

УДК 621.81+677.057.51

О.В. Манько, О.П. Стецьків, А.Є. Стецько, П.Є. Гнатюк

Українська академія друкарства,
кафедра технології матеріалів і поліграфічного машинобудування

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ДИФУЗІЙНОГО ШАРУ ПІСЛЯ ХРОМУВАННЯ З ПОПЕРЕДНІМ НІКЕЛЬКОБАЛЬТФОСФОРНИМ ХІМІЧНИМ ПОКРИТТЯМ

© Манько О.В., Стецьків О.П., Стецько А.Є., Гнатюк П.Є., 2002

Досліджено розподіл дифузійних елементів у зміцненому шарі та закономірностей формування дифузійного шару.

There has been explored allocation of diffusional elements in the hardening layer and the regularities of forming of diffusional layer.

Сучасні машини і агрегати (зокрема поліграфічні) працюють в умовах високих швидко-навантажувальних факторів. Щодо поліграфічного обладнання, прецизійного і складного за конструкцією, можна говорити про низку деталей, які ми зараховуємо до класу так званих “швидкоспрацьованих”. В основному – це пари тертя. Відповідно виникає проблема їх частоті заміни, а отже, незручності в обслуговуванні та зниження якості друку (через порушення кінематичної точності ланок), так і продуктивності обладнання.

Вирішення проблеми зміцнення поверхневих шарів цих деталей лежить у площині створення так званих композиційних покриттів, яким одночасно притаманні висока стійкість до спрацювання (завдяки твердій фазі) та значна в'язкість. Остання функція забезпечується пластичною матрицею, у якій релаксуються знакозмінні напруги, які виникають на поверхні, наприклад, внаслідок реверсивного тертя.

Відомо, що внаслідок дифузійного хромування вуглецевих сталей на поверхні формується зовнішній суцільний шар карбідів хрому товщиною до 20 мкм. Невелика товщина карбідної фази, а також наявність підповерхневої знеуглецьованої зони є обмежуючим фактором щодо працездатності даного покриття при вищевказаних умовах експлуатації. З метою покращання експлуатаційних характеристик покриття була запропонована така технологія [1]: Ni-Co-P хімічне покриття (ХП) з подальшим дифузійним хромуванням при $T = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ з часовою витримкою $\tau = 7$ год. У результаті було отримано дифузійний шар такої будови (рис. 1): зовнішня композиційна зона 1 товщиною 70–80 мкм, яка складається з пластичної матриці твердого розчину Cr в α -Fe та стовпчастих карбідів хрому Cr_7C_3 ; зона 2 товщиною 20–40 мкм (твердий розчин Cr в α -Fe); евтектоїдна зона 3 товщиною до 20 мкм; зона 4 – знеуглецьована (товщиною до 160 мкм); далі – серцевина.

Ресурс цього покриття в умовах реверсивного руху ($\gamma = 65^{\circ}$; $p = 5$ МПа; $n = 2,65$ ц/с) порівняно з існуючими в поліграфії парами тертя за схемою “валик-втулка”, виготовлених з матеріалів “сталь-бронза” зростає до 10 разів і становить близько 8 млн. циклів.

Однак, даному покриттю притаманні і певні недоліки. По-перше, присутність знеуглецьованої зони підвищує імовірність продавлювання покриття за рахунок просідання останньої. По-друге, в прецизійних парах тертя (що особливо важливо в поліграфічному обладнанні) зростання зазору більше 20 мкм – небажане, тобто ресурс такого покриття до кінця використання бути не може.

