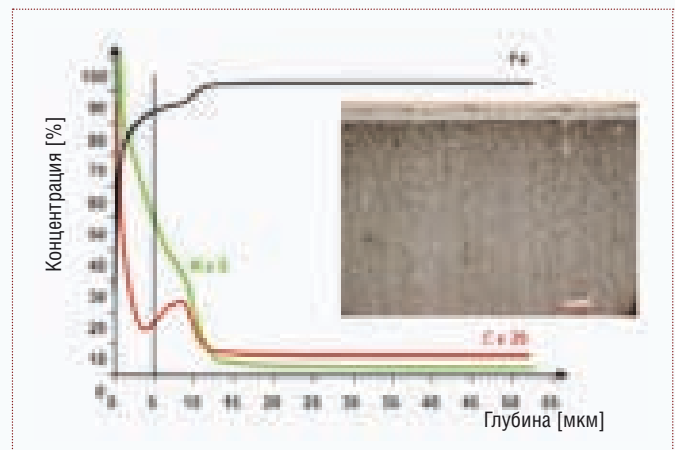


Рис. 2. Распределение азота, углерода и железа в упрочненном слое стали 38ХМ после карбонитрации (580° С 1,5 ч)

Концентрация азота и углерода при этом в карбонитридном слое резко снижается (рис. 2). Стоит отметить, что процесс карбонитрации протекает по законам азотирования, т.е. из двух элементов (азот и углерод), способных насыщать металл в поверхности, преимущественно (до 90%) диффундирует азот, формируя при этом фазы на своей основе. Железо в тонком поверхностном слое (до 15 мкм), в основном, находится в связанном состоянии в виде карбонитридов, распределение которых по слою характерно для диффузионных методов упрочнения.

Следует отметить, что при проведении процесса карбонитрации за счет окисления цианатов в ванне происходит накопление карбонатов, что значительно снижает активность расплава и его жидкотекучесть. Регенерация ванны является одним из ключевых моментов при использовании технологии карбонитрации на промышленных предприятиях. Основным компонентом регенерирующих составов является аммоуголеродные соединения: меламина, мелон, дициандиамида, которые восстанавливают карбонаты до цианатов.

Схематично реакцию регенерации можно представить в следующем виде:



Контроль и своевременная регенерация расплава приводит к получению упрочненных слоев высокого качества.

Для придания коррозионных свойств карбонитрированным деталям рекомендуется проводить процесс оксидирования в нитритно-щелочном расплаве при температуре 350-400° С или водном растворе при 130-150° С.

Дополнительное введение операции горячего промасливания приводит к дальнейшему повышению коррозионной стойкости.

Требуется отметить, что в результате карбонитрации шероховатость поверхности в среднем ухудшается на 1-1,5 класса, поэтому после оксидирования для восстановления шероховатости поверхности можно использовать различные методы полирования:

- притирка доводочной шкуркой зернистостью 360 или мельче;
- полирование или тонкое шлифование специальными полировочными кругами в непрерывном процессе подобно бесцентровому шлифованию или шлифованию на токарных автоматах;
- скользящее шлифование в вибрационной емкости (такая обработка применяется преимущественно для небольших и листовых деталей);
- струйная обработка стеклянными шариками диаметром 40-70 мкм.

При проведении процессов шлифования или полирования возможна потеря коррозионных свойств деталей, поэтому рекомендуется повторное оксидирование. Такая обработка в Германии получила название TENIFER-QPQ, что означает – карбонитрация → оксидирование → полировка → оксидирование, технологическая схема которой представлена на *рис. 3*.

