

МИКРОСТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ПРИ ДИФфуЗИОННОМ ХРОМИРОВАНИИ ЖЕЛЕЗА—АРМКО И СТАЛИ 35

И. В. СЛОСМАН

Введение

Диффузионное хромирование стальных изделий (цементация хромом) является сравнительно новым способом химико-термической обработки стали, пока еще достаточно не изученным. Однако данные уже опубликованных исследований позволяют считать, что такая обработка дает возможность существенно изменить некоторые свойства стальных изделий. При цементации хромом изделий из стали со средним и высоким содержанием углерода поверхностный слой этих изделий приобретает очень большую твердость, не достижимую ни при каком другом способе термической или химико-термической обработки, и способность сохранять эту твердость при нагреве до высоких температур. При цементации хромом мягкой стали поверхностный слой цементованных изделий приобретает высокую стойкость против коррозии в различных средах: на воздухе, в пресной воде, в азотной кислоте и других средах.

Благотворное влияние цементации хромом на свойства стальных изделий объясняет тот интерес, который вызвал этот новый вид обработки стали у исследователей-металлологов. В связи с этим необходимо отметить, что основные закономерности, имеющие место при цементации хромом, были изучены в работах наших советских исследователей, из которых наиболее важными являются работы В. И. Николаева [1], Н. А. Изгарышева и Э. С. Саркисова [2], С. С. Канфора [3], В. И. Архарова [4], А. П. Гуляева и Г. Н. Дубинина [5], Е. М. Морозовой [6] и др. авторов.

Цель работы и методика исследования

Целью настоящей работы являлось изучение микроструктуры поверхностного слоя, получаемого при цементации хромом железа и стали, и установление связи между характером микроструктуры и свойствами этого слоя.

Опыты проводились в цементаторе, который представлял собою смесь порошков феррохрома, окиси алюминия и хлористого аммония. Феррохром—основной компонент цементатора, он является источником, за счет которого идет обогащение хромом поверхности цементуемых образцов. Окись алюминия вводится для предохранения частиц феррохрома от спекания и от прилипания к поверхности цементуемых образцов при высоких температурах. Непосредственного участия в ходе реакций, идущих при цементации, этот компонент не принимает. Хлористый аммоний является активным участником процесса. Он вводится в смесь для создания в цементационном пространстве атмосферы хлористого хрома—газовой среды, без которой скорость диффузии хрома очень мала. Кроме того, хлористый аммоний

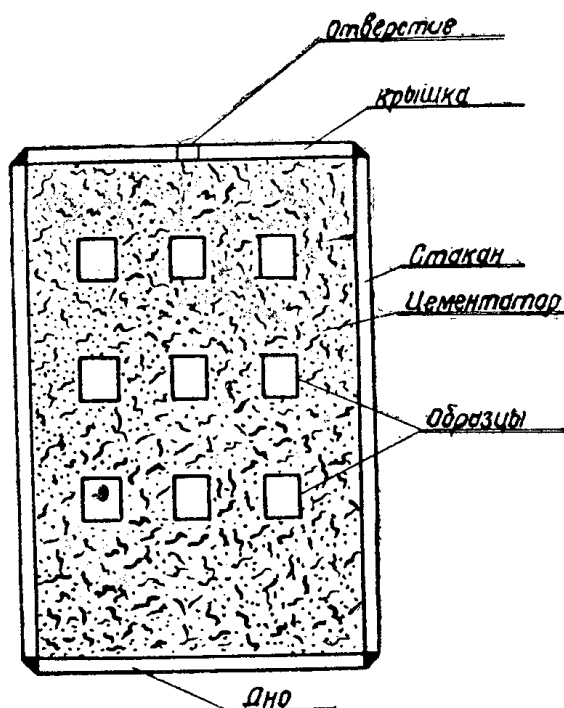
создает в цементационном пространстве положительное давление, исключающее возможность окисления образцов и феррохрома во время цементации.

Компоненты цементатора брались в следующем количественном соотношении (по весу):

Феррохром	65%
Окись алюминия	30%
Хлористый аммоний	5%

После прокаливания для удаления влаги и летучих компоненты цементатора тщательно перемешивались в электромешалке.