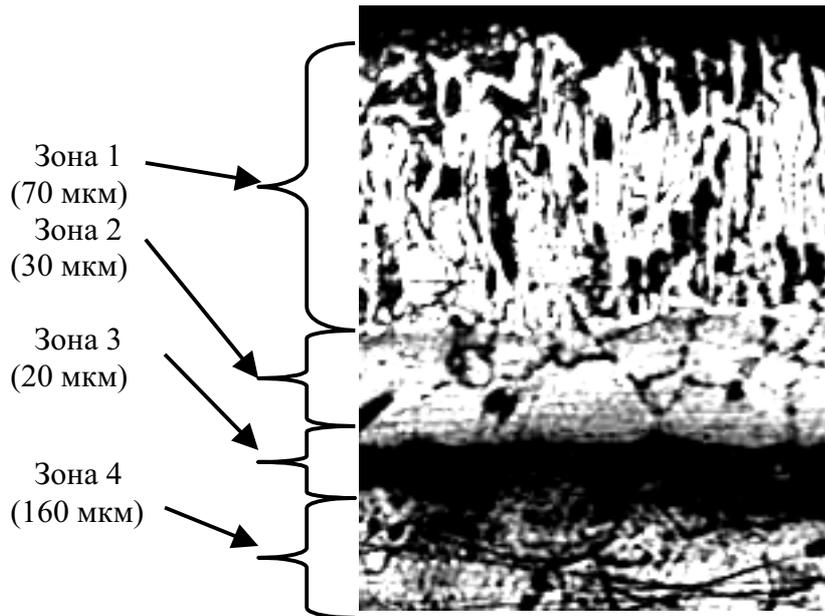


Рис.1. Мікроструктура дифузійного шару на сталі 45 з попереднім Ni–Co–P покриттям. Режими: $T = 1050^{\circ}\text{C}$, витримка $\tau = 7$ год

Вихід з цієї ситуації можливий в таких напрямках: 1) нарощування товщини композиційної зони 1, яке дасть можливість надалі обробляти покриття під ремонтні розміри (наприклад, алмазним вигладжування); 2) використання високовуглецевих сталей, що дасть можливість звести до мінімуму фактор появи знеуглецьованої підповерхневої зони 4.

Попередні дослідження кінетики формування композиційного покриття показали, що під час хіміко-термічної обробки (ХТО) спочатку формується первинна зона твердого розчину Cr в α -Fe, а далі у ній розвивається карбідна складова, яка її, властиво, і ділить на суто композиційну зону 1 і гомогенну зону 2 твердого розчину Cr в α -Fe.

Метою подальших досліджень було збільшити товщини зон 1 і 2, та дослідити закономірності формування композиційної зони 1. Для цього було запропоновано такий режим комбінованої зміцнювальної обробки (КЗО): хімічне Ni–Co–P покриття і дифузійне хромування при таких режимах: ізотермічна витримка при $T = 800^{\circ}\text{C}$ або 700°C (надалі температура $T = 700^{\circ}\text{C}$ ізотермічної витримки не використовувалась через гіршу якість отриманого покриття) з часом витримки $\tau = 1$ год і подальше хромування при $T = 1050^{\circ}\text{C}$ з часом витримки $\tau = 5$ і 7 год (з метою оцінки кінетики формування композиційної зони). Матеріалами вибрані вуглецеві сталі марок сталь 45 і У10.

Саме присутність попереднього ХП (Ni–Co–P) є причиною формування композиційного покриття, бо, імовірно, при $T = 800^{\circ}\text{C}$ [2] реалізується явище рідкометалевої фази (PM-фаза), яке прискорює дифузію хрому і забезпечує утворення первинної зони твердого розчину Cr в α -Fe. Ізотермічна витримка дає можливість збільшити глибину цієї зони. Наявність у ХП фосфору призводить до утворення карбідної складової у вигляді стовпчастих зерен або колонії зерен довільної морфології.

Проведення дослідження розподілу дифузантив на мікроаналізаторі “Comebax” та металографічний аналіз дають змогу зробити висновки, щодо закономірностей структуроутворення.

Особливості композиційної зони 1 (рис. 2) після $\tau = 5$ год та ізотермічної витримки $\tau = 1$ год при $T = 700^\circ\text{C}$ (матеріал сталь 45) полягають в наявності щільних пакетів витягнутих ниткоподібних зерен карбідів хрому як біля фізичної поверхні, так і на глибині біля зони 2 (твердого розчину Cr в $\alpha\text{-Fe}$). Крім того, в зоні 1 є прошарок крупних зерен карбідів хрому довільної конфігурації (глобулярно-рівноосні). Наявність таких пакетів передбачає попереднє існування конфігуративно схожих зон підвищеної концентрації хрому, що дає можливість саме в цих точках зароджуватися карбідним зернам. Відкритим залишається питання утворення таких зон (мікроканалів), які є транскристалітними. Очевидним є тільки те, що наявність у ХП фосфору провокує утворення подібної структури. Якщо покриття Ni-Co – гальванічне, композиційна зона не утворюється після хромування, лише потрібний твердий розчин Cr-Ni-Co в $\alpha\text{-Fe}$ [3].

