

УДК 621.793

ОСОБЕННОСТИ ДИФфуЗИОННОГО ЛЕГИРОВАНИЯ И РАСЧЕТ ТОЛЩИНЫ БОРИДНОГО СЛОЯ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ЧАСТИЦ ЧУГУНА

Е. Ф. ПАНТЕЛЕЕНКО

Белорусский национальный технический университет, г. Минск

Введение

Традиционными для производства самофлюсующихся порошков являются сплавы на основе никеля, никеля и хрома, меди, кобальта, железа, объемно-легированных бором и кремнием. Использование для производства самофлюсующихся порошков сплавов на основе железа предпочтительно, поскольку кроме более низкой по сравнению с никелевыми стоимостью, они обладают рядом следующих преимуществ: более высокой трещиностойкостью покрытий, нанесенных на стальные детали; стабильностью химического состава, менее высокой чувствительностью к технологическим режимам нанесения покрытий. Известно, что технология производства объемно-легированных порошков методом распыления в воду расплава не позволяет получить качественные материалы, так как обычного количества бора (2,5–4 % [1]), содержащегося в порошковых сплавах такого типа, недостаточно, чтобы обеспечить самофлюсование [2], [3], [4]. Метод диффузионного легирования, позволяющий вводить в частицы порошка большее количество бора, а также регулировать его содержание, впервые был предложен в 80-х гг. XX в. [50]. Поскольку аналогичных разработок в данной области ранее не существовало, а закономерности диффузионного массопереноса и интенсивности роста боридного слоя для дисперсных систем, в отличие от таковых для макрообъектов, не подчиняются классическим параболическому и экспоненциальному законам [3], [6], [7], закономерности формирования плакирующих слоев до сих пор подробно не изучены.

При получении диффузионно-легированных порошков важным является возможность прогнозирования толщины получаемого боридного слоя и, соответственно, заданного содержания бора, мас. %, что в свою очередь дает возможность создавать покрытия с заданным содержанием боридных фаз и прогнозируемыми свойствами. Ранее осуществленные попытки математического моделирования процессов получения самофлюсующихся порошков методами борирования не учитывали влияние дисперсности и, соответственно, площади насыщаемой поверхности порошка, которая является лимитирующим фактором, на интенсивность диффузии [7]. Также имеющиеся математические модели достаточно проблематично применять на практике из-за трудности расчета коэффициента диффузии для сложных многокомпонентных систем, большого количества вводимых параметров. Кроме того, все расчеты проводили преимущественно для монодисперсной системы (160 мкм) или порошков одной фракции. Поэтому существует необходимость создания простой в использовании модели, которая базируется на экспериментальных данных и которую можно применять при расчете толщины боридного слоя для частиц различной дисперсности.

Целью данной работы является анализ зависимостей толщины диффузионного слоя от времени химико-термической обработки порошков различных фракций, развитие существующих представлений об особенностях диффузионного легирования полидисперсных систем, разработка способа и уравнения для оценки и прогнозиро-

вания толщины боридного слоя на частицах, основанного на различном представлении объема боридной оболочки, получаемой после химико-термической обработки (ХТО), и учитывающего дисперсность обрабатываемых частиц и, соответственно, их удельную поверхность. А также определение основных факторов, влияющих на интенсивность диффузии.

Методика исследований

В качестве исследуемого материала были выбраны порошки из отходов производства чугунной дробы производства ОАО «Могилевский металлургический завод» фракций 100–160, 200–315 и 400–630 мкм. Борирование проводили при разных временных режимах при температуре 900 °С в порошковой среде карбида бора В₄С. Соотношение между насыщаемой и насыщающей средами выбирали согласно рекомендациям, приведенным в работе [3]. Обрабатываемый порошок смешивали с карбидом бора в пропорции 1 : 4 с добавлением 1 % активатора AlF₃, затем механическую смесь помещали в контейнер, выполненный из жаростойкой стали, изолируя ее слоем плавкого затвора. Контейнер помещали в электропечь СНОЛ-1100 с электронным управлением, нагретую до температуры 900 °С, и выдерживали при этой температуре в течение определенного времени. Затем контейнер извлекали из печи и охлаждали при комнатной температуре; после охлаждения вскрывали плавкий затвор и извлекали продукт обработки. Разделение борированного порошка и карбида бора осуществляли методом магнитной сепарации.

