

Вплив складу насичуючої суміші на структуру та властивості дифузійного хромованого шару на сірому чавуні

С. Г. Кондрашова, директор, svetlkondr9@gmail.com

Є. В. Саприкін, заступник директора

В. В. Наумик*, доктор технічних наук, професор, проректор з наукової роботи та міжнародної діяльності, naumik@zntu.edu.ua

Бердянський машинобудівний коледж НУ «Запорізька політехніка»,
Бердянськ

*Національний університет «Запорізька політехніка», Запоріжжя

Наведено результати досліджень по вибору оптимального складу насичуючої суміші при хромуванні сірого чавуну та мікроструктурних досліджень поверхневого шару сірого чавуну СЧ12, отриманого з використанням насичуючих сумішей з різними активаторами та різним їх процентним вмістом. Фазовий рентгенівський аналіз показав, що отримані покриття на чавуні складаються з карбідів хрому $Cr_{23}C_6$ та Cr_7C_3 . Карбідна зона за однакових умов дифузійного насичення утворюється при кількостях активаторів, що перевищує 7 %.

Показано, що коефіцієнт відносної зносостійкості сірого чавуну після дифузійного хромування знаходиться в прямій залежності від глибини дифузійного шару. Корозійна стійкість покриття зі збільшенням товщини карбідної зони також збільшується. В той же час жаростійкість зі збільшенням вмісту активатора у суміші різко зменшується. Суттєвий вплив на процеси окислення мають фазовий склад і морфологія структури шару.

Відповідно до методики сімплексно-гратчастого планування експерименту одержано математичні моделі залежностей глибини дифузійного шару, корозійної стійкості, окислення, коефіцієнта відносної зносостійкості від насичуючої суміші. За отриманими залежностями побудовано потрібні діаграми «властивість-склад». Аналізом діаграм підтверджено важливу роль активаторів в процесі дифузійного хромування. Показано, що вони сприяють утворенню активних атомів хрому, що забезпечує утворення суцільного карбідного покриття.

На основі проведених досліджень встановлено, що при дифузійному хромуванні сірого чавуну СЧ12 з метою підвищення корозійної стійкості дифузійного шару в суміші, що насичує, необхідно вводити активатори NH_4Cl та NH_4F у кількості 10...13 %. Це також забезпечує суттєве збільшення коефіцієнта відносної зносостійкості сірого чавуну. Введення в насичуючу суміш активаторів NH_4Cl NH_4F в межах 4...6 % забезпечує підвищення жаровиностійкості дифузійного хромованого шару в 10...15 разів.

Застосування активаторів $NaCl$ NaF при дифузійному хромуванні недоцільно, оскільки при введенні їх в суміш-карбюризатор у кількості ≤ 13 % вони не дають суцільного карбідного шару, що значно погіршує його експлуатаційні характеристики.

Ключові слова: дифузійне насичення, хромування, активатор, глибина дифузійного шару, корозійна стійкість, жаровиностійкість.

Для надання особливих властивостей виробам з чорних та кольорових сплавів широко використовується дифузійне поверхнєве легування, яке дозволяє змінити структуру та властивості поверхневого шару металу внаслідок насичення його різними елементами.

Авторами [1, 2] встановлено значне зменшення глибини дифузійного шару на сталях зі збільшенням в них вмісту вуглецю при насиченні карбідоутворювальними елементами. Уповільнення дифузії при цьому пояснюється тим, що вуглець зв'язується у дифузійному шарі з цими елементами з утворенням відповідних карбідів. Це призводить до різкого збіднення вуглецем твердого розчину, що зумовлює безперервну інтенсивну дифузію вуглецю з серцевини до поверхні сталі. Карбідоутворювальні елементи збільшують, а некарбідоутворювальні (Ni та інші) зменшують загальну концентрацію вуглецю в поверхневому шарі [3].

У літературі недостатньо уваги приділено вивченню процесу дифузійного насичення чавунів. У сірому чавуні, як відомо присутній «вільний вуглець» у вигляді графіту. При насиченні хромом, який має високу спорідненість до вуглецю, відбувається утворення карбідів хрому. Крім того, хром збільшує протяжність γ -області при підвищеному вмісті вуглецю. Перша обставина сприяє утворенню суцільного шару карбіду хрому, через який хром дифундує дуже повільно, а також призводить до збільшення розчинності хрому в γ -фазі, швидкість дифузії хрому в якій значно менша ніж в α -фазі. Активізувати дифузію хрому, що насичує матеріал, можливо за рахунок підбору відповідного активатора та його вмісту в насичуючій суміші. Цьому питанню в літературі, приділено мало уваги. Можна відмітити лише роботи [4, 5], в яких є суперечливі дані по застосуванню різних активаторів (АК) при хромуванні чавунів.