Цементация производилась в железном стакане, имевшем высоту 120 мм, внутренний диаметр 60 мм и толщину стенки 3 мм. Схема упаковки образцов и цементатора в стакан показана на фиг. 1. После упаковки к стакану наглухо приваривалась крышка, в которой просверливалось небольшое (диаметром 1 мм) отверстие для выхода газов.



Фиг. 1. Схема упаковки образцов.

Такой способ упаковки является более трудоемким, чем способы, применявшиеся другими исследователями (например, обмазка глиной вместо приваривания крышки), но зато дает больше гарантий против окисления образцов и цементатора при высоких температурах. Как в наших опытах, так и в опытах других исследователей, выполненных по такой методике [3], случаев окисления образцов или цементатора не наблюдалось.

Цементация производилась в электропечи с силитовыми нагревателями.

Стаканы загружались в холодную печь и нагревались вместе с печью до температуры цементации, причем в одном стакане цементовались образцы железа-армко и стали марки 35. Нагрев печи до температуры цементации продолжался 2—3 часа, а выдержка при температуре цементации—10 часов. Цементация производилась при трех температурах: 1000, 1100 и 1200°. После десятичасовой выдержки печь выключалась и стаканы с образцами охлаждались вместе с печью.

После охлаждения стакана приваренная к нему крышка отрезалась и образцы освобождались от цементатора. Для изучения микроструктуры це-

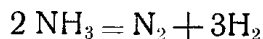
ментованного слоя из каждого образца готовился шлиф. Грань, предназначенная для изготовления шлифа, предварительно стачивалась на глубину 1—2 мм, заведомо превышавшую глубину цементованного слоя.

Механизм цементации

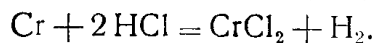
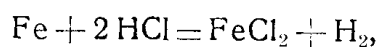
При нагревании стакана с цементатором и образцами входящий в состав цементатора хлористый аммоний диссоциирует по реакции:



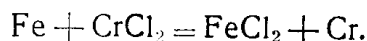
Аммиак выходит из печи, успевая частично разложиться на азот и водород



о чем свидетельствует горение газа, выходящего из отверстия цементационного стакана, а хлороводород вступает во взаимодействие с порошком феррохрома, образуя хлориды железа и хрома:



При температурах цементации хлорид хрома находится в парообразном состоянии (температура кипения $\text{CrCl}_2 = 840^\circ$) и реагирует с железом цементуемого образца по следующей обменной реакции:



Хлорид железа, являющийся газом при еще более низкой температуре (650°), удаляется из печи вместе с другими газами, а атомы хрома замещают места ушедших атомов железа и диффундируют в цементуемые образцы на ту или иную глубину, определяемую температурой и продолжительностью процесса цементации.

С другой стороны, благодаря создающейся разности концентраций железа на поверхности и в более глубоких слоях цементуемых образцов, происходит диффузия атомов железа к поверхности образцов и воссоздаются условия для протекания обменной реакции.

Микроструктура и свойства цементованного слоя

Микроструктура и свойства цементованного слоя определяются, главным образом, составом стали, подвергаемой цементации, так как при различном составе стали различна и природа цементованного слоя.

В настоящей работе цементации подвергались образцы, изготовленные из железа типа „армко“ и стали марки 35.

Микроструктура цементованных образцов армко-железа показана на фиг. 2 и 3. ¹⁾ На фиг. 2 показана микроструктура образца, прошедшего цементацию при температуре 1100° , а на фиг. 3—при температуре 1200° . Травление шлифов производилось 4-процентным раствором азотной кислоты.

