

КИЕВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

на правах рукописи

МАДЖИД АБДАЛЛАХ /САР/

УДК 621.785.51

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ БОРИРОВАНИЯ И ХРОМИРОВАНИЯ
ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЖЕЛЕЗНОЙ ОСНОВЕ И СВОЙСТВ
ДИФФУЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Специальность 05.16.01 - Металловедение и термическая
обработка металлов

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Киев 1993

АБ 27.557

Работа выполнена в Киевском политехническом институте

Научный руководитель : кандидат технических наук,
доцент Эпик А.П .

Научный консультант : доктор технических наук,
профессор Белоус М.В.

Официальные оппоненты : доктор технических наук,
профессор Лоскутов В.Ф.,

кандидат технических наук,
старший научный сотрудник
Шавловский Е.Н.

Ведущая организация : Институт проблем материаловедения
им. И.Н.Францевича АН Украины

Защита диссертации состоится 21 июня 1993 г. на заседании
специализированного совета К 068.14.09 Киевского политехничес-
кого института по адресу : 252056, г.Киев, пр.Победы, 37, КПИ,
ИФФ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.
Ваш отзыв, заверенный печатью, просим выслать по указанному
адресу.

Автореферат разослан 18 мая 1993 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
кандидат технических наук
доцент

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00815161 (M)

Пиковский В.С.

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

А Н Н О Т А Ц И Я

Цель работы. Исследование процессов ХТО / борирования и хромирования / порошковых сырых и спеченных, серийных материалов на железной основе, изучение свойств материалов после ХТО и выработка на этой основе режимов, позволяющих совмещать процесс спекания и диффузионного насыщения спрессованных материалов в одном цикле.

Для достижения поставленной цели необходимо было решение следующих задач:

1. Изучить влияние состава, исходной пористости материалов и режимов насыщения на кинетику формирования диффузионных борированных и хромированных слоев и изменение размеров заготовок.

2. Провести сравнительные испытания механических свойств / прочность при разрыве и изгибе / материалов, спеченных по стандартным режимам и подвергнутых хромированию или борированию.

3. Провести сравнительные испытания триботехнических свойств, жаро- и коррозионной стойкости материалов, подвергнутых спеканию по стандартным режимам или ХТО.

4. Изучить влияние состава материала и режимов насыщения на структуру, фазовый и химический состав диффузионной зоны.

5. На основании анализа полученных результатов, дать рекомендации по режимам обработки, позволяющих совмещать процесс борирования или хромирования спрессованных материалов с процессом спекания.

6. Провести ХТО реальных порошковых деталей на основе железа и испытать их в натуральных условиях совместно с такими же деталями, изготовленными по серийной технологии.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Результаты исследований закономерностей формирования и кинетики роста борированных и хромированных слоев в зависимости от состава материалов, их пористости и режимов насыщения.

2. Закономерности изменения линейных размеров заготовок в зависимости от состава материалов, пористости и режимов ХТО.

3. Результаты исследований изменения механических свойств

материалов в зависимости от их состава, пористости и режимов обработки.

4. Закономерности повышения триботехнических и химических свойств поверхности материалов после ХТО по сравнению со спеченными материалами.

5. Разработка режимов совмещенного процесса ХТО и спекания исследованных материалов.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Химико-термическая обработка / ХТО / порошковых материалов, прежде всего на железной основе, может явиться таким же эффективным средством повышения их эксплуатационных свойств, как это уже доказано для соответствующих компактных материалов - сталей и чугунов. Однако, до настоящего времени разработке процессов ХТО порошковых материалов и особенно их практическому применению уделяется незаслуженно мало внимания. Лучше других исследованы традиционные процессы цементации, азотирования и сульфидирования порошковых материалов, которые иногда применяются для повышения, главным образом, антифрикционных свойств деталей. Значительно в меньшей мере изучены процессы диффузионного борирования, хромирования, титанирования и силицирования, которые могут обеспечить более высокие свойства диффузионных слоев, в частности, износо-, жаро- и коррозионную стойкость, чем традиционные процессы ХТО.

Большой практический интерес представляет разработка режимов ХТО, позволяющих совмещать их с процессом спекания, экономия тем самым трудовых, энергетических и материальных ресурсов. Однако разработка совмещенных процессов ХТО и спекания также практически не производилась, и ХТО, как правило, используется после предварительного спекания деталей. Кроме того, имеющиеся в литературе данные по ХТО порошковых материалов, носящие иногда противоречивый, стрывочный характер, затруднены для практической реализации.

Среди процессов ХТО, обеспечивающих получение диффузионных покрытий с высокой износо-, жаро- и коррозионной стойкостью и нашедших широкое практическое использование для улучшения свойств

конструкционных и инструментальных стальных деталей, большой интерес представляют борирование и хромирование. Эти процессы могут осуществляться, в частности, с применением насыщающих недорогих порошковых сред, достаточно технологичны и универсальны в смысле свойств диффузионных слоев и могут быть освоены на стандартном термическом оборудовании. Однако применительно к порошковым материалам процессы борирования и хромирования изучены недостаточно и редко применяются на практике. Поэтому эти процессы и были выбраны для ХТО порошковых материалов на железной основе. Повышение срока службы и надежности деталей из таких материалов, прежде всего конструкционного и триботехнического назначения, требуются в различных областях промышленности.