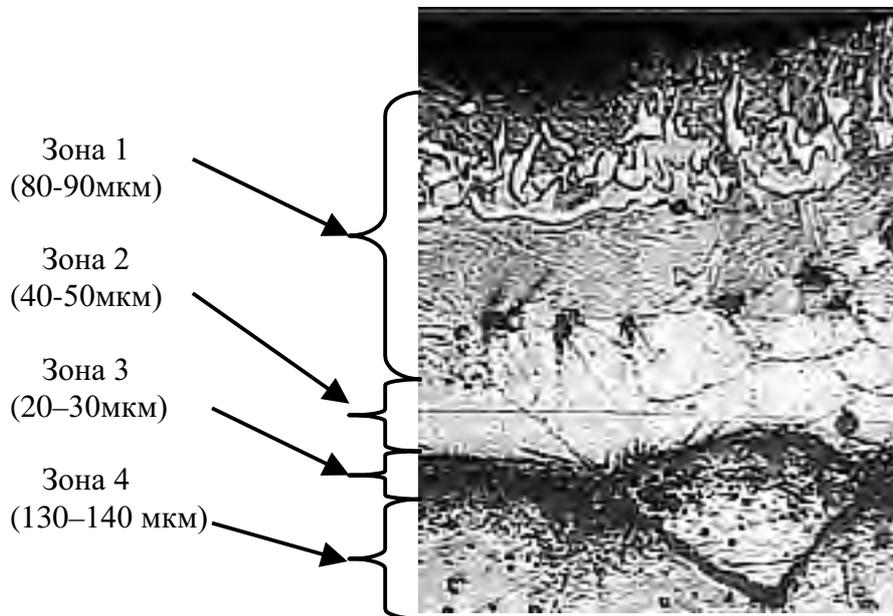


Рис. 2. Мікроструктура дифузійного шару на сталі 45 з попереднім Ni-Co-P покриттям за рецептурою №4 [4]. Режими: $T = 1050^\circ\text{C}$, витримка $\tau = 7$ год (попередня ізотермічна витримка $\tau = 1$ год при $T = 700^\circ\text{C}$)

На графіку (рис. 3) розподілу дифузантив прослідковуються такі тенденції. Концентрація хрому має пікові сплески в місцях локалізації карбідних зерен і площадки-плато в місцях пакетів мікрозерен карбідів хрому в композиційній зоні 1. У зоні 2 (гомогенного розчину) концентрація хрому поступово спадає. Натомість концентрація заліза в точках піків хрому різко спадає, що підтверджує наявність зерен, тоді як на ділянках локалізації пакетів мікрозерен теж спостерігається рівномірне плато.

Щодо Ni та Co, то максимальний ріст концентрації припадає на зону 2. Очевидно, що під час росту первинної зони твердого розчину Cr в $\alpha\text{-Fe}$ ці елементи, які на той момент уже продифундували у сталь з ХП – відтісняються хромом вглиб первинної зони. З ростом

карбідної колонії вже в композиційній зоні на границі “карбідне зерно-матриця (твердий розчин Cr в α -Fe)” зростає градієнт концентрацій цих елементів, про що свідчать піки їхніх концентрацій. Фактично навколо карбідних зерен утворюється своєрідна “подушка” з елементів Ni, Co і P. Щодо останнього, то відтиснення його у глибину сталі хромом не спостерігається, можливо, у зв’язку з його порівняно малим атомним радіусом.