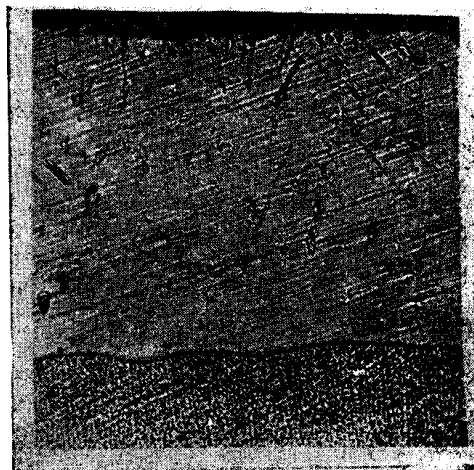
Из этих фигур видно, что в микроструктуре цементованного хромом армко-железа на некотором расстоянии от поверхности образца наблюдается четкая линия, отделяющая светлый, нетравящийся азотной кислотой слой от основной массы образца. Наличие этой линии раздела хорошо объясняется разобранным выше механизмом цементации.

¹⁾ Фотографии микроструктуры получены в дипломной работе инж. Е. В. Бильчуговой, выполненной в 1951 г. под руководством автора.

В самом деле, при всех применявшихся температурах цементации железом находится в гамма-состоянии и в первый период процесса диффундирующий хром образует с железом гамма-твердый раствор. Растворимость хрома в железе-гамма ограничена 13% (фиг. 4). Поэтому, когда концентрация хрома в результате процесса диффузии становится выше этого предела, происходит перестройка кристаллической решетки железа-гамма в решетку железа-



Фиг. 2. Ув. 100. Армко-железо. Цементовано хромом, 1100°, 10 час.



Фиг. 3. Ув. 100. Армко-железо. Цементовано хромом, 1200°, 10 час.

альфа, концентрация хрома в котором может достигать любых значений. Эта перестройка начинается естественно—у поверхности образца, где концентрация хрома достигает предела его растворимости в железе-гамма раньше, чем в других местах, и распространяется от поверхности вглубь. А так как твердый раствор хрома в железе, в котором концентрация хрома больше 13%, обладает по сравнению с железом и менее концентрированными твердыми растворами значительно более высокой химической стойкостью против азотной кислоты, то при обычном травлении поперечных шлифов цементованного хромом железа должна выявляться линия, отделяющая цементованный слой с концентрацией хрома более 13% от остальной части образца.

Глубина светлого, нетравящегося слоя зависит от температуры цементации. Десятичасовая выдержка при температуре 1000° дает очень небольшой слой глубиной 0,03—0,04 мм. При 1100° глубина слоя достигает 0,15 мм (фиг. 2), а при 1200°—0,4 мм (фиг. 3).

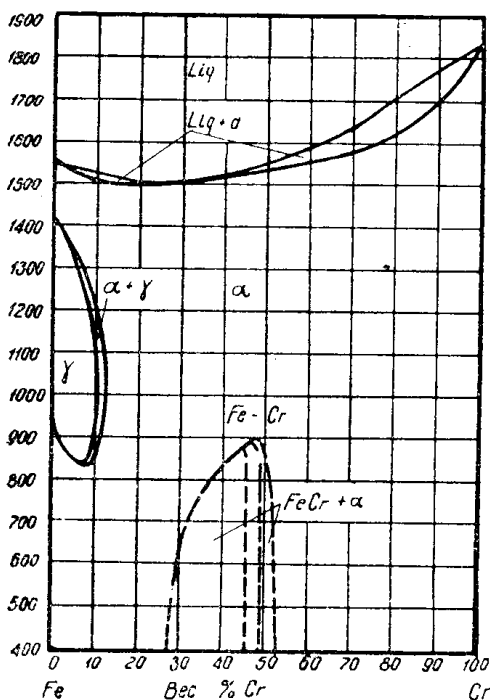
Цементованные образцы армко-железа подвергались испытанию на коррозию в следующих средах в пресной воде—холодной и горячей (при температуре 80°), при переменном пребывании в горячей воде и на воздухе (8 часов в воде при 80°—16 часов на воздухе) и в 3-процентном растворе поваренной соли. Эти испытания дали следующие результаты.

При испытании в пресной холодной воде высокую стойкость против коррозии показали все цементованные образцы. После трехмесячного пребывания в воде никаких признаков коррозии на образцах замечено не было, а вода оставалась такой же прозрачной, как до начала испытания.