Научная новизна. Установлены закономерности роста диффузионных хромированных и борированных слоев в зависимости от состава материала, пористости, температуры и времени насыщения, которые достаточно хорошо соответствуют теоретическим представлениям о кинетике диффузионных процессов в металлических сплавах. Впервые обнаружен факт уменьшения роста диффузионного боридного слоя с увеличением температуры от 950° до 1050°С для материала СПЭОДЗ / около 3% Cu /, что можно объяснить существенным увеличением растворимости меди в железе с ростом температуры. Увеличение пористости образцов, как и следовало ожидать, ведет к увеличению диффузионной подвижности диффундирующих элементов за счет большого вклада поверхностной и граничной диффузий и, как следствие, к большей глубине диффузионной зоны. При сравнительных испытаниях на прочность при изгибе и разрыве установлено, что образцы, спеченные по стандартному режиму и подвергнутые хромированию или борированию, имели примерно одинаковые свойства. Это позволяет сделать вывод о возможности подвергать борированию или хромированию спрессованные детали, совмещая процессы спекания и диффузионного насыщения в одном цикле. Установлено, что при различных условиях испытаний образцы, подвергнутые ХТО, имели значительно большую износо-, жаро- и коррозионную стойкость по сравнению со спеченными.

Практическая значимость и реализация результатов работы. Разработаны технология борирования и хромирования серийно

выпускаемых порошковых материалов на железной основе марок СПЗО, СП90 и СП90ДЗ, осуществляемые в порошковых насыщающих смесях на стандартном термическом оборудовании. Изучена зависимость толщины диффузионного слоя от состава и пористости материалов, температуры и продолжительности насыщения. Определены изменения линейных размеров спрессованных заготовок в зависимости от режимов ХТО и показано, что эти изменения находятся в пределах допусмов на детали 2-3-го класса точности. Это значит, что для таких деталей ХТО может быть финишной операцией обработки. На основании этих исследований, а также изучения прочности при изгибе и разрыве показано, что процесс борирования или хромирования можно совмещать с процессом спекания, и найдены рациональные режимы ХТО для борирования: 950° - 1000°C , выдержка 2-3 часа и для хромирования: 1050° - 1100°C , выдержка 3-4 часа.

Проведенные испытания на износо-, жаро- и коррозионную стойкость показали, что материалы, подвергнутые ХТО, во всех случаях имеют существенные преимущества по сравнению со спеченными по стандартной технологии: $1140 \pm 20^{\circ}\text{C}$, выдержка 2-3 часа, защитная среда. Это позволяет рекомендовать процессы борирования и хромирования для финишной обработки как спеченных, так и сырых деталей из порошковых железных материалов конструкционного и триботехнического назначения для повышения их срока службы и надежности. Разработанная технология борирования позволила увеличить срок службы деталей форсунки распыления жидкого топлива, изготовленных из порошкового материала СП90ДЗ, до 2000-25000 часов по сравнению с серийными деталями из закаленных сталей марок 40Х, У8-У10 со сроком службы 650-1000 ч.

Апробация работы. Основные результаты доложены и обсуждены на XXIII семинаре по диффузионному насыщению и защитным покрытиям /г.Ивано-Франковск, 1990г./; на постоянно действующем семинаре "Внедрение прогрессивных методов термообработки в промышленности" /г.Жодино, 1990 г./; на XVII международной конференции по порошковой металлургии /г.Киев, 1991 г./; на конференции "Современные методы химико-термической обработки металлов и сплавов" /г.Киев, 1991 г./; на семинаре "Роль диффузионных процессов в формировании поверхности металлов с особыми свойствами и образовании неразъемных соединений" /г.Киев,

1992/ ; на XXIV семинаре по диффузионному насыщению /г.Киев, 1992/ ; на Республиканской научно-технической конференции "Прогрессивные технологии производства, структура и свойства порошковых изделий, композиционных материалов и покрытий" /г.Волгоград, 1992/.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 5 печатных работ.

Объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 121 странице машинописного текста и состоит из введения, семи глав, заключения и приложения. Включает 14 таблиц, 46 рисунков. Список литературы содержит 102 наименования.

Введение содержит обоснование актуальности темы диссертационной работы, постановку цели и задачи исследования, формулировку научной новизны и практической ценности работы.

Первая глава посвящена анализу литературных данных по процессам диффузионного хромирования и борирования компактных и порошковых материалов. Рассмотрены особенности ХТО порошковых материалов, обусловленные их пористостью, неоднородностью макро- и микро-структуры. Обоснован выбор метода насыщения из порошковых сред, как достаточно простой и надежный и легко осуществляемый на стандартном термическом оборудовании. Имеющиеся в литературе данные по ХТО порошковых материалов, в частности, по борированию и хромированию, недостаточны, часто они носят фрагментарный и отрывочный характер. Отсутствуют практические рекомендации по использованию этих процессов для обработки как спеченных, так и сырых порошковых материалов. Мало данных о возможности совмещения процессов спекания и ХТО, не предложены режимы таких процессов. Отрывочный характер имеют сведения о влиянии процессов ХТО на механические и физико-химические свойства материалов и поверхностных слоев. На основании анализа имеющихся данных обоснованы цель и задачи исследования.

Во второй главе приведены характеристики и некоторые свойства используемых материалов, описана технология изготовления образцов и их ХТО, приведена методика исследования структуры и свойств материалов и диффузионных покрытий. В качестве исходных для изготовления образцов выбраны серийные порошковые материалы на основе железа марок СПЗО, СПЭО и СПЭОДЗ, содержащие, кроме железа, углерод

$\leq 0.3\%$, $\sim 0.9\%$ и медь $\sim 3\%$ соответственно. Образцы в виде цилиндров, втулок и стандартные для испытаний на изгиб и разрыв изготавливали холодным прессованием под давлением 400, 600 и 800 МПа, что обеспечивало им общую пористость соответственно I9-2I%, I3-I5% и 9-II%. Процесс ХТО проводили порошковым методом /ГОСТ 28426-90/ в контейнерах из жаростойкой стали X18H10T. Смесь для хромирования, состоящую из 45% Cr + 50% Al_2O_3 + 5% NH_4Cl , герметизировали затвором, состоящим из прослойки асбеста, песка и плавкого компонента / силикат-глибы или борного ангидрида /. Для борирования использовали специально разработанный порошковый боризатор марки БКБ-2, не требующий применения плавкого затвора. Процесс ХТО проводили в воздушнo-электрических печах в диапазоне рабочих температур $900^{\circ}-1000^{\circ}C$ для борирования и $1000^{\circ}-1100^{\circ}C$ для хромирования с интервалом $50^{\circ}C$ при выдержке 2 + 5 часов с интервалом 1 час.

