

УДК 621.7:669.268

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Л.Г. Петрова, профессор, д.т.н., В.А. Александров, доцент, к.т.н.,
С.И. Барабанов, нач. лаб., МАДИ (ГТУ), г. Москва, Россия

Аннотация. Представлена новая технология поверхностного упрочнения сталей, состоящая из совмещенного процесса карбонильной металлизации различными легирующими элементами с азотированием, которая позволяет проводить процесс при пониженных температурах, что предотвращает коробление готовых изделий и повышает механические свойства поверхности на недорогих углеродистых и низколегированных сталях.

Ключевые слова: металлизация, азотирование, нитриды, микроструктура, износостойкость, толщина упрочненного слоя, микротвёрдость.

НОВІ ТЕХНОЛОГІЇ МЕТАЛІЗАЦІЇ З КАРБОНІЛЬНИХ СПОЛУК

Л.Г. Петрова, професор, д.т.н., В.О. Александров, доцент, к.т.н.,
С.І. Барабанов, нач. лаб., МАДІ (ДТУ), м. Москва, Росія

Анотація. Представлено нову технологію поверхневого зміцнення сталей, що складається із суміщеного процесу карбонільної металізації різними легуючими елементами з азотуванням і дозволяє проводити процес за знижених температур, що запобігає викривленню готових виробів і підвищує механічні властивості поверхні на недорогих вуглецевих і низьколегованих сталях.

Ключові слова: металізація, азотування, нітриди, микроструктура, зносостійкість, товщина зміцненого шару, микротвердість.

NEW TECHNOLOGIES OF METALLIZATION FROM CARBONYL COMPOUNDS

L. Petrova, Professor, Doctor of Technical Science, V. Alexandrov, Associate Professor,
Candidate of Technical Science, S. Barabanov, head of laboratory, MADI (STU),
Moscow, Russia

Abstract. This paper presents a new technique of surface hardening of steels consisting of a combined process of carbonyl plating by means of various alloying elements in nitriding, which allows the process at lower temperatures prevents warping of finished products and improving the mechanical properties of the surface that low-cost carbon and low alloy steels.

Key words: metallization, nitriding, nitride, microstructure, wear resistance, thickness of hardened layer, microhardness.

Введение

Для деталей, работающих на износ, целесообразно применение для азотирования мало- и среднеуглеродистых сталей, предварительно поверхностно легированных элементами,

обладающими высоким сродством к азоту, способными образовывать в диффузионном слое мелкодисперсные, устойчивые против коагуляции нитриды, что дает возможность повысить экономическую эффективность процесса азотирования, не применяя дорого-

стоящие высоколегированные стали. Введение легирующих элементов, образующих при азотировании термически устойчивые нитриды, позволяет повысить температуру химико-термической обработки с сокращением длительности процесса при сохранении высокой твердости диффузионного слоя.

В настоящее время в производственных условиях очень широко применяются недорогие углеродистые или низколегированные улучшаемые стали, такие как 40, 45, 40Х, 40ХН2МА, 30ХГСА и др. Такие стали, чаще всего, подвергают классической термической обработке – улучшению (закалка + высокий отпуск) для повышения ударной вязкости сердцевины; прочность и твердость при этом остаются невысокими (HRC 35). Часто детали из улучшаемых сталей работают в условиях изнашивания и подвержены многократным контактными нагрузкам. Многие улучшаемые стали подвергаются азотированию после улучшения, но твердость поверхности таких сталей, упрочненных азотированием, не превышает HRC 56 [1–4].



Рис. 1. Детали-ролики из улучшаемой стали 40Х

Анализ публикаций

При образовании диффузионных слоев наблюдается проникновение ионов наносимого вещества в глубину металла, и тем большее, чем выше температура и длительность процесса диффузии. В поверхностных слоях матричного металла образуется зона легирования, в которой наблюдается выделение новых фаз – химических соединений или твердых растворов.

Эффективность диффузионного насыщения металла тем или иным элементом зависит от

его растворимости в матрице. Растворимость элементов в металлах в определенной степени зависит от соотношения их атомных диаметров. На основе анализа справочных данных сделаны выводы о возможности образования диффузионных покрытий различных элементов на железе и его сплавах. В качестве элементов для поверхностного легирования сталей наилучшим образом подходят Al, Ti, Si, V, Cr. Если применять эти элементы в качестве исходных для формирования диффузионных покрытий, то создаются условия для образования твердых растворов и диффузионных слоев указанных элементов на поверхности упрочняемого материала.

