

ОКСИКАРБОНИТРИРАНЕ В АТМОСФЕРИ, ПОЛУЧЕНИ ОТ ТЕЧНИ СУБСТАНЦИИ, СЪДЪРЖАЩИ МЕТАНОЛ, ВОДА И КАРБАМИД**Пламен Петров**

Abstract: The possibilities for carrying out the chemical heat treatment of steels in environments obtained by introducing methanol, water and urea in a retort furnace. Studies have cover technical pure iron and two carburizing steels. On the basis of microstructural analysis, X-ray phase analysis, surface hardness and distribution of microhardness in the diffusion layers are made conclusions about the opportunities of oxidation processes, oxynitrocarburizing and nitrocarburising in question atmospheres.

Keywords: thermos-chemical treatment, nitrocarburising, oxynitrocarburizing, oxynitriding

Един от методите за повърхностно химико-термично обработване на повърхностите на детайли от железни сплави са карбонитриране и оксикарбонитриране, представляващи комплексно насищане на повърхността на изделията едновременно с азот и въглерод, а за вторите и кислород, целящи повишаване на износоустойчивост, корозионна устойчивост или подобряване естетичния вид на изделията. Извършва се при температура 500-590°C. Разработени са и развити различни технологии за провеждането им [1,2,3,4,5,6]. В повечето от тях насищащата атмосфера се получава предварително в специални газгенератори, представляващи сложни скъпоструващи съоръжения. В ТУ-Варна е разработена безгенераторна технология при която насищащата атмосфера се получава от дозирани количества амоняк и въглероден двуокис. В случая за получаване на насищащата атмосфера се използват бутилки със споменатите газове, като се изграждат газостанции и газоразпределителни табла в допълнение към пещите за химико-термично обработване (ХТО). Още по-икономични са технологиите при които газовата атмосфера се получава чрез пиролиза на течности въвеждани непосредствено в ретортите им, като такива са широко разпространени в промишлеността за процеса цементация на стоманени детайли. В лабораторията по химико-термично обработване към ТУ-

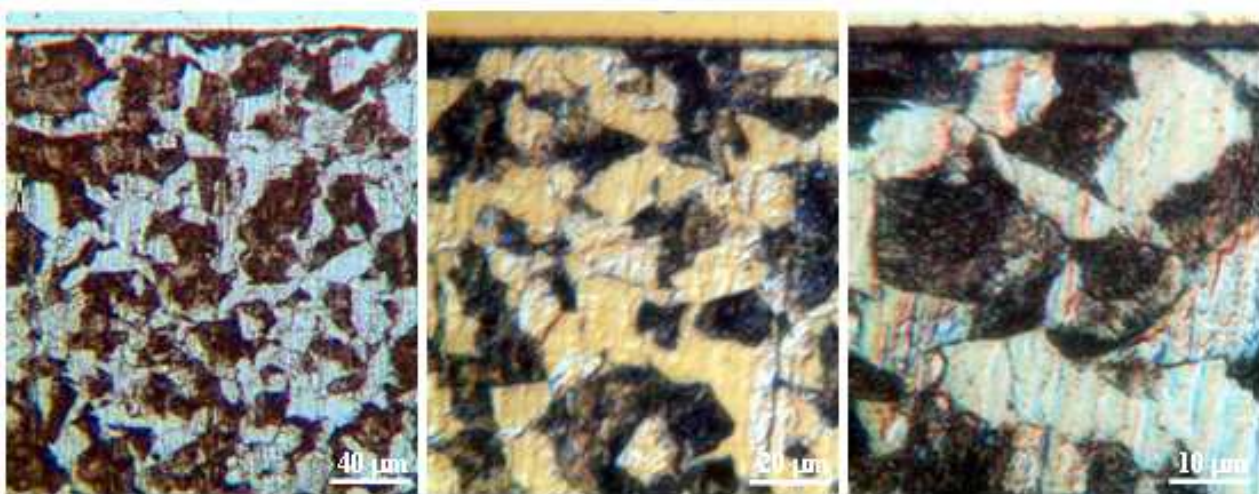
Варна са разработенени варианти за газово карбонитриране в среда получена от метанол и карбамид, чрез въвеждане на средата под налягане през дюза, а също и само с карбамид въвеждан, чрез шнек. Разработени са също и успешно се прилагат и технологии за нитроцементация в среда от метанол, ацетон и карбамид. В настоящата работа авторът си поставя за цел да се установят възможностите за провеждане на газово оксикарбонитриране в газова среда получена от смеси от метанол, вода и карбамид, подавани, в ретортата на пещите за химико-термично обработване, по капков път.