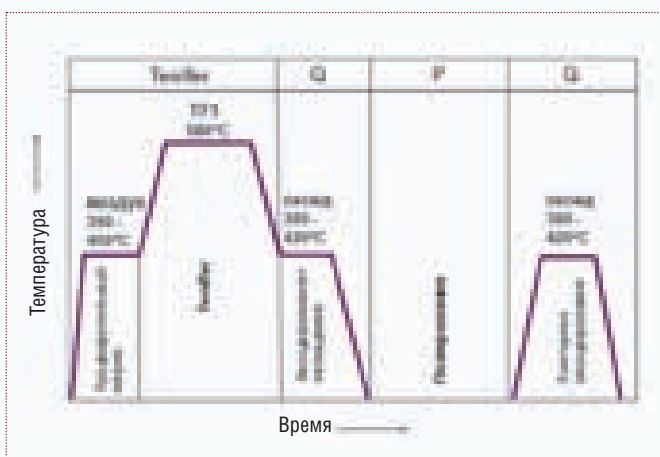
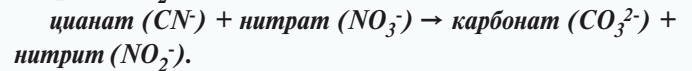
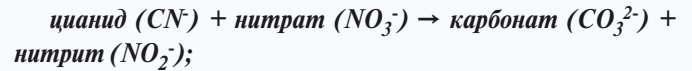


Рис. 3. Технологическая схема процесса TENIFER-QPQ

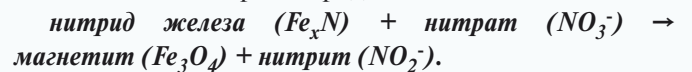
Следует иметь в виду, что применение операции оксидирования после карбонитрации приводит практически к полному уничтожению цианатов и цианидов, находящихся на поверхности деталей после их выемки из расплавленной ванны.

Основные реакции, которые происходят в расплаве солей при оксидировании можно представить в следующем виде:

1. Реакции детоксикации:



2. Окисление карбонитридного слоя:



3. Регенерация ванны:



Таким образом, реакции, развивающиеся во время выдержки деталей в нитритно-щелочном расплаве, обес-

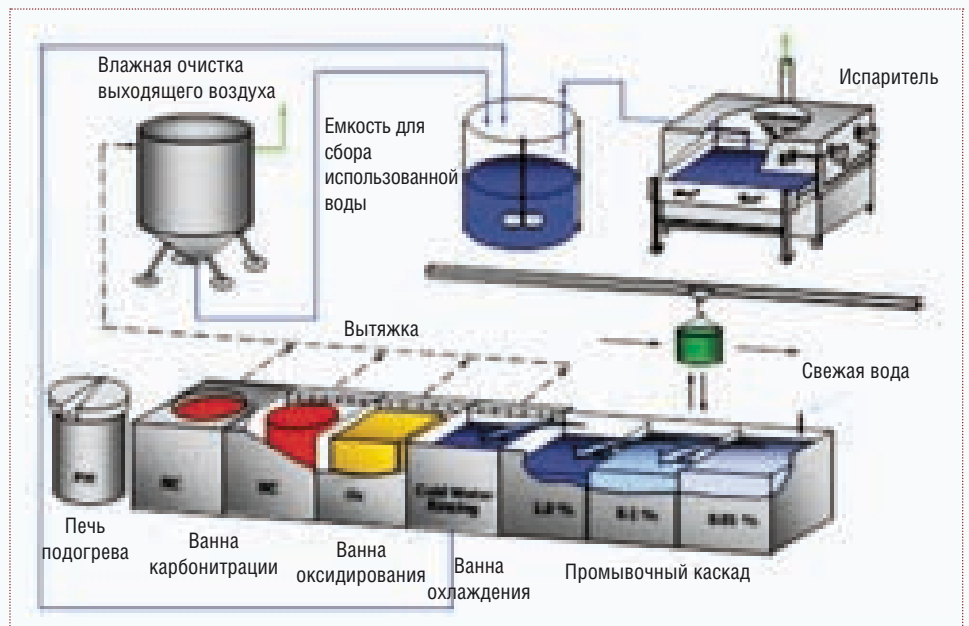


Рис. 4. Схема технологического оборудования для процессов оксикарбонитрации и TENIFER-QPQ

печивают разложение цианидов, цианатов и нитритов до простых неядовитых веществ.

