

УДК 669.14: 621.726

Гадалов В.Н., Сальников В.Г., Романенко Д.Н., Алехин Ю.Г., Квашнин Б.Н.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ЦИАНИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ЖЕЛЕЗОХРОМИСТЫХ ПОКРЫТИЙ

Исследовано влияние концентрационных изменений в электролите и режимов электролиза на состав и структуру гальванических осадков. Для устранения недостатков, присущих гальваническим покрытиям, обеспечения их высокой износостойкости и улучшения их эксплуатационных характеристик предложено низкотемпературное цианирование. Наибольший эффект цианирования достигается при $T=923$ К, что соответствует наибольшей толщине диффузионного слоя.

Ключевые слова: низкотемпературное цианирование, железохромистые покрытия, электроосаждение, упрочнение, износостойкость, восстановление.

Influence of concentration changes in electrolyte and influence of modes electrolysis on structure and structure of galvanic deposits is investigated. For elimination of the lacks, inherent in galvanic coverings to provide their high wear resistance and to improve their operational characteristics it is offered low-temperature cyanidation. The greatest effect cyanidation is reached at $T=923$ K that corresponds to the greatest thickness of a diffusive layer.

Key words: low-temperature cyanidation, iron-chrom coverings, electrosedimentation, hardening, wear resistance, restoration.

Электроосаждение железохромистых покрытий проводилось из сернокислого электролита состава (кг/м^3): сернокислое железо FeSO_4 – 250–400; нитрат хрома $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ – 5–20; сульфат натрия Na_2SO_4 – 20–40, используя ток переменной полярности [1] (асимметричный), что повышало производительность осаждения в 1,4–1,8 раза по сравнению со стационарным процессом (на постоянном токе). Для чего была применена установка с двумя встречно включенными вентилями, позволяющая варьировать в широких пределах режимы электроосаждения.

Цианирование образцов с железохромистыми покрытиями проводили в пастообразной среде на основе сажи и азотсодержащего компонента (50% – сажи; 50% – желтой кровяной соли; связующий компонент – органический клей) при температуре 873–923 К. Температурный режим цианирования в пастообразной среде соответствует температурам высококич отпуски улучшаемых доэвтектидных сталей, детали из которых подвергались восстановлению электроосажденными Fe-Cr покрытиями. В связи с этим структура и свойства основного металла, как правило, после такой комбинированной обработки не изменяются.

В работе исследовались цианированные электролитические покрытия на сталях 20–50 с содержанием хрома в гальваническом осадке $\approx 1,0$ –3,0%.

Изучение влияния показателя асимметрии (отношение величины катодного тока к анодному) на выход по току железохромистого осадка показало, что при показателе асимметрии $\beta = 5$ –6 наблюдается максимальный выход по току 85–88%. Плотность катодного тока при оптимальном значении показателя асимметрии может быть доведена до весьма больших величин $D_k=40$ –50 А/дм^2 , что позволяет получить скорость осаждения железохромистого покрытия до 0,7 мм/ч . При этих режимах электролиза качество покрытий (отсутствия трещин) остается достаточно высоким.

В работе было исследовано влияние концентрационных изменений в электролите и влияние режимов электролиза на состав и структуру гальванических осадков. Увеличение концентрации азотнокислого хрома в электролите приводит к практически прямо

пропорциональному повышению содержания хрома в гальваническом осадке (рис. 1).

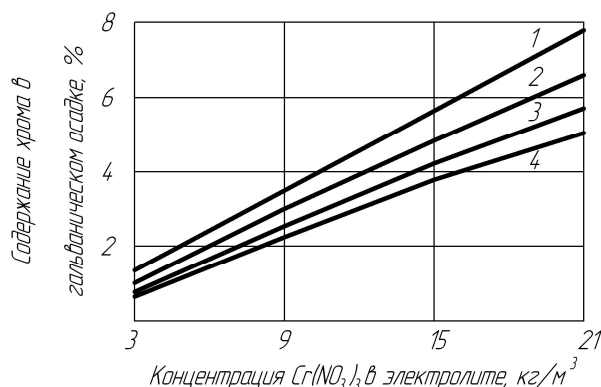


Рис. 1. Зависимости содержания хрома в гальваническом осадке от концентрации азотнокислого хрома в электролите при различных концентрациях сернокислого железа: 1–250 кг/м^3 ; 2–300 кг/м^3 ; 3–350 кг/м^3 ; 4–400 кг/м^3

