

Активиращи добавки при твърдофазното азотиране и навъглеродяване

Пламен Данев, Мария Николова, Данаил Господинов

Abstract: Activating additions for solid-state nitriding and carburizing. The main component in the nitriding and carburizing solid powders is charcoal. Activating additions are supplemented to the powders in order to intensify saturation and regulate the gases' potentials in the retort during these thermo-chemical processes. The article presents different literature data as well as many years experienced practical results of solid-state nitriding, carburizing and other thermo-chemical treatments carried out at "METALIKA-MIST" Ltd - Ruse.

Key words: nitriding, carburizing, solid powders, activating additions.

ВЪВЕДЕНИЕ

В годините на прехода от централизирано към свободно пазарно стопанство машиностроителните фирми в България преминаха от масово към дребно серийно и индивидуално производство. В областта на термичното и химико-термичното обработване новите условия възродиха стари и позабравени способности, като твърдофазните за защита и обогатяване на металните повърхности. Оказа се, че най-целесъобразно ефективно и адекватно в случая е използването на прахообразни смеси и технологии за насищане в малките предприятия, цехове, ремонтни участъци, и отделения за възстановяване на геометрията на износени детайли във фирмите от леката промишленост, а също при нестандартното инструментално производство.

Класическите представи за твърдофазните методи за азотиране и навъглеродяване търпят бурно развитие понастоящем [1, 2], чрез което се ускоряват и стабилизират резултатите от процесите. Фирма "МЕТАЛИКА – МИСТ" ООД, която има над десет годишна история отдавна прилага азотирането, карбонитрирането и навъглеродяването в твърда фаза, като нагряването се осъществява в печи или повърхностно с ТВЧ.

Цел на доклада е обобщаване на литературните данни, съвременните достижения и опита на фирмата с оглед облекчаване на сродни предприятия, използващи твърдофазни методи на ХТО.

АНАЛИЗ НА ВИДА И ДЕЙСТВИЕТО НА ОСНОВНИТЕ И ДОПЪЛНИТЕЛНИТЕ КОМПОНЕНТИ В ТЪВРДОФАЗНИТЕ СМЕСИ

При непълно изгаряне на дървесината (пиролиза) се получава твърд аморфен продукт с високо въглеродно съдържание – дървените въглища. Крайната температура на овъгляване е между 450 – 550°C, при което въглеродът в продукта е 80 – 92 %, а пористостта около 75 – 80 %. Ако дървесината е от дъб, бук или бреза се смята, че въглищата са твърди. Има технологии и стандартизационни документи, по които се произвежда и предлага продукта в промишлени количества, като в края на миналия век световното годишно производство надминава 5 мил. тона, а в Русия – над 200 хил. тона [3, 4]. Предлага се и готов гранулат от тези въглища, обвити с тънък слой от BaCO_3 , подходящ за навъглеродяване, азотиране и карбонитриране [3].

Използваните активиращи добавки към въглищата за цементация на стоманите до 60-те години на миналия век са били жълтата кръвна сол $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и калциевия цианамид (CaCN_2) [5]. Предвид токсичността на солите те се заменят по-късно с други вещества, съдържащи азот, въглерод и кислород, най-вече карбонати на алкалните метали, карбамид (ОСТ 92 – 3974 – 76) и др., които се използват и до момента. Заменянето на цианидните групи с цианатни повишава екологичната

чистота на процесите. Малко по-късно (около 1970 г.) в смесите се добавят натриев бикарбонат (NaHCO_3) и различни ацетати, които се оказват изключително ефективни за твърдофазно навъглеродяване. В основата на насищания пакет компоненти фирма "МЕТАЛИКА – МИСТ" ООД използва и понастоящем именно тези две соли.

Извършването на нискотемпературните операции азотиране и карбонитриране изисква да се използват съединения с по-високо азотно съдържание – карбамид, амониев нитрат, натриев нитрид, триетаноламин и др.

