

DOI: 10.17516/1999-494X-0241

УДК 621.793.5

Increase of Durability of Austenitic Steel by Overlap of Carburization and Diffusion Saturation from Liquid Metal Medium Solutions Technologies

Aleksandr G. Sokolov and Eduard E. Bobylev*
*Kuban State Technological University
Krasnodar, Russian Federation*

Received 22.10.2019, received in revised form 01.11.2019, accepted 14.11.2019

Abstract. This paper investigated the overlap of carburization and diffusion saturation from liquid metal medium solutions technologies. The carburization of austenitic steel able to increase of its wear resistance and microhardness to 700HV. But this kind of treatment provided to reduction of corrosion resistance. This effect conditioned by formation of chromium carbides, herewith austenite of steel impoverished of chromium. This paper proposes the new technology lets increase the durability of austenitic steels, using carburization and diffusion saturation in eutectic Pb-Bi-Li medium with adding of nickel and chromium. The most effective technology consisted of previous carburization, diffusion saturation and final carburization. First carburization provided to increase of surface layers microhardness to 2800 MPa, diffusion saturation to 7500 MPa, the final carburization to 19500 MPa. The properties of coating depended of combination of technological impact and technological modes of every stage of technological process: temperature and duration. The temperature influenced to microhardness of coating: when the temperature increased microhardness decreased. The duration of diffusion saturation influenced to thickness of diffusion layer: when the duration increased the thickness increased too.

Keywords: durability, austenitic steel, diffusion saturation, carburization, liquid metal medium solutions, chromium, nickel, diffusion coating, thermal chemical treatment.

Citation: Sokolov A.G., Bobylev E.E. Increase of durability of austenitic steel by overlap of carburization and diffusion saturation from liquid metal medium solutions technologies, J. Sib. Fed. Univ. Eng. & Technol., 2020, 13(4), 502-511. DOI: 10.17516/1999-494X-0241

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-Non Commercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: ebobylev@mail.ru

Повышение износостойкости изделий из аустенитных сталей путем совмещения технологий цементации и диффузионного легирования в среде легкоплавких жидкометаллических расплавов

А.Г. Соколов, Э.Э. Бобылёв

*Кубанский государственный университет
Российская Федерация, Краснодар*

Аннотация. Данная статья посвящена исследованию влияния совмещения технологий цементации и диффузионной металлизации никелем и хромом в среде Pb-Bi-Li сталей аустенитного класса. Технология состоит из предварительной цементации, диффузионного насыщения и окончательной цементации. Предложенная технология позволяет увеличить микротвердость поверхностных слоев изделий из сталей аустенитного класса до 19500 МПа. Свойства полученных покрытий зависели от температуры и длительности технологического воздействия на каждом этапе. При увеличении температуры наблюдалось снижение микротвердости покрытия. При увеличении длительности возрастала толщина покрытия.

Ключевые слова: стали аустенитного класса, диффузионное насыщение, хром, никель, цементация, легкоплавкие жидкометаллические расплавы, диффузионные покрытия, химико-термическая обработка.

Цитирование: Соколов, А.Г. Повышение износостойкости изделий из аустенитных сталей путем совмещения технологий цементации и диффузионного легирования в среде легкоплавких жидкометаллических расплавов / А.Г. Соколов, Э.Э. Бобылёв // Журн. Сиб. федер. ун-та. Техника и технологии, 2020. 13(4). С. 502-511. DOI: 10.17516/1999-494X-0241

Введение

В настоящее время одним из наиболее распространенных и востребованных видов сталей в пищевом, химическом и нефтегазовом машиностроении являются стали аустенитного класса. Широкое распространение сталей данного класса обусловлено их особыми физико-химическими свойствами, обеспечивающими изделиям коррозионную стойкость, жаростойкость, жаропрочность, хладостойкость и др. При этом стали данного класса имеют весьма существенные недостатки, к которым относятся низкие износостойкость и антифрикционные свойства. Эти недостатки существенно осложняют использование аустенитных сталей в узлах трения, в частности, в запорной и регулирующей арматуре с уплотнением «металл по металлу», эксплуатирующейся при высоких температурах и эрозионно-механическом износе. Одними из наиболее перспективных технологий, обеспечивающих повышение износостойкости аустенитных сталей, а также их антифрикционных свойств, являются технологии химико-термических обработок (ХТО), позволяющие формировать на поверхностных слоях изделий из аустенитных сталей диффузионно-насыщенные слои, обладающие высокой твердостью (высокой контактной прочностью) и износостойкостью.

