ДИФФУЗИОННОЕ ХРОМИРОВАНИЕ И КАРБОХРОМИРОВАНИЕ ШТАМПОВЫХ СТАЛЕЙ

DIFFUSION CHROMIATION AND CARBOCHROMATION OF STAMP STEELS

В. Ф. Гахраманов

Vurgun F. Gahramanov

Азербайджанский
технический университет,
г. Баку, Азербайджанская
Республика

Azerbaijan Technical University,
Baku, Republic of Azerbaijan

Большинство методов и технологий воздействия на пласт и повышения нефтеотдачи залежей основано на применении нагнетания минерализованных вод, поверхностно-активных веществ, различных химических композиций и теплоносителей. Высокое содержание углекислого газа и сероводорода во флюидах многих месторождений является причиной аномально высоких коррозионных повреждений нефтепромыслового оборудования. Скорость коррозии локальных участков нефтесборных коллекторов составляет более 3,0 мм/год. Коррозия насосных и компрессорных труб развивается еще активнее — иногда скорости достигают 20–35 мм/год.

Задачей является разработка антикоррозионных методов защиты поверхности, направленных на повышение эксплуатационной надежности скважинного оборудования и трубопроводных систем. Приоритетом служит создание новых коррозионностойких материалов для промышленного оборудования для добычи нефти и газа за счет углубленного анализа коррозионных и механических процессов.

Приведены исследования по установлению оптимальных режимов хромирования и карбохромирования, а также данные по изучению структуры и свойств диффузионного слоя штамповых сталей после хромирования и карбохромирования. Актуальность решаемой задачи связана с аномально высокими рисками коррозионных повреждений нефтепромыслового оборудования в процессе его эксплуатации и реализации технологических операций поддержания пластового давления.

Хромирование штамповых сталей рекомендуется для повышения стойкости форм литья под давлением алюминиевых сплавов. Карбохромирование целесообразно применять в случае работы форм при повышенном износе, в отсутствии ударных нагрузок.

Most of the methods and technologies for stimulating the reservoir and enhancing oil recovery of deposits are based on the use of injection of saline waters, surfactants, various chemical compositions and heat carriers. The high content of carbon dioxide and hydrogen sulfide in fluids of many fields is the cause of abnormally high corrosion damage to oilfield equipment. The corrosion rate of local areas of oil-gathering reservoirs is more than 3.0 mm/year. Corrosion of pumping and compressor pipes develops even more actively – sometimes the rates reach 20–35 mm/year. The aim is to develop anti-corrosion methods for surface protection to increase the operational reliability of downhole equipment and pipeline systems. The priority is the creation of new corrosion-resistant materials for field equipment for oil and gas production through in-depth analysis of corrosion and mechanical processes.

The article presents studies on the establishment of optimal modes of chromium plating and carbochromium plating, as well as data on the

Ключевые слова

температура; железо;
хромирование;
карбохромирование;
диффузия; сталь; нагрев

Keywords

temperature; iron;
chrome plating;
carbon chromium plating;
diffusion; steel; heat

study of the structure and properties of the diffusion layer of stamped steels after chromium plating and carbochromizing. The relevance of the problem is related to the abnormally high risks of corrosion damage to oilfield equipment during its operation and implementation of technological operations for reservoir pressure maintaining. Chromium plating of die steels is recommended to increase the durability of die casting molds of aluminum alloys. Carbochromium plating is advisable to apply in the case of molds with increased wear, in the absence of shock loads.

Введение

Большинство методов и технологий воздействия на пласт и повышения нефтеотдачи залежей основано на применении нагнетания минерализованных вод, поверхностно-активных веществ, различных химических композиций и теплоносителей. Высокое содержание углекислого газа и сероводорода во флюидах многих месторождений является причиной аномально высоких коррозионных повреждений нефтепромыслового оборудования. Скорость коррозии локальных участков нефтесборных коллекторов составляет более 3,0 мм/год. Коррозия насосных и компрессорных труб развивается еще активнее — иногда скорости достигают 20–35 мм/год.

Задачей является разработка антикоррозионных методов защиты поверхности, направленных на повышение эксплуатационной надежности скважинного оборудования и трубопроводных систем. Приоритетом служит создание новых коррозионностойких материалов для промыслового оборудования для добычи нефти и газа за счет углубленного анализа коррозионных и механических процессов.

