

КОМПЛЕКСНОЕ НАСЫЩЕНИЕ СТАЛИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖИДКОСТНОГО МЕТОДА

Л.С.Ляхович, Г.Г.Панич

Вопрос о комплексном насыщении металлов и сплавов находится еще в самом начале своей разработки, поскольку практически все помещенные ему исследования представляют собой попытки доказать наличие у комплексных диффузионных слоев высоких эксплуатационных свойств и необходимость дальнейших исследований этого вопроса. До сих пор почти не было проведено исследований, посвященных разработке достаточно простой и дешевой технологии получения комплексных слоев.

Одним из наиболее простых и интенсивных методов химико-термической обработки сталей является насыщение в среде расплавленных солей без электролиза, когда активные насыщающие элементы образуются в результате химических реакций между компонентами соляной ванны. Ними разработаны процессы жидкостного насыщения сталей бором, кремнием, фосфором; показана возможность жидкостного хромирования и сульфидирования. Химические реакции в предлагаемых нами ваннах представляют собой процессы восстановления окислов неметаллических элементов карбидами тех же или других элементов, в результате чего кислород окислов связывается углеродом карбидов, а полученный в активном атомарном состоянии насыщающий элемент диффундирует в сталь. Опыт показал, что одним из наиболее активных видов восстановителей являются так называемые ковалентные карбиды. В этот узкий класс углеродистых соединений входят всего два вещества - карбид бора B_4C и карбид кремния (карборунд) SiC .

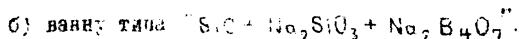
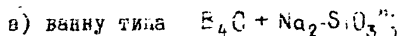
Существование двух карбидов - восстановителей, весьма близких по типу межатомной связи и физико-химическим свойствам, открыло возможности "перекрестного" карбидного восстановления, в ходе которого один насыщающий элемент должен поступать в металл в результате восстановления окисла карбидом, а другой - за счет термохимического разложения карбида на составляющие его элементы. Сходство в строении и свойствах карбидов бора и кремния не предполагает, однако, столь же близкого совпадения свойств самих элементов, по крайней мере в их отношении к насыщаемой стали. Химическое средство бора к железу (или, что то же самое, уменьшение свободной энергии системы

при образовании боридов железа) настолько превосходит соответствующие реакционные возможности других исследованных нами неметаллических элементов - кремния, фосфора, серы, что образование боридного слоя в случае присутствия в ванне карбида бора или расплавленной борнокислотной соли (бората) неизбежно, вне зависимости от того, какой именно элемент образуется при восстановлении ковалентным карбидом кислотного оксида, соль которого составляет основную массу ванны.

Таким образом, в рамках данной работы вопрос о совместном насыщении стали несколькими элементами с применением метода карбидного восстановления, сводился к исследованию процессов жидкостного борирования, совмещенных с какими-либо другими видами обработки, т.е. боросилицирования и борофосфорирования.

Насыщение стали двумя элементами может производиться как одновременно, так и последовательно. "Последовательный" метод связан с большим расходом времени, энергии и может быть рекомендован только в случае, если он обеспечивает получение наиболее высокого качества слоя и не может быть заменен каким-либо другим методом. Предварительные опыты показали, однако, что метод одновременного насыщения при боросилицировании и борофосфорировании не только более экономичен, но и позволяет получить диффузионные слои со структурой, которая не может быть обеспечена никаким другим методом.

Активный атомарный кремний в ванне боросилицирования может быть получен восстановлением моносилката натрия карборундом (часть кремния при этом выделяется за счет термического разложения карборунда) или карбидом бора; активный атомарный бор - либо за счет разложения карбида бора, либо при восстановлении буре карборундом. Иными словами, для одновременного боросилицирования стали можно применить два типа ванн:



Изменяя соотношение компонентов в ваннах, можно изменять и соотношение количеств фаз, составляющих комплексные диффузионные слои. На строение слоев влияет также состав насыщаемой стали и, в первую очередь, содержание в ней углерода.

Одновременное боросилицирование изучалось нами по следующей ме-

годике. В ванне, составленной на 65% из моносиликата натрия и на 35% из карбида-восстановителя, производилась постепенная замена карбида бора на карбид кремния; в ванне, где восстановителем служила 35%-ая добавка карборунда, производилась постепенная замена буры на моносиликат натрия. Наименшая способность ванны борирования значительно выше, чем ванны силицирования. Поэтому для того чтобы структура диффузионного слоя приобрела вид, при котором слой действительно можно было бы назвать не борированным, а боросилицированным, оказалось необходимым довести весовое отношение $\frac{\text{SiC}}{\text{B}_4\text{C}}$ в ванне типа " $\frac{\text{SiC}}{\text{B}_4\text{C}} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ " или весовое соотношение $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{Na}_2\text{F}_4\text{O}_7$ в ванне типа " $\text{SiC} + \frac{\text{Na}_2\text{SiO}_3}{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}$ " не менее чем до величины 4/1.

Если в ванне последнего типа содержание моносиликата будет превосходить количество тетрабората менее чем в 4 раза, на поверхности стали образуются обычные боридные слои, глубина которых возрастает по мере увеличения содержания буры в ванне. Для ванны боросилицирования с моносиликатом и двумя карбидами оптимальным является значительное количественное преобладание карборунда над карбидом бора не только потому, что в противном случае образуются слои, почти не отличающиеся по структуре и свойствам от обычных борированных, но и потому, что создание в ванне весового соотношения $\text{SiC}/\text{B}_4\text{C} = 4/1$ сопровождается значительным увеличением глубины диффузионного слоя.