В настоящее время для повышения износостойкости изделий из аустенитных коррозионно-стойких, жаростойких и жаропрочных сталей применяются азотирования, цементации, нитроцементации, обеспечивающие повышение твердости поверхностных слоев за счет фор-

мирования в них нитридных, карбидных, карбонитридных соединений с легирующими элементами стали.

Так, известен способ ХТО, в котором для повышения износостойкости изделие, изготовленное из аустенитной коррозионностойкой стали, подвергают азотированию в газовой атмосфере [1]. Азотирование проводят при 1000-1200 °С, и последующее охлаждение ведут со скоростью, позволяющей избежать выделения нитрида. Повышение твердости поверхностного слоя достигается путем проведения дальнейшего процесса старения при температуре 650 °С (дисперсионное твердение).

Известно также применение для повышения износостойкости аустенитных сталей способов цементации и нитроцементации [2]. Цементация и нитроцементация проводились при температурах 950-1050 °С. В результате на аустенитной стали получены высокопрочные слои до 1 мм толщиной, последующая термическая обработка позволила повысить HV до 700.

Существенным недостатком азотирования, цементации и нитроцементации аустенитных сталей является снижение их коррозионной стойкости, что обуславливается связыванием хрома сталей в нитриды, карбиды, карбонитриды, приводящим к обеднению хромом аустенита.

В данной работе рассматривается способ поверхностного легирования аустенитных сталей, обеспечивающий, наряду с повышением износостойкости аустенитных сталей, стойкость к воздействию высоких контактных напряжений и агрессивной рабочей среды.

Повышение износостойкости и стойкости к воздействию высоких контактных напряжений и агрессивной рабочей среды изделий из аустенитных сталей в рассматриваемом способе достигается путем совмещения технологий цементации и диффузионного легирования (диффузионной металлизации) в среде легкоплавких жидкометаллических растворов [3]. При этом основными металлическими легирующими элементами были выбраны хром и никель. В данной композиции хром обеспечивал за счет взаимодействия с углеродом, вводимым в аустенитную сталь в процессе цементации, формирование на поверхности изделия слоя, состоящего из карбидов хрома, придающих этому слою высокую твердость, а никель обеспечивал твердорастворную связку карбидного слоя с материалом основы.

Целью данной работы являлся анализ влияния стадий технологии основанной на совмещении процессов цементации и диффузионного легирования в среде легкоплавких жидкометаллических растворов, а также их режимов, на свойства поверхностных и приповерхностных слоев изделий, изготовленных из аустенитных сталей.

Для достижения поставленной цели в работе были поставлены и решены следующие задачи: изучение влияния режимов цементации, диффузионного легирования хромом и никелем в среде легкоплавких жидкометаллических растворов, а также последовательности проведения данных обработок на свойства поверхностных слоев аустенитных сталей; оптимизация стадийности и режимов технологии поверхностного упрочнения рассматриваемым способом.

Методика

Как уже отмечалось в рассматриваемой технологии, повышение износостойкости, контактной прочности при одновременном повышении особых физико-химических свойств (коррозионная стойкость, жаростойкость и др.) аустенитных сталей достигается путем совмещения технологий цементации и диффузионного легирования (диффузионной металлизации) в среде

легкоплавких жидкометаллических растворов. При этом для насыщения поверхности аустенитных сталей углеродом использовалась вакуумная цементация пропан-бутановой смесью, а диффузионное легирование хромом и никелем производилось по технологии диффузионной металлизации в среде легкоплавких жидкометаллических растворов [4].

Цементацию осуществляли при температурах 850-950 °С длительностью от 5 до 8 ч в вакуумной камере при давлении – 20 мбар (0,019 атм.).