Для реализации данной технологии разработано и выпускается, как у нас в стране, так и за рубежом, технологическое оборудование, представленное на *рис. 4*.

Наше оборудование от импортного, в частности, от выпускаемого немецкой фирмой «Durferrit», отличается уровнем автоматизации и ценой.

При отсутствии очистных сооружений на предприятиях данное оборудование может быть укомплектовано испарителем промышленных стоков (*рис. 4*). В этом случае технология поверхностного упрочнения не имеет жидких отходов. Образующиеся твердые отходы в результате испарения соответствуют 3-му классу (по пятибалльной

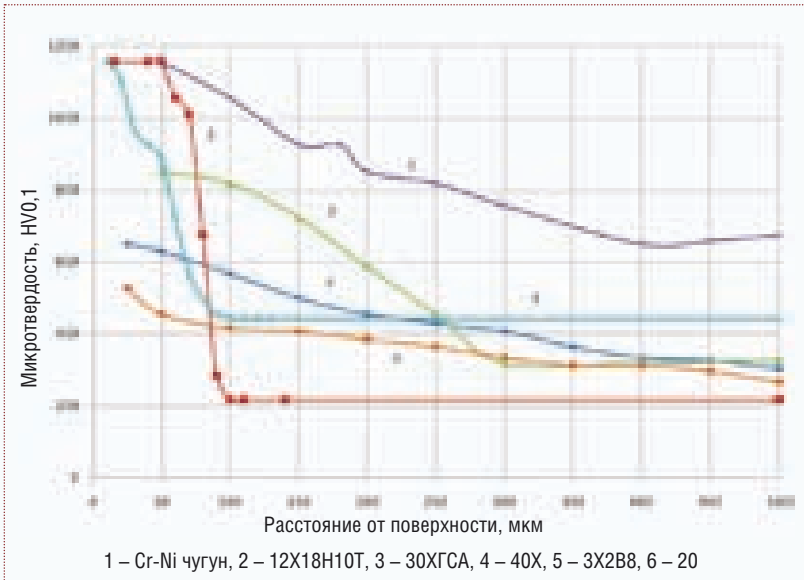


Рис. 5. Распределение твердости по толщине карбонитрированного слоя сталей и чугуна (580° С 3 ч)

шкале) опасности, самому безопасному для промтоходов, которые могут быть утилизированы на любом полигоне промышленных отходов.

Свойства деталей после карбонитрации во многом зависят от степени легированности сталей. Чем более леги-

рована сталь нитридообразующими элементами (Cr, V, Mo, Al, Ti, W, Mn), тем меньше толщина слоя и выше его твердость (рис. 5).

На формирование структуры диффузионного слоя нелегированных сталей оказывает влияние скорость охлаждения после карбонитрации. После быстрого охлаждения в воде азот остается в составе твердого раствора, т.е. формирование упрочненного слоя идет как по диффузионному механизму (образование твердых растворов и нитридов), так и по бездиффузионному (закалочному), что приводит к дополнительному повышению твердости упрочненного слоя.

В случае медленного охлаждения или последующего отпуска в наружной области диффузионного слоя на нелегированных сталях часть азота может выделяться в виде прожилок нитрида железа. Благодаря этому практически не наблюдается хрупкость поверхностного слоя.

На высоколегированных сталях формирование упрочненного слоя идет только по диффузионному механизму, и скорость охлаждения на его свойства практически не влияет.

Исследование коррозионной стойкости в 5% растворе NaCl в воде (типа морской воды) образцов из различных сталей, обработанных по различным вариантам (рис. 6, 7), показывает, что для нелегированной стали 45 операции оксидирования и промасливания существенно (до 4 раз) увеличивают коррозионную стойкость, а на легированной стали 38Х2МЮА этот эффект несколько ниже (1,5-2 раза).