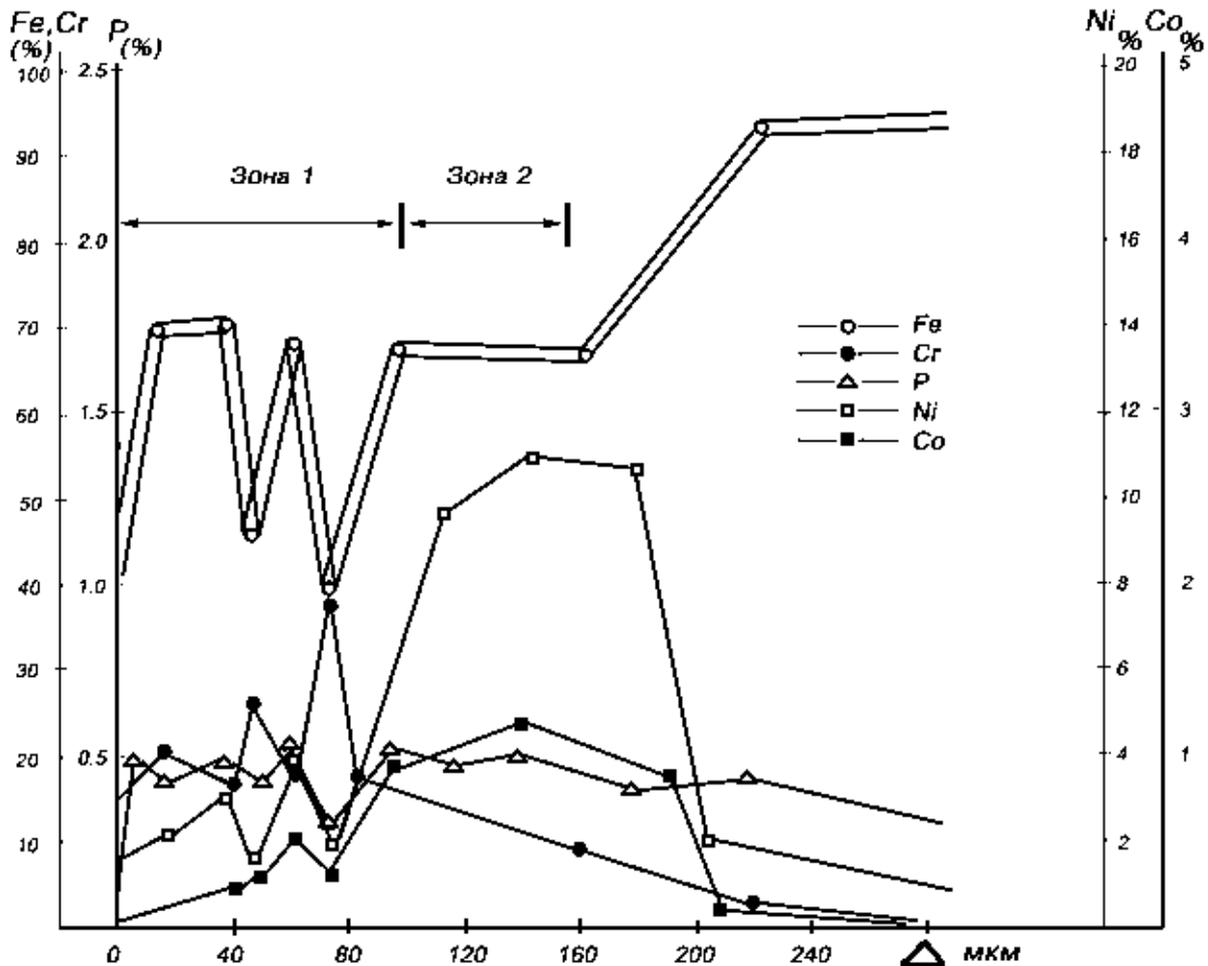
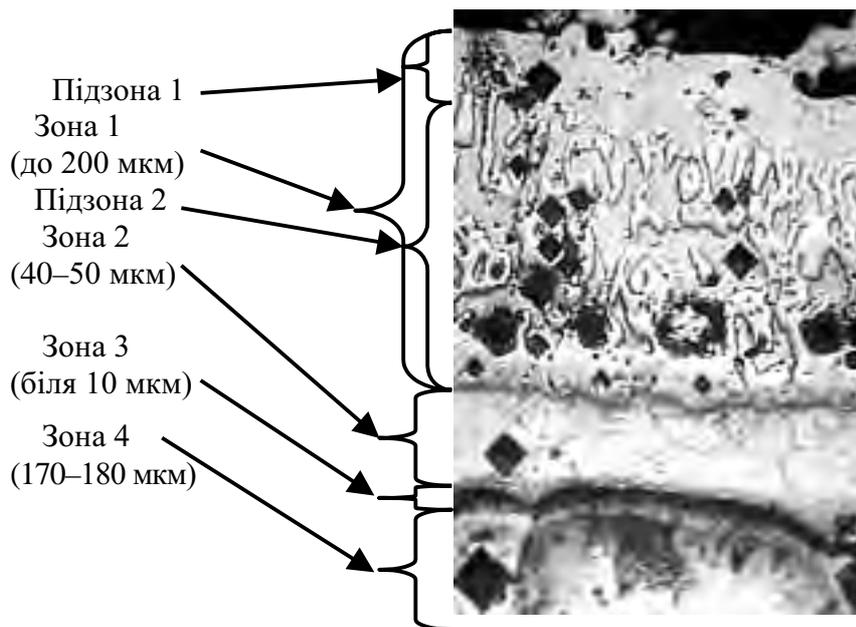