Испытания в пресной воде при температуре 80° производились в термостате. Эти испытания показали, что образцы, которые цементовались при температуре 1000°, оказались недостаточно стойкими против коррозии в го-

рячей воде. У части из этих образцов коррозия начиналась в первые сутки испытания и имела местный, точечный характер. Те же образцы, которые цементовались при более высоких температурах (1100° и 1200°), обладали высокой стойкостью. Через 25 суток после начала испытания никаких признаков коррозии на них замечено не было.

Образцы, которые обладали высокой стойкостью против коррозии в горячей воде, оказались стойкими и при переменном нахождении в горячей воде и на воздухе. После 10 циклов испытания горячая вода—воздух (16 часов на воздухе—8 часов в воде) никаких признаков коррозии на этих образцах замечено не было.

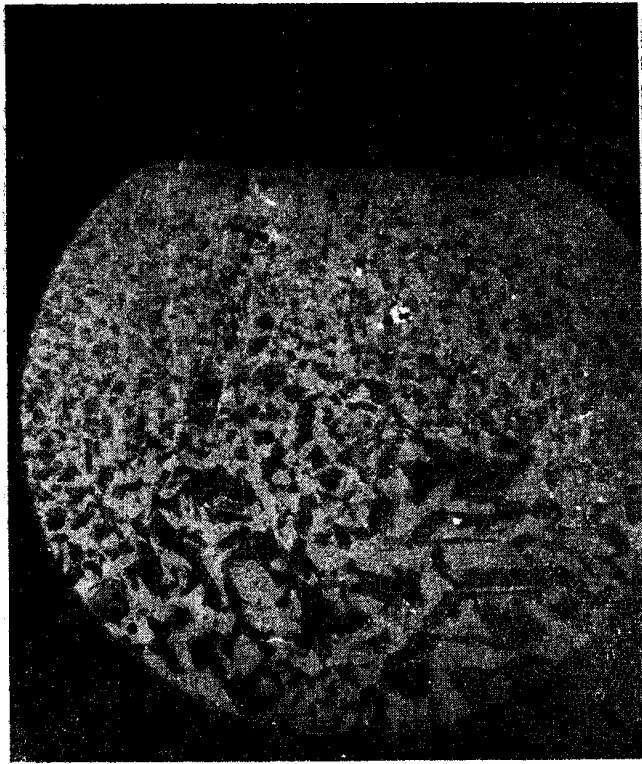


Фиг. 4. Диаграмма состояния системы железо-хром.

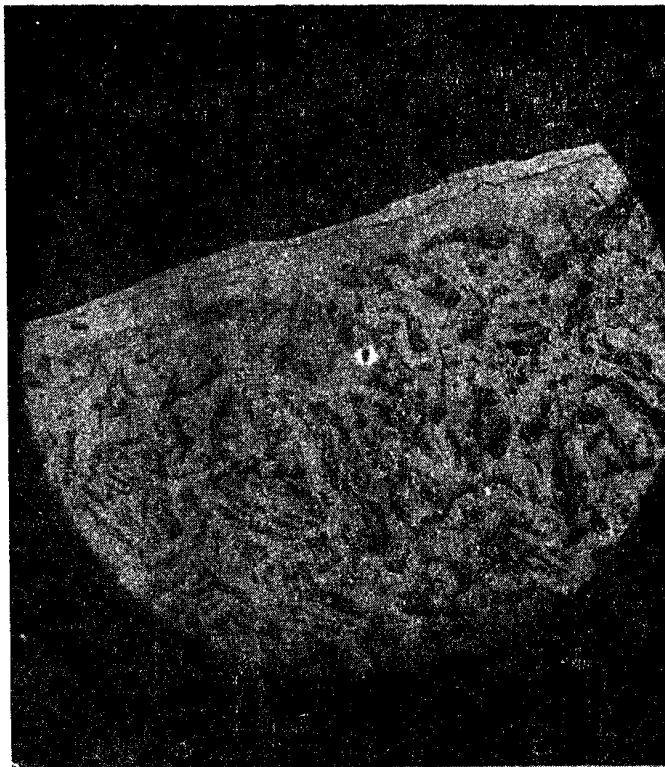
Испытания на коррозию в 3-процентном растворе поваренной соли показали, что у большинства образцов коррозия начиналась в первые или вторые сутки после начала испытания и лишь отдельные образцы имели более высокую стойкость. Коррозия во всех случаях носила местный, точечный характер. Поэтому следует считать, что цементация хромом по той методике, которая применялась в настоящей работе, не может дать достаточной гарантии против коррозии в соленой воде.