По данным немецких исследователей фирмы «Durfert» коррозионная стойкость покрытий, полученных по технологии «TENIFER-QPQ» (аналог отечественной технологии оксикарбонитрации), в десятки раз выше, чем после хромирования по различным технологиям (рис. 8, табл. 1).

Наиболее жестким испытание на коррозию согласно DIN 50021 является тест CASS, где испытательный раствор содержит дополнительно уксусную кислоту и хлористую медь (5% NaCl + 0,26г CuCl₂, pH = 3,11-3,3), а температура испытания составляет 50°С. Результаты сравнительных испытаний деталей, обработанных по

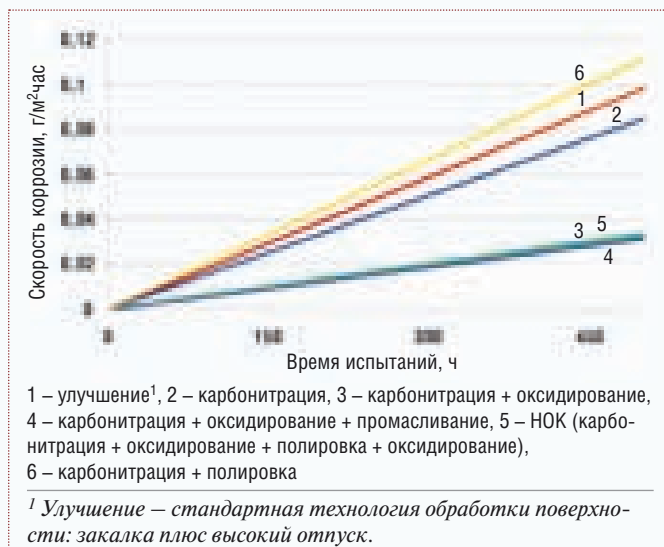


Рис. 6. Результаты коррозионных испытаний стали 45

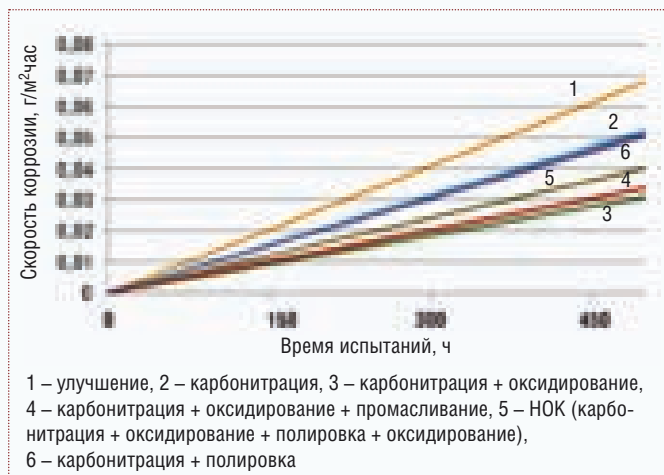


Рис. 7. Результаты коррозионных испытаний стали 38Х2МЮА

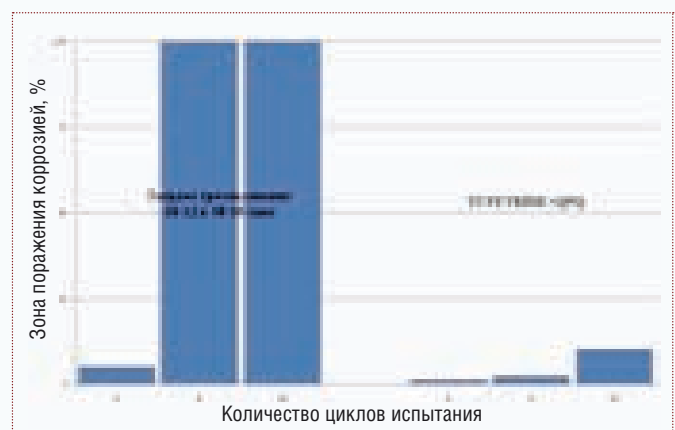


Рис. 8. Коррозионные испытания (CASS) в соответствии с немецким стандартом DIN 50021 стали SAE 1045