Досліджено вплив складу суміші, що насичує, на процеси дифузійного насичення сірого чавуну СЧ12. Показано, що при використанні різних активаторів (табл. 1, 2) найбільшу швидкість хромування забезпечує введення до складу суміші активаторів NH_4Cl або NH_4F .

Фазовий рентгенівський аналіз показав, що отримані покриття на сірому чавуні СЧ12 складаються з карбідів хрому Cr_{23}C_6 та Cr_7C_3 . Карбідна зона за однакових умов дифузійного насичення утворюється при кількостях активаторів, що перевищує 7 %. Максимальна глибина дифузійного шару (загальна), відповідає вмісту приблизно 4 % активаторів в насичуючій суміші (рис. 1 а, б). При застосуванні сумішей, в яких в якості активаторів використано солі NaF і NaCl , глибина дифузійного шару збільшується з підвищенням їх відсоткового вмісту, однак суцільний карбідний шар при цьому (рис. 1 в, г) не утворюється.

При використанні в якості активаторів NH_4Cl та NH_4F спостерігається помітне збільшення карбідної зони, аж до вмісту 10-13 % активатора в суміші (рис. 2 а, б), що не спостерігається при використанні активаторів NaCl та NaF (рис. 2 в, г).

Термічна і хіміко-термічна обробка

Таблиця 1

Властивості дифузійного хромованого шару від складу активатора і насичуючої суміші

Склад суміші	Активатор							
	NH ₄ Cl				NH ₄ F			
	глибина шару, мкм	корозійна стійкість, г/м ² • год	окислення 800 °С, г/м ² • год	відносна зносостійкість, К	глибина шару, мкм	корозійна стійкість, г/м ² • год	окислення 800 °С, г/м ² • год	відносна зносостійкість, К
1. 79%FeCr +20%Al ₂ O ₃ +1%Ak	120	12,73	7,4	5,36	50	13,37	12,9	8,03
2. 67%FeCr +20%Al ₂ O ₃ +13%Ak	140	1,51	4,03	21,2	110	5,31	10,5	15,03
3. 73%FeCr +20%Al ₂ O ₃ +7%Ak	100	11,09	8,03	1,9	76	11,14	15,04	1,4
4. 73%FeCr +20%Al ₂ O ₃ +7%Ak	100	11,09	8,03	1,9	76	11,14	15,04	1,4
5. 76%FeCr +20%Al ₂ O ₃ +4%Ak	150	12,24	3,1	7,6	150	13,16	9,7	2,86
6. 70%FeCr +20%Al ₂ O ₃ +10%Ak	100	1,92	6,52	18,21	125	15,3	10,5	12,02
7. 73%FeCr +20%Al ₂ O ₃ +7%Ak	100	11,09	8,03	1,9	76	11,14	15,04	1,4

Таблиця 2

Властивості дифузійного хромованого шару від складу активатора і насичуючої суміші

Склад суміші	Активатор							
	NaCl				NaF			
	глибина шару, мкм	корозійна стійкість, г/м ² • год	окислення 800 °С, г/м ² • год	відносна зносостійкість, К	глибина шару, мкм	корозійна стійкість, г/м ² • год	окислення 800 °С, г/м ² • год	відносна зносостійкість, К
1. 79%FeCr +20%Al ₂ O ₃ +1%Ak	30	13,56	20,05	2,05	30	16,61	20,16	1,7
2. 67%FeCr +20%Al ₂ O ₃ +13%Ak	100	8,2	14,99	13,31	90	9,8	15,4	10,5
3. 73%FeCr +20%Al ₂ O ₃ +7%Ak	50	12,23	20,2	1,3	50	12,48	25,8	1,1
4. 73%FeCr +20%Al ₂ O ₃ +7%Ak	50	12,23	20,2	1,3	50	12,48	25,8	1,1
5. 76%FeCr +20%Al ₂ O ₃ +4%Ak	100	13,04	14,69	5,13	100	14,44	15,4	3,17
6. 70%FeCr +20%Al ₂ O ₃ +10%Ak	60	8,7	18,4	11,07	60	11,3	19,4	8,07
7. 73%FeCr +20%Al ₂ O ₃ +7%Ak	50	12,23	20,2	1,3	50	12,4	25,8	1,1