Микроструктура цементованных образцов стали 35 приведена на фиг. 5, 6 и 7.

На фиг. 5 приведена фотография микроструктуры образца, который подвергался цементации при температуре 1000°. Цементация стали 35 при этой температуре не приводит к образованию блестящего наружного слоя, не травящегося азотной кислотой, т. е. слоя, содержащего более 13% хрома. Это, однако, не значит, что при такой сравнительно умеренной температуре диффузия хрома в сталь вообще не идет. Диффузия хрома имеет место и при этой температуре, но скорость диффузии хрома в сталь оказывается значительно меньшей, чем скорость диффузии в железо, так как растворенный в железе-гамма углерод, повидимому, препятствует диффузии хрома.



Фиг. 5. Ув. 100. Сталь 35. Цементовано хромом, 1000°. 10 час.



Фиг. 6. Ув. 100. Сталь 35. Цементовано хромом, 1200°. 10 час.

На фиг. 5 видно, что величина зерна стали, подвергавшейся цементации при температуре 1000° в течение 10 часов, у поверхности образца и в более глубоких зонах существенно различна: у поверхности образца величина зерна значительно меньше. Это объясняется тем, что присутствие в поверхностном слое цементованного образца даже сравнительно небольших количеств хрома препятствует росту зерна аустенита при длительных выдержках в области высоких температур.

Микроструктура образца стали 35, который цементовался при температуре 1200° , показана на фиг. 6. Как видно из этого рисунка, у поверхности образца образовалась светлая зона, не поддающаяся травлению азотной кислотой. Эта зона по своей природе представляет собою зону карбидов



Фиг. 7. Ув. 500. Сталь 35. Цементовано хромом, 1200° , 10 час.

хрома. Атомы хрома, диффундируя в сталь при высоких температурах вступают в химическое взаимодействие с растворенным в железе-гамма углеродом, давая карбиды хрома, стойкие при высоких температурах.

Особенностью цементованной зоны, полученной в стали при высокой температуре цементации, является раздвоение этой зоны на два слоя. Наружный слой, прилегающий к самой поверхности образца, — очень яркий, блестящий. Нетравящийся слой, расположенный глубже, — более бледный. Между этими двумя нетравящимися слоями проходит довольно четкая линия раздела.

Такие „двойные“ нетравящиеся слои получались только при цементации образцов стали и никогда не получались при цементации образцов армко-железа. Из этого ясно, что явление раздвоения нетравящейся зоны связано с присутствующим в стали углеродом. Оно может быть объяснено следующим образом.

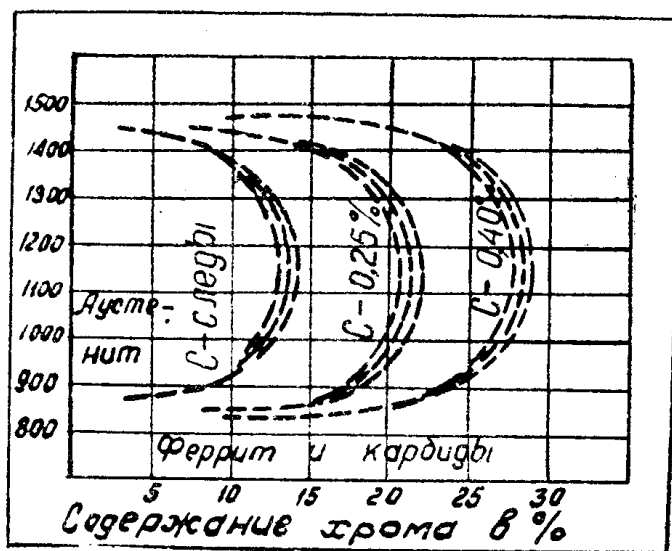
При цементации хромом армко-железа границей нетравящегося слоя является то место образца, до которого при температуре цементации прошла перекристаллизация гамма \rightarrow альфа, вызываемая диффундирующим хромом, когда его концентрация в гамма-твердом растворе достигает предельного значения. Этот предел (фиг. 4) равен примерно 13% , т. е. практически совпадает с той концентрацией хрома, при которой растворы хрома в железе не травятся азотной кислотой.