Кроме состава электролита на содержание хрома в железохромистых осадках заметно влияют режимы электролиза. Наибольшее влияние на эту характеристику оказывает величина коэффициента асимметрии, в меньшей степени – плотность катодного тока. Максимальное содержание хрома при прочих равных условиях получается в гальваническом покрытии при $\beta = 6$ и $D_k = 40$ А/дм^2 . Дальнейшее увеличение значений как коэффициента асимметрии, так и плотности катодного тока не вызывает повышения содержания хрома в покрытии, но приводит к ухудшению структуры (появлению большого количества дефектов). Повышение температуры электролита приводит во всех случаях к снижению концентрации хрома в осадке.

Результаты проведенного эксперимента позволяют рекомендовать следующие оптимальные режимы электроосаждения железохромистых покрытий: плотность катодного тока $D_k=40$ –50 А/дм^2 , коэффициент асимметрии $\beta=6$ и температура электролита $t=20^\circ\text{C}$. Содержание хрома в покрытии целесообразно регу-

лирование введением в электролит того или иного количества азотнокислой хромистой соли при концентрации $\text{FeSO}_4 \approx 300\text{--}350 \text{ кг/м}^3$.

При комплексном подходе к поверхностному упрочнению стальных изделий, т.е. нанесению электролитического покрытия и его последующей цементации, задача операции электроосаждения сводится к получению возможно большей скорости осаждения. При этом также необходимо стремиться к получению плотной структуры и хорошего сцепления покрытия с основой, что положительно скажется на свойствах упрочняемых деталей.

Экспериментальные исследования показывают, что железохромистым покрытиям, полученным на асимметричном токе при всех режимах осаждения, в той или иной степени присуще слоистое строение (рис. 2).

Увеличение степени слоистости покрытия (толщины слоев) сопровождается снижением его плотности и ухудшением механических свойств. Причиной этого явления, по всей вероятности, является накопление в покрытии дефектов, чему способствует высокая скорость электрокристаллизации и низкая температура процесса.

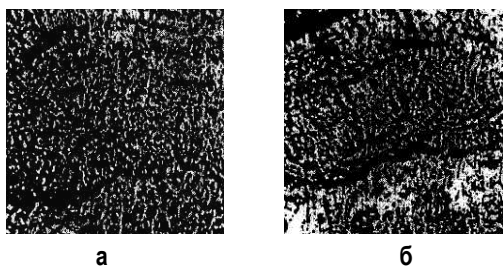


Рис. 2. Микроструктуры железохромистых покрытий, полученных на асимметричном токе ($\beta=6$) при различных плотностях катодного тока: а – 10 А/дм²; б – 40 А/дм² ($\times 300$)

Неотъемлемым свойством гальванических осадков является наличие в них внутренних растягивающих напряжений, значительно снижающих усталостные характеристики, а также отрицательно влияющих на твердость, износостойкость и другие свойства. Радикальным методом, который позволит устранить все недостатки, присущие гальваническим покрытиям, обеспечить их высокую износостойкость и улучшить их эксплуатационные характеристики, может быть химико-термическая обработка, в частности низкотемпературное цианирование.

Наибольший эффект цианирования достигается при $T = 923 \text{ К}$, что соответствует наибольшей толщине диффузионного слоя. Температура цианирования решающим образом влияет не только на толщину карбонитридной зоны диффузионного слоя, но и на фазовый состав этой зоны. При относительно низких температурах цианирования (823–873 К) карбонитридные зоны представлены, в основном, карбонитридами γ' , толщина этих зон невелика. При повышении температуры до 923 К в карбонитридных зонах преобладает карбонитрид ϵ (80–85%), и толщина этих зон значительно увеличивается.

