

ЦИНКОВАНИЕ — ОДНА ИЗ ПРИЧИН ВОДОРОДНОЙ ХРУПКОСТИ ВЫСОКОПРОЧНОЙ СТАЛИ

В. М. Чертов 

 Member of International Editorial Board

Научно-технический центр «ТАТА»
а/я 787, г. Саров Нижегородской обл., 607190, Россия
Тел.: 8 (83130) 63107, 97472; факс: 8 (83130) 63107; e-mail: gusev@hydrogen.ru

Рассмотрены структурное состояние и уровень механических свойств в термически обработанной высокопрочной конструкционной стали, а также особенности ее наводороживания при цинковании и нанесении других электрохимических покрытий.

Рекомендуется снижать степень водородного охрупчивания за счет изменения как технологии нанесения покрытий, так и технологии термической обработки.

В результате применения привычной, наиболее простой и распространенной технологии закалки в воде или масле конструкционной и пружинной стали образуется наиболее прочная и напряженная структура — мартенсит. В высокоуглеродистой и легированной конструкционной стали образование мартенсита сопровождается наибольшими остаточными напряжениями, которые на уровне границ зерен оказываются растягивающими. Нагрев закаленной стали на отпуск для снижения прочности и повышения пластичности ведет и к снижению уровня остаточных напряжений.

Для защиты стальных изделий от коррозии или в целях приобретения ими нужных функциональных свойств часто прибегают к нанесению мерных металлических покрытий, в том числе цинковых, электрохимическими способами. Электролит — водный раствор — содержит ионы водорода, образовавшиеся, главным образом, при электролизе, под действием постоянного тока. Ионы водорода абсорбируются изделием-катодом одновременно с осаждением нужного металла или сплава. Большинство металлов при нормальной или несколько повышенной температуре осаждается и не диффундирует вглубь изделия. Ионы же водорода, по законам термодинамики и с поправкой на свой супермалый радиус (менее 0,08 нм), проникают в покрытие дальше в основу. Не останавливаясь на теоретическом описании процессов взаимодействия водорода с материалом основы в присутствии растягивающих остаточных напряжений, затвердим, как установленный факт, нарушение связей между атомами стальной основы и снижение ее механических свойств. Замечено: в первую очередь, даже при незначительном наводороживании, снижается пластичность (откуда и пошел термин «водородное охрупчивание» — ВО). При

повышении содержания водорода в стали снижается и прочность [1]. Явление деградации механических свойств высокопрочной стали под воздействием водорода при нанесении электрохимических покрытий препятствует применению стали и сплавов повышенной и высокой прочности в машиностроении и во всех других отраслях. Это сдерживает применение таких материалов и снижение массы конструкций, прежде всего, тяжело нагруженных и ответственного назначения. Иначе говоря, водородная деградация наносит экономический ущерб.

Как отреагировало современное машиностроение на необходимость решения задачи предотвращения водородного охрупчивания? Прежде всего, пошло по пути ограничений. Так, обобщая опыт ряда предприятий, рекомендуется [2] обезводородивать оцинкованную сталь 2–3 ч при 150–200 °С и не позднее одного часа после нанесения покрытия (признается тут же, что удалить водород и восстановить свойства не удастся). Поэтому не рекомендуется применять цинкование для изделий толщиной менее 0,5 мм и для стали с пределом прочности при растяжении более 1000 МПа. И в российской авиационной промышленности, где особенно велик фактор риска при эксплуатации воздушных судов, весьма опасаются охрупчивания. Авиаторы установили, на основании многолетнего опыта, что наиболее подвержены этому виду деградации стали с пределом прочности (временным сопротивлением) более 1400 МПа (140 кгс/мм²) [3]. Это значение как нижний предел ограничено допустимого уровня прочности авиаторы внесли во все свои нормативные документы, распространив ее на государственном уровне. В качестве верхнего предела этого допустимого интервала принято значение 1800 МПа. При таком раскладе нанесение электрохимических покрытий допускается в каждом

Статья поступила в редакцию 25.06.2005. The article has entered in publishing office 25.06.2005.