Существует несколько наиболее широко применяемых способов формирования диффузионных покрытий. Наиболее распространенным способом является насыщение из порошков чистого металла или смесей порошков металла и его оксида с последующим нагревом в восстановительной или нейтральной атмосфере. Имеется ряд работ [5–7] по комбинированным методам модифицирования поверхности изделия с заменой порошкообразной упаковки гальваническим осаждением. Сторонники гальванического осаждения считают, что оно, по сравнению с простой упаковкой в порошок, обеспечивает лучший контакт между изделием и насыщающим веществом, и позволяет свести к минимуму расход материала и отказаться от сложной упаковки, применяющейся при насыщении из порошка. Однако гальваническое осаждение имеет существенные недостатки. Во-первых, оно не применимо для покрытия изделий со сложными контурами; во-вторых, оно весьма часто сопровождается окислением покрываемой поверхности.

Схожие проблемы характерны и для метода шоопирования, заключающегося в покрытии поверхности изделия металлом путем его пульверизации в высоконагретом или полужидком состоянии [8]. Это состояние пульверизируемого металла, по предположению Шоопа и его коллег, должно обеспечить образование тонкого слоя сплава, служащего связкой между слоями обоих металлов. Однако при детальном исследовании шоопированных покрытий оказалось, что пребывание металла в высоконагретом или полужидком и чрезвычайно сильно распыленном состоянии приводит к неизбежному окислению.

Оксиды при нагреве создают препятствие между образцом и слоем металла, которое не позволяет его атомам диффундировать в матрицу.

Довольно обширные исследования посвящены способу насыщения, основанному на погружении обрабатываемых изделий в жидкий или полужидкий металл. Этот метод имеет значительные технические преимущества для насыщения легкоплавкими металлами и нашел широкое промышленное применение при алитировании, цинковании и лужении. Но в применении его для насыщения более тугоплавкими металлами встречаются значительные технические затруднения.

Соединение любого металла с монооксидом углерода (угарным газом) образует карбонил металла. В 1888 г. английский ученый Людвиг Монд исследовал газообразную смесь, которая выходила через никелевые вентили из автоклава, заполненного монооксидом углерода и водородом. Эта газообразная смесь окрашивала пламя горелки в яркий цвет и оставляла на нагретой поверхности стеклянной колбы зеркало из металлического никеля. Так Монд открыл первое соединение монооксида углерода с металлом – тетракарбонил никеля, $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Тетракарбонил никеля удивительно легко разлагается, отдавая металл, создавая никелевое покрытие на нагретой поверхности другого металла.

На основе этого явления нами предложена технология металлизации, заключающаяся в следующем. Поверхность стального изделия (подлежащего металлизации) перед началом процесса покрывалась суспензией, состоящей из порошка лигатуры и активированного угля. После просушки изделие помещалось в реактор, продувалось аммиаком и нагревалось до температуры 580–590 °С. При достижении этой температуры в реактор подавалась смесь, состоящая из аммиака и воздуха в пропорции, необходимой для неполного сгорания углерода, входящего в суспензию. В результате этого образовавшийся угарный газ (СО) – вступал в реакцию с порошком лигатуры и в приповерхностном слое изделия появлялся карбонил легирующего элемента порошка. На поверхности металлического изделия карбонил распался с образованием наноразмерной плёнки металла лигатуры (поверхность изделия является катализатором распада), которая диффунди-

рует в матрицу изделия. Не маловажным фактором протекания такого процесса является перегрев порошка лигатуры в результате неполного сгорания активированного углерода. При одной температуре не возможно протекание химической реакции – как образования карбонила, так и его диссоциации. Реакция образования карбонила идет с поглощением тепла, обратная реакция – с выделением тепловой энергии, которая необходима для диффузии лигатуры. На первой стадии процесса идёт диффузионная металлизация поверхностного слоя изделия. Поверхностный слой приобретает свойства высоколегированной стали, которая не имеет достаточно высоких эксплуатационных свойств (износоустойчивость). Поэтому на второй стадии процесса меняют насыщающую атмосферу для дальнейшего проведения процесса азотирования. В отличие от других методов металлизации (из галогенидов, насыщение из порошков либо шоопирование) температура азотирования соответствует температуре карбонильной металлизации.