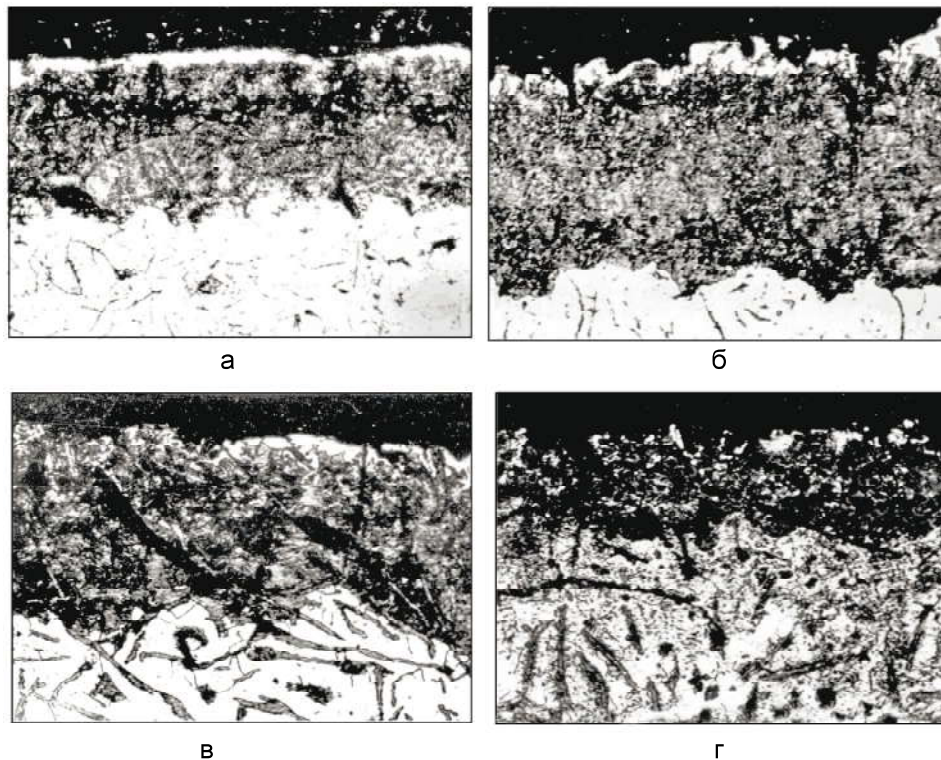


Рис. 1. Мікроструктура поверхневого шару чавуну СЧ12 після дифузійного хромування. а – в суміші з 4 % NH_4Cl ; б – в суміші з 4 % NH_4F ; в – в суміші з 4 % NaCl ; г – в суміші з 4 % NaF , $\times 150$.

Якщо прийняти, що процес формування карбідної зони на чавуні йде за рахунок дифузії атомів вуглецю з підкладок у бік покриття, то фронтом реакції утворення карбідів є зовнішня поверхня виробу, що підтверджується утворенням проміжної зони з перлітовою структурою (рис. 2 а). Проміжна зона, як можна побачити, залежить від відсоткового вмісту активуючих добавок в насичуючій суміші. На рис. 3 а наведено графік залежності глибини дифузійного шару від складу суміші. Показано, що при збільшенні вмісту досліджуваних активаторів від 4 до 7 % спостерігається зменшення загальної товщини дифузійного шару. Це можна пояснити настанням рівноважного стану в суміші. Надалі при підвищенні вмісту активатора, товщина дифузійного шару зростає.

Дослідження показали, що коефіцієнт відносної зносостійкості сірого чавуну СЧ12 після дифузійного хромування знаходиться в прямій залежності від глибини дифузійного шару (рис. 3 б). Корозійна стійкість покриття зі збільшенням товщини карбідної зони також збільшується (рис. 3 в). В той же час жаростійкість зі збільшенням відсоткового вмісту активатора різко зменшується. Це вказує на те, що фазовий склад і морфологія структури шару має істотний вплив на процеси окислення (рис. 3 г).