Процесс диффузионной металлизации из среды легкоплавких жидкометаллических растворов основан на явлении изотермического, селективного переноса элементов покрытия, растворенных в легкоплавком расплаве, на поверхность изделия с последующим диффузионным взаимодействием элементов покрытия с основным материалом изделия.

Суть технологии заключается в том, что изделия погружают в расплав легкоплавкого металлического элемента, в котором в определенной пропорции растворены элементы покрытий. Изделия выдерживают в расплаве при заданных температурах от 10 мин до 8 ч. За это время элементы покрытий диффундируют в поверхностный слой изделия, легируют их, образуя диффузионное покрытие.

В качестве легкоплавкого расплава, осуществляющего доставку элемента к поверхности покрываемого изделия, использовали расплав эвтектического состава свинец-висмут-литий, в который в заданном количестве вводили никель и хром.

Диффузионное легирование осуществлялось в разработанной и запатентованной нами установке для диффузионной металлизации из среды легкоплавких жидкометаллических растворов [5]. Данная установка позволяет проводить обработку в открытой ванне и совмещать процесс нанесения покрытий с термической обработкой.

Исследования по оценке влияния стадий и режимов цементации и диффузионного легирования проводили в лабораторных условиях на плоских образцах, изготовленных из сталей 12X18H10T, 08X18H10T в условиях промышленного использования рассматриваемой технологии, в рамках импортозамещения, для восстановления работоспособности запорных элементов шарового крана “GROVE”, тип BT1, с уплотнением «металл по металлу».

Для оценки влияния стадий и режимов цементации и диффузионного легирования исследовали следующие технологические варианты:

1-й вариант – образцы подвергали процессу цементации;

2-й вариант – образцы подвергали предварительной цементации и диффузионному насыщению хромом и никелем;

3-й вариант – образцы подвергали диффузионному насыщению хромом и никелем в легкоплавком растворе и последующей цементации;

4-й вариант – образцы подвергали предварительной цементации, диффузионному насыщению хромом и никелем в легкоплавком растворе и последующей цементации.

Исследование механических свойств образцов с покрытиями и без покрытий осуществляли по стандартным методикам в соответствии с требованиями ГОСТов.

Твердость образцов проверяли по методу Роквелла и методу микро-Виккерса. Твердость по Роквеллу определяли на твердомере ТК-2М по стандартной методике, по шкале «С». Металлографические исследования проводили на микрошлифах, подготовленных по стандартной методике. Исследования по определению толщины покрытий, их структуры и микротвердости

осуществляли на микротвердомере DuraScan 80. Исследования проводили на образцах после травления в 50%-ной смеси азотной и соляной кислот, а также на образцах без травления.

Результаты и обсуждение

В ходе исследований было выявлено, что цементация без последующей термической обработки (1-й технологический вариант), проведенная при температуре 850 °С в течение 5 ч (рис. 1), приводит к повышению микротвердости поверхностного слоя относительно основы в 2,7 раза. Однако на глубине 7 мкм происходит резкое падение микротвердости с 2800 МПа до 2000, и далее на глубине 75 мкм микротвердость снижается до микротвердости основы 1030 МПа. Возникающее упрочнение поверхностного слоя после цементации с точки зрения эксплуатационных свойств приводит к незначительному повышению износостойкости поверхностного слоя аустенитной стали.

После цементации диффузионное насыщение хромом и никелем аустенитных сталей из среды легкоплавких жидкометаллических растворов (2-й технологический вариант) ведет к формированию на их поверхности покрытия толщиной 5 мкм с микротвердостью 28000 МПа, далее наблюдается резкое падение микротвердости до 2000 МПа, и такая микротвердость остается до глубины 25 мкм. Затем на глубине от 45 до 75 мкм наблюдается практически линейное падение микротвердости до твердости основы.