Методика: За провеждане на изследванията са подбрани образци от технически чисто желязо и често подлаганата на карбонитриране цементуема стомана 18ХГТ. Използваните технологични режими на насищане са съгласно Табл.1, след което пробите са подложени на микроструктурен анализ, определена е повърхностна твърдост по метод на Викерс с натоварвания 5 и 10 кг, построени са криви на разпределение на микротвърдостта от повърхността към сърцевината на основния материал и е проведен рентгеноструктурен фазов анализ.

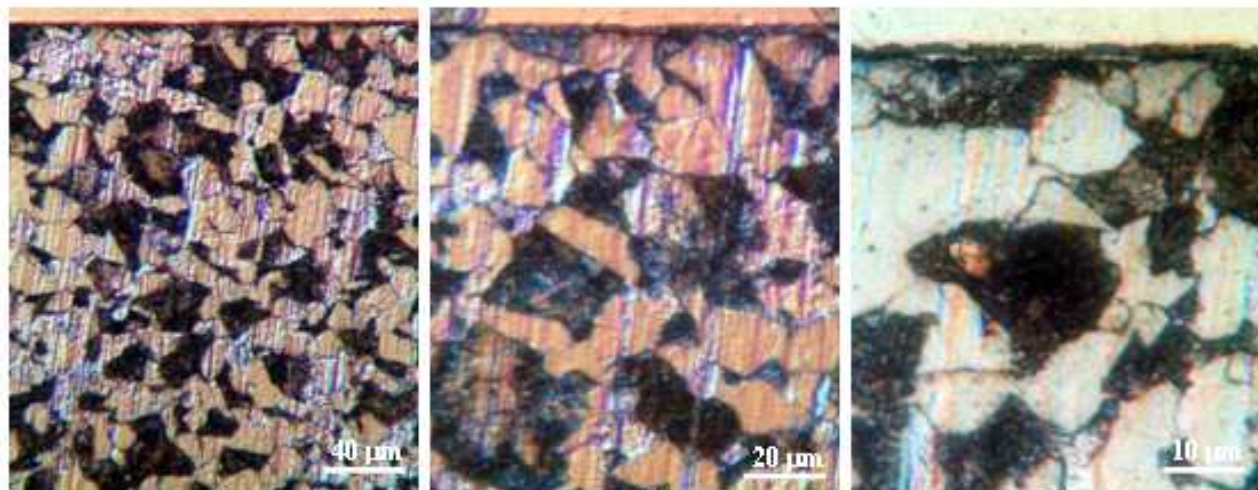
Резултати: За двата изследвани материала са получени сходни резултати, поради което на фигурите са представени тези за по-често използваната в практиката на газово карбонитриране цементуема стомана.

