

1547464

Московский Государственный Технический Университет
им. Н.Э. Баумана

На правах рукописи

МЕЛЬНИКОВ РОМАН АНАТОЛЬЕВИЧ

НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА
ПОЛУЧЕНИЯ КОРРОЗИОННО-СТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ
ПРИ ХРОМИРОВАНИИ СТАЛЕЙ ЦИРКУЛЯЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Специальность 05.16.01 - Металловедение и термическая
обработка металлов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Мельников

Москва - 1995

Работа выполнена в Московском Государственном Техническом
Университете им. Н.Э.Баумана.

Научный руководитель- заслуженный деятель науки и техники РФ,
член-корреспондент АЕН РФ, доктор техни-
ческих наук, профессор АРЗАМАСОВ Б.Н.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник ЩЕРБЕДИНСКИЙ Г.В.

кандидат технических наук, начальник
центральной заводской лаборатории ЕРМАКОВА Л.А.

Ведущее предприятие - ГНЦ ВИАМ

Защита диссертации состоится "28 июня" 1995 г. на засе-
дании диссертационного совета К 053.15.13 в Московском Государ-
ственном Техническом Университете по адресу:

107005, Москва, 2-ая Бауманская ул., 5

Ваш отзыв на _____
печатью, просим

С диссертации
Н.Э.Баумана

Телефон д
Авторефер
УЧЕНЫЙ С
ДИССЕРТАЦИОН
К.Т.Н., ДО

Подписано к пе
Типография М

1547464

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. К настоящему времени человечество осознало необходимость внедрения экологически чистых и ресурсосберегающих технологий улучшения поверхностных свойств деталей машин. Экономическая целесообразность и малое содержание в земной коре легирующих элементов коррозионно-стойких сталей выдвинуло проблему разработки технологий получения защитных покрытий на доступных углеродистых сталях.

Большой интерес представляет создание на поверхности деталей машин диффузионных карбидохромовых покрытий. Это объясняется тем, что карбиды хрома обладают рядом ценных свойств - высокой твердостью, температурой плавления, коррозионной стойкостью.

Однако, возможность замены дорогостоящих коррозионно-стойких сталей углеродистыми с диффузионным карбидохромовым покрытием сдерживается опасностью развития локальной коррозии.

Теоретический и практический интерес представляет получение диффузионных карбидохромовых покрытий циркуляционным методом, отличаемого от традиционных порошкового и прямоточного проведения процесса в замкнутом объеме с низким расходом исходных материалов, широкими возможностями управления процессом, экологичностью.

Цель и задачи исследования. На основе научного анализа, экспериментальных исследований кинетики формирования, структуры, химического и фазового состава разработать процесс получения коррозионно-стойкого покрытия при хромировании углеродистых сталей циркуляционным методом.

В работе решались следующие задачи:

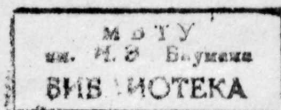
1. Установить причины неудовлетворительной стойкости карбидохромовых покрытий к локальной коррозии.
2. Изучить особенности формирования диффузионной зоны при хромировании углеродистых сталей.
3. Теоретически и экспериментально определить способ повышения коррозионной стойкости карбидохромовых покрытий на углеродистых сталях. Разработать процесс получения коррозионно-стойкого покрытия.
4. Исследовать коррозионное поведение покрытий в растворах NaCl, вызывающих развитие локальной коррозии.
5. Выработать рекомендации по использованию диффузионных карбидохромовых покрытий в качестве коррозионно-стойких.

НТБ МГТУ им. Н.Э.Баумана



1547464

Мельников Р.А. Научное обс



Научная новизна. Установлено, что при хромировании и последующем длительном отжиге углеродистых сталей в поверхностных слоях развивается диффузионная пористость. Показано, что причиной развития пор является некомпенсированный перенос железа в карбидохромовое покрытие. Исследована кинетика роста и характеристики пористости при длительном отжиге хромированной стали.

Установлена связь коррозионной стойкости карбидохромового покрытия с наличием пор и химическим составом покрытия. Развита предположения о способах влияния на диффузионную подвижность железа при формировании покрытия и сделан вывод об отрицательном влиянии подслоя никеля на повышение сплошности карбидохромового покрытия.