Для определения изменения размеров и общей пористости образцы до и после ХТО измерялись микрометром и взвешивались на аналитических весах.

Металлографические и микродрометрические исследования выполняли на микроскопах ПМГ-3, МИМ-8 и НЕОРНОТ-2I при увеличениях 100 - 400 раз. Фазовый состав слоёв определяли рентгеноструктурным анализом на дифрактометре ДРОН-2.0 с применением кобальтового K_{α} -излучения. Распределение химических элементов по глубине диффузионных слоёв определяли методом оже-спектроскопии на установке JAMP- IOS. Исследования проводили на полированных шлифах торцов цилиндрических при ускоряющем напряжении 10 кВ, токе электронного зонда $3x 10^{-10}A$ и увеличениях 300, 450 и 1000.

Износостойкость образцов при трении скольжении на воздухе и в масле определяли на машине марки СМГ-I при скорости скольжения 1 м/с и удельной нагрузке 1 МПа по схеме "диск-диск". В качестве контртела применяли образцы из закалённой стали 30XГСА с твёрдостью 58-60 HRC. Механические испытания на изгиб и разрыв проводили по ГОСТ I8228-82. Жаростойкость в интервале температур $20^{\circ}-800^{\circ}C$ на воздухе определяли на приборе "Дериватограф I500 Д" при непрерывном и периодическом взвешивании. Коррозионную стойкость в 10%ных растворах азотной и серной кислот и 3%-ном растворе хлористого натрия изучали весовым методом и методом электрохимического потенциометрирования, целью выявления механизма коррозии часть образцов, спеченных или

с диффузионными покрытиями, после испытаний подвергали микроструктурному анализу на электронном микроскопе марки TESIA при увеличениях 500-1000 раз.

В третьей главе представлены результаты исследования влияния состава и пористости материалов и режимов их ХТО на кинетику роста диффузионных слоёв и изменения их линейных размеров. На основании анализа полученных результатов выбраны режимы, обеспечивающие получение слоёв оптимальной толщины с минимальным изменением размеров.

Глава четвёртая посвящена исследованию структуры, фазового и химического состава диффузионной зоны методами металлографического, рентгеноструктурного и оже-спектрального анализов. В ней же представлены данные по измерению твёрдости и микротвёрдости диффузионной зоны.

В главе пятой исследовано влияние составов и пористости неспечённых материалов и выбранных по результатам главы 3 режимов их обработки на механические свойства - прочность на изгиб и разрыв. Полученные данные сравнены с результатами таких же испытаний материалов, спечённых по стандартным режимам, и сделан выбор режимов ХТО, позволяющих совмещать их с режимом спекания.

В главе шестой представлены результаты исследования триботехнических свойств материалов, подвергнутых ХТО и спечённых по стандартным режимам. Установлено, что во всех случаях при различных условиях испытаний образцы после ХТО имели более высокие свойства по сравнению со спечёнными.

Глава седьмая посвящена исследованию жаростойкости на воздухе и коррозионной стойкости в 10%-ных водных растворах азотной и серной кислот и 3%-ного раствора хлористого натрия материалов после спекания по стандартной технологии и после ХТО. В ней приведены результаты натурных испытаний порошковых деталей форсунки для распыления жидкого топлива после диффузионного борирования, показавшие 3-4-х кратное повышение срока службы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Различные виды ХТО порошковых материалов, в частности на основе железа, существенно повышают эксплуатационные свойства рабочих поверхностей - твёрдость, износостойкость, антифрикционные характеристики, жаро- и коррозионную стойкость. Значительный интерес

в этом плане представляют процессы диффузионного хромирования и борирования, которые для компактных металлов, прежде всего для конструкционных и инструментальных сталей, нашли широкое промышленное применение. Это объясняется тем обстоятельством, что при хромировании в поверхностной зоне образуются диффузионные слои, содержащие 30-60% Cr в зависимости от состава стали и режимов насыщения. Если сталь содержит 0.8% C, наружный слой диффузионной зоны может состоять из карбидов хрома с микротвёрдостью 16000-18000 МПа. Такие слои обладают повышенной износостойкостью, высокой жаро- и коррозионной стойкостью

При борировании на поверхности образуется, как правило, двухфазный диффузионный слой, наружный слой представляет собой фазу FeB с микротвёрдостью 17000-20000 МПа, внутренний - фазу Fe₂B с микротвёрдостью 15000-16000 МПа. Значения микротвёрдости зависят, в основном, от состава материала. Боридные слои обладают, прежде всего, высокой износостойкостью, в том числе абразивной, так как наиболее распространённый природный абразив - песок - имеет микротвёрдость 12000 МПа. Следует отметить, что микротвёрдость закалённой, цементированной и азотированной стали находится обычно в пределах 7000-9000 МПа, т.е. примерно в 2 раза ниже борированной.

Применительно к порошковым железным материалам процессы хромирования и борирования изучены недостаточно, поэтому редко используются на практике. Особый интерес представляет разработка таких технологий ХТО, которые позволяли бы совмещать их с процессами спекания. Для хромирования и борирования такая совмещённая технология представляется вполне реальной, поскольку временные и температурные интервалы процессов спекания железных материалов и аналогичные характеристики процессов этих видов ХТО близки. Типичными режимами для спекания являются: температура 1140-1200°C, изотермическая выдержка 1.5 - 3 часа; для хромирования соответственно 1050°-1150°C, 3 - 5 часов; для борирования - 950°-1050°C, 2 - 4 часа.