Исследования и оценка свойств поверхностных слоев аустенитных сталей, обработанных по технологическому варианту 3, по которому образцы подвергались диффузионному насыщению хромом и никелем в жидкометаллическом легкоплавком растворе и последующей цементации, показали, что данный вариант технологии обеспечивает формирование на поверхности аустенитной стали легированного покрытия, имеющего четыре слоя. 1-й поверхностный слой характеризуется высокой микротвердостью – 19000 МПа, которая обусловлена содержа-

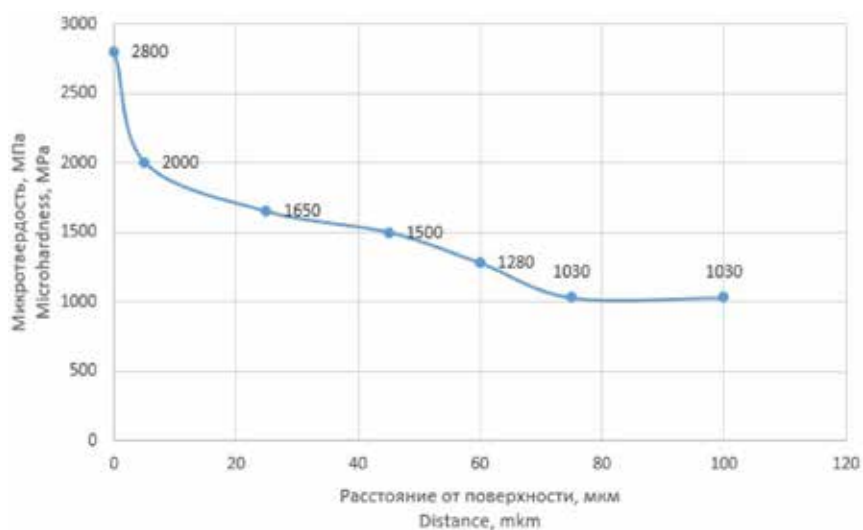


Рис. 1. Микротвердость поверхностного слоя стали 12X18H10T после цементации при 850 °С в течение 5 ч

Fig. 1. Microhardness of surface layer 12X18H10T steel after carburization with 850 °С during 5 hours

нием в нем карбидов хрома. 2-й слой имеет переменную микротвердость, начинающуюся от 6500 МПа, через 27 мкм микротвердость снижается до 5300 МПа. Средняя микротвердость в этом слое составляет 6200 МПа, что соответствует твердости 56...57 HRC₃, т.е. твердость данного слоя в 6 раз превышает твердость основы. После 27 мкм наблюдается плавное снижение микротвердости, и на глубине 110 мкм микротвердость составляет 2000 МПа (рис. 2).

На этом участке, как показывает металлографический анализ, выявлены еще два слоя: 3-й и 4-й (рис. 3). 3-й легированный слой характеризуется структурой, соответствующей структуре эвтектоидной стали. 4-й диффузионный слой имеет структуру эвтектоидной стали и расположен между диффузионно-легированным покрытием и основой.

Размеры отпечатков, полученных после измерения микротвердости в диффузионно-легированных слоях после двухкомпонентного диффузионного легирования хромом и никелем с последующей цементацией, представлены на рис. 4.

Исследования и оценку свойств поверхностных слоев аустенитных сталей, обработанных по четвертому технологическому варианту, проводили на образцах, которые были подвергнуты предварительной цементации, диффузионному насыщению хромом и никелем в легкоплавком растворе и последующей цементации. При этом производилось варьирование температурами и длительностью процессов предварительной цементации, диффузионного насыщения хромом и никелем, а также последующей цементации.

После проведения предварительной цементации при 850 °С в течение 5 ч, диффузионного насыщения хромом и никелем при 1050 °С в течение 5 ч и последующей цементации при 850 °С длительностью 5 ч (рис. 5) на поверхности образцов сформировался слой толщиной 5 мкм, имеющий среднюю микротвердость 19500 МПа, за ним до глубины 12 мкм. наблюдается слой, имеющий постоянную микротвердость 7500 МПа. После второго слоя на глубине от 12 до