На основе научного анализа и экспериментальных исследований впервые предложен способ устранения пористости карбидохромовых покрытий и повышения их коррозионной стойкости предварительным нанесением слоя молибдена перед диффузионным хромированием.

Практическая ценность работы.

Определена коррозионная стойкость диффузионных карбидохромовых покрытий с подслоем молибдена и подслоем никеля в водных растворах NaCl. Разработан процесс получения коррозионно-стойкого карбидохромового покрытия на углеродистых сталях.

Установлено, что для повышения коррозионной стойкости диффузионных карбидохромовых покрытий в хлоридсодержащих средах целесообразно перед хромированием наносить слой молибдена.

Показана возможность замены технологии гальванического хромирования технологией диффузионного хромирования циркуляционным методом с предварительным нанесением слоя молибдена.

Предложены рекомендации по использованию диффузионных карбидохромовых покрытий в качестве коррозионно-стойких.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на научных семинарах кафедры "Материаловедение и термическая обработка" МГТУ им. Н.Э.Баумана.

Публикации. Результаты диссертационной работы изложены в 2 печатных работах, зарегистрирована заявка на изобретение.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы (100 наименований) и приложения. Содержит 140 страниц машинописного текста, 42 иллюстрации, 13 таблиц. Приложения содержат акты использования результатов работы ГНЦ ВИАМ и А.О. "Московский мясокомбинат Минкомс".

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель исследования, показана её научная новизна и изложены основные положения, которые выдвигаются автором для защиты.

В первой главе на основе анализа литературных данных показано, что до настоящего времени не установлены причины склонности диффузионных карбидных покрытий к местной коррозии. Не изучены механизмы образования пор в карбидных покрытиях, что не позволяет разработать научно обоснованные способы борьбы с "гибелью" покрытий. Для защиты углеродистых сталей от коррозии необходимо разработать процесс получения коррозионно-стойкого карбидохромового покрытия.

Во второй главе дана характеристика используемых материалов, и описана методика проведенных исследований.

В качестве исследуемых материалов применяли стали 40Х и У8. Образцы были изготовлены в виде дисков диаметром 20 и высотой 5 мм. Шлифование образцов проводили с двух сторон с глубиной резания 2 мкм. Измерение толщины диска проводили на длинномере ИЗВ-1. Разброс толщины диска в различных местах составлял ± 1 мкм. Это дало возможность измерять смещение положения внешней поверхности диска и межфазной границы "карбидное покрытие-сталь" относительно первоначального положения поверхности.

Хромирование проводили в лабораторной циркуляционной установке. Для этого в рабочую камеру отдельно помещали хром марки ХО и образцы, нагревали до температуры 1000 °С, камеру заполняли парами йода, газовую смесь приводили в движение вентилятора в циркуляционное движение. Время хромирования составляло 2, 4 и 5 ч.

Длительный отжиг хромированных образцов проводили при той же температуре (1000 °С) в течение 50 и 100 ч. Для предотвращения окисления образцы запаивали в кварцевую ампулу, заполненную аргоном. Перед запаиванием ампулы аргон откачивали до остаточного давления 13,3 Па. Отжиг проводили как циклический по схеме: нагрев до 1000 °С, 4 ч, выдержка 8 ч, охлаждение до комнатной температуры 12 ч; так и непрерывный при 1000 °С в течение 100 ч.

Структуру, фазовый и химический состав диффузионных слоев исследовали с помощью различных методов. Металлографический анализ проводили на микроскопе "Neophot-21", рентгеноструктурный - на установке ДРОН-4-07 в лучах Cu_α . Микрорентгеноспектральный анализ

проводили на электронном микроскопе БС-340 с рентгеновским анализатором фирмы Link Analytical. На анализаторе по специальной программе оценивали видимую пористость на трех участках шлифа при увеличении $\times 1000$. Площадь поля зрения составляла 170 мкм^2 . Оже-спектроскопический анализ проводили на Оже-микроанализаторе фирмы Jeol JAMP-10S. Погрешность измерения концентраций железа и хрома составляла 10 % ат. Площадь, размер и число пор в диффузионной зоне определяли методами количественной металлографии на автоматическом анализаторе структуры Eriquant и с помощью программы обработки изображений "Видеолаб".

Для выявления структуры диффузионной зоны образцы подвергали травлению в реактивах Мураками (10 г $\text{K}_3(\text{FeCN})_6$, 10 г NaOH , 100 мл H_2O) и 3-5 % растворе HNO_3 в этиловом спирте.