Следует отметить, что диффузионное хромирование и карбохромирование высоколегированных инструментальных сталей, особенно применяемых для работы при повышенных температурах, сравнительно мало изучены. Имеющиеся данные относятся, главным образом, к хромированию углеродистых, низколегированных и жаропрочных сталей [1].

Для исследования были выбраны штамповые стали марок 3X2B8Ф и 4X5B2ФС, применяемые для форм литья металлов под давлением. Первая сталь обладает высокой теплоустойчивостью, но несколько пониженной разгаростойкостью. Сталь 4X5B2ФС при несколько меньшей теплоустойчивости [2] имеет хорошую разгаростойкость и рекомендована для форм литья алюминиевых сплавов.

Хромирование производилось газовым методом в порошках как более приемлемом в промышленных условиях [1]. Составы смесей были следующие: 1) 50 % Cr; 43 % Al_2O_3 ; 7 % NH_4Cl ; 2) 65 % Cr; 34 % Al_2O_3 ; 1 % NH_4J .

Температура хромирования изменялась от 900 °С до 1100 °С, а продолжительность 1 до 6 ч.

Так как штамповые стали имеют невысокое содержание углерода, и при хромировании под наружным карбидным слоем может образовываться слой с пониженным содержанием углерода, было также опробовано карбохромирование. Цементация проводилась в твердом карбюризаторе при 920 °С и выдержке 30 мин (для стали 3X2B8Ф) и 60 мин (для стали 4X5B2ФС). Глубина цементованного слоя была около 0,1 мм.

Основная часть

После хромирования и охлаждения ящика на воздухе образцы закачивали с температур, принятых в качестве оптимальных [2]: 1080 °С — для стали 3X2B8Ф и 1050 °С — для стали 4X5B2ФС с охлаждением в масле. Температуру отпуска назначали в пределах 550–620 °С с целью получить твердость HRC 44–48. Эти значения твердости соответствуют установленным для штампов и прессформ.

Испытания показали, что у более легированной стали 3X2B8Ф, содержащей 8 % W, зерно не возрастало выше балла 9 даже при выдержке 10 ч и нагреве до 1120 °С. У менее легированной стали 4X5B2ФС выдержка в течение 4 ч вызывала рост зерна до 9-го балла при нагреве до 1035 °С и до 8-го балла при нагреве до 1020 °С. Дальнейшее увеличение выдержки при 1035–1090 °С не вызывало роста зерна (рисунок 1).

В сталях, предназначенных для штампов горячей штамповки, допускаются зерна со значением баллов 9,0–8,5 [2, 3]. Таким образом, длительная выдержка, необходимая для хромирования, не вызывает роста зерна в исследуемых сталях сверх допустимых значений, если температуру хромирования устанавливать не выше 1050–1070 °С.

Микроанализ показал, что на поверхности образцов стали 3X2B8Ф образуется тонкий слой карбида хрома, но под карбидным слоем наблюдается не евтектидная зона, как в хромированных углеродистых сталях, а обезуглероженная зона (рисунок 2, а) толщиной

Рисунок 1. Величины аустенитных зерен сталей 4X5B2ФС и 3X2B8Ф в зависимости от температуры и продолжительности выдержки

8–10 мкм. Это объясняется тем, что из-за высокой легированности штамповой стали 3X2B8Ф диффузия углерода более затруднена, и углерод, необходимый для образования поверхностного карбидного слоя, поступает только из тонкой приграничной зоны. Этот дефект может быть устранен в значительной степени повторным нагревом до 1080 °C с выдержкой в течение 1 ч. При таком нагреве вследствие сильного перепада в концентрации углерода по подслою наблюдается перераспределение углерода, в результате чего микроанализ уже не обнаруживает обезуглероженного слоя, можно лишь предполагать, что содержание углерода меньше, чем в сердцевине.

В результате повышения концентрации углерода при карбохромировании в структуре хромированного слоя стали 3X2B8Ф обезуглероженная зона не наблюдается. У стали 4X5B2ФС, содержащей меньше вольфрама, обезуглероженная зона отсутствует, и карбидный слой сразу переходит в основную структуру (рисунок 2, б). Толщина хромированного слоя указана на рисунке 3.

Наши исследования показали, что толщина слоя, полученная на образцах Стали 45, аналогична указанной в литературе [1]. У штамповых сталей толщина слоя несколько меньше.