Чтобы ответить на вопрос о возможности совмещения процессов ХТО и спекания и выбрать режимы такой технологии, надо решить минимум три важных практических задачи. Во-первых, необходимо знать, будет ли достигнут в совмещённом процессе необходимый уровень физико-механических свойств материалов, и на сколько он будет отличаться от уровня, обеспечиваемого общепринятыми, стандартными режимами спекания. Во-вторых, необходимо выяснить, как будет

после совмещенного процесса меняться геометрия деталей, можно ли обеспечить их необходимую точность, и в каких пределах без дополнительной обработки / например, калибровки, шлифовки /. Известно, что спекание металлических материалов сопровождается линейной и объемной усадками, а диффузионное насыщение ведёт к незначительному увеличению наружных и уменьшению внутренних размеров. Таким образом, спекание и ХТО в отношении изменения размеров будут действовать в противоположных направлениях, и необходимо подобрать такие режимы совмещенного процесса, чтобы эти изменения были стабильны и минимальны, их можно было бы учесть при изготовлении прессформ для прессования. Это, естественно, относится к деталям высокой точности. И, наконец, в-третьих, необходимо разработать приемлемые для производства технологические процессы ХТО, в частности, насыщающие среды, позволяющие их применять на стандартном печном оборудовании для спекания и термообработки как в защитной, так и в воздушной среде.

Нам представляется, что достаточно универсальными, технологичными и простыми в обращении являются порошковые насыщающие среды, которые широко используются для борирования и хромирования компактных материалов в печах с воздушной средой. Эти среды были использованы в наших экспериментах: для хромирования применяли порошковую смесь, состоящую из 45% Cr + 50% Al_2O_3 + 5% NH_4Cl , для борирования - порошковый боризатор марки БКБ-2 на основе отходов технического карбида бора, позволяющий проводить процесс без использования для герметизации контейнера плавкого затвора. Хромирующая смесь и боризатор использовали многократно, обновляя их перед очередным употреблением добавкой 10-15% свежего состава.

Механизм доставки бора и хрома к насыщаемой поверхности осуществляется через газовую фазу, а именно через субфториды бора BF , BF_2 / или субхлориды хрома $CrCl$, $CrCl_2$ /, которые диспропорционируют на поверхности, выделяя атомы бора или хрома.

Борирование проводили при температурах 950° и 1000°С при изотермической выдержке 2, 3 и 4 часа, хромирование соответственно при 1000°, 1050° и 1100°С, 2,3,4,5 часов. Для каждой партии образцов /сплошных цилиндров и втулок/ производили замер размеров до и после ХТО, определяли абсолютное и относительное изменение диаметров и высоты образцов. Для каждого режима ХТО по металлографическим травленным шлифам измеряли глубину диффузионного слоя и изучали структуру, фазовый и химический состав слоя и диффузионной

зоны, определяли по Роквеллу твёрдость и микротвёрдость.

Кинетика роста боридных слоёв в зависимости от состава материала, его пористости и режимов насыщения представлена в табл. I, из которой видно, что с ростом температуры и времени выдержки, а также пористости глубина слоёв закономерно увеличивается. При графическом изображении этой зависимости видно, что она имеет для температуры экспоненциальный характер, а для времени - параболический, что соответствует принятым представлениям и кинетике процессов диффузионного насыщения металлов. Естественно, для пористых материалов скорость роста слоёв существенно выше, чем для соответствующих по составу компактных, т.к. в первом случае существенный вклад вносит поверхностная и зернограничная диффузия, осуществляемая быстрее, с меньшей энергией активации. Следует отметить, что глубина диффузионных слоёв на только спрессованных образцах была во всех случаях на 15-20% больше, чем на предварительно спеченных. Это можно объяснить большей дефектностью и неравновесностью кристаллической структуры спрессованных образцов по сравнению со спеченными, а также большей протяжённостью границ зёрен и большей открытой поверхностью. В спрессованных образцах кристаллическая структура имеет больше дефектов, в частности, вакансий, по которым преимущественно и осуществляется диффузионный массоперенос.

Таблица I

Зависимость глубины боридного слоя, мкм, от условий борирования спрессованных материалов различного состава и пористости

Условия борирования		Марка материала и пористость					
		СП30		СП90		СП90Д3	
Температура, °C	Выдержка, час	П=10%	П=20%	П=10%	П=20%	П=10%	П=20%
950	2	90	100	75	90	60	90
	3	130	150	120	130	90	120
	4	160	180	140	150	120	135
1000	2	125	150	110	150	100	140
	3	200	230	170	195	140	160
	4	250	290	210	220	170	180

Как видно из данных табл. I, увеличение содержания углерода и особенно добавка меди уменьшают глубину боридных слоёв, что соответствует качественно влиянию этих элементов при борировании компактных сталей. Исследование микроструктуры показало, что повышение концентрации углерода ведёт к укрупнению боридных игл, концы которых становятся более округлыми, т.е. происходит своеобразное "сглаживание" границы боридного слоя, что отмечалось и другими авторами. Это "сглаживание" может быть связано с уменьшением доли граничной диффузии бора в результате блокирования границ зёрен углеродом, который вытесняется бором с поверхности в переходную зону и сосредотачивается в основном по границам зёрен. Борирование железоуглеродистых материалов сопровождается образованием под слоем боридов переходной, довольно глубокой зоны, содержащей повышенное количество углерода и соответственно перлита. В этой зоне содержится и небольшое количество бора, который замедляет образование феррита и уменьшает его содержание в переходной зоне. Заметного увеличения аустенитного зерна в переходной зоне железоуглеродистых порошковых материалов, как это имеет место в компактных сталях, не наблюдали.