Рис. 3. Графік розподілу концентрації дифузійних елементів для рис. 2

При продовженні хромування сталі 45 до $\tau = 7$ год, при температурі ізотермічної витримки $\tau = 800$ °C (1 год), отримуємо структуру, зображену на рис. 4. Товщина композиційної зони 1 становить 200–230 мкм, а зони 2 – 40–50 мкм. Пакети мікрозерен відсутні, натомість наявна розвинута колонія зерен карбідів хрому. Парадоксально, але потужність карбідної колонії є максимальною (зерна зрощені між собою) біля внутрішньої зони 2, а в напрямку до фізичної поверхні колонія зменшується і при самій поверхні карбідів немає. Можливо, це були карбіди модифікації $Cr_{23}C_6$, які при тривалому витриманні при високих температурах можуть розчинятися. Факт наявності поверхневої підзони твердого розчину Cr в α -Fe, на наш погляд, є позитивним, бо дає можливість застосувати фінішну обробку для формування кінцевих розмірів трибоз’єднання.



*Рис. 4. Мікроструктура дифузійного шару на сталі 45 з попереднім Ni–Co–P покриттям за рецептурою № 4 [4].
Режими: $T = 1050^{\circ}\text{C}$, витримка $\tau = 7$ год
(попередня ізотермічна витримка $\tau = 1$ год при $T = 800^{\circ}\text{C}$)*

Аналіз розподілу дифузантив (рис. 5) лише підтверджує підсилення тенденції розподілу, які намітились при витримці $\tau = 5$ год. Показано, що існує чітка кореляція між піками Cr та падінням концентрації інших дифузантив (особливо в суто композиційній ділянці зони 1). Зерна відтісняють дифузанти на границю “зерно-матриця”. Увагу привертає лише збільшення (порівняно з попереднім зразком) піку Co та Ni (особливо останнього) в зоні 2 твердого розчину Cr в α -Fe. Мабуть, ріст карбідної колонії продовжує відтісняти ці дифузанти вглиб дифузійного шару. Враховуючи особливості Ni (здатність підвищувати пластичність сталі, не погіршуючи міцності), слід очікувати, загалом, покращання експлуатаційних властивостей дифузійного шару.

Задля визначення впливу на кінетику формування дифузійного шару вуглецю було проведено хромування сталі У10 при $\tau = 7$ год з ізотермічною витримкою $\tau = 1$ год. при $T = 800^{\circ}\text{C}$. Мікроструктура показана на рис. 6. Товщина композиційної зони 1 становить 200–220 мкм. Причому, як видно з рисунка, сама композиційна зона складається з двох підзон, кожна з яких характерна будовою карбідної колонії. Перша підзона 1.1 є конгломератом невеликих карбідних зерен витягнутої форми (“рисова” структура), як наслідок зрощування між собою пакетів мікрозерен. Друга підзона 1.2 – практично суцільний шар карбиду хрому (теж після злиття мікрозерен).

Аналіз розподілу концентрацій (рис. 7) свідчить про таке: по-перше, в композиційній зоні рівень концентрації хрому в підзоні 1.1 та 1.2 не однаковий, що свідчить, на наш погляд, про різну природу карбідів хрому (припускаємо, що в підзоні 1.1 – Cr_{23}C_6 , а в підзоні 1.2 – Cr_7C_3); по-друге, розподіл Ni та Co в композиційній зоні піків не дає за винятком підзони 1.2, де ці дифузанти явно витісняються суцільним зерном карбиду. Натомість спостерігається ще вищий пік в зоні 2 гомогенного твердого розчину Cr в α -Fe. По-третє, наявні сплески концентрації фосфору в підзоні 1.1 і різке падіння останньої, починаючи від підзони 1.2 і на глибину.