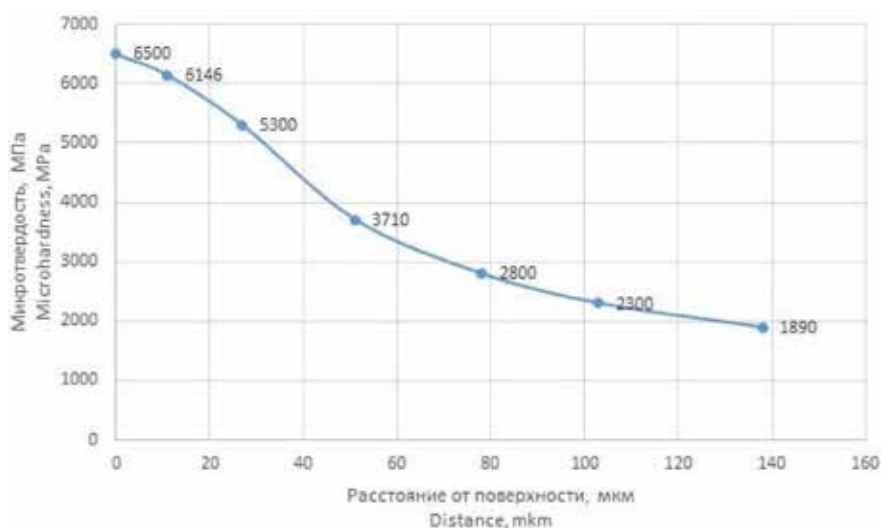


Рис. 2. Распределение микротвердости по глубине диффузионно-легированного поверхностного слоя: 1-я стадия – диффузионное легирование хромом и никелем 1000 °С, 5 ч; 2-я стадия – цементация 850 °С, 5 ч

Fig. 2. Microhardness of diffusion-saturated surface layer: 1st stage – diffusion saturation by chromium and nickel with 1000 °С during 5 hours; 2nd stage – carburization 850 °С during 5 hours

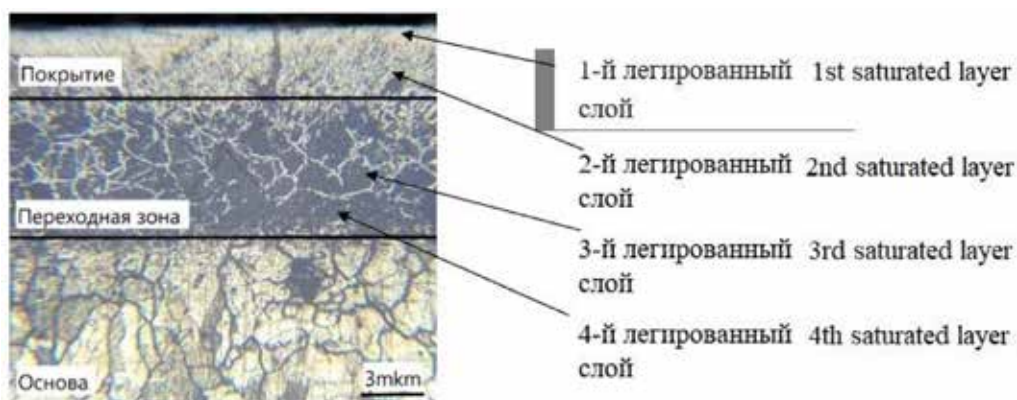


Рис. 3. Микроструктура поверхностного слоя стали 12X18H10T после диффузионного двухкомпонентного насыщения хромом и никелем и последующей цементации

Fig. 3. Microstructure of surface layer of 12X18H10T steel after diffusion two-component saturation by nickel and chromium and subsequent carburization

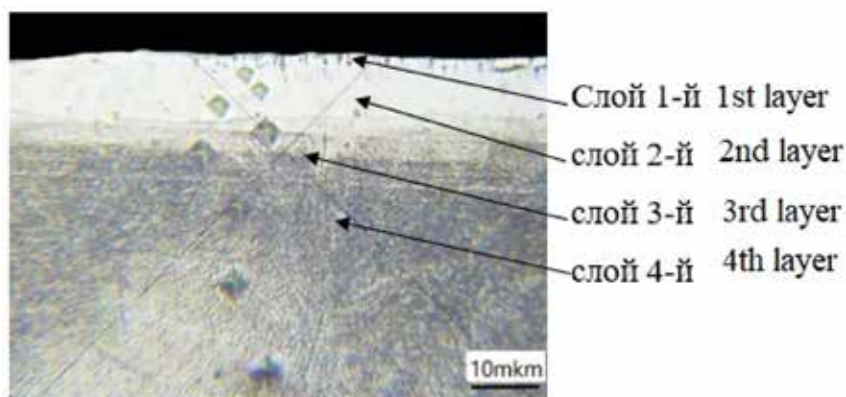


Рис. 4. Распределение микротвердости в диффузионно-легированном покрытии после диффузионного двухкомпонентного насыщения хромом и никелем и цементации