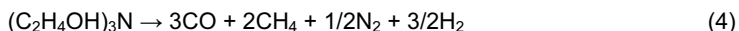
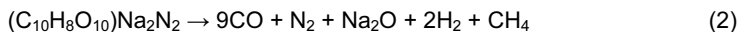
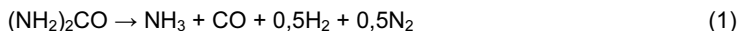
Благоприятно влияние върху скоростта на насищане оказват добавки от хлоридни или флуоридни соли. В последните няколко години основни активиращи компоненти в твърдофазните смеси са трилон – Б, карбамид, моно- и триетаноламин [6]. Съдържанието на С, Н, О и N в тези съединения и съотношението между тях са показани в Табл. 1.

Състав на активиращите добавки [6]

Таблица 1

Вещество	Съдържание, масови %				Съотношение	
	С	Н	О	N	С/О	С/Н
Карбамид (NH_2) $_2$ CO	20,0	6,6	26,7	46,7	0,75	1,74
Трилон – Б $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_{10}\text{N}_2\text{Na}_2$	33,6	2,2	44,8	11,6	0,75	0,17
Моноетаноламин ($\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$) NH_2	39,2	11,4	26,2	23,2	1,50	0,88
Триетаноламин ($\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$) $_3\text{N}$	48,3	10,1	32,2	9,4	1,5	0,30

В интервала от температури 500 – 950 °С тези активиращи добавки, в присъствие на незначителни количества кислород, дисоцират по реакциите [6]:



Пределните количества въглерод и азот в повърхностните зони при обогатяване на нисковъглеродни стомани е възможно да достигнат съответно 2,8 и 0,5% по маса. По наши наблюдения ефективността на действие на добавките, в зависимост от температурата, се изчерпва за 4 – 8 часа, т. е. при продължителни процеси се налага добавяне на комплекс от активатори (при износоустойчиво карбонитриране например) с по-голяма трайност, продължителност и последователност на действие.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Проведени изследвания от фирмата и сродни колективи [6, 7, 8] показват интензифициране на ХТО при наличие на ускоряващи добавки, в това число наводородено желязо, до два пъти спрямо класическите състави при едни и същи основни параметри на дадена операция. Основна причина за това е вида, количеството и съчетаването на активните съединения CO , CH_4 , NH_3 и Na_2O ,

получени при дисоциацията на ускорящите процеса съединения. При насищането на стоманите, в прахообразните смеси на основата на дървени въглища с добавки на азот- и натрийсъдържащи активатори в метални реторти, в температурния интервал 500 – 950°C се създават газови атмосфери, които осигуряват както нужния състав и високи механични свойства на обогатените зони, така и висока скорост на насищане. По данни на Тарасов [6] твърдофазното азотиране и навъглеродяване с ускоряващи добавки вече гарантират завидно качество на детайли и инструменти от най-разнообразни конструкционни стомани (Табл. 2).

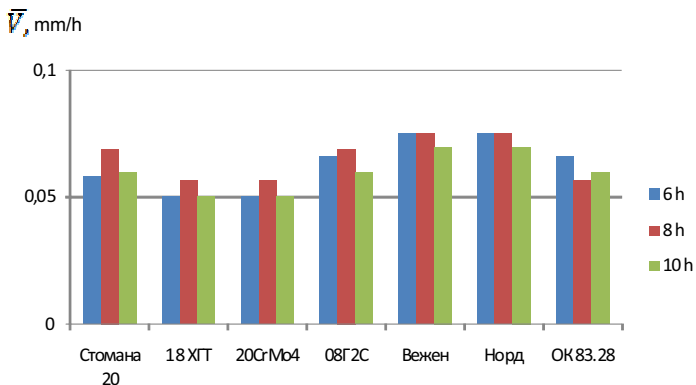
Възможности на твърдофазните методи на ХТО [6]