Из полученного порошка изготавливали шлифы по ГОСТ 9.302. Образцы порошков заливали эпоксидной смолой в металлических обоймах, шлифовали, полировали пастой ГОИ. Анализ структуры частиц и измерение толщины боридного слоя проводили с помощью металлографического микроскопа Альтами МЕТ-1 и спектрального электронного микроскопа Vega II LMU.

Результаты исследований и их обсуждение

В процессе борирования частиц порошка из стали отмечен рост массы и размера частиц. Впервые установлено, что поверхность частиц становится более шероховатой из-за образования наростов призматической формы размером 2–5 мкм (рис. 1, а), что приводит к изменению технологических свойств порошка: уменьшению его текучести на 10–15 %, снижению показателя насыпной плотности. Ранее считалось, что причиной изменения указанных технологических характеристик является выкрашивание хрупкой боридной фазы с поверхности частиц.

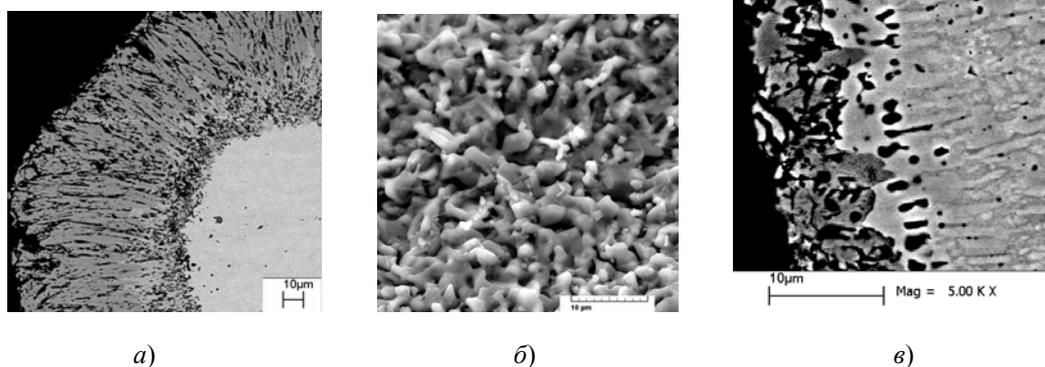


Рис. 1. Морфология (а) и структура (б, в) борированных частиц чугунной дробы

Металлографический анализ структуры борированного порошка позволил обнаружить под слоем боридов зону, насыщенную порами (рис. 1, б, в). По характеру ее

формирования можно предположить, что это результат диффузии бора, углерода и самодиффузии железа, следствием которого является формирование зоны, насыщенной вакансиями. Когда количество вакансий превышает равновесное (момент насыщения), они объединяются в поры.

Описанный эффект по механизму образования диффузионной пористости соответствует эффекту Френкеля [8] и на борированных микрокомпозитах выявлен впервые.

Основным качественным показателем процесса борирования является толщина диффузионного слоя на частицах. Данный параметр определяется рядом факторов. Металлографические исследования позволили построить зависимости толщины боридной оболочки от времени ХТО для частиц различных фракций (рис. 2).

Анализ полученных зависимостей позволил впервые установить наличие на графиках трех стадий, характеризующихся различными показателем интенсивности диффузии и, соответственно, различными углами наклона графиков к осям: стадия начальной диффузии, умеренной диффузии и интенсивной диффузии. На временных зависимостях толщин борированных слоев существуют моменты, которые можно отнести к так называемым критическим, соответствующим точкам, после которых существенно меняются углы наклона этих зависимостей. Для каждой из указанных стадий выявлены лимитирующие факторы и проанализировано их влияние.