Fig. 4. Microhardness of diffusion coating after two-component saturation by chromium, nickel and carburization

72 мкм наблюдается протяженный переходной слой, в котором микротвердость почти линейно снижается от 7500 МПа до 2300. За этим слоем следует протяженный слой от 72 до 200 мкм, имеющий микротвердость 2300 МПа. После этого наблюдается плавное падение микротвердости от 2300 МПа до твердости основы.

Увеличение длительности стадии, следующей после насыщения хромом и никелем, цементация при 850 °С с 5 до 8 ч приводят к снижению твердости диффузионно-легированного слоя и изменению формы графика микротвердости в этом слое (рис. 6).

Исследование процесса диффузионного легирования по 4 варианту, при реализации которого были увеличены длительности всех стадий технологического процесса до 8 ч, при этом температуры предварительной и заключительной цементации были повышены до 900 °С, а температура диффузионного легирования хромом и никелем снижена до 900 °С, показало что повышение температуры и увеличение длительности предварительной и окон-

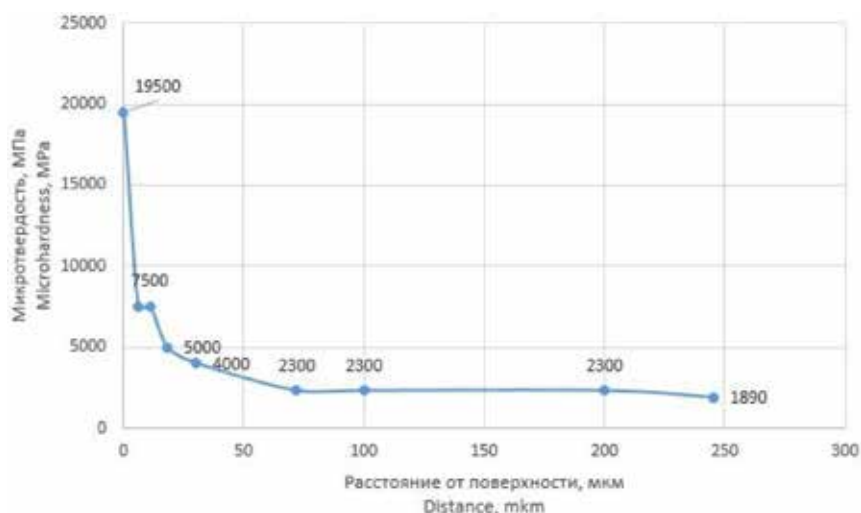


Рис. 5. Распределение микротвердости по глубине диффузионно-легированного поверхностного слоя: 1-я стадия – предварительная цементация 850 °С, 5 ч; 2-я стадия – диффузионное легирование хромом и никелем 1050 °С, 5 ч; 3-я стадия – цементация 850 °С, 5 ч

Fig. 5. Microhardness of surface layer after: 1st stage – previous carburization 850 °C during 5 hours; 2nd stage – diffusion saturation by chromium and nickel 1050 °C during 5 hours; 3rd stage – carburization 850 °C during 5 hours