Таблица 2

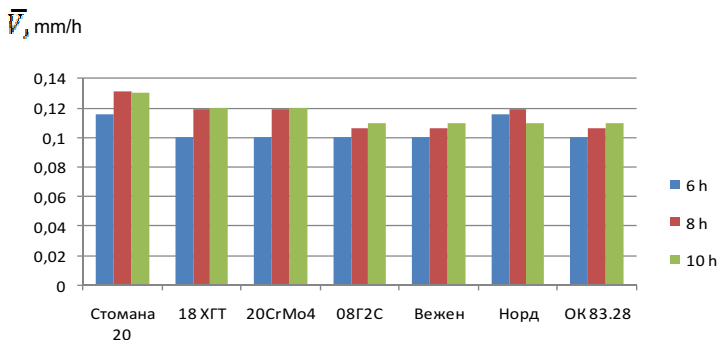
Стомана, детайл, режим на обработване	Съдържание на компонентите, %	Дебелина на слоя, [μm]**	Състав и структура на слоя			Микро-твърдост, HV, слой/ос нова
			C, %	N, %	Тип и вид на карбонитридни фази***	
Високотемпературна нитроцементация (карбидизация)*						
Стомана 20X13, ролки за накатаване, 980 °С, 4 часа, масло	Карбамид – 10 Трилон – 5	680 – 700 370 – 410	2,3	0,06	Уедрени сфероидални карбиди (Fe,Cr) ₇ C ₃ (Fe,Cr) ₂₃ C ₆	925 – 940 430 – 440
Стомана 4X3ВМФ, пресформи, 960 °С, 5 часа, масло, отвърщане при 560 °С, 2 часа	Сода – 5, въглища брезови – останалото	590 – 610 250 – 290	2,21	0,08	пластинчати (Fe,Cr) ₇ (CN) ₃ (Fe,Cr) ₃ (CN)	907 – 911 500 – 520
Среднотемпературно карбонитриране (азоцементация)						
Стомана 20, пръстени на цилиндри за дизелови двигатели, 720 °С, 6 часа	Карбамид – 15 Сода – 4 Боров карбид – 3 Въглища (гранули) – останалото	320 – 400 95 – 110	1,09	0,37	Дисперсни Fe ₃ (CN) ε-, γ'- фази	620 – 690 180 – 190
Стомана 4X5МФС, изтласквачи, поансони 580 °С, 4,5 часа (след закаляване)		180 – 190 85 – 90	1,1	0,51	Дисперсни (Fe, Cr) ₃ (Fe,Cr) ₄ (CN)	1120 – 1250 480 – 490
Нискотемпературно нитриране (оксинитриране)						
Стомана Р6М5, свердла часовникарски, тънки фрези отрезни, 560 °С, 180 мин.	Карбамид – 15; Трилон-Б – 15; Триетаноламин - 3	26 – 30 15 – 20	1,0	0,54	Фини γ', ε - фази карбонитриден и WC, MoC	1430 – 1450 856 – 864
Стомана 09Х16Н6, оси на кулисен механизъм, 600 °С, 6 часа, съчетано с процеса на отвърщане		60 – 65 20 – 25	0,9	0,44	Фини (Fe,Cr) ₃ (NC) ε-, γ'- фази	1180 – 1210 430 – 450
* Закаляване от температура на нитроцементация в масло или на въздух						
** В числителя е приведена сумарната дебелина на слоя, а в знаменателя – дебелина на зоната с отделени карбонитридни фази						
*** Отделени карбонитридна фаза и първични карбиди в металната матрица						

Проведени металографски и кинетични изпитвания за установяване на влиянието на температурата и продължителността на твърдофазна цементация

върху подложки от конструкционни стомани (фиг. 1 и фиг. 2) показаха, че активиращите добавки, при избраните нива на температурата, до 8 часа незначително намаляват ефективността си. Постигнатите скорости на навъглеродяване са съпоставими с аналогични оценки за газова цементация при същите нива на основните параметри.