Измерение твердости диффузионной зоны проводили на микротвердомере фирмы Shimadzu HNV-2000 при нагрузке 0,1 н в течение 5 с.

Исследование плотности образцов проводили методом гидростатического взвешивания в трибромэтаноле при температуре $25 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Погрешность измерений плотности составляла 1 % мас.

Коррозионные исследования проводили снятием анодно-потенциодинамических кривых в водных растворах NaCl при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ с помощью потенциостата ПИ-50-1. Скорость развертки потенциала составляла 1,8 В/ч. Испытания на питтинговую коррозию проводили в соответствии с ГОСТ 9.912-89 в растворе следующего состава: 0,3 г/л Na_2SO_4 + 0,4 г/л NaCl при $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Определение потенциала коррозии проводили после погружения в раствор спустя не менее 1 ч. Определение базиса питтингоустойчивости $E_{\text{пит}}$ проводили гальваностатически при плотностях тока 0,3 А и 3 А/м² в течение 1 ч. Гравиметрические испытания проводили в 1 % водном растворе NaCl при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 172 ч. Изменение массы оценивали на весах марки ГЛР-200 с точностью $5 \cdot 10^{-7} \text{ кг}$.

При металлографическом определении толщины карбидного покрытия, измерении микротвердости, изменении массы при коррозии использовали методы математической статистики.

Третья глава посвящена исследованиям особенностей формирования диффузионной зоны при хромировании сталей 40Х и У8 и последующем длительном отжиге.

Особенностью хромирования углеродистых сталей, содержащих более 0,2 % мас. углерода является образование на поверхности диффузионного карбидного покрытия, отличающегося высокой твердостью и

износостойкостью. Железо, наряду с осаждающимся хромом, входит в состав сложных карбидов $(Cr, Fe)_{23}C_6$ и $(Cr, Fe)C_3$. После хромирования $1000^\circ C$, 5 ч карбидное покрытие на стали 40Х состоит из двух слоев: внешнего - карбида $(Cr, Fe)_{23}C_6$, толщиной ~ 4 мкм, и внутреннего $(Cr, Fe)C_3$, толщиной ~ 16 мкм.

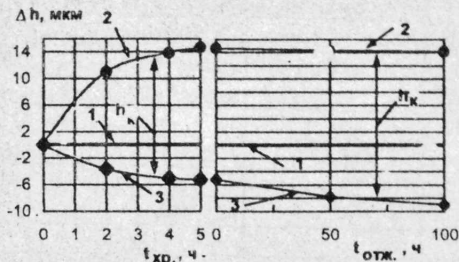


Рис.1. Изменение положения поверхности диска (2) и границы карбидного покрытия (3) относительно исходного положения поверхности (1) в процессе хромирования при $1000^\circ C$ и отжига при $1000^\circ C$ после хромирования

Установлено, что в процессе хромирования примерно на 70 % карбидохромовое покрытие формируется за счет его роста наружу, и на 30 % - в глубь насыщаемого образца (рис.1). В процессе последующего отжига взаимная диффузия приводит к увеличению толщины покрытия. После 50 ч отжига толщина карбидохромового покрытия составляет 22 мкм, а после 100 ч отжига - 23 мкм (рис.1). Микрорентгеноспектральным анализом установлено, что при хромировании и отжиге карбидохромовое покрытие находилось в контакте с аустенитом (содержание хрома под карбидным покрытием не превышало 9 %). Содержание железа в карбидохромовом покрытии непрерывно увеличивалось и составило: после хромирования - 7,6 %, после отжига 50 ч - 21,1 %, после отжига 100 ч - 27 % мас., что подчиняется параболической зависимости от времени отжига. После 50 и 100 ч отжига карбидохромовое покрытие состоит из одного сложного карбида $(Cr, Fe)C_3$, который наиболее термодинамически устойчив в системе $Cr-Fe-C$.

На границе карбидного покрытия и обезуглероженной зоны в процессе хромирования и отжига происходило образование и развитие пористости (табл.1). Изменение среднего размера пор от времени отжига подчиняется параболической зависимости.

Парциальный коэффициент диффузии железа в аустените превышает парциальный коэффициент диффузии хрома. Поэтому, развитие пористости является следствием превышения диффузионного потока железа в карбидохромовое покрытие по сравнению с противоположным потоком хрома в сталь.