При борировании материалов относительно низкой пористости / $P=20\%$ / на первом этапе происходит резкое снижение открытой пористости за счёт диффузии бора по поверхности пор и образования боридных фаз с большим объёмом, чем израсходованный на это металл. Это тормозит со временем проникновения газовой насыщающей среды вглубь материала и обуславливает сравнительно небольшое влияние пористости на общую глубину боридного слоя. Незначительное увеличение /на 13-15%/ её при возрастании пористости от 10 до 20% обусловлено повышением вклада диффузии по границам зёрен и по поверхности закрытых пор, которая, как известно, происходит значительно быстрее, чем по объёму зерна.

Боридный слой, по данным рентгеноструктурного анализа, состоит из двух фаз - FeB на поверхности и Fe_2B на границе с переходной зоной. С ростом пористости относительное содержание фазы FeB уменьшается, а фазы Fe_2B возрастает, что отмечено и в других работах.

Кинетика диффузионного хромирования порошковых материалов принципиально не отличается от борирования, только толщина сплошного слоя и диффузионной зоны, как и для компактных материалов, в случае хромирования существенно меньше. С ростом содержания углерода в исходном материале скорость роста диффузионного слоя заметно уменьшается, т.к. происходит образование поверхностного слоя

карбидов хрома, преимущественно состоящего из Cr_3C_2 и Cr_7C_3 , через который диффузия хрома идёт медленно. Добавка меди незначительно ускоряет глубину хромированного слоя / см. табл.2 /.

Таблица 2

Зависимость глубины хромированного слоя, мкм, от условий хромирования спрессованных материалов различного состава и пористости

Условия хромирования		Марка материала и пористость					
Температура, °C	Выдержка, час	СП30		СП90		СП90ДВ	
		П=15%	П=20%	П=15%	П=20%	П=15%	П=20%
I050	2	36	44	20	22	25	30
	3	48	60	27	30	32	37
	4	60	75	32	35	36	42
II00	2	40	48	30	35	40	45
	3	55	66	37	42	46	50
	4	65	78	42	48	50	55

После диффузионного хромирования по данным металлографических исследований, поверхностная зона имела существенно большую плотность по сравнению с сердцевиной, причём плотность убывала постепенно от периферии до внутренней границы диффузионного слоя. При хромировании железоуглеродистых материалов, как правило, образуются три отличающиеся по структуре, фазовому составу и свойствам зоны: внешняя, плотная, небольшой глубины / 2-7 мкм / зона карбидов хрома; промежуточная феррито-перлитная зона с включениями отдельных карбидов; обезуглероженная внутренняя, состоящая преимущественно из феррита. Такая структура диффузионных зон объясняется закономерностями взаимодействия хрома и углерода при их встречной диффузии - хрома от поверхности вглубь сердцевины материала и углерода из сердцевины к поверхности.

Оже-спектроскопические исследования шлифов образцов от периферии вглубь диффузионной зоны позволили оценить химический состав и распределение элементов в зоне. Так, при борировании материала СП90

от периферии на глубину 8-10 мкм наблюдается увеличение интенсивности линий бора и железа, что соответствует образованию фазы FeB, далее вглубь интенсивность линий бора снижается примерно в 2 раза, а железа незначительно, что отвечает фазе Fe₂B, распространяющейся на глубину более 30 мкм. Под боридным слоем наблюдается несколько повышенная концентрация углерода, оттеснённого бором с поверхности вглубь. Необходимо отметить, что практически по всей глубине диффузионного слоя наблюдается незначительная концентрация азота, который может диффундировать из боризатора за счёт адсорбированного на его тонкодисперсных частицах воздуха.

При хромировании материала СП90 на глубине до 15 мкм от периферии растёт содержание хрома и углерода, падает содержание железа, что указывает на образование тонкого поверхностного слоя из карбидов хрома. Содержание хрома и углерода уменьшается, железа возрастает и на глубине от 15 до 30 мкм и далее образуется преимущественно легированная ферритная зона, содержащая также перлит.

Результаты исследований изменения геометрических размеров образцов после ХТО показали, что эти изменения зависят в основном от пористости и режимов ХТО. Влияние состава сказывается в меньшей степени. Изменения носят не всегда однозначный характер, т.к. процессы спекания и диффузионного насыщения действуют на размеры образцов в противоположном направлении - спекание вызывает усадку и уменьшение размеров, диффузионное насыщение их увеличивает.

При борировании для всех материалов и режимов наблюдалось незначительное увеличение наружного диаметра и высоты образцов, которое составило для диаметра 0.2-0.4% от первоначального значения, для высоты - 0.15-0.2%. Из этого можно сделать вывод, что рост образцов за счёт борирования превышает незначительно их уменьшение за счёт усадки, и это изменение соответствует допуску для деталей 2-го, 3-го и меньших классов точности. Его не сложно учесть и при изготовлении матриц прессформ. При хромировании, поскольку температура выше, выдержка несколько больше, чем при борировании, а диффузия хрома происходит медленнее, чем бора, изменение размеров не всегда идёт в сторону их увеличения. Но, как и в случае борирования, эти изменения незначительны и составляют 0.2-0.4% от первоначальных размеров спрессованных образцов, т.е. также соответствуют пределам допусков для деталей невысоких классов точности.