Табл.1 Използвани технологични режими за химико-термично обработване

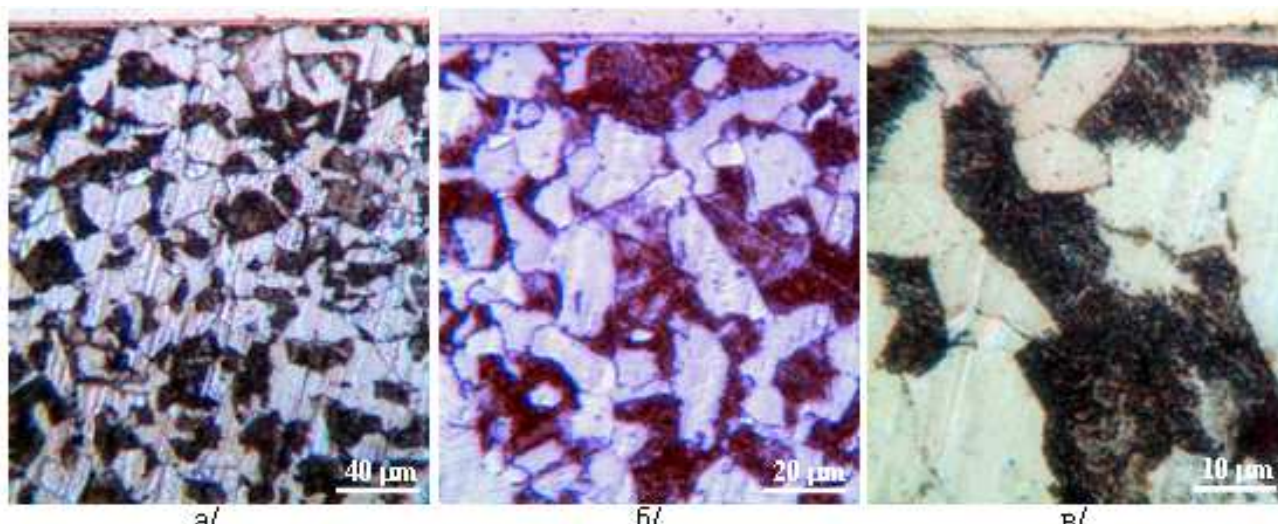
| Режими | Температура, °С | τ , h | Използвана течна субстанция |
|--------|-----------------|------------|---|
| 1 | 530 | 4 | метанол : вода – 1:1 с разтворен карбамид 130g/l |
| 2 | 530 | 4 | метанол : вода – 10:1 с разтворен карбамид 130g/l |
| 3 | 530 | 4 | метанол с разтворен карбамид 130g/l |



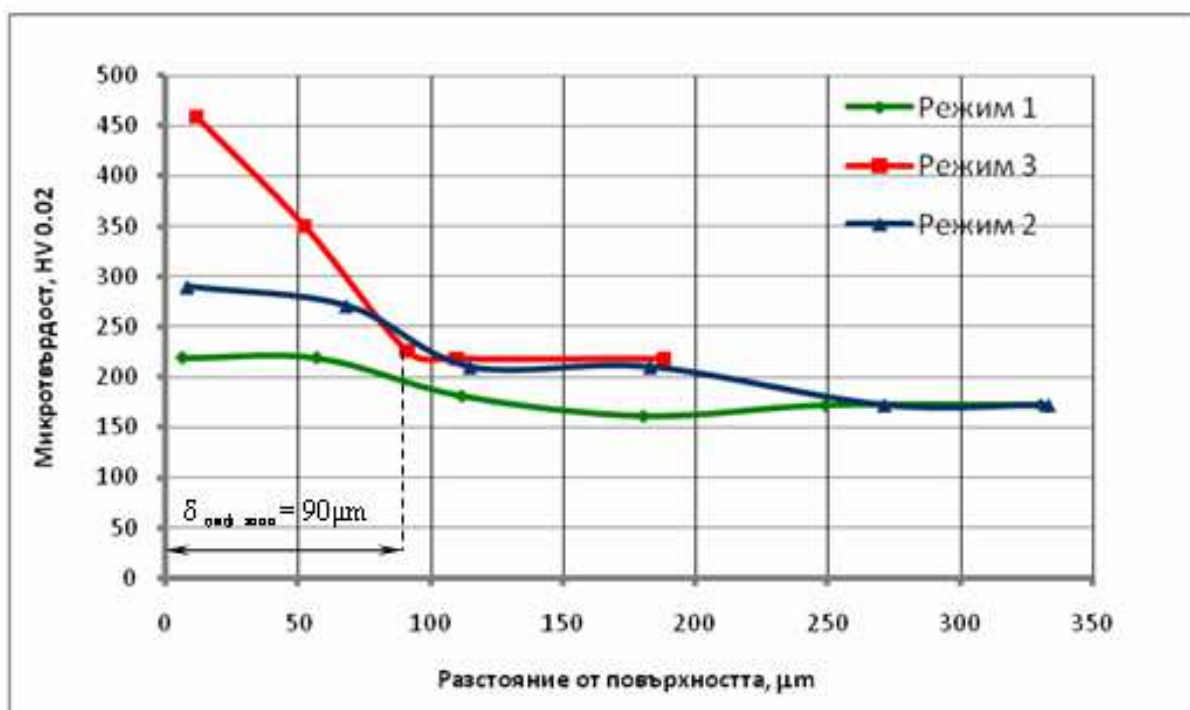
а/ б/ в/
Фиг. 1. Микроструктура на стомана 18ХГТ след ХТО по режим 1:
а/ x250; б/ x500; в/ x1000