Под влиянием углерода концентрация хрома, при которой замыкается гамма-область, повышается. Из фиг. 8 видно, что это повышение является

довольно существенным: при содержании углерода, равном 0,4%, концентрация хрома, при которой замыкается гамма-область, достигает 27—28%.

Исходя из этого, можно считать, что линия, отделяющая наружный нетравящийся слой от внутреннего нетравящегося слоя, является границей, до которой при температуре цементации в стали прошел процесс перекристаллизации гамма → альфа. Концентрация хрома у этой границы зависит от содержания углерода в стали, находится в соответствии с диаграммой, приведенной на фиг. 8, и всегда значительно больше 13%. Граница же между внутренним нетравящимся слоем и остальной частью образца является, так же как и в случае армко-железа, границей, отделяющей нетравящиеся места, в которых не меньше 13% хрома, от травящихся мест с меньшей концентрацией хрома.

Если высказанные соображения соответствуют действительности, то твердость в разных местах цементованной зоны должна быть различной. Она должна быть самой большой в наружном нетравящемся слое. В этом



Фиг. 8. Влияние углерода на положение гамма-области в железохромистых сплавах.

слое в результате диффузионных процессов создается не только наибольшая концентрация хрома, но и наибольшая концентрация углерода — благодаря диффузии углерода из более глубоких слоев, отмеченной С. С. Канфором [3], Е. М. Морозовой [6] и др. авторами. Во внутреннем нетравящемся слое, в котором концентрация хрома и углерода меньше, естественно ожидать и меньшей твердости. И, наконец, наименьшую твердость должен иметь травящийся слой, в котором концентрация хрома не достигает 13%.

Измерение твердости различных участков цементованной зоны было произведено на приборе ПМТ-3 при нагрузке в 50 г. Результаты этого испытания наглядно видны на фотографии фиг. 7. Они вполне подтверждают высказанные предположения.

Испытания цементованных образцов стали 35 на стойкость против коррозии в воде дали отрицательные результаты: коррозия начиналась в первые же сутки и во всех случаях имела местный, точечный характер. Это может быть объяснено как недостаточной глубиной цементованного слоя, так и его недостаточной сплошностью.

Выводы

1. При цементации хромом армко-железа цементованный слой представляет собою слой твердого раствора хрома в железе. Цементация при 1200° в течение 10 часов позволяет получить слой глубиной 0,4 мм, в котором концентрация хрома больше 13%. Этот слой обладает высокой стойкостью против коррозии в холодной и горячей пресной воде, но недостаточно стоек против коррозии в 3-процентном водном растворе поваренной соли.

2. При цементации хромом стали 35 получается цементованный слой значительно меньших размеров (меньше 0,1 мм) и более сложного строения. Наружная часть этого слоя состоит из карбидов хрома или сложных хромо-железных карбидов. Цементованная поверхность обладает в этом случае очень высокой твердостью. В переводе на числа твердости Роквелла (шкала „С“) эта твердость превышает 72 единицы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев В. И. Коррозия металлов. Изд. Ин-та прикладной минералогии, 1931.
2. Изгарышев Н. А. и Саркисов Э. С. Доклады АН СССР, 7, 1938.
3. Канфор С. С. Бюллетень НИИ—13, 1—2, 1944.
4. Архаров В. И. Труды Ин-та металлофизики и металлургии. УФАН, 4, 1944.
5. Гуляев А. П. и Дубинин Г. Н. Вестник машиностроения, 5, 1945.
6. Морозова Е. М. Поверхностное упрочнение стали методами химико-термической обработки, Машгиз, 1949.