Для оценки механических свойств материалов различных составов

и пористости, подвергнутых спеканию по стандартному режиму /1140⁰+20⁰С, выдержка 2 часа, среда - природный конвертированный газ/ и борированных /1000⁰С, 2 часа/ или хромированных /1050⁰С, 3 часа/, проводились испытания на прочность при разрыве и изгибе по стандартной методике. На рис. I представлены результаты испытаний спеченных и борированных образцов, из которых видно, что прочность на разрыв материалов СПЭО и СПЭО практически одинакова для обоих режимов обработки. Для материала СПЭОДЗ борированные образцы имели примерно на 25 - 30% меньшую прочность, что можно объяснить влиянием меди, которая при борировании не была в жидком состоянии, в то время как при спекании по стандартному режиму жидкая медь интенсифицировала процесс спекания, легировала железо и способствовала тем самым упрочнению материала. При испытаниях на изгиб борированные образцы имели такую же, а для материала СПЭО даже более высокую / на 40%/ прочность, чем спеченные по стандартному режиму.

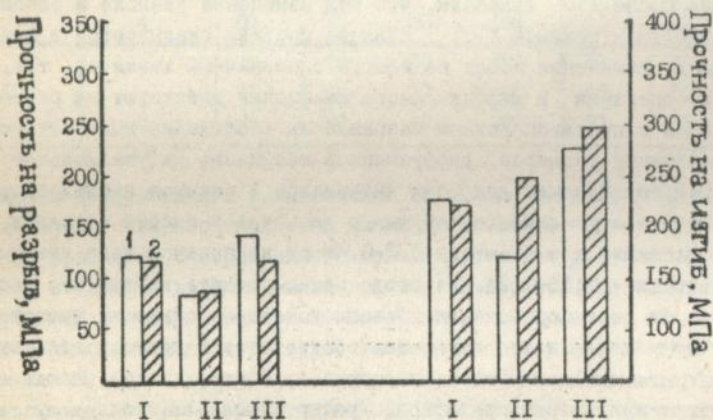


Рис. I. Прочность при разрыве и изгибе материалов СПЭО /I/, СПЭО /II/ и СПЭОДЗ /III/, спеченных по стандартным режимам /1/ и борированных после прессования при 1000⁰С в течение 2 часов /2/

На рис.2 представлены результаты испытаний спеченных и хромированных образцов. Причём хромированию подвергали как сырые образцы, так и предварительно спеченные. Как и следовало ожидать, наибольшие значения прочности показали хромированные образцы, подвергнутые предварительному спеканию. Образцы марок СП30 и СП90, хромированные и спеченные по стандартному режиму, имели примерно одинаковую прочность, а для материала СП90Д3 спекание по стандартному режиму дало более высокие значения прочности, что, как и в случае борирования, объясняется влиянием жидкой меди на процесс спекания и легирования железа. Таким образом, проведенные механические испытания позволяют сделать вывод о возможности совмещения процессов борирования и хромирования с процессом спекания. При этом в случае борирования можно рекомендовать режим - 1000°C, выдержка 2-3 часа; в случае хромирования - 1050°C - 1100°C, выдержка 3-4 часа.

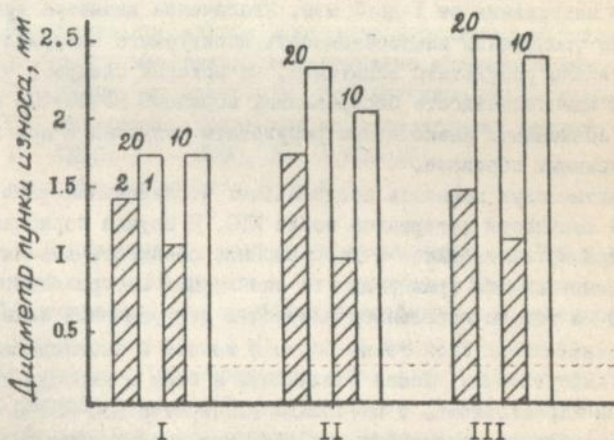


Рис.2. Износостойкость образцов СП30 /I/, СП90 /II/ и СП90Д3 /III/ с пористостью 10 и 20% после спекания /1/ и борирования при 950°C в течение 2 часов /2/

Для оценки триботехнических свойств диффузионных слоёв проведены сравнительные испытания образцов, спеченных по стандартному режиму и подвергнутых борированию или хромированию. Испытания проводились по

различным методикам. Часть образцов в виде колец размером \varnothing наруж 50 мм \times \varnothing внутр 16 мм \times толщиной 20 мм испытывали на машине трения СМТ-1 по схеме "диск-диск" при трении скольжения на воздухе и в масле марки И-20 под нагрузкой 1 МПа со скоростью скольжения 1 м/с. Контролем служил диск из закаленной стали 30ХГСА с твердостью 58-60 НРС. Износостойкость оценивали по изношенному объёму в мм³, отнесённому к пройденному пути износа, км. При изнашивании на воздухе и в масле стойкость борированных и хромированных образцов была в 10-12 раз выше по сравнению со спеченными по стандартному режиму. Коэффициент трения образцов, подвергнутых ХТО, был во всех случаях меньше, чем спеченных, и находился в пределах 0,08 \pm 0,12.

Часть образцов в виде цилиндров подвергали испытаниям на износостойкость по специальной методике на лабораторной установке. Методика состояла в измерении диаметра отпечатки лунки износа после вдавливания в образец вращающегося твёрдоплавкого стержня со сферической головкой диаметром 3 мм при нагрузке 1 кгс в течение одинакового времени нагружения от 1 до 3 мин. Увеличение диаметра лунки износа означало уменьшение износостойкости испытуемого материала. На рис. 3 представлены результаты испытаний, из которых следует, что во всех случаях износостойкость борированных образцов на 30-50% выше, чем только спеченных. Аналогичные результаты получены и при испытаниях хромированных образцов.