отдельном случае для тех или иных сталей, типа покрытия и электролита только после испытаний, проведенных головным институтом, и только по его разрешению. Это вылилось в монополию Всероссийского института авиационных материалов, а за последние 20–30 лет фактически привело к запрещению применения в авиации (и не только в авиации) почти всех типов покрытий для высокопрочных сталей с твердостью 42–48 HRC, соответствующей указанному интервалу прочности. Вместо относительно дешевых и недефицитных марок конструкционной стали авиация начала применять дорогие, сложные по составу, содержащие дефицитные (и потому дорогие) высокопрочные нержавеющие стали типа ВНС 5 – ВНС 65. Больше того, заведомо зная — и по опыту, и по результатам исследований, — наибольшую глубину проникновения водорода при электрохимическом нанесении металлических покрытий (порядка 100 мкм), запрещено наносить такие покрытия на изделия толщиной менее 0,35 мм. Таким путем и приборостроение переведено на применение дорогих высокопрочных нержавеющих сталей. Тем не менее, авиаторы разрешают, в особых случаях, применять хлористо-аммонийный электролит кадмирования. Этот электролит, действительно, отличается от других электролитов несколько меньшим наводороживанием и покрытия, и основы. Но гарантии в части предотвращения водородной деградаци и этот электролит не дает, имея при этом ряд технологических недостатков по сравнению со щелочными электролитами (не говоря уже о цианидных).

Применение цинкования из слабокислых электролитов как менее наводороживающих по сравнению с цианидными, рекомендованное в работе [4], не нашло широкого отклика в промышленности из-за худших технологических свойств. Однако замена цианидных электролитов на бесцианидные продолжается, хотя и в ограниченном масштабе: авиаторы не допускают такие электролиты для работы с изделиями, прочность которых превышает 1400 МПа [5].

Экономически выгодно применять недорогую и более прочную сталь. Но для такой малолегированной конструкционной, в том числе пружинной, стали с уровнем прочности, соответствующем твердости 50–54 и до 58 HRC (1850–2200 МПа), по нормам авиаторов и примыкающих к ним отраслей вообще нет подходящего, безопасного с точки зрения охрупчивания, покрытия.

Современная техника нанесения металлических покрытий пошла по пути поиска способов нанесения металлических покрытий без участия электролитов. Опробование процесса термомодифузионного цинкования в порошке цинка показало [6], что его применение возможно для тех сталей, которые отпускаются после закалки при температуре ниже температуры процесса (360 °С). Это ограничивает использование такой технологии марками низкоуглеродистой стали и низкопрочными (после высокого отпуска) изделиями из легированной стали. Цинкование

в цинксодержащих порошках при 280–390 °С (способ «Левикор», разработанный в Бельгии [7]) технически вполне приемлемо, так как полностью исключает наводороживание покрытия и основы и имеет ряд преимуществ. Так как пружины отпускаются после закалки при 400–460 °С, этот способ пригоден для них, а также для изделий из легированной стали, нагреваемых на отпуск после закалки при температуре выше температуры такого цинкования. Однако технология приготовления порошка содержит ряд секретов, а разработчик поставляет не такой уж дешевый порошок только тем потребителям, которые переходят на этот процесс при условии приобретения соответствующего высокопроизводительного дорогостоящего оборудования. Для мелкосерийного производства эти условия неприемлемы по экономическим соображениям.

Электронатирание — еще один перспективный способ нанесения малонаводороживающего цинкового покрытия [8]. Анод, натирающий поверхность изделия, обернут пористым материалом, пропитанным специальным электролитом. Процесс ведется при повышенной плотности тока, и таким способом можно получать покрытия весьма значительной толщины. Недостаточное изучение механизма выделения водорода при нанесении цинка пока позволяет рекомендовать этот процесс для защиты и ремонта изделий невысокой прочности.