а/ б/ в/
Фиг. 2. Микроструктура на стомана 18ХГТ след ХТО по режим 2:
а/ x250; б/ x500; в/ x1000



Фиг. 3. Микроструктура на стомана 18ХГТ след ХТО по режим 3:
а/ x250; б/х500; в/х1000

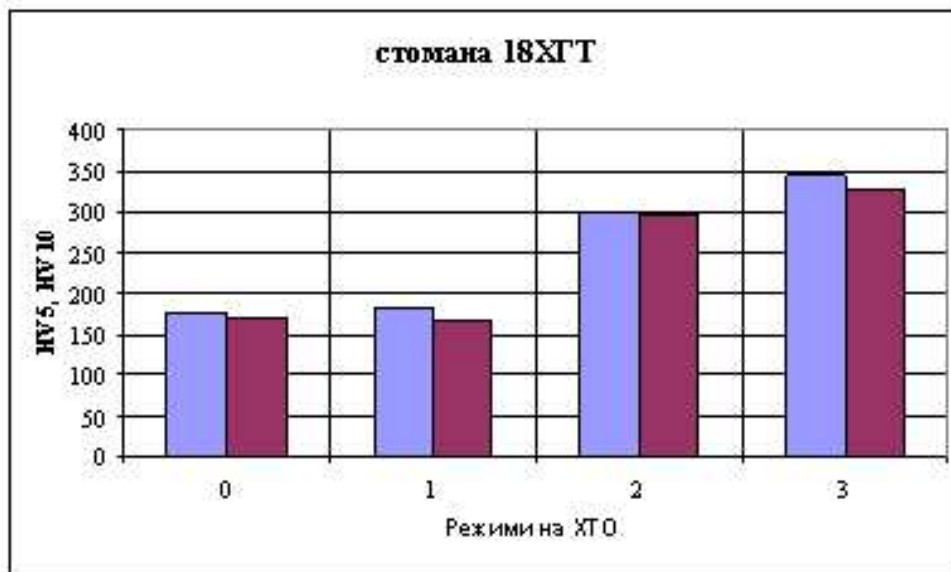


Фиг. 4. Микротвърдост на стомана 18ХГТ следХТО по режими 1, 2 и 3

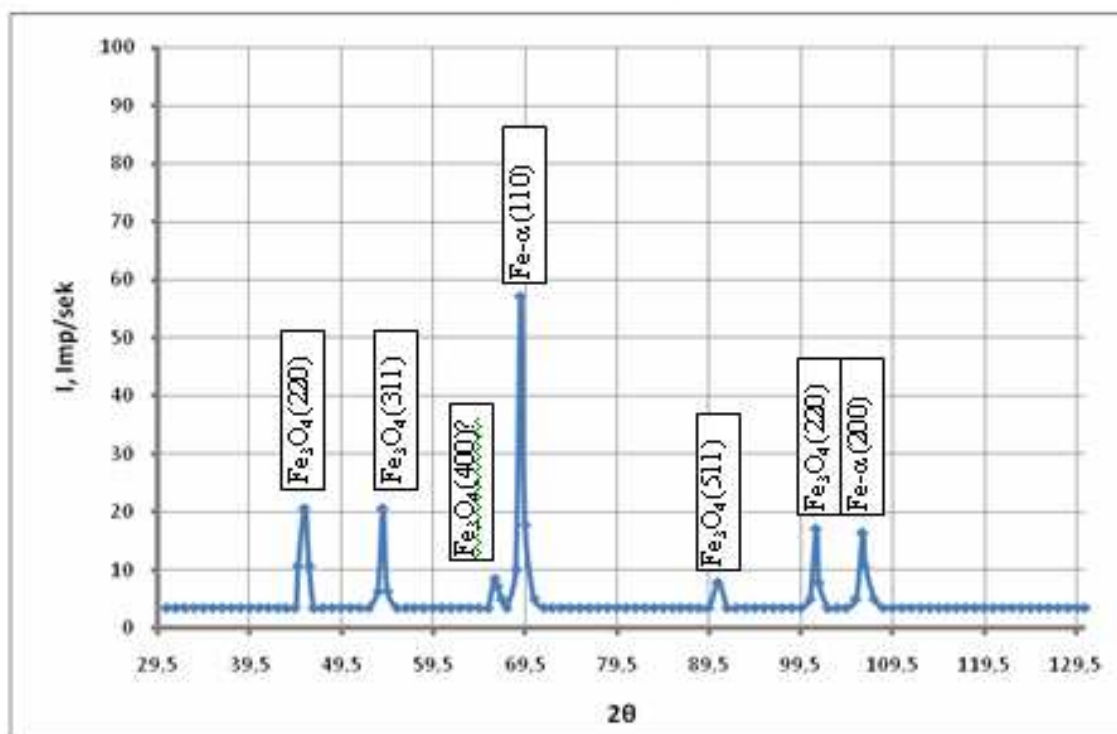
Анализ на получените резултати:

При проведените режими на химико – термично обработване на изследваните стомани бе установено, че различните насищащи атмосфери променят характера на процесите на насищане. Проведеният фазов анализ (фиг. 6) показва, че при насищаща атмосфера, получена от равни количества метанол и вода с разтворени 130g/l карбамид, получените фази по повърхността на пробните тела са α-Fe и железният окис

Fe₃O₄ (магнетит), т.е. този режим на химико – термично обработване осигурява оксидиране на пробите, като на повърхността им е изграден желаният в тези случаи железен оксид с дебелина 2-3 μm (фиг.1). Металографският анализ показва също, че полученият в случая оксиден слой е плътен, с равномерна дебелина, като осигурява добър външен вид с наситен черен цвят на пробите. При провеждане на процесът по режим 1 не



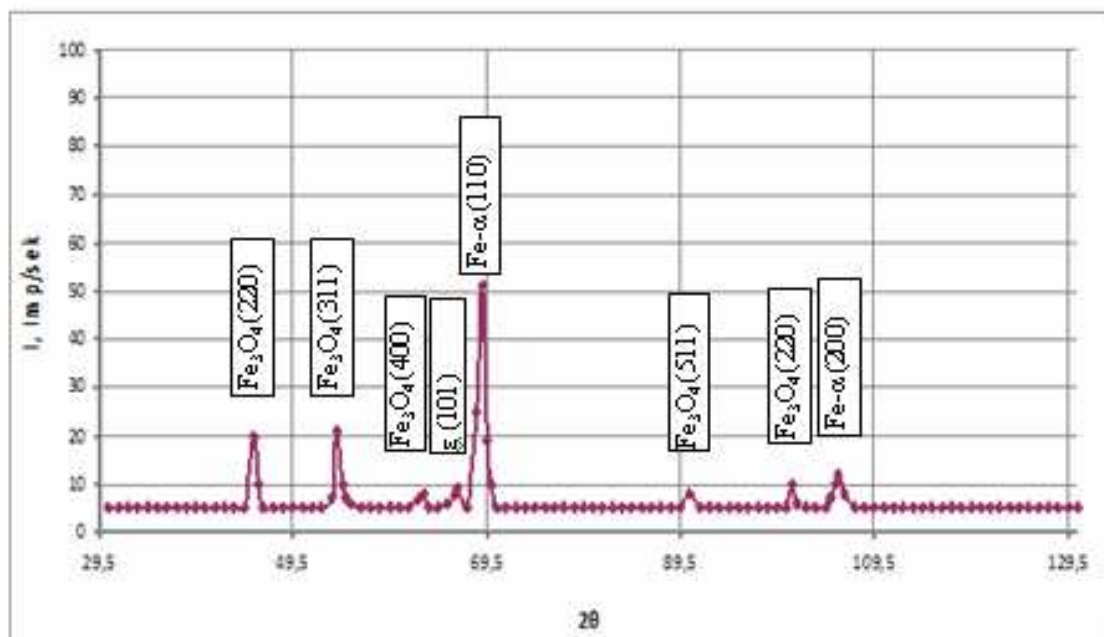
Фиг. 5. Повърхностна твърдост на стомана 18ХГТ след ХТО по режими 1, 2 и 3
 HV5 ■ HV10 ■