Фиг.1.Средна скорост на нарастване на навъглеродения слой за различни сплави при $T_{\text{це\text{м}}}=900^{\circ}\text{C}$ и различна продължителност на насищане



Фиг. 2. Средна скорост на нарастване на навъглеродения слой за различни сплави при $T_{\text{це\text{м}}}=950^{\circ}\text{C}$ и различна продължителност на насищане

Докато изходната структура на сплавите при $T_{\text{ц}} = 900^{\circ}\text{C}$ има съществено значение за скоростта на насищане (вж. наварените подложки 08Г2С, Вежен, Норд, ОК8328), то при 950°C едрината на изходното зърно добива второстепенно значение за дифузионните процеси. Дори и при тази висока температура активиращите добавки за избрания интервал на насищане запазват своята активност. Установи се също, че активиращите добавки повишават въглеродния потенциал в повърхностния цементован слой, при което винаги се формира, дори и при охлаждането на ретортата на въздух цементитна мрежа [8]. Повишеното въглеродно съдържание и мрежата след закаляване рефлектират върху контактната якост на повърхността след закаляване, която се понижава и възниква пигинг. Затова е препоръчително, и

„Металика-МИСТ“ ООД е внедрила в производството повторна нормализация преди уякчаващата операция на вече извадените от ретортата изделия. Температурата на тази операция се съобразява с химичния състав на сърцевината, а задържането следва да е минимално.

КОНСТАТАЦИИ И ИЗВОДИ

1. В настоящите условия на машиностроително и ремонтно производства в България е ефективно и целесъобразно използването на твърдофазни методи на азотиране и навъглеродяване на стоманени и чугунени изделия паралелно с традиционните газови методи.

2. Използваните и препоръчани в работата добавки към прахообразните смеси са в състояние да осигурят освен съпоставимо качество, и съизмерима скорост на насищане при едни и същи основни параметри на операцията, както получените след газово азотиране и навъглеродяване.

3. Съставът и структурата на наситените зони след твърдофазно насищане зависят от повече фактори отколкото при сходните газови методи, поради което не винаги повторяемостта на установените геометрични, механични, кинетични и други параметри ще е твърдо гарантирана.

4. Простотата и ниската цена на оборудването и прахообразните смеси правят този метод на ХТО, при условията споменати по-горе, освен лесно достъпен, но и особено актуален.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Тарасов А.Н., Нятин А.Г., Универсальные технологии повышения износостойкости инструмента, конструкционных деталей низкотемпературным никотрированием в древесно – угольныхX смесях. Обработка металлов, 2004, № 1 (22), с. 16-22.

[2] Ворошнин Л.Г. и др., Технология цементации высокохромистых сталей в твердом карбюризаторе, Металловедение в машиностроении, 1983, № 4, с. 18-26.

[3] ГОСТ 2407 -83, ГОСТ 6217 – 74, ГОСТ 20464 – 73.

[4] Завялов А.Н., Калугин Е.Н., Химия древесины, М. Пищевая промышленность, 1978, № 4, с. 88-92.

[5] Данев П.С., Алексиева Д.Г., Термичното обработване – история, магия, изкуство, призвание и много любов, Русе, 2009, с. 108.

[6] Тарасов А.Н., Тилопалов В.Н., Технологические особенности нитроцементации сталей в активированных древесно – угольных смесях, Технология машиностроения, 2007, № 7, с. 13-18.

[7] http://www.chemport.ru/chemical_encyclopedia_article_1223.html

[8] Данев П.С., М.П.Николова, Д.Д. Господинов, Възможности на твърдофазното навъглеродяване, Научни трудове на русенския университет, Машиностроителни технологии и механика 2010, под печат.

За контакти:

Доц. д-р Пламен Данев, Катедра “Материалознание и технология на материалите”, Русенски университет “Ангел Кънчев”, e-mail: plasida@uni-ruse.bg

Докладът е рецензиран.