Практическую ценность представляет исследование жаро- и коррозионной стойкости материалов после ХТО. В случае борирования и особенно хромирования жаро- и коррозионная стойкость должна существенно увеличиваться по сравнению со спеченными материалами. Это обусловлено не только повышением плотности диффузионной зоны, но прежде всего повышенными свойствами боридов железа и высоколегированных хромом диффузионных слоёв, включающих в себя и карбиды хрома. Испытания на жаростойкость в интервале температур 300-800°C показали, что максимальной жаростойкостью обладают хромированные образцы, у которых привес при температурах 600-800°C составлял не более 0,5 мг/см²·ч. Меньшей жаростойкостью характеризовались борированные образцы, у которых привес был в пределах 5-7 мг/см²·ч. Окисление только спеченных материалов начиналось уже при 400°C, активно протекало при температурах 450-650°C, и привес составлял 12-15 мг/см²·ч. После 550-600°C скорость окисления спеченных образцов несколько уменьшалась, очевидно, за счёт образования более плотных оксидных плёнок и частичного закупоривания ими открытых пор.

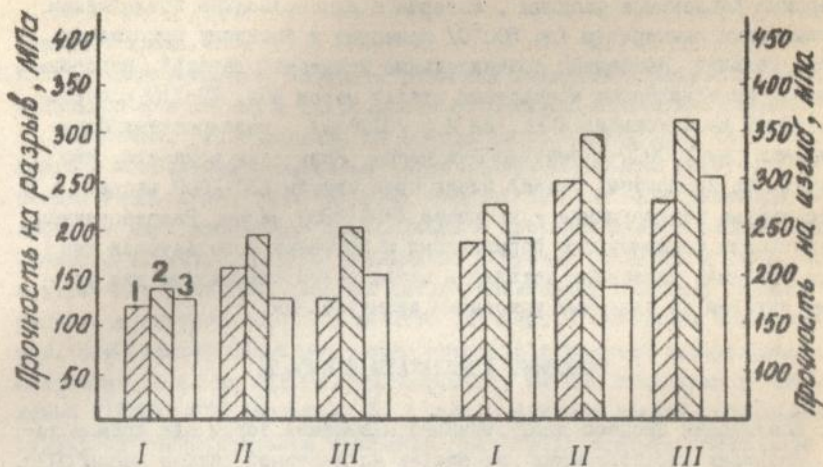


Рис.3. Прочность при изгибе и разрыве порошковых материалов:
 I - сырые материалы, подвергнутые хромированию;
 2 - спеченные материалы, подвергнутые хромированию;
 3 - материалы, спеченные по стандартному режиму;
 I - СПЭО, II - СПЭО, III - СПЭО/ДЗ;
 исходная пористость I9-2I%

Коррозионные испытания при комнатных температурах в 10%-х водных растворах азотной и серной кислот и 3%-м растворе хлористого натрия в течение 288 ч показали, что наибольшей стойкостью в растворе серной кислоты обладают боридные слои, а в азотной и особенно в растворе хлористого натрия - хромированные слои, что удовлетворительно согласуется с данными для компактных металлов. Только спеченные материалы показали коррозионную стойкость значительно меньшую / в 10-15 раз / по сравнению с подвергнутыми хромированию или борированию.

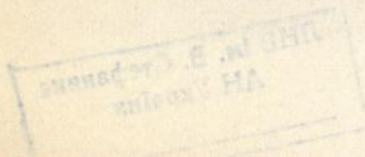
Таким образом, проведенный комплекс исследований по борированию и хромированию спрессованных порошковых материалов на железной основе показал, что эти виды ХТО способны существенно повысить физико-химические и механические свойства материалов и особенно их эксплуатационные характеристики в сложных условиях работы. Подтверждением этому явились натурные испытания деталей форсунки для сжигания жидкого топлива /мазута и др./ . Жидкое топливо содержит тонкодис-

ЛНБ ім. В. Стефаніка
 АН України

персные абразивные частицы, которые с одновременным воздействием повышенных температур /до 500^oC/ приводят к быстрому разрушению этих деталей. Проведены сравнительные испытания деталей, изготовленных из закалённых компактных сталей марок 40X, У8-У10 и спрессованных из материала ШГР1, 2Д 2,5 /СП90ДЗ/, подвергнутых борированию при 1000^oC в течение 3-х часов. Испытания показали, что детали из компактных сталей имели срок службы 650-1000 часов, а порошковые борированные - не менее 2000-2500 часов. Разработанная технология совмещённого борирования и спекания используется для изготовления указанных деталей и может найти применение для других деталей со сложными условиями эксплуатации.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Исследован процесс диффузионного насыщения бором или хромом порошковых спрессованных материалов на железной основе марок СП30, СП90 и СП90ДЗ под давлениями 400, 600 и 800 МПа, обеспечивающими исходную пористость, равную соответственно I9-21%, I3-I5% и 9-II%. Показана возможность осуществления процесса в стандартных термических печах на воздухе в контейнерах из нержавеющей стали с применением плавкого затвора для хромирования и без плавкого затвора для борирования. Для хромирования и борирования порошковых деталей можно использовать те же насыщающие смеси, которые разработаны и применяются для компактных металлических материалов.
2. Изучена кинетика роста диффузионных слоёв в зависимости от состава материалов, их пористости, температуры и продолжительности насыщения. Хромирование проводили при температурах 1000^o-1100^oC с изотермической выдержкой 2-5 часов, борирование - 900^o-1000^oC с выдержкой 2-4 часа с интервалом по температуре 50^oC, по времени - I час. Установлено, что глубина диффузионного слоя возрастает с ростом пористости материалов, увеличением температуры и продолжительности насыщения, причём зависимость от температуры носит экспоненциальный характер, а от времени - параболический, что соответствует кинетическим закономерностям диффузионного насыщения для компактных металлов. Ускорение диффузии с ростом пористости особенно заметно в начальной стадии насыщения, пока открытые поры не закрылись в результате массопереноса и образования новых фаз с большим объёмом, в частности боридов железа и



карбидов хрома.