Таблица 1

Классификация пор по размерам, %

Вид обработки размеры пор, мкм	Хромирование 1000 °С, 5 ч	Хромирование 1000 °С, 5 ч, отжиг 1000 °С, 50 ч	Хромирование 1000 °С, 5 ч, отжиг 1000 °С, 100 ч
0 - 2	45,6	0,41	0,14
2 - 4	46,0	3,52	10,15
4 - 6	8,4	47,62	15,49
6 - 8	-	40,17	19,06
8 - 10	-	8,28	18,69
10 - 12	-	-	16,03
12 - 14	-	-	6,23
14 - 16	-	-	6,23
16 - 18	-	-	2,49
18 - 20	-	-	2,49
20 - 22	-	-	0,49
Средний размер (диаметр)	1,9	6,5	8,9
Общее количество на 6 мм	47	166	250
Пористость, % вдоль межфазной границы	2,72	15,2	31,55
Пористость, % при $S=170 \text{ мкм}^2$	0,32	1,05	2,06

Согласно термодинамическому критерию эффекта Киркендалла преимущественный диффузионный поток направлен в вещество с большей скрытой теплотой плавления. Так как скрытая теплота плавления пропорциональна температуре плавления (для Cr-C_3 , $T_{\text{пл}}=1665 \text{ }^\circ\text{C}$, а для железа $T_{\text{пл}}=1539 \text{ }^\circ\text{C}$), то большая диффузионная подвижность железа соответствует термодинамическому критерию. На месте ушедших атомов железа оставались вакансии, которые объединяясь, образовывали поры. Поры также обнаружены на поверхности карбидохромового покрытия и сосредоточены преимущественно по границам зерен.

Измерение микротвердости в диффузионной зоне показало, что с ростом пористости на межфазной границе в процессе отжига твердость падает, причем в зоне пор она меньше, чем для стальной основы. Твердость карбидохромового покрытия также уменьшается, что объясняется замещением атомов хрома в металлической подрешетке карбида $(Cr,Fe)_7C_3$ атомами железа и ослаблением сил межатомной связи.

Рост пор по границам зерен карбидохромового покрытия, а также направленная текстура покрытия, совпадающая с направлением диффузионного потока свидетельствует о дефектности границ зерен в покрытии и преобладании зернограничной диффузии над объемной. На Рис.2 приведены зависимости логарифма концентрации железа от глубины проникновения в карбидное покрытие. Линейная зависимость является признаком зернограничной диффузии железа в карбидное покрытие.

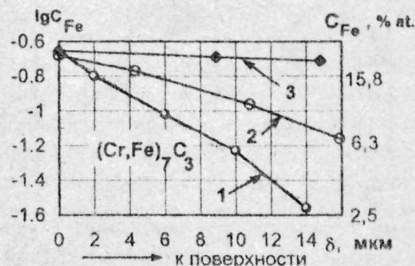


Рис.2. Зависимость концентрации железа от глубины проникновения в карбидное покрытие стали 40X: 1-после хромирования 1000 °С, 5 ч; 2,3-после хромирования и отжига при 1000 °С в течение 50 и 100 ч соответственно

Повышенная концентрация железа на границах зерен в карбидном покрытии подтверждается исследованиями с помощью Оже-спектроскопии. Концентрация железа на соседних линиях сканирования и на одинаковом расстоянии от поверхности изменяется от 6,4 % до 28,1 ат.

Следовательно, при хромировании углеродистой стали происходит не только преимущественная диффузия железа в карбидное покрытие по сравнению с диффузией хрома в сталь, что приводит к образованию пор, но и в результате зернограничной диффузии границы зерен покрытия обогащаются железом.

Схема формирования диффузионного карбидохромового покрытия представлена на рис.3.