Математична обробка наведених вище результатів дозволила отримати відповідні залежності поліноміального типу.

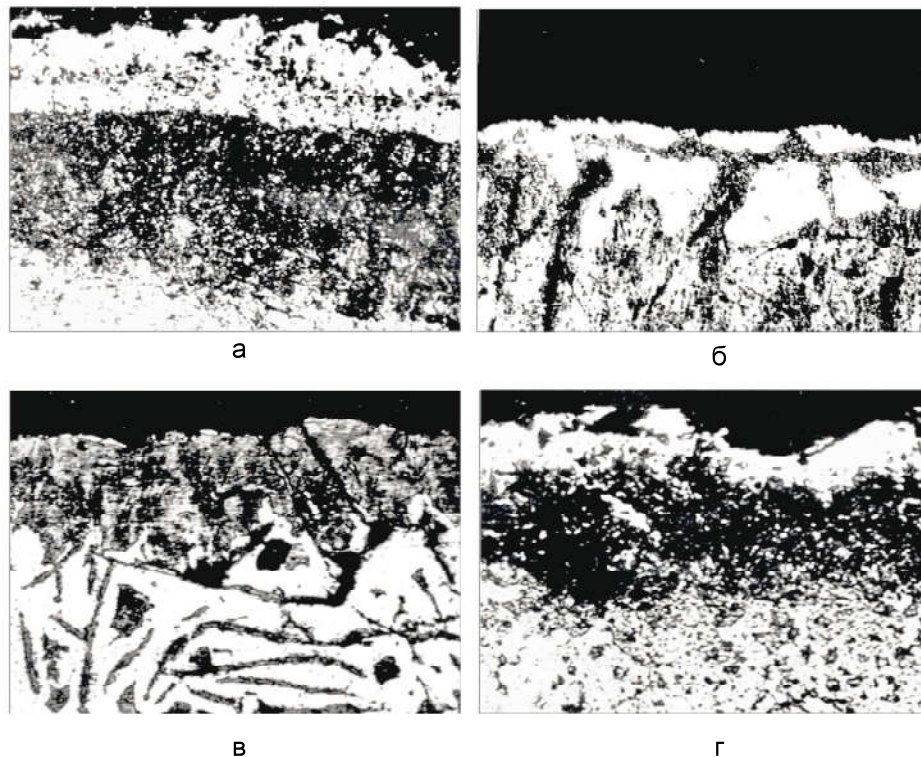


Рис. 2. Мікроструктура поверхневого шару чавуну СЧ12 після дифузійного хромування. а – в суміші з 13 % NH_4Cl ; б – в суміші з 13 % NH_4F ; в – в суміші з 13 % NaCl ; г – в суміші з 13 % NaF , $\times 150$.

Діаграми «властивість-склад», побудовані на підставі цих моделей, відображають залежність показників властивостей досліджуваного матеріалу від складу суміші, що насичує. На цих діаграмах прямі, паралельні сторонам концентраційного трикутника, відповідають постійному відсотковому вмісту Al_2O_3 в дослідній суміші.

Для прикладу розглянемо діаграми залежності показників хромуваного шару на сірому чавуні СЧ12, отриманого при використанні в насичуючій суміші в якості активатора різної кількості NaCl .

Залежність глибини дифузійного шару від вмісту NaCl в суміші, що насичує, представлена на рис. 4 а. Як бачимо, на концентраційному трикутнику спостерігається дві зони. Зі збільшенням відсоткового вмісту активатора, збільшується глибина дифузійного шару (тобто карбідна зона) права сторона трикутника. Від 4 до 7 % активатора спостерігається збільшення проміжної зони, ліва сторона трикутника. Як видно з рис. 4 б, де представлена залежність швидкості корозії від відсоткового вмісту активатора NaCl в суміші, що насичує, криві обернені опуклістю вниз і до правого кута трикутника. Це означає, що при збільшенні відсоткового вмісту активатора корозійна стійкість покращується по кривій з максимумом.