Гексагональный карбонитрид ϵ согласно [3] обладает самой широкой областью гомогенности по срав-

нению с другими карбонитридами системы Fe-C-N, поэтому здесь имеются лучшие условия для диффузии азота и углерода в покрытие и образуется карбонитридная зона большой толщины (0,050 мм за два часа).

Ниже зоны карбонитрида ϵ в диффузионном слое цианированных электролитических покрытий обоих видов имеется прослойка с азотисто-углеродистым остаточным аустенитом пониженной твердости (3000–4500 МПа). Толщина этой прослойки составляет 0,015–0,020 мм.

Металлографические исследования Fe – Cr сплава после цианирования показали (рис. 3), что в поверхностном слое покрытия образуется карбонитридная зона толщиной до 0,5 мм с микротвердостью 12000–13000 МПа.

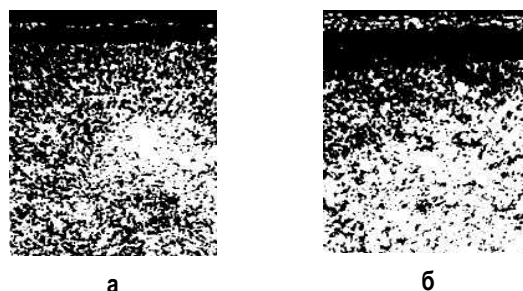


Рис. 3. Микроструктуры диффузионных слоев, полученных при низкотемпературном цианировании: а – 823 К; б – 923 К ($\times 200$)

Рентгеноструктурный анализ [4] показал, что на поверхности цианированных 823–973 К сталей образовались карбонитридные слои, представленные в основном карбонитридом $\text{Fe}_{2-3}(\text{CN})$ – фазой ϵ , которая обладает очень высокой твердостью. При температуре цианирования 650°C на поверхности образуется больше карбонитридов $\text{Fe}_3(\text{CN})$ – изоморфными с цементитом, твердость которых ниже.

Низкотемпературное цианирование может быть с успехом использовано для упрочнения деталей, восстановленных гальваническими покрытиями, так как толщина этих покрытий невелика 0,15–0,3 мм и глубина насыщения при низкотемпературной обработке будет достаточной для их эффективного упрочнения. Кроме того, низкая температура обработки не изменяет структуру сердцевины восстанавливаемых деталей и не снижает их прочность.

Низкотемпературное цианирование, создавая в тонких поверхностных слоях остаточные напряжения сжатия, значительно повышает предел выносливости восстановленных деталей. Наши исследования показывают, что предел выносливости образцов с гальваническими покрытиями 0,15 мм после цианирования повышается в 2,5 раза (от ≈ 180 до 450–470 МПа).

Цианирование электролитических железохромовых [1] и железо-вольфрамовых [5] покрытий позволяет значительно увеличить их твердость. Максимальное значение твердости наблюдается у образцов, цианированных в течение 2–3 ч (рис. 4, а), дальнейшее увеличение длительности обработки ведет к снижению твердости, хотя толщина диффузионных слоев возрастает (рис. 4, б).

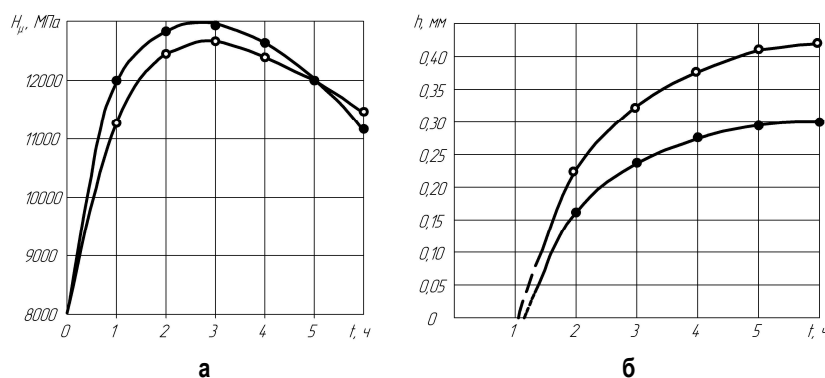


Рис. 4. Зависимости твердости (а) и толщины диффузионных слоев (б) на электролитических сплавах от длительности цианирования ($T=923$ К):
 ○— Fe+1,5% Cr; ●— Fe+2,5% W