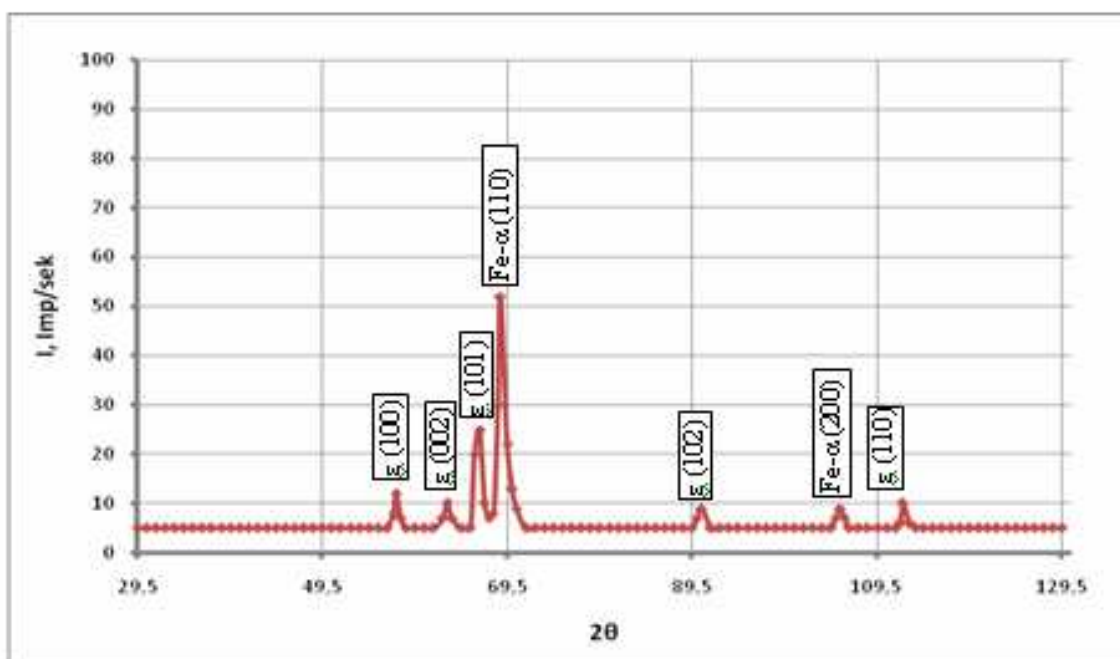
Фиг.6. Рентгеноструктурен фазов анализ на стомана 18ХГТ след ХТО по режим 1

бяха наблюдавани проблеми при въвеждането на течната субстанция по капков път, тъй като в състава и количеството вода е голямо, а разтворимостта на карбамид във вода многократно надвишава тази в метанол. Химико – термичното обработване по режим 2 бе извършено след получаване на резултатите по режим 1, като в случая

количеството вода бе десетократно намалено с цел да се повиши азотиращия потенциал на насищащата атмосфера, за сметка на намаляване на окислителният и потенциал. Въпреки това, получените резултати след този режим показаха, че атмосферата и при това съотношение метанол : вода (10:1) отново е твърде висок, за да се приеме, че получаваме



Фиг.7. Рентгеноструктурен фазов анализ на стомана 18ХГТ след ХТО по режим 2



Фиг.8. Рентгеноструктурен фазов анализ на стомана 18ХГТ след ХТО по режим 3

оксикарбонитриране, с изграждане на оксидни и нитридни фази, едновременно. Само при стомана 18ХГТ е регистриран ϵ – нитрид в малки количества (фиг. 7) и то само по дифракционен максимум с максимален интензитет за тази фаза. Това, че при стомана 18ХГТ при този режим има и нитриден слой се потвърждава и от повишените и в случая повърностна твърдост (298 HV5; 296 HV10) и

микротвърдост (фиг. 4 и фиг. 5). Металографският анализ на тази стомана след режим 2 също показва наличие на тънък, прекъснат нитриден подслой, който се забелязва сравнително добре при по-големи металографски увеличения (фиг.2в). Микроструктурният анализ на армко желязо след ХТО по режим 2 показва, че при него също са налице следи от формиране на

нитриден слой, но той е по – слабо изграден от този при 18ХГТ и не е регистриран при проведенният за него фазов анализ.