Еще один путь частичного облегчения решения проблемы — подбор добавок к электролитам, снижающих наводороживание одного только покрытия. Этим успешно занимается НПО «Химсинтез» (г. Дзержинск Нижегородской обл.) [9]. Применение ряда добавок (тоже ноу-хау) к электролиту щелочного цинкования позволяет получить блестящие покрытия; после нанесения исключается их вздутие и отслаивание, вызванное водородом. Но охрупчивание высокопрочной основы при этом не исключается. В свое время был предложен способ нанесения цинкового покрытия с легированием его титаном [10]. Титан как геттер водорода с трудом вводится в электролит и в покрытие и не всегда гарантированно предотвращает ВО. Однако зарубежные данные подтверждают перспективность этого направления.

К сожалению, за последнее время почти прекратилась работа по изысканию ингибиторов наводороживания при электролитическом нанесении покрытий. Предлагаются только ингибиторы наводороживания в процессе кислотного травления. Ранее изобретенные ингибиторы наводороживания при нанесении покрытий имеют весьма ограниченное применение в кислых электролитах, а разработать такие ингибиторы для щелочных и, тем более, цианидных электролитов не удалось совсем.

Естественно, нельзя удовлетвориться тем состоянием технологии, в котором находится наша промышленность, применяя устаревшие

приемы закалки и нанесения покрытий. По нашим данным, решение проблемы лежит в переходе к термической обработке, конкретно — к более мягкой закалке в расплавах солей. Помимо снижения высокого уровня остаточных напряжений, неизменного попутчика резкой закалки, при такой технологии существенно меняется микроструктура высокопрочной стали. Уже имеется достаточно данных для выбора способа такой обработки [11]. Естественно, перед закалкой изделия нагревают до достаточно высокой температуры, переводя структуру в аустенитное состояние. После аустенитизации первый прием — ступенчатая, или горячая закалка. Охлаждение изделий, или собственно закалку, проводят в расплаве при температуре ниже температуры начала мартенситного превращения M_n , примерно при 250–300 °С, в зависимости от марки стали, и, не дожидаясь завершения превращения, быстро охлаждают. Остаточные напряжения понижены, но структура та же, что и после обычной быстрой закалки. Для существенного снижения остаточных напряжений и существенного изменения структуры нужно применить другой прием: охлаждать изделия в расплаве, имеющем температуру несколько выше M_n . Выдержка при этой температуре дается до остановки превращения. Полученная структура — почти полностью нижний бейнит, отличающийся пониженной прочностью и гораздо более высокой пластичностью, чем упомянутый мартенсит. Но понижение прочности стали — ныне недопустимая роскошь, ведущая к чрезмерному росту массы изделий. Поэтому нужен дополнительный отпуск, провоцирующий рост прочности нижнего бейнита и попутно рост пластичности и снижение уровня остаточных напряжений [12]. Заметим, что эти процессы идут до достижения определенной температуры отпуска. Образование нижнего бейнита происходит в интервале температуры. Например, в пружинной стали это интервал от 300 до 230 °С, в стали 30ХГСН2А — от 200 до 240 °С. Верхняя часть интервала — область обычной изотермической закалки, нижняя — область низкой изотермической закалки, в результате которой достигается весьма высокая прочность, близкая к прочности быстро закаленной стали. Обнаружено: после изотермической закалки и, особенно, после дополнительного отпуска, существенно снижается опасность падения пластичности при взаимодействии с водородом, проникающим в сталь при электрохимической обработке, куда относится и цинкование. Но задача заключается в том, чтобы обнаружить склонность к ВО не тогда, когда произошло разрушение изделий при нагружении, а гораздо раньше, в процессе обработки изделий. На помощь приходит методика оценки склонности к ВО *in situ*, т. е. при нанесении покрытия [13]. Суть метода в нанесении, например, цинка на тонкую напряженную ленту и контроле растрескивания в ходе процес-