Объяснить такую зависимость твердости электролитических покрытий от длительности процесса цианирования можно, по-видимому, особенностями кинетики совместного насыщения стали азотом и углеродом. Согласно [3] на первой стадии процесса главную роль в образовании твердой фазы (карбонитридной зоны) играет азот, который, благодаря большей растворимости в аустените и большей диффузионной подвижности, способствует образованию карбонитридных фаз, богатых азотом и обладающих повышенной твердостью.

По мере насыщения стали углеродом, чему во многом способствует азот, так как ускоряет диффузию углерода, наступает этап, характеризующийся ускоренным ростом углеродистых фаз, обладающих большей термодинамической устойчивостью по сравнению с азотистыми фазами. Происходит некоторое деазотирование цианированного слоя и, как следствие, снижение его твердости. Углерод, поступающий из внешней среды, только незначительно увеличивает толщину твердой корки, а в основном диффундирует в глубину электролитического покрытия, тем более, что в исходном состоянии в этом покрытии углерода практически нет.

Важной характеристикой, определяющей долговечность восстановленных деталей, является их износостойкость. Зависимости износа цианированных слоев на железохромовых и железовольфрамовых электролитических покрытиях от длительности цианирования представлены на рис. 5.

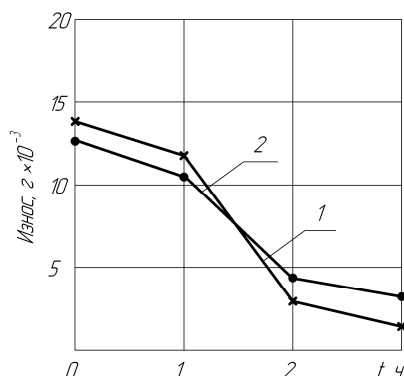


Рис. 5. Зависимости износа цианированных электролитических покрытий Fe-Cr (1) и Fe-W (2) при трении без смазки от времени цианирования

Характер зависимостей, представленных на рисунке, свидетельствует, что износостойкость цианированных слоев в условиях трения без смазки полностью определяется их твердостью. Следует отметить, что цианированные поверхности обладают очень высокой стойкостью против задира и схватывания. Образцы (ролики на машине трения СМЦ-2) с электролитическими покрытиями без цианирования получили первые следы задира при удельных нагрузках ~ 0,7 МПа; закаленные стальные образцы 40Х при 1,5 МПа; у цианированных образцов, даже при небольшой длительности обработки, значение этого показателя не опускалось ниже 4 МПа.

Выводы

Цианирование электроосажденного легированного железа позволяет получить карбонитридные слои значительной толщины, имеющие твердость до 13000 МПа, а также высокую износостойкость (в 5–6 раз выше износостойкости покрытий без цианирования).

Результаты исследования цианирования электролитических сплавов, применяемых при восстановлении изношенных деталей машин, послужили основой для разработки технологии упрочнения деталей, удобной для ремонтного производства, позволяющей значительно повысить их долговечность, а следовательно, и надежность отремонтированных машин