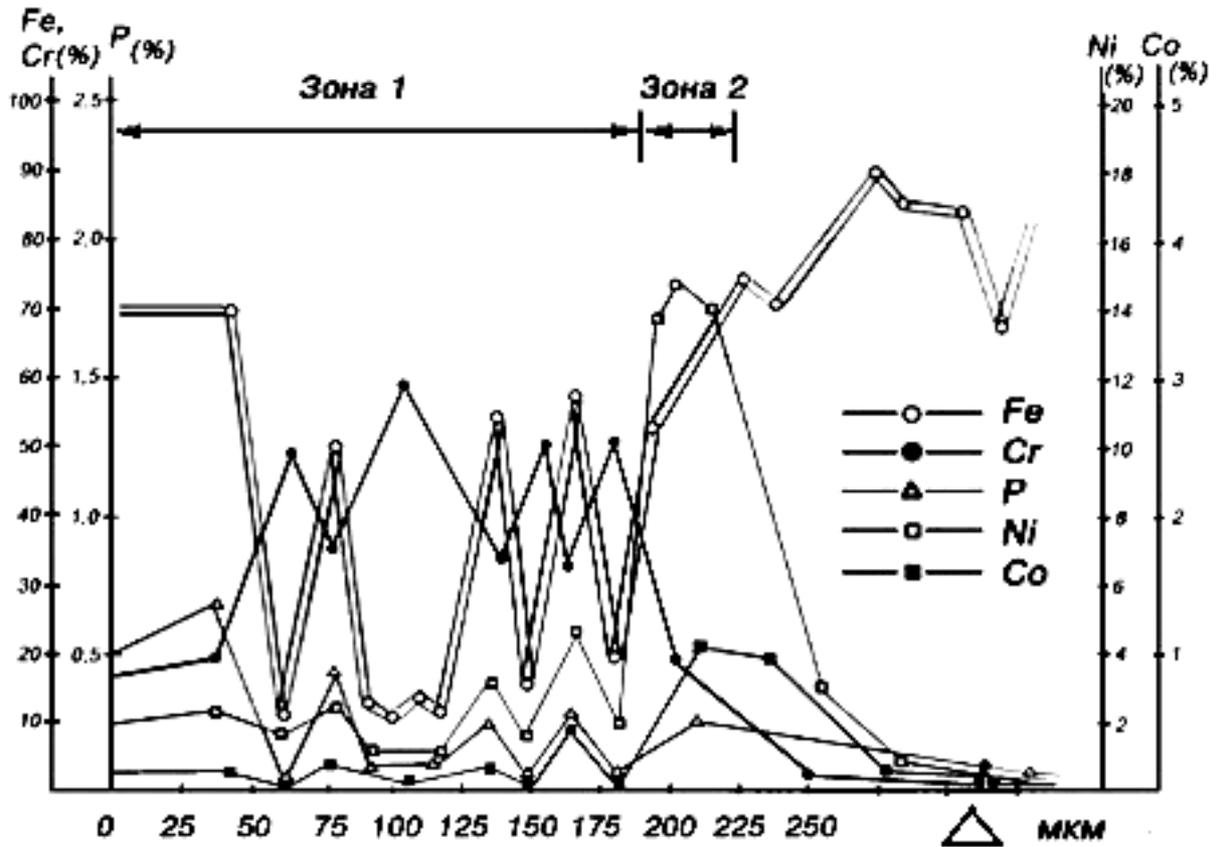


Рис. 5. Графік розподілу концентрації дифузійних елементів для рис. 4

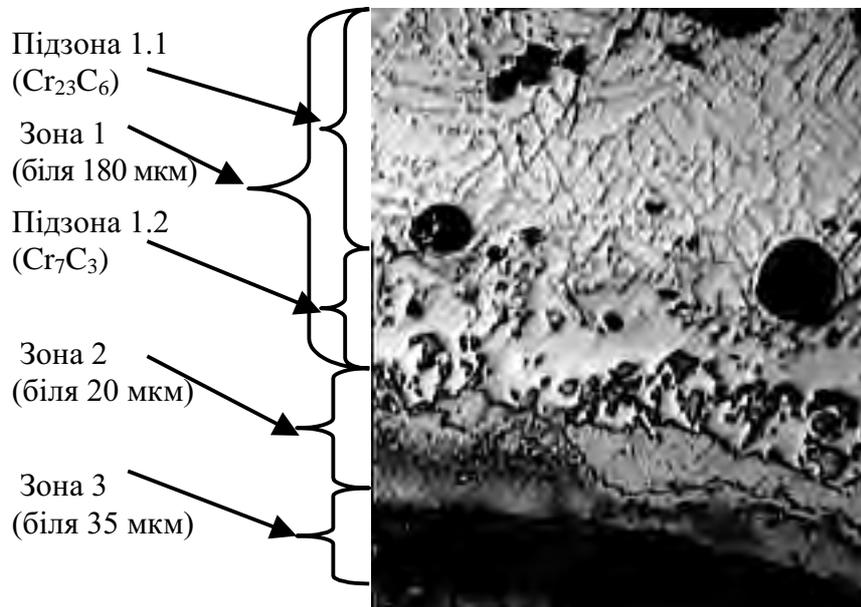


Рис. 6. Мікроструктура дифузійного шару на сталі V10 з попереднім Ni–Co–P покриттям за рецептурою №4 [4].