са. Используются такие предпосылки: толщина ленты (0,25 мм) должна быть близка к двойной глубине проникновения водорода (0,1 мм); ленту изгибают до достижения расчетного напряжения, равного 0,9 предела текучести, на растянутой стороне ленты — растягивающие напряжения, в область которых преимущественно движется водород, и его концентрация повысится именно при осаждении первых слоев цинка; острые кромки тонкой ленты — естественный концентратор напряжений. Таким методом подтверждено, что в различных электролитах высокопрочная сталь наводороживается и охрупчивается по-разному. Наименьшее время растрескивания соответствует цианидному электролиту цинкования. Далее следуют, в порядке снижения наводороживания, щелочные (бесцианистые), хлористоаммонийные, кислые электролиты и (там, где это возможно) растворы меди или никелирования. Этот ряд правомерен по отношению к одинаковым по структуре и предыстории обработки стали.

По склонности к ВО таким же методом построен в порядке снижения структурный ряд высокопрочной стали: от мартенсита закалки, через низкоотпущенный мартенсит, нижний бейнит к отпущенному нижнему бейниту. Сочетание приемлемой структуры и приемлемого типа покрытия, включающего тип металла и электролита, позволяет существенно снизить опасность хрупкого разрушения, вызванного неблагоприятным взаимодействием ряда технологических факторов. Поэтому утверждения о полной ответственности вида покрытия (или способа термической обработки, или уровня прочности) за хрупкое разрушение при наводороживании представляются недостаточно обоснованными.

Механогаальваническое нанесение цинкового покрытия путем обкатки изделий стеклянными шариками в барабане, содержащем водный кислый раствор и порошок цинка [14], имеет определенное преимущество: порошок цинка в холодную приваривается к поверхности изделий. Однако взаимодействие ионов цинка, образующихся в кислом растворе, с поверхностью изделий ведет к выделению водорода, хоть и в значительно меньшей степени (поверхность уже частично занята частицами цинка). Поэтому приходится предварительно наносить беспористый подслои меди или, лучше, олова. Это существенно снижает вероятность наводороживания при цинковании изделий из высокопрочной стали, хоть и усложняет процесс.

Особый интерес представляет обработка высокопрочной стали с получением особо высокого уровня прочности, порядка 2000–2200 МПа, соответствующего твердости 54–58 HRC. Понижение склонности к ВО достигается нетрадиционной термической обработкой среднеуглеродистой малолегированной стали перлитного класса, к которому относятся и общепринятые пружинные стали. Термической обработкой —

низкой изотермической закалкой при 230–240 °С с дополнительным отпуском при 350–370 °С, достигается предел текучести $\sigma_{0,2} = 1900...2050$ МПа при относительном сужении $\psi = 37...44$ %. Несмотря на высокую пластичность, нанесение любого электрохимического покрытия на изделия с такой прочностью крайне опасно из-за катастрофического охрупчивания. Тут на помощь приходит химический способ нанесения покрытия — из раствора, без участия электрического тока. Наводороживание в растворе происходит в меньшей степени, и становится возможным нанесение покрытия тем металлом, который допускает, без разрушения и потери функциональных свойств, нагрев для обезводороживания до более высокой температуры. Это имеет первостепенное значение для удаления привнесенного водорода: температура прогрева должна превышать 320 °С.

Наконец, при нанесении некоторых типов химического покрытия, прежде всего, никелевого (точнее, никель-фосфорного), возможно осаждение не кристаллического, а рентгеноаморфного покрытия. Такое покрытие меньше наводороживается при осаждении и быстрее отдает водород при прогреве, особенно при нагреве в вакууме. Благодаря этому предотвращается наводороживание особо прочной основы. Есть и отличия: сказанное относится в полной мере к стали типа 65С2ВА, 70ХГФА или 70С2ХА с повышенным содержанием углерода и карбидообразующих элементов. Для менее легированной стали 55С и 60С2А после низкой изотермической закалки с отпуском приемлемо электрохимическое кадмирование из цианидного электролита с последующим прогревом в воздушной среде. Для стали 65Г пригодно цианидное цинкование, но только после обычной изотермической закалки с отпуском, при твердости порядка 42–48 НRC; высокая пластичность и малая склонность к водородному охрупчиванию позволили в этом случае отказаться от прогрева [15]. Аналогичная ситуация имеет место и для стали 30ХГСН2А.