Скорость диффузии на первой стадии, по-видимому, обусловлена наличием повышенной дефектности поверхности частиц, присутствием оксидных оболочек и степенью развитости поверхности, а также неравновесной структурой частиц (частицы характеризуются структурой белого доэвтектического чугуна).

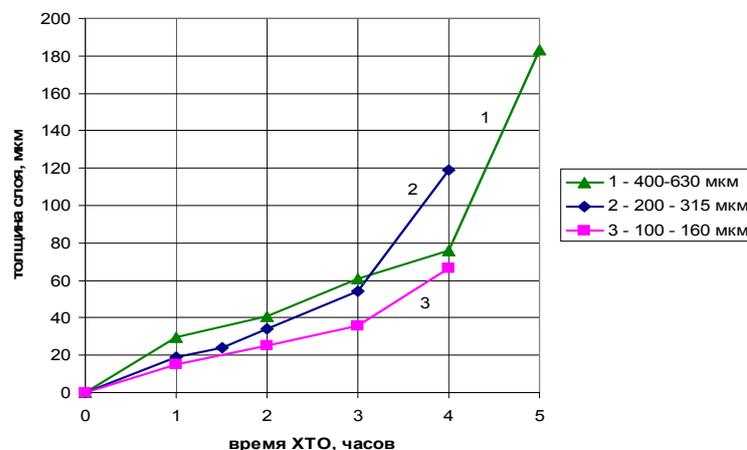


Рис. 2. Зависимость экспериментальной толщины диффузионного слоя в частицах порошка чугуна от времени ХТО при температуре 900 °С для различных фракций

Большое влияние на процесс диффузии бора вглубь частиц чугуна имеет углерод: поскольку бор является горючим, то с ростом диффузионного слоя углерод отталкивается в центр частицы постепенно сужающимся боридным фронтом. На стадии умеренной диффузии концентрация углеродсодержащей фазы в центре частицы достигает критической при заданной температуре, и начинаются процессы графитизации. Причем в частицах большего объема возрастание концентрации углерода происходит медленнее, процессы графитизации также занимают больше времени. Поэтому, например, для порошка фракции 400–630 мкм стадия интенсивной (аномальной) диффузии начинается позже. Таким образом, для второй стадии диффузии лимитирующими факторами являются количественное содержание бора и размер частиц.

С уменьшением количества цементита и, соответственно, с увеличением количества графитных включений структура центральной зоны частиц в итоге становится перлитной, а затем и ферритно-перлитной. А поскольку углерод характеризуется большей подвижностью в феррите, то, по-видимому, формирование такой структуры лимитирует аномальную диффузию в частицах чугуна.

Анализ полученных зависимостей позволил установить влияние размера борированных частиц и их удельной поверхности на интенсивность диффузии. Выявлено, что с увеличением размера частиц порошка интенсивнее проходит процесс диффузии бора и формируется более толстый боридный слой. Казалось бы, можно объяснить это разностью удельной поверхности различных фракций порошка, однако разделение на 3 стадии графиков и почти одинаковый угол наклона графиков к осям показывает, что на всех стадиях происходят одинаковые процессы. По-видимому, на скорость роста толщины боридного слоя влияет также и количество дефектов, развитость поверхности и толщина оксидных оболочек на частицах исходного порошка.

Порошковые системы являются достаточно сложными с точки зрения теоретического осмысления, так как являются многофазными, полидисперсными, характеризуются большим количеством дефектов, развитой поверхностью, содержащей оксидные фрагменты, поэтому для расчета толщины борированного слоя в работе использовали метод, основанный на экспериментальных данных. Построенные эмпирические зависимости толщины борированного слоя от времени химико-термической обработки сравнивать некорректно, поскольку диффузионное насыщение проводили для частиц различной дисперсности, обладающих разной удельной поверхностью, а соотношение насыщающая среда – насыщаемый материал выбирали по массе [3]. В данном случае сравнение полученных зависимостей возможно при условии введения промежуточного параметра, характеризующего толщину борированного слоя независимо от размера частиц и их поверхности.

