

Писаренко В.Г.КНВО "Форт" МВС України,
м. Вінниця, Україна**КОМБІНОВАНА ХІМІКО-ТЕРМІЧНА
ОБРОБКА ЯК ЕФЕКТИВНИЙ СПОСІБ
ПІДВИЩЕННЯ ДОВГОВІЧНОСТІ
ДЕТАЛЕЙ ТОЧНОЇ МЕХАНІКИ****Вступ**

Забезпечення високої надійності виробів точної механіки пов'язано в першу чергу з наданням їм високих показників зносостійкості та корозійної стійкості.

Переважає більшість конструкційних деталей сучасного машинобудування виготовляється з сплавів на основі заліза, які мають низьку корозійну стійкість навіть в умовах атмосферного впливу. Крім того ще необхідно враховувати також те, що більшість деталей точної механіки працюють в умовах часткового змащення, або при повній його відсутності і знаходяться водночас під впливом корозії та зношення.

Традиційно, в машинобудуванні забезпечення вимог корозійної стійкості деталей, які працюють в умовах часткового змащення, або ж при повній його відсутності вирішується в основному за рахунок використання занадто дорогих корозійностійких матеріалів (корозійностійкої сталі, бронзи, латуні та інших), але при цьому не гарантується висока зносостійкість та теплостійкість поверхні.

Застосування металічного покриття (хромування, нікелювання та ін.) у випадку захисту від корозії деталей, які виготовляються з сплавів на основі заліза не забезпечує одночасно достатньо тривалого захисту від зношення та корозії. Крім того відомо, що металічні покриття, які наносять електрохімічними методами знижують міцність від втомленості. Також занадто проблематично та дорого наносити металічні покриття на поверхню отворів при виготовленні високоточних деталей.

Таким чином актуальною задачею є розробка таких технологій фінішної хіміко-термічної обробки поверхонь деталей, які передбачають комплексне забезпечення одночасно високих показників міцності, зносостійкості, теплостійкості та корозійної стійкості.

Основна частина

Важливим завданням в період освоєння виробництва деталей точної механіки в Україні став пошук екологічно чистої технології одержання поверхневих шарів з високими властивостями зносостійкості та корозійної стійкості, яка не потребує використання дефіцитних технологічних матеріалів і є малоенергоємною в порівнянні з методами гальванічного покриття.

До деталей точної механіки по умовам експлуатації пред'являються вимоги одержання не тільки відповідних механічних властивостей та необхідного опору корозії та зносу, але й незначної шорсткості поверхні вузлів тертя та низького постійного коефіцієнту тертя.

Аналіз зарубіжних джерел показує, що в зв'язку з тим, що вимоги до фізико-механічних і хімічних властивостей конструкційних матеріалів стають все більш жорсткими і точними, все більше уваги приділяється удосконаленню відомих способів хіміко-термічної обробки ХТО (азотуванню, карбонітруванню).

Давно відомий процес газового азотування з використанням аміачних газованих сумішей безпервно удосконалюється. Додаток до аміаку вуглецевмістких сумішей поліпшує зносостійкість поверхневого шару [1].

Наступне за азотуванням окислення поверхневого шару також сприяє підвищенню зносостійкості і корозійної стійкості [2, 3]. Азотування в соляній ванні (теніфер-процес) з окисленням дифузійного поверхневого шару в процесі його формування почало застосовуватися промисловістю Німеччини з 1981 року. Фірма "Дегусса" зареєструвала товарний знак та цю технологію під назвою "Tafftride". Також дещо подібні технологічні процеси запропонували Великобританія (фірма "Lucas Electrical Ltd") – "Nitrotec", США (фірма "Kolene") – "QRQ".

Узагальнюючи розробки ряду фірм в цьому напрямку, можливо виділити такі три варіанти технологічного процесу ХТО:

- карбонітрування з окисленням при охолодженні в кінці процесу (фірмова назва "Tafftride Q");
- карбонітрування з окисленням при охолодженні в кінці процесу і механічною обробкою (поліровкою) поверхневого шару (фірмова назва "Tafftride QR");
- карбонітрування з окисленням при охолодженні в кінці процесу і механічною обробкою, після якої ще один раз проводиться окислення поверхневого шару (фірмова назва "Tafftride QRQ").

Нижче приведені області застосування цих трьох варіантів технологічного процесу.