Цель и постановка задачи

Целью исследования является повышение поверхностной твердости, износостойкости, уменьшение коэффициента трения поверхности и устранение коробления изделий за счет использования новой комбинированной технологии поверхностного упрочнения конструкционных сталей, состоящей из карбонильной металлизации, совмещенной с процессом азотирования при температуре менее 600 °С.

Метод карбонильной металлизации

Данная технология опробована на конструкционной стали 40Х. Упрочнение стали проводили при температуре около 600 °С с последующим охлаждением в печи.

Представлены микроструктуры, значения толщины и микротвердости упрочненного слоя улучшаемой стали 40Х.

Микроструктуру упрочненных слоев исследовали на микроскопе Axiovert 40 MAT. Измерение микротвердости упрочненных слоев проводили по стандартной методике на микротвердоме ПМТ-3 при нагрузке 50 г и MicroMet 5101 при нагрузке 50 и 100 г.

Результаты исследований и их обсуждение

Детали из технического железа подвергали металлизации следующими элементами – Cr, V, Ti, Al и комплексом Cr + Al. Карбонилы в процессе насыщения представленными элементами получают из металлического порошка и активированного угля.

При неполном сгорании активированного угля образуется угарный газ CO, который вступает в химическую реакцию с порошками легирующих элементов, образуя карбонилы Me_xCO_x при температуре около 600 °С. На поверхности изделия при температуре несколько выше, чем температура процесса (> 610 °С), происходит распад карбонила в объеме насыщающей атмосферы, что не применимо.

При металлизации в процессе диффузии элементов на поверхности изделия образуются интерметаллидные соединения железа с легирующими элементами. При совместном процессе с азотированием в аммиачно-воздушной среде на поверхности изделия происходит образование нитридов $Me_{2-3}N$, которые определяют высокую износостойкость поверхности.

Диффузионные процессы, происходящие в матрице материала изделия, приводят к плавному снижению твердости от поверхности к сердцевине, что предотвращает шелушение и скалывание упрочненного слоя.

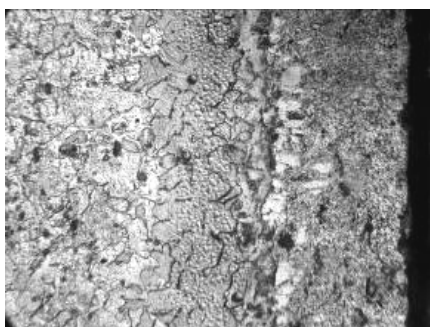


Рис. 2. Микроструктура упрочненного слоя после металлизации ванадием и азотирования, $\times 1000$

Как видно из микроструктур, представленных на рис. 2, 3, 4, упрочненные слои на изделиях получают толщиной порядка 0,3–0,4 мм с твердостью HV 800–900.



Рис. 3. Микроструктура упрочненного слоя после металлизации Cr и азотирования, $\times 500$

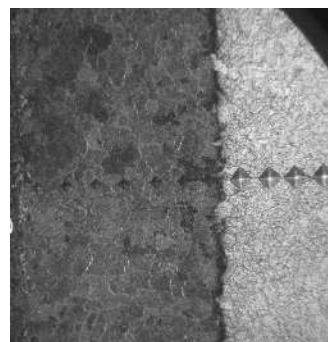


Рис. 4. Микроструктура упрочненного слоя после металлизации Cr + Al и азотирования, $\times 500$

Металлизация посредством газофазного распада карбониллов металлов находится в зачаточном состоянии. Это означает, что основной круг объектов, на которых нам следует сосредоточить внимание, – летучие одноядерные карбонилы (в крайнем случае – биядерные). Уже биядерные карбонилы металлов «летают» много хуже. Это обстоятельство сильно осложняет возможность их использования в процессах газофазной металлизации. Что касается трех- и более ядерных карбониллов, то сама возможность их применения в этом плане выглядит весьма проблематичной.