Расчеты приведенной толщины плакирующего слоя проводили с учетом среднего диаметра частиц каждой фракции $D_{\text{ср}} = D_{\text{max}}$. Имея данные по толщине оболочки и количеству частиц в 100 г порошка, можно рассчитать объем боридного слоя для 100 г частиц, а затем и массу боридной оболочки следующим образом:

$$V = \frac{\pi \cdot D_{\text{max}}^3}{6} - \frac{\pi \cdot D_{\text{min}}^3}{6}. \quad (1)$$

При этом

$$D_{\text{max}} = D_{\text{max}} - h_3, \quad (2)$$

тогда

$$V = \frac{\pi}{6} (D_{\text{max}}^3 - D_{\text{min}}^3) = \frac{\pi}{6} (D_{\text{max}}^3 - (D_{\text{max}} - h_3)^3); \quad (3)$$

$$V = \frac{\pi}{6} (h_3^3 - 3D_{\text{max}} h_3^2 + 3D_{\text{max}}^2 h_3), \quad (4)$$

где V – объем боридного слоя, мм^3 ; D_{min} – диаметр ядра частицы, мм ; h_3 – экспериментально полученная толщина боридного слоя, мм .

Согласно литературным данным [9] плотность фаз FeB и Fe₂B составляет соответственно $6,3 \div 6,8 \text{ г/см}^3$ и $6,93 \div 7,46 \text{ г/см}^3$. Как следует из результатов микрорентгеноспектрального и металлографического анализов, размер фаз FeB и Fe₂B состав-

ляет соответственно 2/3 и 1/3 толщины плакированного слоя. Тогда усредненную плотность боридного слоя можно считать равной 6,76 г/см³. Общая масса боридного слоя на 100 г частиц будет иметь вид:

$$M = V \cdot n_{100} \cdot \rho, \quad (5)$$

где n_{100} – количество частиц в 100 г порошка.

Разделив общую массу боридного слоя на частицах, содержащихся в 100 г порошка, на площадь поверхности этих частиц, а затем на плотность боридов, получим приведенную толщину диффузионного слоя:

$$h_{\pi} = \frac{M}{S \cdot \rho}, \quad (6)$$

где S – удельная поверхность порошка.

Анализ полученных расчетов показал, что приведенная толщина боридного слоя меньше экспериментальной. Это объясняется расчетами приведенной толщины с учетом площади поверхности частиц. Боридный слой на сферической частице можно представить как полу сферу с толщиной стенки h_3 (экспериментальная толщина слоя), а его объем – как разность объемов двух сфер с диаметрами D_{\max} и D_{\min} соответственно (рис. 3, а). Объем боридов в частице есть усеченный конус, где площадь меньшего основания – S_{\min} , площадь большего основания – S_{\max} , а высота равна h_3 (рис. 3, б). При расчете приведенной толщины борированного слоя, не зависящей от размера частиц и их поверхности, объем представляли в виде цилиндра или параллелепипеда, высота которого равна h_{π} , а площадь основания равна площади поверхности частицы S_{\max} (рис. 3, в). При условии равенства объемов усеченного конуса и цилиндра h_3 больше, чем h_{π} .

Поэтому значения приведенной толщины будут иметь отличия.