Список литературы

1. Пат. 2285065 РФ, МПК⁶¹ С25Д3156. Способ электрического осаждения сплава железо – хром [Текст] / В.И. Серебровский, Н.В. Коняев, Д.В. Колмыков; заявитель и патентообладатель КГСХА. № 2005106549102; заявл. 09.03.2005; опубл. 10.10.2006.
2. Долженков, В.В. Низкотемпературное цианирование в пастах [Текст] / В.В. Долженков, В.И. Колмыков, В.М. Переверзев [и др.] // Известия Курск. гос. техн. ун-та, 2001. №6. С. 61–64.
3. Прженосил, Б. Нитроцементация [Текст] / Б. Прженосил. Л.: Машиностроение, 1969. 212 с.
4. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: учеб. пособие для вузов. / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. 4-е изд. М.: МИСиС, 2002. 360 с.
5. Пат. 2192509 РФ. Способ электролитического осаждения сплава железо – вольфрам / В.И. Серебровский [и др.]. №2192509. 2001. 6 с.
6. Пивяский, Р.С. Гальванические покрытия / Р.С. Пивяский. Киев: Техника, 1975. 174 с.
7. Кудрявцев, Н.Т. Электролитические покрытия / Н.Т. Кудрявцев. М.: Химия, 1979. 352 с.
8. Гальванические покрытия в машиностроении: справочник / под ред. М.А. Шлугера. М.: Машиностроение, 1985.
9. Гадалов, В.Н. Упрочнение деталей транспортных машин гальваническими покрытиями / В.Н. Гадалов, В.И. Серебровский, Н.В. Коняев [и др.] // Сварка и родственные технологии в машиностроении и электронике. Курск, 2003. Вып. 5. С. 86–92.

Bibliographic

1. Serebrovsky, V.I. Sposob of electric sedimentation of an alloy iron – chrome [Text] / V.I. Serebrovsky, N.V. Konjaev, D.V. Kolmykov // the Stalemate. 2285065 Russian Federations, МРК51 С25Д3156; patent holder KSAА The demand 2005106549102, 3/9/2005; publ. 10/10/2006.
2. Dolzhenkov, V.V. Nizkotemperaturnoe cyanidation in pastes [Text] / V.V. Dolzhenkov, V.I. Kolmykov, V.M. Pereverzev [etc.] // News KSTU. 2001. №6. P. 61–64.
3. Przhenosil, B. Nitrosegmentatsija [Text] / B. Przhenosil // L: Mechanical engineering. 1969. 212 p.
4. Gorelik, S.S. Radiographic and electron-optical the analysis: studies. The grant for high schools. 4 ed. / S.S. Gorelik, J.A. Skakov, L.N. Rastorguev // M: MISA. 2002. 360 p.

- Serebrovsky, V.I. Sposob of electrolytic sedimentation of an alloy iron-tungsten / V.I. Serebrovsky [etc.] // the Patent for the invention. №2192509. 2001. 6 p.
- Pijavsky, the River With. Galvanic coverings / R.S. Pijavsky // Kiev: Technics. 1975. 174 p.
- Kudryavtsev, N.T. electrolytic of a covering / N.T. Kudryavtsev // M: Chemistry. 1979. 352 p.
- Galvanic coverings in mechanical engineering: a directory / under the editorship of M.A. Shlugera // M: Mechanical engineering. 1985. T. 1. 240 p. T. 2. 246 p.
- Gadalov, V.N. Hardening of details of transport cars by galvanic coverings / V.N. Gadalov, V.I. Serebrovsky, N.V. Konjaev [etc.] // Welding and related technologies in mechanical engineering and electronics. Kursk. 2003. №. 5. P. 86–92.

УДК 621.777:621.771.22

Сидельников С.Б., Довженко Н.Н., Трифоненков Л.П., Первухин М.В., Баранов В.Н., Лопатина Е.С., Довженко И.Н., Беспалов В.М.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛА И ОЦЕНКА СВОЙСТВ ОПЫТНЫХ ОБРАЗЦОВ ИЗ СПЛАВА СИСТЕМЫ Al–Zr ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЕКТРОПРОВОДНИКОВ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ ЛИТЬЯ И ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ

Представлены результаты экспериментальных исследований влияния технологии литья, качества шихтовых материалов и методов обработки на свойства и структуру литых и деформированных полуфабрикатов из сплава системы Al–Zr. Изучена структура и свойства металла образцов, полученных с использованием операций литья, совмещенной прокатки-прессования, совмещенного литья и прокатки – прессования, горячей сортовой прокатки, волочения и отжига. Приведены данные и по прочностным, пластическим свойствам полученных образцов, их микротвердости и удельного электросопротивления. Проведен сравнительный анализ влияния методов обработки на механические и электрофизические свойства полуфабрикатов и сделаны выводы о практическом применении исследуемого сплава для производства электропроводников.