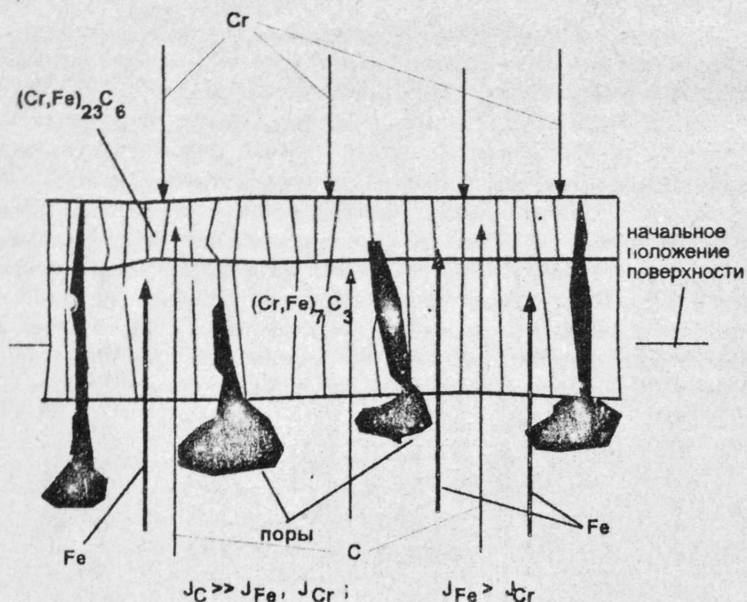


Рис.3. Схема формирования карбидного покрытия при хромировании углеродистых сталей

Поэтому, причиной неудовлетворительной стойкости карбидохромовых покрытий против локальной коррозии в слабоокислительных и восстановительных средах является развитие пористости и обогащение границ зерен железом.

Из анализа результатов следует, что образования пор можно избежать, уравнив противоположные потоки хрома и железа. Так как диффузионный поток определяется парциальным коэффициентом диффузии, то необходимо снизить парциальный коэффициент диффузии железа.

В четвертой главе рассмотрены и экспериментально проверены возможные способы выравнивания диффузионных потоков железа и хрома за счет уменьшения диффузионной подвижности железа. Проанализированы данные литературы о влиянии примесных элементов на диффузионную подвижность железа в аустените. Диффузионный поток характеризуется парциальным коэффициентом диффузии, определяемый коэффициентом самодиффузии и термодинамическим множителем:

$$D_{Fe} = D_{Fe}^* \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_{Fe}}{\partial \ln N_{Fe}}\right),$$

где D_{Fe}^* - коэффициент самодиффузии железа, зависящий от примеси,

$\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_{Fe}}{\partial \ln N_{Fe}}\right)$ - термодинамический множитель.

Поэтому, необходимо вводить элемент, снижающий как коэффициент самодиффузии железа в присутствии примеси, так и коэффициент термодинамической активности железа.

Из анализа литературы следовало, что таким элементом является молибден. Значение свободной энергии Гиббса карбидов молибдена близко к энергии Гиббса карбидов хрома, поэтому предварительное нанесение слоя молибдена на поверхность детали перед хромированием не приведет к изменению типа карбидного покрытия на основе хрома.

Для проверки влияния других элементов на сплошность хромированного слоя был выбран никель, повышающий пластичность устенина. При введении никеля, несмотря на снижение коэффициента активности железа и уменьшение термодинамического множителя сильно возрастает коэффициент самодиффузии железа, что приводит, в конечном итоге, к увеличению парциального коэффициента диффузии железа.

На одну серию образцов сталей 40X и У8 перед диффузионным хромированием был нанесен слой молибдена толщиной 1,5 мкм осаждением из потока в вакууме магнетронным методом, на другую - гальваническим осаждением нанесен слой никеля толщиной 2 мкм. Затем образцы были подвергнуты диффузионному хромированию циркуляционным методом при 1000 °С в течение 4 ч.

Установлено, что для образцов с подслоем молибдена на поверхности образуется покрытие, состоящее из карбида $(Cr, Fe, Mo)_{23}C$, толщиной ~ 20 мкм, причем молибд присутствует как в карбидном покрытии (содержание на внутренней границе составило 3 % мас.), так и в твердом растворе (содержание составило 1,5 % мас.). Для образцов с подслоем никеля карбидное покрытие состоит из карбида $(Cr, Fe, Ni)_3C$, толщиной ~18,5 мкм, причем содержание никеля на внутренней границе составило 0,5 %. Никель сосредоточен под карбидным покрытием - его содержание составило 11 % мас.

Среднее содержание железа в карбидохромовом покрытии с подслоем молибдена наименьшее и составило ~5 % мас. Смещение межфазной границы в глубь стали относительно исходного положения увеличилось с 30 до 35 %.

Для образца с подслоем никеля содержание железа в карбидном покрытии составило ~9 % мас. Смещение межфазной границы в глубину уменьшилось и составило ~25 %. Никель препятствует диффузии хрома в сталь и способствует диффузии железа в карбидное покрытие.