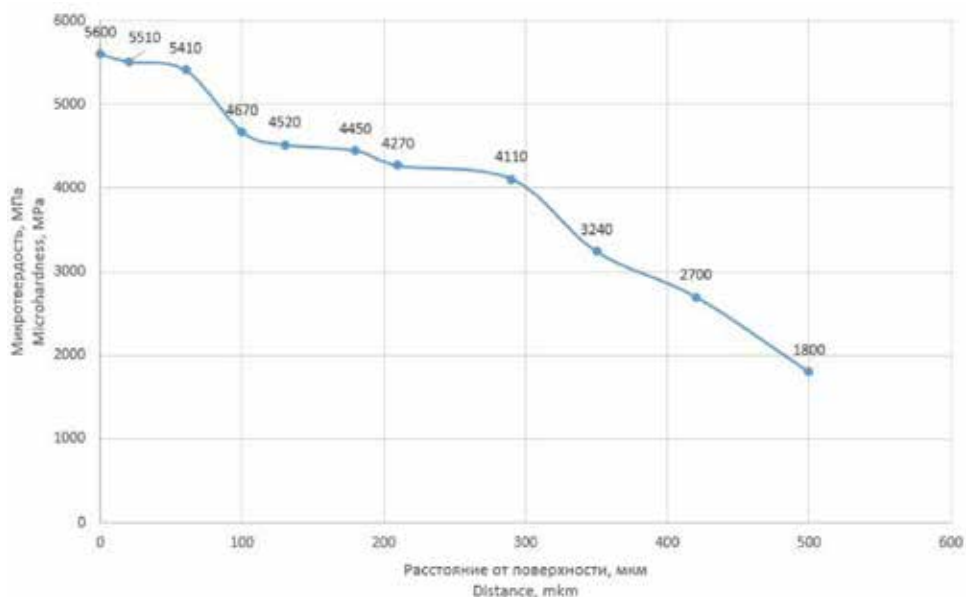


Рис. 6. Распределение микротвердости по глубине диффузионно-легированного поверхностного слоя: 1-я стадия – предварительная цементация 900 °С, 8 ч; 2-я стадия – диффузионное легирование хромом и никелем 900 °С, 8 ч; 3-я стадия – цементация 900 °С, 8 ч

Fig. 6. Microhardness of surface layer: 1st stage – previous carburization 900 °C during 8 hours; 2nd stage – diffusion saturation by chromium and nickel 900 °C during 8 hours; 3rd stage – carburization 900 °C during 8 hours

чательной стадий цементаций и снижение температуры диффузионного легирования поверхности аустенитных сталей хромом и никелем до 900 °С приводят к значительному увеличению глубины насыщенного углеродом слоя (рис. 6). При этом глубина цементованного слоя составила более 500 мкм. Снижение температуры диффузионного легирования поверхности аустенитных сталей хромом и никелем до 900 °С, в свою очередь, приводит к снижению микротвердости приповерхностного слоя до 5600 МПа с одновременным увеличением его протяженности до 70 мкм.

На глубине 105 мкм микротвердость резко снижается до 4670 МПа, на глубине 280 мкм она достигает 4110 МПа. После этого участка плавного снижения микротвердости наблюдается более интенсивное снижение твердости, и на глубине 420 мкм микротвердость составляет 2700 МПа.

Таким образом, цементация не приводит к повышению твердости, а следовательно, и износостойкости аустенитных сталей. Аналогично не наблюдается повышение твердости за счет диффузионного легирования аустенитных сталей хромом и никелем. Результаты ранее проведенных нами исследований [4] доказывают, что диффузионное легирование хромом и никелем аустенитных сталей в среде легкоплавких растворов приводит к образованию в их поверхностных слоях твердых растворов на базе никеля, хрома и железа. Такой диффузионный слой обладает очень высокой коррозионной стойкостью, в частности, в сероводородсодержащих средах, но невысокой микротвердостью – 3000... 3500 МПа, – которая не обеспечивает повышение износостойкости изделиям из аустенитных сталей.

Значительно повышает твердость введение в технологический процесс предварительной цементации, которая обеспечивает повышение концентрации углерода в поверхностных слоях материала изделия, вызывает на последующей стадии диффузионного насыщения его хромом и никелем торможение диффузии хрома в глубь материала изделия, в результате чего происходит повышение концентрации хрома в поверхностном слое от 30 до 85 %. Это в конечном итоге образует на поверхности аустенитных сталей твердые слои (микротвердостью 28000 МПа) на базе карбидов хрома, обладающих помимо твердости и высокой коррозионной стойкостью. Кроме этого, одновременно в связи с тем, что углерод не блокирует диффузию никеля в глубь материала изделия, под верхним слоем, обогащенным хромом, в покрытии образуется вязкий слой, обогащенный никелем.