Ключевые слова: переходные металлы, алюминиевые сплавы, совмещенные процессы, литье, прокатка, прессование, волочение, отжиг, механические свойства, структура, удельное электросопротивление.

The results of experimental studies on the effect casting technology, the quality of charge materials and processing techniques on the properties and structure of the cast and deformed semi-finished products of Al-Zr alloy. The structure and properties of the metal samples produced using casting operations, combined rolling-extrusion, combined casting and rolling-extrusion, hot flat-and-edge rolling, wire drawing and annealing was studied. The data concerning strength, plastic properties, microhardness and electrical resistivity of the samples obtained were presented. A comparative analysis of the influence of processing methods on the mechanical and electrical properties of semi-finished products was carried out and the conclusions about practical application for electric conductors of the alloy studied were made.

Key words: transition metals, aluminum alloys, combined processes, casting, rolling, extrusion, drawing, annealing, mechanical properties, structure, electrical resistivity.

В связи с изменением требований потребителей по механическим свойствам к деформируемым полуфабрикатам, используемым в силовых кабелях и проводах токопроводящих жил, резко возрастает потребление электротехнической катанки из сплавов алюминия. Реализуемая на рынках катанка для производства проводов и кабелей из сплава марки АВЕ имеет в качестве легирующих добавок кремний и магний, которые увеличивают прочностные характеристики, но существенно снижают электрическую проводимость проводов. С целью снижения потерь при передаче электроэнергии необходимо разрабатывать новые алюминиевые сплавы, которые должны при высокой механической прочности иметь удовлетворительные характеристики по электропроводности. Перспективы расширения рынков сбыта проводов с новыми свойствами, прежде всего в замене алюминиевых линий электропередач, выработавших свой ресурс, переводе линий электропередач на изолированные провода или провода со специальными свойствами (стойкими к погодным условиям, обледенению, условиям высокой вибрации, высокой или низкой температуре). В связи с низкой стоимостью проводов из алюминиевых сплавов по сравнению с медными также имеется перспектива замены части медных силовых кабелей на кабели с использованием проводов из новых алюминиевых сплавов.

Основными методами получения деформированных полуфабрикатов из алюминиевых сплавов являют-

ся методы непрерывного литья-прокатки с использованием литейно-прокатных агрегатов (ЛПА) и методы совмещенной обработки с использованием операций непрерывного литья, прокатки и прессования [1–3]. Существующие литейно-прокатные комплексы не обладают всем необходимым оборудованием для получения годной продукции из алюминиевых сплавов с повышенными прочностными характеристиками в виде катанки с заданными свойствами и надежно повторяемым качеством. Поэтому при разработке технологии получения деформированных полуфабрикатов из алюминиевых сплавов с редкоземельными [4] и переходными металлами, обладающих комплексом новых физических свойств, целесообразно использование высокопроизводительных и энергосберегающих методов совмещенной обработки. Проведенные исследования, таким образом, были направлены на изучение влияния особенностей технологии получения литых и деформированных полуфабрикатов с применением этих методов на механические и электрофизические свойства образцов из сплавов системы Al–Zr, в которых в качестве основного легирующего элемента был выбран цирконий с содержанием его в сплаве в количестве 0,1–0,3 масс. %.

Для приготовления сплавов электротехнического назначения использовали цирконий в виде брикетов (80% Zr, остальное – флюс) фирмы HOESH и сплавленную лигатуру Al–Zr голландского производства фирмы KBM (рис. 1).