При введении молибдена твердость зоны под карбидохромовым покрытием повысилась на 50 %, по сравнению с твердостью зоны под карбидным покрытием образца без подслоя. Перепад между твердостью покрытия и твердым раствором на межфазной границе также уменьшился с 1000 до 650 единиц микротвердости. Уменьшение перепада твердости по глубине диффузионной зоны способствует повышению эксплуатационных свойств детали. Небольшое снижение твердости карбидохромового покрытия объясняется тем, что твердость карбида $(Cr, Fe, Mo)_3C_6$ меньше, чем карбида $(Cr, Fe)_3C_3$. Эти изменения важны для деталей, испытывающих контактные нагрузки.

Для образца после хромирования с подслоем никеля твердость карбидного покрытия, состоящего из карбида $(Cr, Fe, Ni)_3C_3$, немного ниже (на 50 единиц) твердости покрытия образца без подслоя.

После хромирования образцы с различными подслоями были подвергнуты непрерывному отжигу в атмосфере аргона при 1000 °C, 100 ч. Установлено, что для всех образцов карбидное покрытие состояло из одного карбида M_3C_3 , а уменьшение межплоскостных расстояний наблюдалось в ряду: $Cr_3C_3 \rightarrow (Cr, Fe, Mo)_3C_3 \rightarrow (Cr, Fe)_3C_3 \rightarrow (Cr, Fe, Ni)_3C_3$, что соответствует тенденции увеличения содержания железа в металлической подрешетке карбида. В диффузионной зоне образцов наблюдались поры, сосредоточенные, в основном, вдоль межфазной границы "карбидное покрытие - сталь" (табл. 2).

Установлено, что характеристики пористости для хромированного образца без подслоя как после циклического, так и после непрерывного отжига близки (табл. 1 и табл. 2). Следовательно, термические напряжения, и напряжения, вызванные разными удельными объемами карбидной фазы и стали не оказывают заметного влияния на рост пор, а основной механизм развития пористости - диффузионный, вызванный нескомпенсированным переносом железа в карбидохромовое покрытие.

Измерение микротвердости хромированных образцов с различными подслоями после непрерывного отжига (1000 °C, 100 ч) показало, что для образца без подслоя и с подслоем никеля в зоне пористости твердость в 2,5-3 раза меньше, чем для образца с подслоем молибдена. Несмотря на небольшое снижение твердости при отжиге вблизи межфазной границы образца с подслоем молибдена, при введении молибдена про-

изошло уменьшение развития пористости в карбидохромовом покрытии.

Таблица 2

Классификация пор по размерам в диффузионной зоне хромированной стали 40X (1000 °C, 4 ч) после непрерывного отжига (1000 °C, 100 ч)

Размеры пор, мкм	Без подслоя	С подслоем молибдена	С подслоем никеля
0 - 2	0,1	-	-
2 - 4	9,38	21,8	6,5
4 - 6	14,82	42,68	13,0
6 - 8	24,75	15,61	15,82
8 - 10	15,79	8,26	17,92
10 - 12	11,44	6,07	15,82
12 - 14	6,11	2,79	8,79
14 - 16	6,11	2,79	8,79
16 - 18	3,8	-	4,56
18 - 20	3,51	-	3,51
20 - 22	3,51	-	3,51
22 - 24	0,68	-	1,78
Средний размер (диаметр) пор, мкм	9,25	5,8	9,6
Общее количество пор на 6 мм	231	127	209
Пористость, % вдоль межфазной границы	30,1	14,4	27,4
Пористость, % при $S=170 \text{ мкм}^2$	2,14	0,92	2,38

На рис.4 представлены результаты измерений плотности образцов одинакового размера хромированной стали 40X (1000 °C, 4 ч) до и после непрерывного отжига (1000 °C, 100 ч) без подслоя (1), с подслоем молибдена (2), с подслоем никеля (3). Наибольшее падение плотности наблюдается для образца с подслоем никеля (3), что свидетельствует об увеличении пористости. Молибденовый подслоя, уменьшая диффузионную подвижность железа, выравнивает диффузионные потоки железа и хрома, что приводит к формированию сплошного карбидохромового покрытия, замедляет взаимную диффузию между карбидным покрытием и сталью и повышает стабильность покрытия.