Процес "Tafftride Q" застосовується для поліпшення зносостійкості, корозійної стійкості, теплостійкості, міцності від втомленості, збільшення опору адгезійному схопленню, підвищення терміну роботоздатності.

Процес "Taffride QR" застосовується, коли поряд з високими властивостями зносостійкості і корозійної стійкості необхідно зменшення шорсткості поверхні.

Процес "Taffride QR" застосовується, коли необхідно забезпечити незначну шорсткість поверхні, низький коефіцієнт тертя, надзвичайно високу корозійну стійкість, привабливий зовнішній вигляд і низьке відображення світла.

Як правило, всі ці три варіанти хіміко-термічної обробки проводяться в ціанід-ціанатних розплавах.

Особливістю азотування в розплавах є утворення на поверхні композиційного шару, який складається з ϵ -нітриду і містить в собі вуглець і кисень, що обумовлює високі властивості пластичності і зносостійкості.

Поверхневі шари, одержані при обробці по технології "Taffride" мають значно нижчий коефіцієнт тертя, особливо в умовах відсутності змащення (сухого та напівсухого тертя), ніж шари, одержані по технології гартування на мартенсит, або хромування.

Ohsawa [4] вважає, що на відміну від шарів хрому, коефіцієнт тертя поверхні, обробленої за допомогою процесів "Taffride QR" і "Taffride QPQ" залишається стабільним навіть при різних швидкостях тертя.

За даними "Франке і Хаазе" [5] коефіцієнт тертя після навантаження 7 МПа протягом 40 годин набуває урівноваженого стану і знаходиться в межах: $0,03 < f < 0,004$.

Найбільш високу зносостійкість мають дифузійні шари, які складаються з ϵ - фази ($Fe_{2-3}N$) з пониженим вмістом азоту або з карбонітридної фази ($Fe_{2-3}(N, C)$), в якій атоми азоту частково замінені атомами вуглецю.

Згідно з електрохімічними дослідженнями Еберсбах та інших [1] при азотуванні в газовому середовищі спостерігається десятиразове зменшення швидкості корозії в розчині хлористого натрію концентрацією 0,9 М. Після додаткового окислення азотованого шару швидкість корозії сповільнюється на два порядки.

Поряд із значним зменшенням швидкості корозії підвищується стійкість до наскрізної корозії в десятки і сотні разів.

Порівняльні промислові випробування показують, що поверхневі хромовані шари завтовшки 20-30 мкм, зазвичай витримують в соляному тумані на протязі 70 годин до появи слідів корозії, а шари, одержані після обробки способом "Taffride QR" – 120 годин і більше 200 годин після обробки способом "Taffride QPQ".

При азотуванні в аміаці заліза формування дифузійного шару відбувається згідно з діаграмою залізо-азот ($Fe-N$).

Метастабільна система $Fe-N$ приведена на рис. 1. В системі залізо-азот формуються наступні фази:

- α - фаза являє собою азотистий феррит з ОЦК-решіткою. Азот займає октоедричні пори в решітці α - заліза. Максимальна розчинність азоту в α - залізі складає 0,1 %. При більш високих концентраціях азоту формуються нітридні γ' і ϵ - фази;
- γ' - фаза, стехіометричний склад Fe_4N , містить 5,88 % заліза, структура її кубічна гранецентрована;
- ϵ - фаза, стехіометричний склад $Fe_{2-3}N$, область існування між 7,8 і 11,3 % азоту, структура її гексогональна;

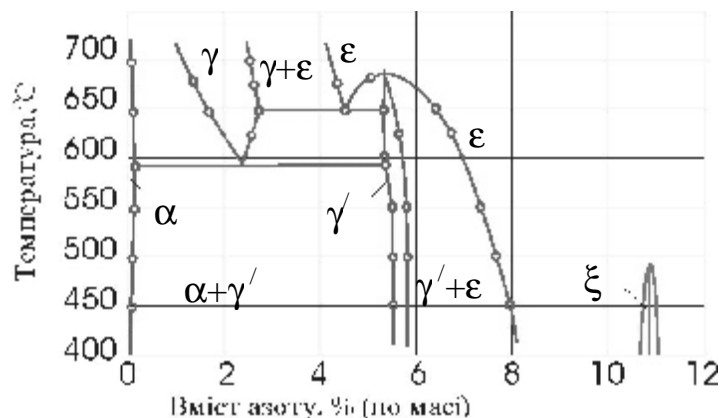


Рис. 1– Діаграма стану системи залізо-азот ($Fe-N$)

- ϵ - фаза має підвищений опір зношуванню і високу стійкість до атмосферної корозії. Електрохімічний потенціал ϵ - фази, що визначений в розчині $NaCl$ по відношенню до насиченого каломелієвого електроду (електрод + зразок), складає 0,12 - 0,15 мВ.