При температуре хромирования 1050 °C толщина слоя достигает 5 мкм при выдержке

Рисунок 2. Структура хромированного слоя, полученного при температуре 1040 °C и выдержке 6 ч стали 3X2B8Ф (а) и стали 4X5B2ФС (б) после закалки и отпуска при 600 °C (x 200)

Рисунок 3. Толщина хромированного слоя в зависимости от температуры хромирования (а) и продолжительности хромирования (б)

1 ч и 9–11 мк при выдержке 4–6 ч. При более длительной выдержке ощутимого увеличения толщины слоя не происходит. Повышение температуры влияет сильнее. При 1100 °C толщина слоя возрастает до 13–15 мк, но такой нагрев, как указывалось, приводит к сильному росту зерна [4]. Поэтому для дальнейших исследований была выбрана толщина слоя 10 мк; она достигалась хромированием при 1040–1050 °C с выдержкой 6 ч.

Влияние на толщину слоя элементов, применяемых для легирования штамповых сталей, было незначительным. Более легированная сталь 3X2B8Ф имела слой лишь немного меньшей толщины. Этот вывод хорошо согласуется с литературными данными [5]. У образцов, подвергнутых карбохромированию, толщина слоя была немного больше. В результате нагрева при 1040 °C и выдержки в течение 6 ч толщина слоя достигла 15 мк. Это подтверждает мнение В.А. Архарова [5] о преобладающем влиянии углерода при формировании хромированного слоя.

Рентгеноструктурный анализ показал, что на поверхности карбидного слоя образцов сталей 3X2B8Ф и 4X5B2ФС образуется карбид хрома Cr_{23}C_6 . В небольших количествах образуется также нитрид хрома CrN (его присутствие обнаруживается лишь по наиболее сильным линиям); на глубине 4–5 мк уже присутствуют два карбида: Cr_{23}C_6 и Cr_7C_3 . Это хорошо подтверждает результаты, приведенные в работе [6], полученные для менее легированных сталей.

Микротвердость поверхностного слоя высокая: до HV 1650 у стали 3X2B8Ф и до HV 1530 у стали 4X5B2ФС. Эти значения немного ниже получаемых у углеродистой

стали 45: около HV 1780 (по данным работы [7] и HV 1840 (по нашим измерениям). Таким образом, из-за присутствия вольфрама в исследуемых сталях микротвердость была немного ниже. Карбохромирование немного повышает микротвердость хромированного слоя штамповых сталей — до HV 1790.

Механические свойства определялись на стандартных разрывных и ударных образцах. Хромирование, как и следует ожидать, мало изменяет прочностные характеристики; предел прочности снижается незначительно, что согласуется с литературными данными [8, 9]. Характерно даже небольшое возрастание (на 3–5 %) относительного удлинения, сужения и ударной вязкости. Это указывает, что длительный нагрев при хромировании не ухудшает пластичности и вязкости легированных и штамповых сталей и хорошо согласуется со сделанным выше выводом о сохранении мелкого зерна. Значительно больше изменяются механические свойства в результате карбохромирования. Предел прочности возрастает на 5–10 % (на 14–15 кГ/мм² для стали 3X2B8Ф и на 18–20 кГ/мм² для стали 4X5B2ФС) по сравнению с нецементированными и нехромированными образцами. Однако относительное удлинение и сужение резко ухудшаются (до 1–2 %). Это вызвано влиянием цементованного слоя.

Для определения жаростойкости образцы размерами 25 x 15 x 3 мм нагревали в воздушной электрической печи до 800–1000 °C. Жаростойкость оценивалось по увеличению веса. Стойкость против окисления у нехромированных образцов из стали 3X2B8Ф при 800 °C выше, а при более высоких температу-

рах (900 °С и 1000 °С) ниже, чем у стали 4Х5В2ФС. Это объясняется влиянием хрома, содержание которого выше в стали 4Х5В2ФС. Тем не менее, окисление нехромированных образцов весьма значительно (рисунок 4). Это затрудняет использование исследуемых сталей для длительной эксплуатации даже при несколько пониженных температурах.