На рис. 4 в наведена діаграма залежності швидкості окислення від кількості NaCl в насичуючій суміші. Це видно по зміщенню вздовж бісектриси правого кута трикутника наявний максимум. Зменшення

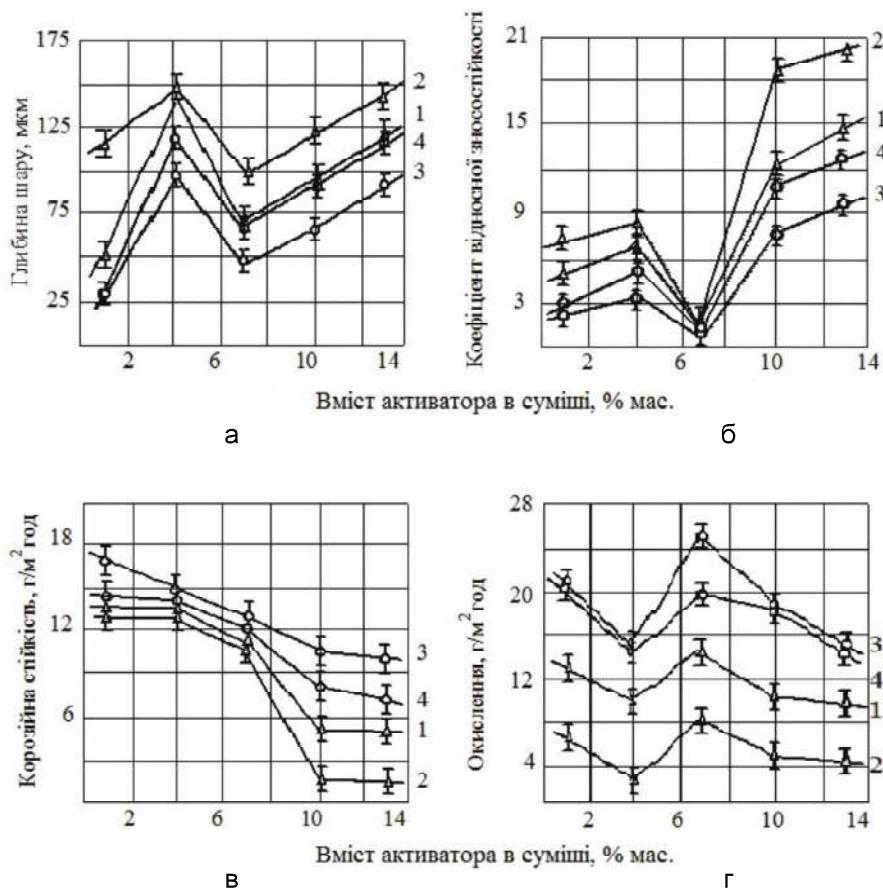


Рис. 3. Вплив вмісту активатора в суміші на: а – глибину дифузійного шару; б – коефіцієнт відносної зносостійкості; в – корозійну стійкість; г – окислення дифузійного шару. 1 – NH_4F ; 2 – NH_4Cl ; 3 – NaF ; 4 – NaCl .

швидкості окислення також описується кривою з максимумом і залежить від відсоткового вмісту активатора в суміші. Залежність коефіцієнта відносної зносостійкості дифузійного шару від вмісту NaCl представлена на рис. 4 г.

Аналогічні залежності досліджуваних характеристик дифузійного шару на сірому чавуні СЧ12 від відсоткового вмісту активатора в суміші, отримані для випадків при використанні інших активаторів (NH_4F , NH_4Cl , NaF).

Аналіз діаграм говорить про важливу роль активаторів в процесі дифузійного хромування. Вони сприяють утворенню активних атомів хрому, що забезпечує утворення суцільного карбідного покриття.

Таким чином встановлено важливу роль активаторів в процесі дифузійного хромування. Показано, що вони сприяють утворенню активних атомів хрому, що забезпечує утворення суцільного карбідного покриття. При дифузійному хромуванні сірого чавуну СЧ12 з метою підвищення корозійної стійкості дифузійного шару в суміш, що насичує, необхідно вводити активатори NH_4Cl та NH_4F у кількості 10-13 %.