- ξ - фаза (Fe_2N) має ромбічну кристалічну решітку. Кристалічну структуру ξ - фази можна розглядати як спотворену модифікацію решітки ϵ - фази (псевдогексогональну). Пакування атомів азоту в ξ - фазі щільніше, ніж в ϵ - фазі. Область гомогенності ξ - фази невелика і становить 11,07 - 11,18 %. Вищий нітрид заліза (Fe_2N) стійкий в рівновазі з аміаком при температурі до 450°C.

Корозійна стійкість виробів з нітридним покриттям залежить від суцільності поверхневого шару.

В зв'язку з цим для забезпечення високої корозійної стійкості необхідно одержувати на поверхні виробів суцільний шар нітриду заліза (ϵ - фаза).

На практиці нітридний шар, як правило, має пори і тріщини, які є зачатками корозії.

При одночасній дифузії в сталь азоту і вуглецю ϵ - фаза має карбонітридний характер. Утворений поверхневий шар являє собою – карбонітрид $Fe_{2-3}(N, C)$, в якому частково атоми азоту заміщені атомами вуглецю. Заміна частини атомів азоту ($r_N = 0,75 \text{ \AA}$) більшими за розміром атомами вуглецю ($r_C = 0,77 \text{ \AA}$) приводить до збільшення періоду решітки ϵ - фази.

Карбонітридна ϵ - фаза, одержана при одночасній дифузії в сталь азоту і вуглецю в порівнянні з чисто азотною має більшу пластичність, меншу твердість ($HV 400 - 450$) і більшу зносостійкість.

В ξ - фазі розчиняється більше вуглецю, чим в ϵ - фазі. Склад ξ - фази може змінюватися в межах від Fe_8C_3N до Fe_2N .

Розчинність вуглецю в γ' - фазі невелика. γ' - фаза має чисто нітридний характер. Вуглець позитивно впливає на розчинність азоту в α - залізі.

Одержання оксинітридних поверхневих шарів досягається шляхом оксидування нітридних шарів.

Оскільки спорідненість до кисню в інтервалі температур 450 – 700 °С у всіх металів без винятку більша спорідненості до азоту, то неминучі обмінні реакції при оксидуванні азотованих шарів, тобто кисень частково замінить азот в поверхневому нітридному шарі. Це підтверджено також термодинамічною оцінкою взаємодії заліза і нітридів заліза з киснем. Нітрид заліза більш активно взаємодіє з киснем чим залізо. Розрахунки ізобарно-ізотермічного потенціалу реакцій утворення оксидів при 500°C показують, що він складає для Fe 209-293 кДж/моль, для Fe_4N – 878 - 1463 кДж/моль.

При цьому, що особливо важливо, висока спорідненість до кисню нітридів забезпечується одночасним утворенням оптимальних оксидних структур. Оскільки в нітридах розчинність кисню приблизно на три порядки вища чим в чистому залізі (при 700 °С 3 % в нітридах і 0,009 % в $\alpha - Fe$), то на поверхні нітридів формуються оксидні структури 1-го роду, тобто тверді розчини кисню.

Сформовані оксинітридні зони більше пластичні, ніж оксидні плівки Fe_2O_3 , і в той же час володіють близькими до останніх антиадгезійними властивостями. Дослідження, виконанні Миттемейером і Колліном [4], показали, що наступне окислення азатованої поверхні також спричиняє заповнення пор α - фази киснем. При проведенні комбінованої хіміко-термічної обробки (азотування і оксидування) можливе різке підвищення корозійної стійкості.