В заключение мы все-таки отметим некоторые особенности строения многоядерных карбониллов металлов. Во-первых, здесь появляются новые связи – металл-карбонильный лиганд. До сих пор речь шла только о концевых (терминальных) CO-лигандах, т.е. о таких, которые связаны только с одним атомом металла. В многоядерных карбонилах появляются мостиковые карбонильные лиганды, одновременно имеющие связи с двумя или тремя атомами металла. Во-вторых, в многоядерных карбонилах часто имеются связи металл–металл. Такие частицы принято называть кластерами. Американский химик Ф. Коттон, который ввел в обиход этот термин, определил понятие кластера следующим образом: «...группы, содержащие конечное число атомов металла, которые удерживаются

исключительно связями, образованными непосредственно между атомами металла».

Кластеры, в том числе карбонильные, привлекают в настоящее время внимание многих химиков, являясь не только горячей точкой, но и в определенной степени модой. Интерес, который вызывают эти соединения, обусловлен в значительной степени тем обстоятельством, что они занимают в известном смысле промежуточное положение между ультрадисперсными частицами металла и истинными комплексами. Именно это заставляет ждать от этих систем новых неожиданных свойств. До известной степени они уже оправдали ожидания, обнаружив весьма необычное электронное строение, которое далеко не всегда поддается описанию в привычных терминах. В частности, для кластеров далеко не всегда соблюдается правило Сиджвика, точнее, они подчиняются новым закономерностям формирования замкнутых электронных оболочек.

Таким образом, карбонилы металлов летучи и представляют собой исключительно удобные исходные объекты для получения металлов путем термической диссоциации. Карбонилы испаряются и разлагаются до металлов при достаточно низких температурах.

Для термической диссоциации различных веществ требуется разная степень нагрева. Термическая устойчивость соединений металлов в значительной мере зависит от деформируемости их анионов или лигандов. Чем сильнее деформируемость, тем легче передаются электроны атому металла.

Термическая диссоциация карбонилы металлов происходит при температурах ниже их температуры кипения. Это объясняется особым характером взаимодействия между металлами-комплексобразователями и лигандами CO.

Выводы

1. При проведении комбинированного процесса химико-термической обработки, включающей карбонильную металлизацию совместно с азотированием, повышаются эксплуатационные свойства поверхности стальных изделий – особенно износостойкость.

2. Понижение температуры процесса влечет за собой уменьшение коробления при упроч-

нении деталей машин и особенно прецизионных.

3. Предлагаемый процесс химико-термической обработки является финишной операцией готовых изделий, не требующих последующего шлифования и полирования.

4. Так как металлизация азотируемых сталей при повышении температуры насыщения вызывает понижение упрочнения, вследствие коагуляции выделений нитридов легирующих элементов, данный процесс является более предпочтительным, чем шликерная металлизация с применением галогенов.

Литература

1. Лахтин Ю.М. Химико-термическая обработка металлов / Ю.М. Лахтин, Б.Н. Арзамасов. – М.: Металлургия, 1985. – 256 с.
2. Александров В.А. Сокращение длительности процесса азотирования коррозионно-стойких сталей / В.А. Александров, А.В. Грачёв, С.И. Барабанов // МиТОМ. – 2011. – №7. – С. 37–39.
3. Петрова Л.Г. Особенности формирования азотированного слоя при обработке конструкционных сталей в среде аммиака и воздуха / Л.Г. Петрова, В.А. Александров, Ю.Г. Фомина // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2005. – № 2. – С. 5–9.
4. Лахтин Ю.М. Исследование влияния состава атмосферы на формирование азотированного слоя / Ю.М. Лахтин, В.А. Александров., А.Е. Межонов // Известия АН СССР. Металлы. – 1981. – №5. – С. 171–176.
5. Минкевич А.Н. Химико-термическая обработка стали / А.Н. Минкевич. – М.: Машгиз, 1961. – 287 с.
6. Горбунов Н.С. Диффузионные металлические покрытия / Н.С. Горбунов, И.Д. Юдин. – М.: Изд. АН СССР, 1986. – 200 с.
7. Лахтин Ю.М. Диффузионные металлические покрытия / Ю.М. Лахтин. – М.: Изд. АН СССР, 1961. – 107 с.
8. Штейнберг С.С. Металловедение / С.С. Штейнберг. – Т.3. – М.: Машиностроение, 1955. – 324 с.

Рецензент: В.И. Мощенок, профессор, к.т.н., ХНАДУ.

Статья поступила в редакцию 1 июня 2011 г.