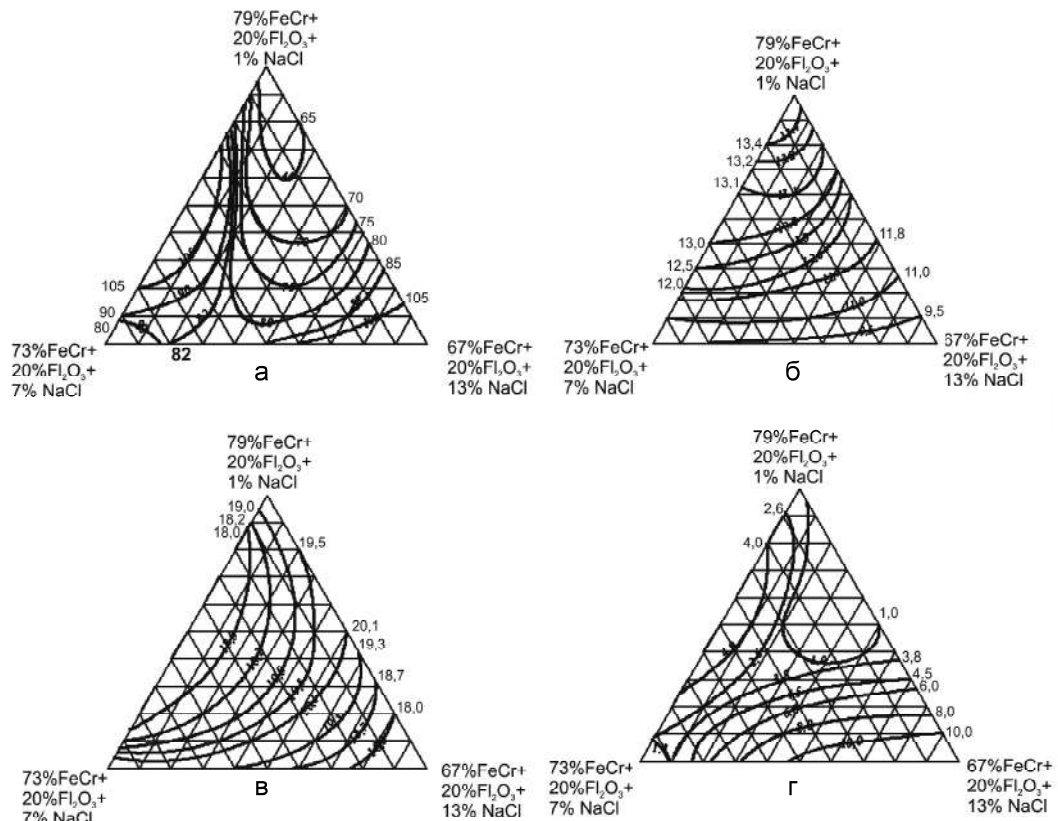


Рис. 4. Вплив складу насичуючої суміші з активатором NaCl на: а – глибину дифузійного шару; б – корозійну стійкість дифузійного шару; в – окислення дифузійного шару; г – коефіцієнт відносної зносостійкості дифузійного шару.

Суттєве збільшення коефіцієнта відносної зносостійкості сірого чавуну СЧ12 спостерігається при введенні в насичуючу суміш активаторів NH_4Cl та NH_4F у кількості 10-13 %. Введення в суміш активаторів NH_4Cl та NH_4F в межах 4-6 % забезпечує підвищення жаровиностійкості дифузійного хромованого шару в 10-15 разів. Застосування активаторів NaCl NaF при дифузійному хромуванні недоцільно, оскільки при введенні їх в насичуючу суміш у кількості ≤ 13 % вони не дають суцільного карбідного шару, що значно погіршує його експлуатаційні характеристики.

Література

1. Горбатюк Р.М., Лоскутов В.Ф., Лоскутова Т.В. Комплексне насичення твердих сплавів ніобієм та хромом // Вісник Тернопільського державного технічного університету. – 1998. – Т. 3.– Ч. 4.
2. Бялік, О.М., Черненко В.С., Писаренко В.М., Москаленко Ю.Н. Металознавство. – К.: Політехніка, 2008. – 384 с.
3. Попович В., Попович В. Технологія конструкційних матеріалів і матеріалознавство словник довідник. – Львів: Світ, 2010. – 304 с.

4. Хижняк В. Г., Аршук М. В., Дацюк О. Е. Дифузійні покриття за участю титану, алюмінію та кремнію на сталі 12X18H10T // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2014. – № 5. – С. 84-88.
5. Константинов В.М., Ковальчук А.В., Дашкевич В.Г. Свойства двухслойных износостойких покрытий «термодиффузионный слой – TiAlN» на сталях // Журнал фізики та інженерії поверхні. – 2016. – Т. 1, № 2. – С. 213-224.