Проведение цементации после диффузионного легирования хромом и никелем без предварительной цементации также обеспечивает формирование на аустенитных сталях поверхностного карбидного слоя, имеющего микротвердость 19000 МПа. При этом в отличие от предварительной цементации цементация, проведенная после диффузионного легирования, способствует более плавному и протяженному снижению микротвердости в глубь материала основы, что снижает вероятность продавливания поверхностного карбидного слоя под действием контактных напряжений.

Выводы

1. Совмещение технологий цементации и диффузионного насыщения никелем и хромом обеспечивает формирование на поверхности стали покрытия, микротвердость которого достигает 19500 МПа, при этом, общая толщина покрытия может составлять до 500 мкм.

2. Основными параметрами, влияющими на свойства получаемых покрытий, являются режимы цементации и диффузионного насыщения – температура и длительность. При увеличении температуры происходит снижение микротвердости, при увеличении длительности диффузионного насыщения – увеличивается толщина диффузионного слоя.

3. Наиболее эффективным вариантом, обеспечивающим и высокую твердость поверхностного слоя, и большую глубину упрочненных под ним слоев, является вариант технологического процесса, включающего три стадии: 1-я стадия – предварительная цементация; 2-я стадия – диффузионное легирование хромом и никелем; 3-я стадия повторная цементация. Такая организация технологического процесса обеспечивает формирование без термообработки под твердым карбидным слоем упрочненных слоев глубиной более 500 мкм. Кроме этого, данный технологический процесс позволяет путем варьирования температурой и длительностью стадий процесса изменять в требуемом направлении элементно-фазовый состав, следовательно, и свойства поверхностных слоев изделий из аустенитных сталей.

Список литературы / References

[1] Патент № 2127330, МПК C23C 8/26 (1995) Способ термической обработки для образования высокопрочного аустенитного поверхностного слоя на нержавеющей стали. Ханс Бернс DE – заявлено 3.10.1994; опубл. 10.03.1999. [No. 2127330 Hans Berns 1995 Heat treatment method for formation of high-strength austenitic surface layer on stainless steel (Moscow: Rospatent) (in Russian)]

[2] Белякова В.И., Верещагина А.А., Банас И.П. Диффузионно-дисперсионный способ упрочнения поверхности аустенитной стали. *Металловедение и термическая обработка металлов*, 1991, 11, 2-4 [Belakova V.I., Vereschagina A.A., Banas I.P. Diffusion-dispersion method of surface hardening of austenitic steel. *Metallurgy and heat treatment*, 1991, 11, 2-4 (in Russian)]

[3] Пат. № 2679318 МПК C23C 2/10, C23C 11/02 (2006.01) Способ диффузионного насыщения изделий из аустенитных сталей получения износостойкого покрытия на поверхности сталей. А.Г. Соколов РФ, Э.Э. Бобылев РФ, Р.А. Попов – заявлено 21.03.2018, опубл. 07.02.19, Бюл. № 4. [No. 2679318 Sokolov A.G., Bobylyov E.E., Popov R.A. Method of diffusion saturation of products made of austenitic steels obtaining a wear resistant coating on the surface of steels (Moscow: Rospatent) (in Russian)]

[4] Соколов А.Г. *Диффузионное поверхностное легирование конструкционных и инструментальных сталей в среде легкоплавких жидкометаллических растворов*. ФГБОУ ВО «КубГУ». Краснодар: Издательский Дом «ЮГ», 2019. [Sokolov A.G. *Diffusion surface alloying of structural and tool steels in the medium of fusible liquid metal solutions*. KubSTU, Krasnodar, 2019 (in Russian)]

[5] Патент № 2521187, МПК C23C 10/18; C23C 2/04 (2006.01) Устройство для диффузионной металлизации в среде легкоплавких жидкометаллических растворов. А.Г. Соколов, РФ – заявлено 25.10.12; опуб. 27.06.2014, Бюл. № 18. [No. 2521187 A.G. Sokolov Device for diffusion metallization in the medium of fusible liquid metal solutions (Moscow: Rospatent) (in Russian)]