При химико – термичното обработване на стоманите по режим 3 – без добавяне на вода към течната субстанция не се регистрират оксидни фази при проведенният фазов анализ (фиг.8). В случая регистрираните фази са Fe и ϵ – нитрид. Съотношението на максималните интензитети на тези фази показва, че при стомана 18ХГТ количеството на ϵ – нитрида е вероятно по – голямо от това при армоко желязо, което може да се обясни с по – голямото количество легиращи елементи в тази стомана. Както е известно, с увеличаване на легиращите елементи се повишава дебелината и твърдостта на свързаната зона за сметка на намаляване на развитието на дифузионна зона. Постигнатите стойности за повърхностна твърдост и микротвърдост на стоманите при този режим показват, че азотния потенциал на атмосферата е значително по – нисък от този на атмосфери, получени по безгенераторната технология на ХТО по метода “Carbonit” от NH_3 и CO_2 , при които при сходни условия се получават значително по – добри резултати за насищаните стомани. Ако стремежа е да се постигне по – висока износоустойчивост на изследваните стомани в атмосфера, получена по режим 3, оптимизиране на резултатите следва да се търси чрез повишаване на температурата и времетраенето на процесите.

При провеждане на ХТО по режими 2 и 3 се забелязват проблеми с транспортирането на течността в пешното пространство, тъй като разтворите са с концентрация, прекалено близка до тази на насищане и при нагряване и изпаряване на разтворителя се наблюдава процес на кристализация на соли в края на тръбопровода, в близост до пешното пространство. В случай, че трябва да бъдат провеждани обработки по тези режими трябва да бъдат взети мерки за охлаждане на въвеждащият течността тръбопровод.

Изводи:

- Проведеното химико – термично обработване на изследваните стомани в атмосфера, получена от течна субстанция, съдържаща равни количества метанол и вода, при разтворени 130g/l карбамид, с успех може да се използва с цел оксидиране, тъй като осигурява равномерен и плътен слой от магнетит (Fe_3O_4).
- Подбраната температура на насищане (530°C) осигурява получаването на еднофазен оксиден слой без наличие на хематит (Fe_2O_3).
- При използваната дълготрайност на процесите е установено, че в получените оксидни слоеве не присъства хематит (Fe_2O_3), което е доказателство, че оксидиращата способност на получените атмосфери е значително по – ниска от тази на въздуха и гарантира получаването на оксиден слой само от магнетит (Fe_3O_4).
- При необходимост от получаване на оксидни слоеве с по – малка дебелина следва да се намали продължителността на процесите на ХТО.
- Азотиращият потенциал на получените атмосфери е недостатъчен, т.е. предложените режими следва да се прилагат при изисквания за постигане на по – добра корозионна устойчивост на детайлите.
- За постигането на износоустойчивост от изследваните режими следва да се предпочита режим 3 с препоръка за удължаване на времето за насищане до 6 – 8ч.
- Едновременно наличие на оксиден и карбонитриден слой, т.е. процес на оксикарбонитриране в атмосфери, получени от метанол, вода и карбамид, следва да се търси в количествените съотношения метанол : вода до 10:1, тъй като при това съотношение азотиращият потенциал на средата не е достатъчен за изграждането на непрекъснат нитриден слой под оксидния.

Литература:

1. Бучков Д., В. Тошков Йонно азотиране. Държавно издателство „Техника”. София, 1990
2. Dr. –Ing. R. Chatterjee-Fisher. Азотиране и карбонитрование (превод от немски). Москва, „Металлургия”, 1990
3. Рашков Н. Термична обработка на стоманите. Държавно издателство „Техника”. София, 1977
4. http://www.tu-plovdiv.bg/content/files/09,Journal_402.pdf
5. Данев Пл. С. „Уредба и технологии за вакуумно азотиране, карбонитриране и оксикарбонитриране. 2004 г.
6. Прокошкин Д. А. „Химико-термическая обработка металлов-карбонитрация”, Москва, 1984 г.

За контакти

Технически университет-Варна,
9010 Варна, ул. “Студентска”1А
за Добруджански технологичен колеж /
Катедра МТМ,
гл.ас. д-р инж.Пламен Недков Петров
тел.:052/383- 576
www.petpl@.abv.bg