References

1. Gorbatyuk R.M., Loskutov V.F., Loskutova T.V., *Visnyk Ternopilskoho derzhavnoho tekhnichnoho universytetu*, 1998, Vol. 3, Part 4 [in Ukrainian].
2. Bialik, O.M., Chernenko B.C., Pisarenko V.M, Moskalenko Yu.N., *Metaloznavstvo* (Metal Knowledge), Kyiv, Polytechnika, 2008, 384 p. [in Ukrainian].
3. Popovich V., Popovich V., *Tekhnolohiya konstruktivnykh materialiv i materialoznavstvo slovnyk dovidnyk* (Technology of construction materials and material knowledge: vocabulary), Lviv, Svit, 2010, 304 p. [in Ukrainian].
4. Khizhnyak V.G., Arshuk M.V., Datsyuk O.E., *Naukovi visti NTUU "KPI" 2014*, No. 5, pp. 84-88 [in Ukrainian].
5. Konstantinov V.M., Kovalchuk A.V., Dashkevich V.G., *Zhurnal fizyky ta inzheneriyi poverkhni*, 2016, Vol. 1, No. 2, pp. 213-224 [in Russian].

Одержано 19.03.20

S. G. Kondrashova, Ye. V. Saprikin, V. V. Naumyk

The saturating mixture composition influence on the structure and properties of the diffusion chrome layer on gray cast iron

Summary

The article presents the results of research on the selection of the saturating mixture optimal composition during chromium plating of gray cast iron. It's carried out the microstructural studies of the surface layer of gray cast iron SCh12, obtained using saturating mixtures with different activators and their different percentages. Phase X-ray analysis showed that the obtained coatings on cast iron consist of chromium carbides Cr_{23}C_6 and Cr_7C_3 . The carbide zone under the same conditions of diffusion saturation is formed at the amounts of activators exceeding 7 %.

It is shown that the coefficient of relative wear resistance of gray cast iron after diffusion chromium plating is directly dependent on the depth of the diffusion layer. The corrosion resistance of the coating with increasing thickness of the carbide zone also increases. At the same time, heat resistance decreases sharply with increasing percentage of activator. That is, the phase composition and morphology of the layer structure have a significant influence on the oxidation processes

According to the method of experiment simplex-lattice planning, mathematical models of the dependences of the depth of the diffusion layer, corrosion resistance, oxidation, and the coefficient of relative wear resistance on the saturating mixture composition were obtained. Based on the obtained dependences, triple "property-composition" diagrams are constructed. The diagrams analysis confirmed the important role of activators in the process of diffusion chromium plating. It is shown that they

promote the formation of active chromium atoms, which provides the formation of a continuous carbide coating.

It has been established that during diffusion chromium plating of gray cast iron SCh12 in order to increase the corrosion resistance of the diffusion layer in the saturating mixture, it is necessary to introduce NH_4Cl and NH_4F activators in an amount of 10...13 %. It also provides with an increase in the coefficient of relative wear resistance of gray cast iron. The introduction into the saturating mixture of NH_4Cl and NH_4F activators, within 4...6 % provides an increase in the scale resistance of the diffusion chromium layer by 10...15 times.

The use of NaCl and NaF activators during diffusion chromium plating is impractical because when introduced into the mixture it saturates, in an amount of $\leq 13\%$ they do not give a continuous carbide layer, significantly worsens its performance.

Keywords: diffuse saturation, chromium plating, activator, diffusion layer depth, corrosion resistance, scale resistance.

Жунал **МОН** внесено до Переліку наукових фахових видань України згідно наказу Міністерства освіти і науки України №409 від 17.03.2020.

Повна назва журналу
**"Науково-технічний журнал
"Металознавство та обробка металів"**

Для регулярного одержання журналу потрібно перерахувати вартість замовлених номерів на розрахунковий рахунок Фізико-технологічного інституту металів та сплавів НАН України.

Вартість одного номера журналу - 50 грн., передплата на рік – 200 грн.
Ціна архівних номерів 1995 – 2018 рр. – 10 грн.

**Розрахунковий рахунок для передплатників,
спонсорів і рекламодавців:**

р/р UA828201720313251001201012215,
банк ДКСУ в м. Києві код банку 820172

Отримувач - ФТІМС НАН України, код ЄДРПОУ 05417153,
з посиланням на журнал "МОН"

Копію документа передплати та відомості про передплатника
просимо надсилати до редакції,
вказавши номер і дату платіжного документа.