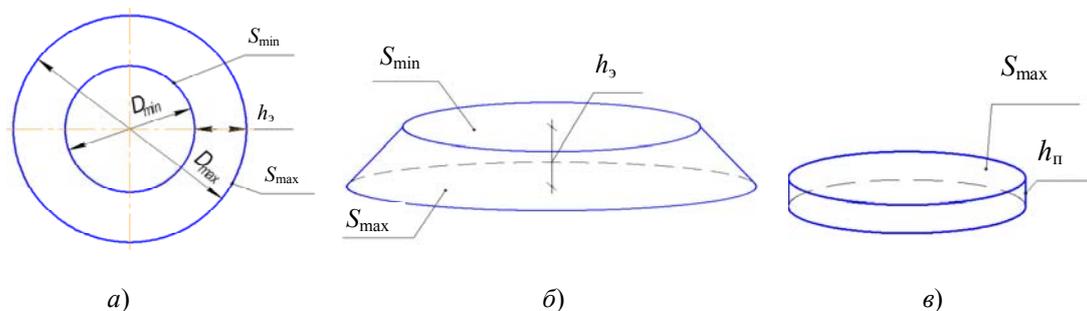


Рис. 3. Варианты представления объема боридов

Приравнивая объемы полый сферы и цилиндра, можно получить выражения для расчета h_3 и h_{π} :

$$h_{\pi} \pi D_{\max}^2 = \frac{\pi}{6} (h_3^3 - 3D_{\max} h_3^2 + 3D_{\max}^2 h_3) \quad (7)$$

или

$$h_{\pi} = \frac{1}{6D_{\max}^2} h_3^3 - \frac{1}{2D_{\max}} h_3^2 + \frac{1}{2} h_3. \quad (8)$$

На построенных с использованием полученных согласно уравнению (8) данных $h_{\text{п}}$ зависимостях (рис. 4), также, как и на экспериментальных, наблюдали различие в интенсивности роста боридного слоя, однако уже менее значительное.

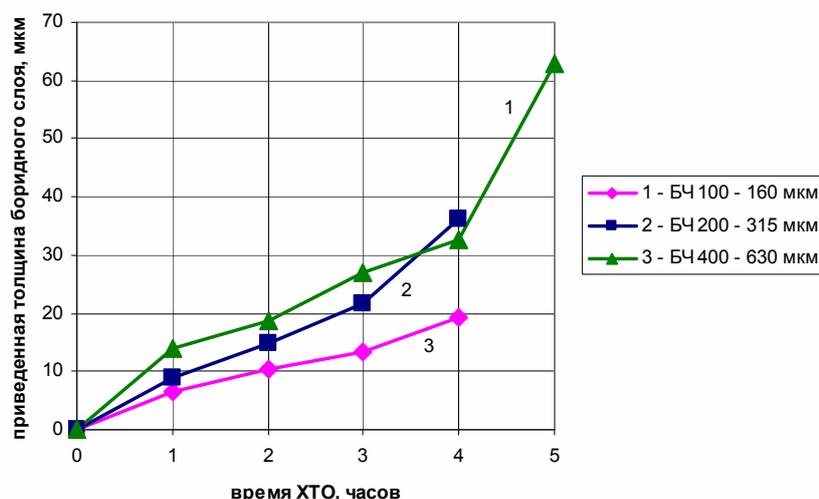


Рис. 4. Зависимость приведенной толщины диффузионного слоя в частицах порошка чугуна от времени ХТО при температуре 900 °С для различных фракций

Значения $h_{\text{п}}$ меньше h_3 в 2,1–3,5 раза, а критические точки, в которых изменяется скорость диффузии, менее выражены, и угол наклона графика в этих точках не так сильно изменяется по сравнению с экспериментом. Поскольку основным фактором, определяющим скорость диффузии на каждой выделенной стадии, считается различие размеров частиц, то можно сказать, что при расчете $h_{\text{п}}$ и построении зависимостей данного параметра от времени ХТО влияние размера частиц минимизируется. Тем не менее сохраняющуюся разницу между интенсивностью диффузии частиц различных фракций можно отнести на счет отличий в количестве дефектов, степень сферичности, концентрацию углерода в подборидном слое и толщину, концентрацию и объем оксидных пленок на поверхности исходных частиц