Режими: $T = 1050^{\circ}\text{C}$, витримка $\tau = 7$ год (попередня ізотермічна витримка $\tau = 1$ год при $T = 800^{\circ}\text{C}$)

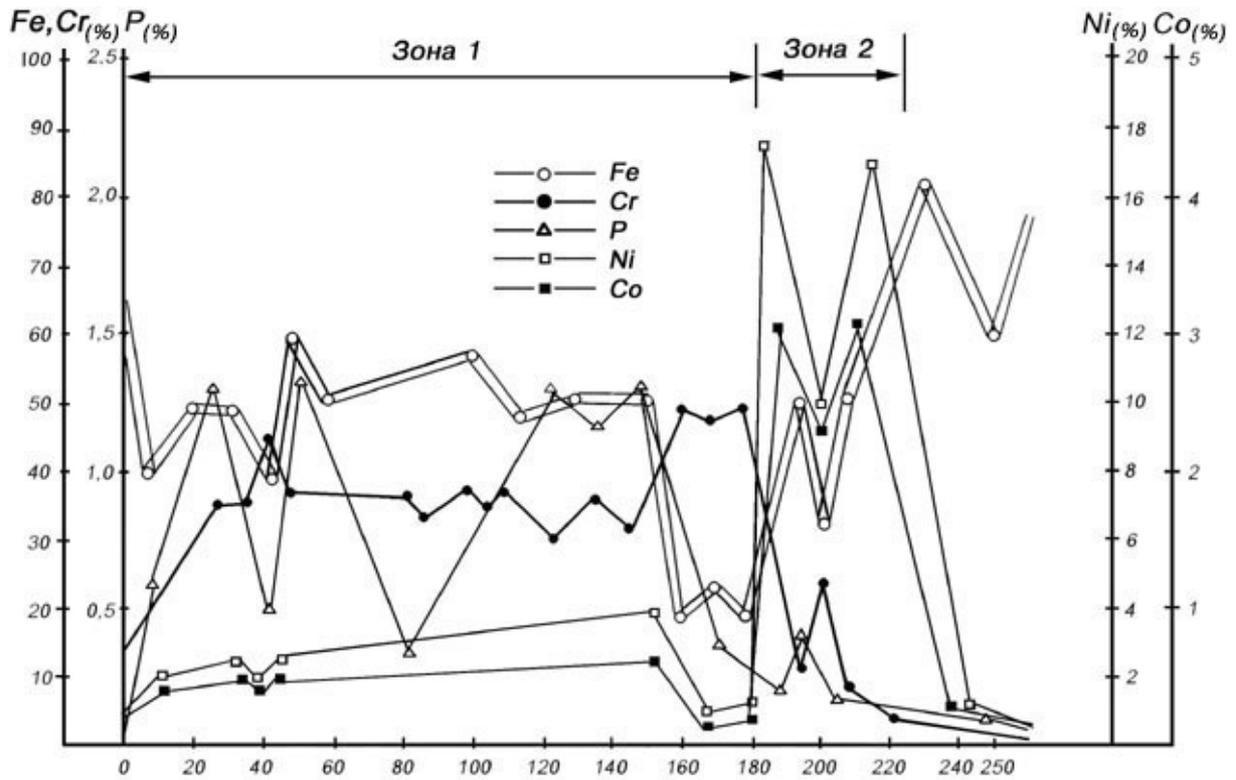


Рис. 7. Графік розподілу концентрації дифузійних елементів для рис. 6

Підсумовуючи все вищенаведене можна зробити такі висновки.