Рисунок 4. Жаростойкость хромированных (а) и нехромированных (б) образцов

Поверхность хромированных образцов окисляется медленно и незначительно (рисунок 4) вследствие высокой стойкости карбида $Cr_{23}C_6$. Увеличение веса от окалины на стали 4Х5В2ФС при 800 °С и выдержке 10 ч составило лишь 0,76 г/м², что в 70 раз меньше, чем у нехромированных образцов. При повышении температуры испытания это различие возрастает еще больше. Однако при 1000 °С увеличение веса хромированных образцов заметно возрастает. Таким образом, последующий нагрев под закалку (до 1060–1080 °С), выполняемый в воздушной печи или в контейнере с чугунной стружкой, не ухудшает состояния и не изменяет свойств хромированного слоя. После такой закалки небольшое окисление поверхностного слоя наблюдалось нами для стали 3Х2В8Ф лишь при рентгеновском анализе: после нагрева до 1080 °С и выдержки в течение 1 ч были заменены линии окисла Cr_2O_3 . Нагрев под закалку в расплавах хлористых солей не рекомендуется, так как они растворяют хромированный слой.

Исследование взаимодействия хромированных сталей с жидким алюминиевым сплавом АЛ2 проводили на образцах, подогретых до 400 °С. Образцы помещали в графитовые тигли емкостью 700 г с жидким сплавом АЛ2 при температуре 700 °С. Одновременно в тигель помещали по 4 образца. Сплав АЛ4 заливали каждый раз новый (но такого же состава). После выдержки в течение 3 и 6 ч образцы извлекали из тигля, а приставший сплав растворяли в 22 %-ом водном растворе NaOH. Взаимодействие оценивалось по уменьшению износа.

Растворение нехромированных образцов происходит постепенно по всей поверхности (рисунок 5). В поперечном шлифе видны три слоя: 1) сплав АЛ2; 2) интерметаллидная зона Al_2Fe , Al_3Fe_2 и раствор алюминия в α -железе. Ниже располагается нетронутый основной металл.

Процесс растворения хромированных образцов протекает по другому механизму. Сначала растворяются лишь некоторые участки слоя, и на блестящей поверхности образца наблюдаются отдельные темные точки. По-видимому, в них имеются локальные напряжения и трудно выявляемые дефекты строения. С увеличением выдержки число подобных участков сильно возрастает; они сливаются, и защитное действие слоя резко падает. Защитные свойства хромированного

Рисунок 5. Растворимость образцов в сплаве АЛ2 в зависимости от времени выдержки

слоя зависят от состава и толщины слоя, а следовательно, от температуры хромирования, с повышением толщины слоя 14–15 мк его устойчивость возрастает. Хромированный слой, полученный при температуре 1090 °С и выдержке в течение 6 ч, почти полностью защищает поверхность образцов от растворения в течение 3 ч (рисунок 5); при увеличении выдержки до 6 ч растворение незначительно увеличивается. Это согласуется с данными работ [1, 10].

Разрушение карбохромированного слоя протекает также, как и хромированного. Решающим фактором здесь является температура хромирования.

Выводы

1. Режим хромирования, не вызывающий значительного роста зерна и ухудшения вязкости штамповых сталей: температура 1040–1050 °С и продолжительность 6 ч. В этом случае толщина слоя достигает 10–12 мк

у стали 4Х5В2ФС и 9–10 мк у стали 3Х2В8Ф. Механические свойства сердцевин в этом случае не изменяются.

2. Структура хромированного слоя стали 3Х2В8Ф, под которым располагается обезуглероженная зона, состоит из карбидов Cr_{23}C_6 и Cr_7C_3 с постепенным переходом слоя к структуре основного металла.

3. При карбохромировании обезуглероженная зона не наблюдается, но вязкость и пластичность снижаются.

4. Хромирование обеспечивает высокую стойкость в условиях воздействия жидкого алюминиевого сплава АЛ2 и при нагреве в воздушной атмосфере до температуры 1000 °С.