3. Исследовано изменение линейных размеров исходных образцов в виде цилиндров или втулок в зависимости от режимов насыщения, пористости и состава. Это изменение не всегда носит однозначный характер, как для компактных материалов когда наружные размеры растут, а внутренние уменьшаются. Для пористых материалов изменение размеров зависит от двух процессов, действующих в противоположном направлении. Спекание вызывает усадку, уменьшение наружных размеров и увеличение внутренних, рост диффузионных слоёв увеличивает наружные размеры и уменьшает внутренние. В большинстве случаев, в частности при режимах, позволяющих совмещать режим спекания с режимом диффузионного насыщения, т.е. не сильно отличающихся от режима стандартного спекания /1140 \pm 20 $^{\circ}$ C, выдержка 2- 3 часа, защитная среда/ наблюдается суммарное незначительное увеличение размеров, которое составляет 0,2-0,4% от номинального размера наружного диаметра и 0,15- 0,20% от номинального размера высоты. Внутренний диаметр остаётся практически неизменным. Такие изменения соответствуют пределам допусков для деталей 2-го, 3-го и более низких классов точности и могут быть учтены при изготовлении прессформ.
4. Проведены сравнительные испытания прочности при изгибе и разрыве сырых и предварительно спеченных образцов после диффузионного насыщения и образцов, подвергнутых спеканию по стандартному режиму. При этом сырые и спеченные образцы подвергались хромированию при 1050- 1100 $^{\circ}$ C, 3 часа, а борированию при 1000 $^{\circ}$ C, 2 часа. Спеченные образцы после ХТО, естественно, показали во всех случаях более высокие механические свойства, так как они подверглись по сути двукратному спеканию и ещё упрочнению за счёт образования диффузионных слоёв. Уровень свойств сырых материалов марок П130 и П190 после ХТО был примерно одинаков с уровнем свойств тех же материалов после стандартного спекания. Для сырого материала П190ДЗ /-3% Си/ стандартное спекание обеспечивало более высокие механические свойства, чем процессы ХТО. Это, по-видимому, можно объяснить влиянием жидкой меди при температуре стандартного спекания, которая легирует железо и способствует массопереносу, уплотнению материала.
5. Проведены сравнительные испытания триботехнических характеристик, жаро- и коррозионной стойкости материалов, которые во всех случаях показали существенное преимущество сырых образцов, подвергнутых процессам ХТО по сравнению со спеченными по стандартному режиму. Этот факт объясняется значительно большей твёрдостью, износо-, жаро- и коррозионной стойкостью образовавшихся после ХТО диффузионных слоёв.

их структурой, химическим и фазовым составом. Металлографический, рентгенофазовый, Оже-спектральный и дюротрический анализы диффузионных слоев подтвердили закономерность полученных результатов испытаний.

6. Проведенные исследования позволяют заключить, что процессы борирования и хромирования можно совмещать с процессом спекания спрессованных порошковых материалов на железной основе. При этом в качестве базовых режимов совмещенного процесса можно рекомендовать : для борирования - температуру 1000°C, выдержку 2-3 часа; для хромирования - температуру 1100°C, выдержку 3-4 часа.

По разработанной технологии совмещенного процесса спекания и борирования были изготовлены совместно с НПО "Легпроавтоматизация", г.Киев детали форсунки для распыления жидкого топлива. Детали готовили из материала ЖГР1,2Д2,5 /СП90Д3/. Натурные испытания на обогревательных котлах показали, что серийные детали из закаленных сталей 40Х, У3-У10 имели срок службы 650-1000 часов, а борированные порошковые - 2000-2500 часов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:

1. Эпик А.П., Степанчук А.Н., Вдовиченко Н.С., Маджид Абдаллах. Влияние борирования на свойства газотермических порошковых покрытий. //Тезисы докладов XXIII-го семинара по диффузионному насыщению и защитным покрытиям.-Ивано-Франковск.-1990.-с.18.
2. Эпик А.П., Маджид Абдаллах, Сысов П.Д. Повышение свойств порошковых материалов на основе железа методами химико-термической обработки.//Тезисы докладов XXIII-го семинара по диффузионному насыщению и защитным покрытиям.-Ивано-Франковск.-1990.-с.257.
3. Лабунец В.Ф., Эпик А.П., Толоконникова Е.Б., Маджид Абдаллах. Триботехнические характеристики порошковых материалов на основе железа после химико-термической обработки.//Тез. докл. сем. "Роль диффузионных процессов в формировании поверхности металла с особыми свойствами и образовании неразъемных соединений".-22-23 сен.1992 г.-Киев.-с.12.
4. Эпик А.П., Лабунец В.Ф., Маджид Абдаллах, Толоконникова Е.Б. Свойства порошковых материалов на основе железа после химико-термической обработки.//Прогрессивные технологии производства, структура и свойства порошковых изделий композиционных материалов и покрытий: Тез. док. респ. науч.-техн. конф. 29-30 сен. 1992.-Волгоград.-с.10.

Б. Эник А.П., Маджид Абдаллах. Химико-термическая обработка порошковых материалов на основе железа. Порошковая металлургия. - 1993. - №7. - С.21.

Подл. к печ. 11.05.93 Формат 60×84^{1/2}
Бумага тип. № 3 . Способ печати офсетный. Услови. печ. л. 1,16
Услови. кр.-отт. 1,39 . Уч.-изд. л. 1,0
Тираж 100 . Зак. №4479 . Бесплатно.

Фирма «ВИПОЛ»
252151, г. Киев, ул. Волинская, 60.

465653

Бесплатно

Ab 27.557

Ab 27.557