1. Наявність хімічного покриття Ni-Co-P дозволяє реалізуватись явищу рідкометалевої фази, що призводить до різкої активізації дифузії хрому; в результаті на першому етапі утворюється первинна зона твердого розчину Cr в α -Fe.

2. Ізотермічна витримка $\tau = 1$ год при $T = 700\text{--}800$ °C дозволяє скорочувати основний час хромування на 2 год, а також розширити первинну зону твердого розчину (до 250–280 мкм), що надалі призведе до формування потужної композиційної зони.

3. Наявність в ХП фосфору є основною причиною утворення композиційної структури. Фосфор має декілька значень:

3.1. Імовірно, наявність потрібної легкоплавкої евтектики в системі Ni-Co-P породжує явище рідкометалевої фази.

3.2. Імовірно, що саме фосфор сприяє утворенню каналів переважаючої концентрації хрому, які надалі трансформуються у видимі мікрозерна карбідів хрому. Цілком можливо, що конфігурація цих каналів закладається уже під час ізотермічної витримки.

4. При введенні в технологічний процес хромування етапу ізотермічної витримки слід використовувати високовуглецеві сталі, як вихідний матеріал, бо, по-перше, велика кількість вуглецю дозволяє отримувати розвинуті карбідні колонії, по-друге, зводиться до мінімуму негативне явище утворення знеуглецьованих підповерхневих зон.

5. З точки зору експлуатації інтерес становлять усі три типи дифузійних шарів.

5.1. Дифузійний шар з ультрадисперсними карбідними мікрозернами є порівняно високої твердості ($H_u = 12,5\text{ГПа}$) і одночасно пластичний, що дозволяє використовувати покриття в умовах реверсивного тертя (напруги, що виникають внаслідок знакозмінних навантажень, будуть релаксуватися в пластичній матриці).

5.2. Дифузійний шар після $\tau = 7$ год (сталь 45) з розвинутою колонією карбідів має верхню підзону гомогенного твердого розчину Сг в $\alpha\text{-Fe}$, що дозволить шляхом механічної обробки отримати точний розмір без небезпеки викрошування покриття. Витягнута структура карбідних зерен забезпечить добру несучу здатність покриття.

5.3. Дифузійний шар після $\tau = 7$ год (сталь У10) має майже суцільне карбідне покриття товщиною до 200–230 мкм. Саме наявність композиційної будови різко понижує крихкість покриття, а велика товщина карбідної фази забезпечить високу зносостійкість та міцність всього дифузійного шару. Слід взяти до уваги практичну відсутність зневуглецьованої зони, що зводить до мінімуму імовірність просідання дифузійного шару.

6. Наявність фосфору у покритті різко покращить трибологічні якості останнього, що вже було зауважено при дослідженні на зношування базового покриття (відомо, що ряд мастил, які працюють в умовах високих температур (вище $200\text{ }^\circ\text{C}$), містять фосфор, як одну з хімічно-активних присадок).

1. Манько О.В. Розробка комбінованої зміцнюючої обробки для підвищення зносостійкості середньовуглецевих сталей: Дис. ...канд. техн. наук. – Хмельницький, 1997. 173 с. – Машинопис. 2. Ляхович Л.С., Кухарев Б.С., Девойко Н.Г. и др. Диффузионное упрочнение металлов и сплавов с предварительно нанесенными металлическими подложками // Металлургия: Респ. межвед. сб. – Минск, 1976. – Вып. 8. – С. 18–20. 3. Ляхович Л.С. Диффузионное упрочнение металлов с предварительно нанесенными металлическими покрытиями // Защитные покрытия на металлах, 1977, № 11, С. 18–20. 4. Манько О.В., Стецько А.Є., Стецьків О.П., Гнатюк П.Є. Особливості формування дифузійного шару на високовуглецевій сталі У10 після КЗО // Наук. вісн. Зб. наук.-техн. праць. – Львів 2001. – Вып. 11.4. – С. 158–166.