Исследованные виды поверхностного упрочнения		Потеря в весе в г/м ² через 24 часа
QPQ		0,34
Твердое хромирование	12 мкм	7,10
Двойное хромирование	20 мкм мягкого хрома 25 мкм твердого хрома	7,20
Никель	20 мкм	2,90
Тройное покрытие	37 мкм меди 45 мкм никеля 1,3 мкм хрома	1,45

Таблица 1. Результат теста на коррозионную устойчивость стали С45 (3% NaCl, 0.1% H₂O₂)

методу QPQ, а также твердохромированных поршневых штоков с толщиной слоя 10-12 и, соответственно, 30-35 мкм, представленные на рис. 8, показывают высокую эффективность QPQ-покрытий в агрессивных средах.

Для длительных испытаний в соответствии с DIN 50905 (часть 4) в качестве коррозионной среды применяется 3%-ный раствор поваренной соли + 0,1%-ный раствор перекиси водорода (H₂O₂) (таблица 1). Ни один из видов покрытий, участвующих в испытаниях, по своим коррозионным характеристикам даже близко не дотягивает до стойкости образцов, обработанных по QPQ-технологии.

Нами были проведены натурные испытания технологии оксикарбонитрации штоков автомобильных амортизаторов (рис. 9). Оксикарбонитридное покрытие по своим коррозионным характеристикам намного превосходит штатные технологии (гальваническое хромирование, азотирование), а длительные натурные испытания показали полное отсутствие протечек в амортизаторе.

Оксикарбонитридные покрытия очень эффективны в плане повышения антифрикционных свойств и износостойкости. За счет неметаллического строения соединительного (оксикарбонитридного) слоя снижается коэффициент трения и склонность к свариванию с ответной неметаллической поверхностью.

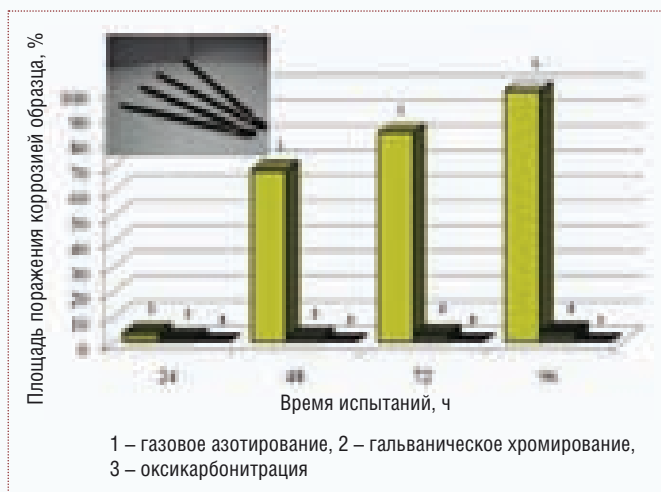


Рис. 9. Коррозионные испытания штоков автомобильных амортизаторов с различными видами покрытий

Проведенные испытания на износ, в том числе и натурные, подтверждают высокую износостойкость деталей и узлов после жидкостной оксикарбонитрации по сравнению с закаленным состоянием, а так же хро-

мированными поверхностями. Во многих случаях износостойкость соединительного слоя еще более улучшается за счет дополнительной окисляющей обработки. Например, карбонитрированные детали редукторов, гидроагрегатов, прессформ имеют более длительный срок службы, чем твердохромированные.

При исследовании износостойкости и антифрикционных свойств большой интерес представляет коэффициент трения наружного граничного слоя. Возникающие при скольжении реакции на граничной поверхности меньше зависят от абсолютной твердости рабочих пар материалов, нежели от самих рабочих пар, их структуры, геометрии поверхности и используемого смазочного материала.