Решая кубическое уравнение (8), которое имеет вид $h_{\text{п}} = f(h_3, D)$, с использованием формулы Кардано, преобразуем его в зависимость вида

$$h_3 = f(h_{\text{п}}, D).$$

Решением данного уравнения является следующее выражение:

$$h_3 = D + \sqrt[3]{6D^2 h_{\text{п}} - D^3}. \quad (9)$$

Это уравнение позволяет произвести расчет экспериментальных зависимостей толщины борированного слоя h_3 от времени химико-термической обработки с учетом дисперсности обрабатываемой фракции. Зная зависимость роста диффузионного слоя на порошке или макрообъекте из заданного сплава, можно прогнозировать толщину боридных оболочек на частицах различной фракции из такого же сплава. Разработанный метод основывается на экспериментальных данных, поскольку чисто эмпирическое прогнозирование невозможно, так как интенсивность роста боридного слоя зависит не только от размера частиц фракции, но и от множества факторов.

Заключение

Впервые установлено, что причиной изменения технологических свойств порошка после борирования является формирование многочисленных образований размерами 2–5 мкм неправильной формы на поверхности частиц.

Описан эффект образования диффузионной пористости в подборидном слое микрочастиц чугуна, который по механизму образования соответствует эффекту Френкеля.

Выявлен трехстадийный характер зависимости роста боридного слоя для частиц чугуна различных фракций и проведен анализ факторов, лимитирующих интенсивность диффузии бора на каждой из выделенных стадий (начальной, умеренной и интенсивной диффузии).

Получены способ и уравнение для расчета толщины борированного слоя h_b при определенном времени химико-термической обработки, в которое введена величина приведенной толщины боридного слоя h_p , учитывающая площадь борлируемой поверхности частиц. Это позволяет прогнозировать искомые параметры для порошков различных фракций. Предложенный способ расчета толщины боридного слоя на частицах различных материалов отличается от ранее разработанных моделей высокой достоверностью и простотой использования.

Литература

1. Порошки из сплавов для наплавки. Технические условия : ГОСТ 21448–75. – Введ. 01.01.77. – Москва : Государственный Стандарт СССР, 1975. – 15 с.
2. Получение порошковых изделий и покрытий из материалов на железной основе / Н. Н. Дорожкин [и др.]. – Минск : БелНИИТИ, 1990. – 68 с.
3. Пантелеенко, Ф. И. СДЛП на железной основе и защитные покрытия из них / Ф. И. Пантелеенко. – Минск : Технопринт, 2001. – 300 с.
4. Сидоров, А. И. Восстановление деталей машин напылением и наплавкой / А. И. Сидоров. – Москва : Машиностроение, 1987. – 192 с.
5. Способ получения самофлюсующихся порошков: а. с. № 1600152 СССР, МКИ⁵В22Ф 9/16, 1/00 / Ф. И. Пантелеенко, Л. Г. Ворошнин, С. Н. Любецкий, А. Л. Лисовский. – Публикации не подлежат.
6. Панцялеенка, Ф. І. Асаблівасці дыфузійных працэсаў пры барыраванні сталёных парашкоў / Ф. І. Панцялеенка, В. М. Канстанцінаў // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 1997. – № 1. – С. 8–11.
7. Любецкий, С. Н. Разработка технологии диффузионного легирования железных порошков и получение наплавленных износостойких покрытий : автореф. дисс. ... канд. техн. наук : 05.16.01 / С. Н. Любецкий; БПИ. – Минск, 1991. – 20 с.
8. Криштал, М. А. Механизм диффузии в железных сплавах / М. А. Криштал. – Москва : Металлургия, 1972. – 400 с.
9. Ворошнин, Л. Г. Борирование стали / Л. Г. Ворошнин, Л. С. Ляхович. – Москва : Металлургия, 1978. – 240 с.

Получено 21.01.2009 г.