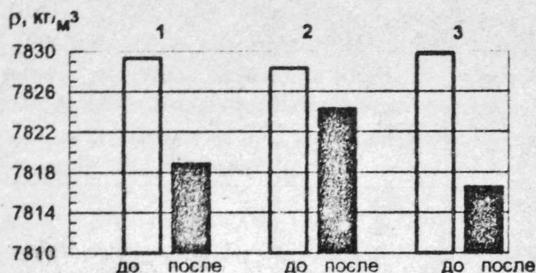


Рис. 4. Плотность хромированной стали 40X (1000 °C, 4 ч) до и после отж. га (1000 °C, 100 ч)

1-Хромирование 2-Молибденирование и Хромирование 3-Никелирование и Хромирование

Никель препятствует диффузии хрома в сталь, а то же время увеличивает диффузионный поток железа в карбидохромовое покрытие, что и является причиной увеличения пористости диффузионного слоя с подслоем никеля при длительном отжиге.

В пятой гла. 2 приведены результаты исследований коррозионной стойкости образцов с различными подслоями.

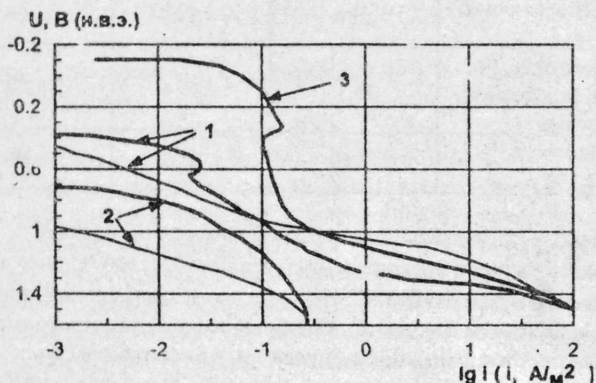


Рис.5. Анодные потенциодинамические кривые хромированной стали 40X (1000 °C, 4 ч) 6% водный раствор NaCl, 25 °C

1-Хромирование 2-Молибденирование и Хромирование 3-Никелирование и Хромирование
— обратная развертка потенциала к потенциалу коррозии

На рис.5 показаны анодно-потенциодинамические кривые образцов хромированной стали 40Х (1000 °С, 4 ч). Видно, что для образца с подслоем молибдена потенциал коррозии "облагородился" до +0,65 В. Снизилась и токи растворения, причем при обратном смещении задаваемого потенциала к потенциалу коррозии ток резко падает, что свидетельствует об легкой пассивации поверхности. Для образца с подслоем никеля наоборот, потенциал коррозии сместился в отрицательную сторону и возросли токи растворения.

Гравиметрические испытания в 1 % водном растворе NaCl при 25 °С показали, что если для образцов без подслоя и с подслоем никеля наблюдаются потери массы, то для образцов с подслоем молибдена - небольшое увеличение, что объясняется образованием защитной пленки из продуктов растворения. Для образцов с подслоем никеля потери массы возросли в 1,8 раза по сравнению с образцами без подслоя.

Испытаниями на питтинговую коррозию установлено, что карбидохромовое покрытие с подслоем молибдена не склонно к питтинговой коррозии - базис питтингостойкости составил +0,71 В. Для покрытия с подслоем никеля после увеличения рабочего тока до 1 А/м² наблюдалось скачкообразное смещение потенциала в отрицательную сторону от +0,4 до -0,1 В что свидетельствовало о "пробое" покрытия.

Карбидохромовое покрытие без подслоя имеет небольшой базис питтингостойкости +0,2 В и поэтому недостаточно стойко против питтинговой коррозии. Введение молибдена способствовало повышению антикоррозионных свойств карбидохромового покрытия, что объясняется как формированием малопористого защитного слоя, так и способностью молибдена в малых количествах облегчать пассивацию поверхности и блокировать развитие питтинговой коррозии.

В шестой главе изложены рекомендации по повышению эксплуатационных свойств деталей из углеродистых сталей с помощью карбидохромовых покрытий.

Сталь, подвергаемая обработке по разработанному процессу, должна содержать не менее 0,2 % мас. углерода. Для повышения сплошности и защитных свойств карбидного покрытия необходимо перед хромированием наносить слой молибдена толщиной 0,5 - 50 мкм. Слой молибдена должен быть высокой чистоты, что обеспечивается его нанесением методами напыления или диффузионного насыщения. Последующее диффузионное хромирование целесообразно проводить при 800 - 1100 °С в течение 0,25 - 10 ч по режиму, обеспечивающему получение

покрытия толщиной более 15-20 мкм, что необходимо для формирования сплошного карбидного покрытия.