В результаті проведеного аналізу попередніх досліджень і розробок визначились основні напрямки проведення робіт по удосконаленню технології хіміко-термічної обробки на базі процесу азотування з метою поліпшення властивостей зносостійкості та корозійної стійкості. Застосований деякими зарубіжними фірмами процес рідинного азотування в соляній ванні з наступним окисленням також в розплаві солей малоприматний для умов вітчизняного виробництва в зв'язку з необхідністю застосування солей на основі ціанату $NaCNO$ або $KCNO$. При роботі з ціанатними розплавами можливе утворення ціанистих сполук ($NaCN$, KCN), що потребує виконання особливих складних заходів безпеки.

На відміну від простих систем залізо-азот (азотування), залізо-вуглець (цементация), залізо-кисень (оксидування), які достатньо вивчені, система залізо-азот-вуглець-кисень (оксикарбонітрування) є занадто складною і на сьогоднішній день майже не досліджена. В зв'язку з цим при створенні нової технології ХТО, яка базується на сумісній дифузії азоту, вуглецю та кисню в залізо, необхідним стало проведення досліджень по визначенню оптимальних параметрів: температурного режиму, складу газової суміші, тривалості процесу дифузії.

Таким чином, Головною метою створення технологічного процесу комбінованої хіміко-термічної обробки (КХТО) є комплексне забезпечення властивостей зносостійкості, корозійної стійкості та чорного кольору поверхні.

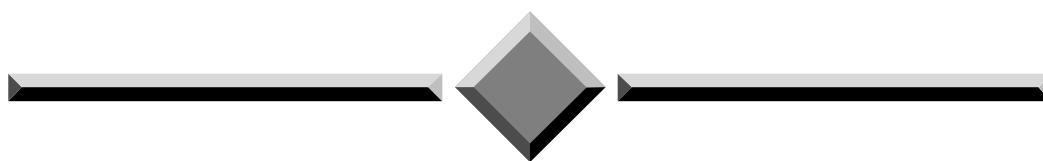
Висновки

1. Основним метою застосування запропонованого варіанту комбінованої хіміко-термічної обробки є використання її з метою підвищення зносостійкості і захисту від корозії стволів та інших деталей, які повинні мати також чорний колір.
2. Основною перевагою технології КХТО є комплексне забезпечення одночасно високих характеристик зносостійкості, теплостійкості, корозійної стійкості та чорного кольору поверхні.
3. Технологія КХТО придатна для зміцнення поверхні виробів виготовлених із сплавів на основі заліза (сталі, чавуну).
4. Технологія КХТО є екологічно чистою і може в більшості випадків замінювати гальванічні покриття (оксидування, цинкування, хромування, кадміювання та ін.) що забезпечує зниження витрат на 35 - 40 %.

Література

1. Spies, H. -J; Winkler, H. -R; Langenhan, B: Zum Korrosions – und Verschleißverhalten von E-Nitridschichten auf Stählen. Harterei – Tech. Mitt. 44 (1989) 2, s. 75-82.
2. Pakrasi, S: NiOX-ein modifiziertes Nitrocarborieverfahren mit anschließender oxidation. Harterei – Tech. Mitt. 43 (1988) 6, s. 365-373.
3. Wahl, G: Verbesserung der Baurleigenschaften durch Nitrocarburieren im Salzbad, Zwischenbearbeiten und Oxidieren. Harterei – Tech. Mitt. 42 (1987) 3, s. 161-168.
4. Ohsawa, M: Der heutige Stand des Nitriens im Fahrzeugbau in Japan. Harterei – Tech. Mitt. 34 (1979) 2, s. 3-10.
5. Franke, R; Haase, J: Gleitreibungs – und Verschleiß – untersuhungen an nitrocarburierten Randschichten mit unterschiedlichen Nachbehandlungen. Harterei – Tech. Mitt. 46 (1991) 5, s. 294-300.
6. Ebersbach, U; Friedrich, S; Nighia, T; Spies, H: Electrochemische Korrosionsuntersuchungen an gasoxinitriertem und salzbadnitrocarburiertem stahl in Abhangigkeit vom Aufbau der Nitrierschicht. Harterei – Tech. Mitt. 46 (1991) 6, s. 339-349.
7. VDJ-Z, ноябрь 1984, т. 126, n 21, с. 811-818. Материалы фирмы Degussa.

Надійшла 23.03.2011



ЧИТАЙТЕ

журнал

“Problems of Tribology”

во всемирной сети

INTERNET !

<http://www.tup.km.ua/science/journals/tribology/>