Обязательное и выполнимое условие во всех случаях — после нанесения покрытия и прогрева сохранение уровня пластичности, достигнутого после термической обработки.

Выводы

1. Нельзя считать один процесс тривиального электрохимического цинкования причиной водородного охрупчивания высокопрочной стали.
2. Подготовка структуры стали путем соответствующей термической обработки может существенно уменьшить склонность к водородному охрупчиванию и способствовать, вкуче с применением прогрессивных способов цинкования, более широкому применению изделий из высокопрочной стали в машиностроении.

Список литературы

1. Родников С. Н., Овчинникова Т. М. Исследование деградации стали в результате абсорбции водорода // Сб. науч. тр. ВятГТУ. № 1(10). Киров, 1999. С. 103–108.
2. Ковенский И. М., Поветкин В. В. Металловедение покрытий. М.: «СП Интермет Инжиниринг», 1999. С. 284.
3. ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ. Защитные комбинированные модифицированные покрытия на основе цинка. <http://www.viam.ru>. 2005.
4. Рябченков А. В., Сурудина Н. С., Криворучко М. П. Исследование водородного охрупчивания высокопрочных сталей при цинковании... // Мат. сем. «Наводороживание металлов...». М.: МДНТП, 1979. С. 15–18.
5. Хомченко И. Г., Ток Л. Д., Алешина И. В. Исследование свойств цинковых покрытий, получаемых из щелочных бесцианидных электролитов // Тез. докл. XI Всерос. совещ. «Совершенствование технологии гальванических покрытий». Киров: ВятГТУ, 2000. С. 19–20.
6. Гончаров И. Д., Тукмаков В. П., Казаковская Т. В. и др. Оценка влияния термодиффузионного цинкования // Мат. науч.-практич. конф. «Новые конструкционные материалы». М.: МИФИ, 2000. С. 133–134.
7. Технология антикоррозионного цинкового покрытия «Левикор». <http://www.levicor.ru>. 2005.
8. Кайдриков Р. Л., Ившин Я. В. Совершенствование электроосаждения металлов методом электронатирания // Тез. докл. XII Всерос. конф. «Совершенствование технологии гальванических покрытий». Киров.: ВятГУ, 2003. С. 32–33.
9. Дзержинский НПО «Химсинтез». Процесс щелочного цинкования «Цинкамин-02» без отслаивания и пузырей. <http://www.himsn@kis.ru>. 2005.
10. Ануфриев Н. Г., Педан К. С., Кудрявцев В. Н. Устранение наводороживания сталей при цинковании // Мат. сем. «Наводороживание металлов...». М.: МДНТП, 1979. С. 9–15.
11. Гуляев А. П. Металловедение. М.: Металлургия, 1986.
12. Рахштадт А. Г. Пружинные стали и сплавы: Изд. 3-е. М.: Металлургия, 1982.
13. Чертов В. М., Гусев А. Л. Оперативная оценка водородного охрупчивания высокопрочной стали // Сб. докл. Всерос. науч.-технич. конф. «Методы и технические средства оперативной оценки». М.: МЭИ(ТУ), 2002. С. 155–156.
14. Азизбемян В. Г., Окулов В. В., Дикнис В. А. Получение химико-механических цинковых покрытий // Тез. докл. Межд. конф. «Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности». М.: РХТУ, 2001. С. 1.
15. Чертов В. М. Технология обработки пружинных шайб // Технология машиностроения. 2005. № 3. С. 11–13.