Фирма «Durferrit» провела исследования антифрикционных свойств различных видов покрытий. Испытания проводились на установке «Амслер». Во время испытания один диск был неподвижным, а второй вращался в соприкосновении с ним со скоростью 200 об/мин. Нагрузка составляла 5-30 Н во избежание адгезионного износа. Оба диска подвергались одинаковой обработке. Исследованные образцы после хромирования, закалки + низкий отпуск, Tenifer-процесса без оксидирования и с оксидированием имели значение шероховатости ~ 4 мкм. На образцах после обработки по технологии Tenifer-QPQ шероховатость поверхности была снижена за счет полирования примерно до 1 мкм. В режиме сухого трения образцы, обработанные по технологии Tenifer, показывают гораздо более низкие коэффициенты трения, чем образцы с мартенситной структурой или хромированным слоем. Оксидирование приводит к увеличению коэффициента трения. (рис. 10).

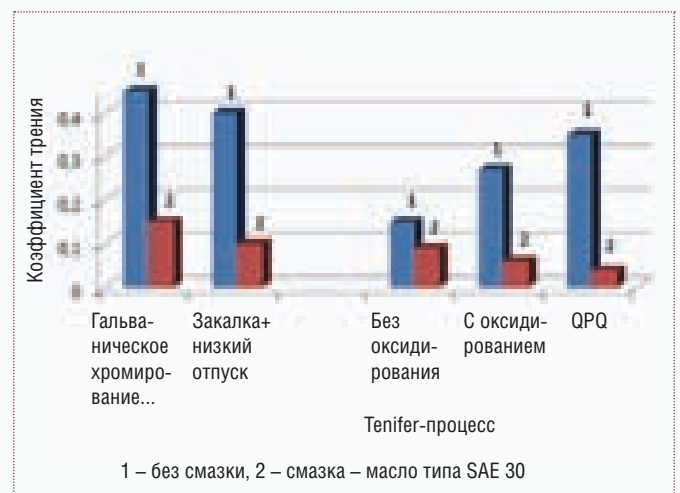


Рис. 10. Коэффициент трения различных видов покрытий на стали типа 40X

Исследование антифрикционных свойств в условиях трения со смазкой показывает, что образцы, обработанные по технологии Tenifer-QPQ, имеют самый низкий коэффициент трения.

Следует иметь в виду, что технология оксикарбонитрации существенно повышает усталостную прочность (до 2 раз) в отличие, например, от гальванического хромирования и цинкования.



Рис. 11. Примеры применения оксикарбонитрированных покрытий в автомобилестроении

В связи с этим технология жидкостной оксикарбонитрации и зарубежные ее аналоги находят широкое применение во всех отраслях промышленности: в энергетике, автомобилестроении, пищевой промышленности, авиации, сельскохозяйственном машиностроении и др.

На следующих рисунках представлены примеры успешного применения карбонитрированных покрытий у нас в стране и за рубежом. На *рис. 11* представлены примеры применения деталей гидравлических систем, устанавливаемых на автомобилях, клапанов, дисков сцепления.

На *рис. 12* представлены примеры применения технологии оксикарбонитрации при изготовлении деталей арматуры.

На *рис. 13* показаны примеры применения оксикарбонитрации при изготовлении штамповой оснастки и прессформ.

Примеры успешного применения технологии оксикарбонитрации можно приводить бесконечно долго, т.к. она является универсальной для любой отрасли промышленности. Технология применима для упрочнения деталей из любых марок сталей, работающих в условиях изнашивания, в том числе и коррозионного. По соотношению стоимость – качество процессу оксикарбонитрации нет равных среди упрочняющих технологий.



Рис. 12. Примеры применения оксикарбонитрации в арматуростроении



Рис. 13. Примеры применения оксикарбонитрации при изготовлении штамповой оснастки и прессформ