Структура боросилицированных слоев, получаемых в ваннах описанных выше двух оптимальных составов, практически одинакова и определяется, в основном, содержанием углерода в насыщаемой стали. Однако более желательно применять ванну, не содержащую карбида бора (35% SiC + 52% Na₂SiO₃ + 13% Na₂B₄O₇), так как карборунд в несколько раз дешевле B₄C. На поверхности армко-железа и стали 20 образуется диффузионный слой, состоящий из слоя кремнистого феррита и двух боридных слоев, из которых один содержит боридные "иглы" и тонкий сплошной слой и располагается на поверхности металла, а второй образуется путем возникновения и роста боридных "игл" от поверхности раздела кремнистой α-фазы с сердцевинной. Рентгеноструктурный анализ слоя показал, что фаза FeB в нем практически отсутствует, а у фазы Fe₂B сохраняется текстура, характерная для обычных боридных слоев.

Одновременное борсилицирование среднеуглеродистых сталей создает слой иной структуры: на поверхности металла образуется более или менее глубокий (несколько десятков микрон) сплошной боридный слой, не содержащий обычных кристаллов - "игл". Рентгеновский анализ показал, что для кристаллической решетки образующегося борида не характерна текстура. Ниже сплошного боридного слоя располагается равноосные зерна Fe_2B , более или менее равномерно распределенные в кремнистом феррите; количество боридной фазы по мере увеличения расстояния от поверхности уменьшается, а количество кремнистого феррита увеличивается. Фазовый рентгеноструктурный анализ показал наличие в боросилицированном слое стали 45 следующих фаз: эвтектичной α -фазы, Fe_2B и Fe_5Si_3 . Можно предполагать, что для диффузионного слоя, в котором частицы борида железа равномерно распределены в высококремнистом феррите, должно быть характерно оптимальное сочетание коррозионной стойкости, износостойкости и малой хрупкости. Однако следует еще раз подчеркнуть, что получение этой оптимальной структуры обеспечивается только применением насыщающих ванн строго определенного состава, для которого характерно соотношение количества боросодержащего и кремнийсодержащего компонентов, равное 1/4. Температура ванны при боросилицировании должна составлять 1000-1050°C, продолжительность выдержки 4-6 часов.

Борофосфорирование армо-железа и стали 20 производится в соляных ваннах двух видов:

- а) 50% Na_3PO_4 + 20% SiC + 30% буры;
- б) 80% Na_3PO_4 + 20% B_4C + 15% $NaCl$.

Температура процесса - 910°C, продолжительность - 6 часов.

Активный атомарный фосфор восстанавливается карбидом из фосфорнокислой соли. Однако независимо от того, выделяется ли элементарный бор при разложении карбида бора или восстанавливается карборундом из буры, образуется диффузионный слой оригинальной, неизвестной ранее структуры. Слой состоит из трех зон различной природы. Наружная часть представляет собой фронтальный (неигольчатый) слой фазы FeB с некоторым количеством мелких, неравномерно распределенных пор; ниже располагается пористый слой первого борида железа Fe_2B : наконец, наиболее объемистая часть диффузионной зо-

он представляет собой плотный слой стабильного (не претерпевающего изоморфных превращений) фосфористого феррита. Рентгеноструктурный анализ показывает наличие в слое фаз: Fe_2P , α -фаза, FeV и Fe_2V , причем бориды не обладают отчетливо выраженной текстурой.

Значительное развитие пористости в боридном слое и малая его глубина (50-100 мк) объясняются, по-видимому, тем, что для образования боридов необходимо диффузионное перемещение железа из сердцевинки на поверхность сквозь слой фосфористого феррита. Известно, что скорость диффузии металла-растворителя в решетке твердого раствора или правило, уступает скорости самодиффузии в чистом металле; это тем более существенно для случая растворения в железе фосфора, уменьшающего параметр кристаллической решетки феррита. В результате этого образование боридов происходит в условиях недостатка железа и избытка бора и сопровождается активным порообразованием. По этой же причине количество пор в слое первого бориды железа значительно больше, чем в слое FeV . Наконец, ни в одном ранее исследованном случае не наблюдалось образования сплошного слоя FeV при восстановлении буры карборундом; при борофосфорировании это можно объяснить только недостатком железа на поверхности диффузионного слоя.

Диаграммы состояния системы $Fe-Si$ и $Fe-P$ в области высоких концентраций железа весьма сходны; однако различие в структурах боросилицированных и борофосфорированных слоев указывает на существенные различия в природе кремнистого и фосфористого стабильного феррита. Рассматривая структуру боросилицированных слоев, можно заключить, что кремнистый феррит не представляет собой более существенного препятствия для диффузии бора, чем обычный аустенит; атомы бора перемещаются в силицированном слое в количествах, достаточных для последующего образования структурно свободного бориды на поверхности раздела феррит - аустенит. При борофосфорировании стали подобные признаки диффузии бора сквозь слой фосфористого феррита полностью отсутствуют; скорее можно говорить о диффузии фосфора сквозь слой боридов. По-видимому, межатомные связи фосфор - железо отличаются от связей $Fe - Si$ большей склонностью к ковалентному типу, т.е. большей индивидуализацией электронов и более строгой ориентацией в пространстве электронного коллектива, осуществляющего связь. Иными словами, тип межатомной связи $Fe - P$ должен быть ближе к типу связи $Fe - V$, чем связь между атомами железа и крем-

ния, и носить менее металлический характер.

Таким образом, для процесса боросилицирования исследовано влияние состава ванны и состава стали на структуру слоев и найдены оптимальные составы ванн. Доказана принципиальная возможность осуществления процесса борофосфорирования, произведено первоначальное исследование природы и структуры борофосфорированного слоя.

Выявлены некоторые особенности процессов диффузии бора, кремния и фосфора в комплексных диффузионных слоях.