5. Хромирование рекомендуется для повышения стойкости форм литья давлением алюминиевых сплавов. В случае работы форм при повышенном износе (при отсутствии ударных нагрузок) целесообразно применять карбохромирование.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Архаров В.И. Газовое хромирование. Свердловск: Изд-во Урал. филиала АН СССР, 1945. 76 с.
2. Moll S. Untersuchung der Auswirkungen einer thermisch-oxidativen Beanspruchung auf das Emissionsverhalten von ABS und PP und der Korrelation mit dem Alterungsgrad: Erlangung des Doktorgrades Dr.-Ing. Erlangen-Nürnberg: Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2017. 154 s.
3. Totten G.E. Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies. Boca Raton: CRC Press, 2006. 848 p. DOI: 10.1201/NOF0849384523.
4. Андришечкин В.И. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. М.: ИД МИСиС, 2001. 83 с.
5. Metall Technik, Wissenschaft – Wirtschaft; Internationale Fachzeitschrift für Metallurgie // European Metallurgical Conference EMC 2020, June 27-20. Salzburg, Austria.
6. Карякина Н.В., Дубинин Г.Н. Рентгенографическое исследование поверхности железа и стали после диффузионного хромирования методом порошков // Физика металлов и металловедение. 1960. Т. 9. № 6.
7. Дубинин Г.Н. Диффузионное хромирование сплавов. М.: Машиностроение, 1964. 450 с.
8. Геллер Ю.А., Голубева Е.С. Повышение качества штамповой стали 3Х2В8Ф выбором оптимального режима термической обработки // Кузнечно-штамповое производство. 1962. № 8.
9. Глушкин Д.Я. Влияние предварительной химико-термической обработки железа и стали на взаимодействие с жидким цинком // Металловедение и термическая обработка металлов. 1961. № 3.
10. Геллер Ю.А. Инструментальные стали. М.: Металлургиздат, 1961. 510 с.

REFERENCES

1. Arkharov V.I. *Gazovoe khromirovanie* [Gas Chrome Plating]. Sverdlovsk, Izd-vo Ural. filiala AN SSSR Publ., 1945. 76 p. [in Russian].
2. Moll S. *Untersuchung der Auswirkungen einer thermisch-oxidativen Beanspruchung auf das Emissionsverhalten von ABS und PP und der Korrelation mit dem Alterungsgrad: Erlangung des Doktorgrades Dr.-Ing.* Erlangen-Nuremberg, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2017. 154 p.
3. Totten G.E. *Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies*. Boca Raton, CRC Press, 2006. 848 p. DOI: 10.1201/NOF0849384523.
4. Andryushechkin V.I. *Khimiko-termicheskaya obrabotka metallov i splavov* [Chemical Heat Treatment of Metals and Alloys]. Moscow, ID MISiS Publ., 2001. 83 p. [in Russian].
5. Metall Technik, Wissenschaft – Wirtschaft; Internationale Fachzeitschrift für Metallurgie. *European Metallurgical Conference EMC 2020*, June 27-20. Salzburg, Austria.
6. Karyakina N.V., Dubinin G.N. *Rentgenograficheskoe issledovanie poverkhnosti zheleza i stali posle diffuzionnogo khromirovaniya metodom poroshkov* [X-Ray Study of the Surface of Iron and Steel after Diffusion Chromium Plating by the Method of Powders]. *Fizika metallov i metallovedenie* — *Fizika Metallov i Metallovedenie*, 1960, Vol. 9, No. 6. [in Russian].
7. Dubinin G.N. *Diffuzionnoe khromirovanie splavov* [Diffusion Chromium Plating of Alloys]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1964. 450 p. [in Russian].
8. Geller Yu.A., Golubeva E.S. *Povyshenie kachestva shtampovoi stali 3Kh2V8F vyborom optimal'nogo rezhima termicheskoi obrabotki* [Improving the Quality of Stamped

Steel 3X2V8F by Choosing the Optimal Heat Treatment Mode]. *Kuznechno-shtampovoe proizvodstvo – Forging and Stamping Production*, 1962, No. 8. [in Russian].

9. Gluskin D.Ya. Vliyanie predvaritel'noi khimiko-termicheskoi obrabotki zheleza i stali na vzaimodeistvie s zhidkim tsinkom [Influence of Preliminary Chemical-

Thermal Treatment of Iron and Steel on Interaction with Liquid Zinc]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov — Metal Science and Heat Treatment*, 1961, No. 3. [in Russian].

10. Geller Yu.A. *Instrumental'nye stali* [Tool Steels]. Moscow, Metallurgizdat Publ., 1961. 510 p. [in Russian].

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

ABOUT THE AUTHOR

Гахраманов Вургун Фахраддин оглы, доктор философии наук в области техники, старший преподаватель кафедры «Металлургия и металловедение», Азербайджанский технический университет, г. Баку, Азербайджанская Республика

Vurgun F. Gahramanov, PhD, Senior Lecturer of Metallurgy and Metallurgical Science Department, Azerbaijan Technical University, Baku, Republic of Azerbaijan

e-mail: qehremanovvurqun@gmail.com