Процесс получения коррозионно-стойкого карбидохромового покрытия с подслоем молибдена был использован для защиты стали типа 40ХН5МФА, применяемой для ответственных деталей шасси самолета и для защиты цанг колбасоупаковочных машин из стали У8. Исследования коррозионной стойкости показали перспективность замены технологии гальванического хромирования деталей из углеродистых сталей циркуляционным хромированием с предварительно нанесенным слоем молибдена.

Результаты работы используются при разработке технологии получения коррозионно- и износостойкого покрытия на деталях шасси самолета и на деталях пищевого оборудования.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при хромировании и длительном отжиге хромированных углеродистых сталей в поверхностных слоях происходит образование и развитие диффузионной пористости. Развитие пористости является следствием превышения диффузионного потока железа в карбидное покрытие над противоположным потоком хрома в сталь. На месте ушедших атомов железа оставались вакансии, которые объединяясь, образовывали поры.

2. Исследованы характеристики пористости в диффузионной зоне хромированной стали 40Х. Зависимость среднего размера пор от времени отжига подчиняется параболическому закону. Развитие диффузионной пористости указывает, что основным механизмом диффузии хрома и железа является вакансионный.

3. Установлено, что при хромировании стали 40Х карбидное покрытие растет на 70 % наружу и 30 % в глубину относительно первоначальной поверхности, его рост лимитируется диффузией хрома в сталь.

4. Установлена преимущественная зернограничная диффузия железа в карбидное покрытие, которая определяется направленной текстурой роста карбидного покрытия, параллельной диффузионному потоку хрома в сталь. Концентрация железа на границах карбидных зерен до 4 раз превышает концентрацию железа в объеме карбидных зерен.

5. Развитие пористости в поверхностных слоях и обогащение границ зерен карбидного покрытия железом являются причинами склонности карбидохромовых покрытий к локальной коррозии.

6. Научно обоснован и экспериментально подтвержден способ уменьшения пористости диффузионного карбидохромового покрытия -

нанесение на углеродистые стали перед хромированием слоя молибдена. Создание на углеродистых сталях перед диффузионным хромированием слоя молибдена приводит к уменьшению развития пористости в карбидохромовом покрытии вследствие замедления диффузионной подвижности железа и выравнивания противоположных потоков железа и хрома. Молибден входит как в состав карбидохромового покрытия, так и в твердый раствор молибдена и хрома в железе.

7. Нанесение слоя никеля перед диффузионным хромированием приводит к увеличению развития пористости в карбидохромовом покрытии. Никель препятствует диффузии хрома в сталь и способствует диффузии железа в карбидное покрытие. Никель мало растворим в карбидном покрытии, а преимущественно сосредоточен под ним.

8. Установлено, что создание подслоя молибдена перед хромированием приводит к уменьшению падения плотности образцов при длительном отжиге в 4 раза, а создание подслоя никеля - к увеличению в 1,3 раза по сравнению с обычным хромированием. Введение в диффузионную зону молибдена повышает твердость карбидного покрытия и нижележащей переходной зоны как после хромирования, так и после отжига, снижает перепад твердости на межфазной границе "карбидное покрытие - сталь".

9. Коррозионными исследованиями в водных растворах NaCl установлено, что карбидохромовое покрытие с подслоем молибдена устойчиво против питтинговой коррозии. Создание подслоя молибдена в 9 раз увеличивает стойкость карбидохромового покрытия к равномерной коррозии по сравнению с обычным хромированием. Покрытие с подслоем никеля склонно к питтинговой коррозии. Создание подслоя никеля перед хромированием ухудшает антикоррозионные свойства карбидохромового покрытия в 3 раза.

10. Рекомендовано для повышения эксплуатационных свойств деталей машин из стали содержащей не менее 0,2 % углерода, проводить предварительное молибденирование методами напыления или диффузионного насыщения и последующее диффузионное хромирование циркуляционным методом.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Арзамасов Б.Н., Мельников Р.А. Исследование процесса порообразования при диффузионном хромировании стали 40Х циркуляционным методом// Металловедение и термическая обработка металлов.- 1994.- №5. - С.11-14.