

Состояние и перспективы диффузионного легирования микрообъектов

Ворошнин Л.Г.¹, Пантелеенко Ф.И.², Константинов В.М.²

¹Белорусский национальный технический университет

Минск, Беларусь

²Полоцкий государственный университет

Полоцк, Беларусь

Введение

Поверхностное легирование металлических деталей, происходящее в результате термо-диффузионной обработки (ТДО) является неотъемлемой и чрезвычайно важной частью множества технологических процессов получения разнообразных деталей. ТДО наряду с металлургией является одной из древнейших технологий обработки различных сплавов и представляет собой часть технической культуры цивилизации. ТДО, как любая техническая система переживала периоды бурного развития и определенного спада. Видимо, последний такой этап активных работ в области ТДО на территории стран социал-демократического лагеря приходится на 70-80-е годы 20 века [1]. Наряду с некоторым замедлением интенсивности разработок в области традиционной ТДО в середине 20-го века возникло новое перспективное направление ТДО – диффузионное легирование металлических порошков и проволоки [2, 3 и др]. Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал позволяет сде-

лать некоторые обобщения, обозначив состояние и перспективы диффузионного легирования порошков.

Определение и классификация диффузионного легирования микрообъектов.

Детали, традиционно подвергаемые упрочнению методами ТДО, по сравнению с объектами, в которых протекают диффузионные процессы, являются макрообъектами. Диффузионные процессы в этом случае обусловлены взаимной растворимостью компонентов и описываются соответствующей диаграммой состояния. К настоящему времени можно говорить о высокой степени разработанности теоретических основ и технологических процессов ТДО макродеталей. Под микрообъектами здесь следует понимать твердые тела, размеры которых сопоставимы с толщиной диффузионного слоя. Необходимость подобной дифференциации на микро- и макрообъекты обусловлена следующими причинами. Это – существенные отличия в диффузионных процессах, структурообразовании и технологических схемах реализации процессов ТДО макро- и микрообъектов. Следует отметить также различие целей процессов. Целью ТДО макрообъектов является повышение эксплуатационных свойств поверхности детали за счет создания градиента концентрации и фазового состава. Целью ТДО микрообъектов является, как правило, целенаправленное изменение химического состава микрообъекта для последующего получения из него защитного покрытия или порошковой детали. Градиент концентрации и фазового состава в этом случае не является решающим фактором, а в ряде случаев (при сквозном насыщении) даже нежелательным. Вследствие вышеизложенного различные процессы ТДО микрообъектов в технической литературе принято называть диффузионным легированием (ДЛ).

Диффузионное легирование порошков является сравнительно новой и бурно развивающейся областью техники. Разнообразие вариантов диффузионного легирования и расширение сферы его применения обусловило необходимость классификации способов диффузионного легирования порошков (таблица 1). Основным классификационным признаком является степень легированности полученного порошка. Отметим, что интенсивность исследований в этой

области высока, поэтому возможно расширение предложенной классификации.

Закономерность диффузионного легирования порошков.

Металлические порошки как объекты ХТО имеют ряд существенных отличий от макродеталей:

- объемы порошковых частиц соизмеримы с объемами, в которых протекают диффузионные процессы. Важную роль начинают играть процессы встречной диффузии;
- порошки являются полидисперсными системами с развитой реакционной поверхностью, значительно большей, чем у макродеталей той же массы.
- порошки обладают рядом специфических свойств, которые в ряде случаев определяют качество порошка и сферы его рационального применения (текучесть, насыпная и пикнометрическая плотность, дисперсионный состав);

Указанные факторы обусловили наличие особенностей борирования стальных порошков. Анализ результатов многолетних исследований позволяет сформулировать ряд характерных отличий, проявляемых при ХТО металлических порошков [4].

Известно, что для макродеталей зависимость толщины диффузионного слоя от времени обработки имеет параболический характер. При переходе на микроуровень картина изменяется. Кинетическая кривая роста боридного слоя на стальном порошке при обработке в неподвижной насыщающей смеси имеет три характерных участка: участок начального насыщения; участок нормального насыщения; участок сквозного насыщения [5]. Появление последнего участка обусловлено тормозящим действием оттесняемых легирующих элементов и уменьшением действительного диаметра борлируемого объема частицы. Для порошков высоколегированных сталей возможно отсутствие сквозного насыщения, вследствие скопления в ядре оттесненных легирующих элементов с образованием вторичных фаз [6].

Увеличение размеров порошка при ДЛ приводит к изменению дисперсионной картины. Относительные приращения размеров частиц могут достигать значительных величин. Они зависят от размеров частиц и степени легированности исходного порошка. В

общем случае пик дисперсионного распределения порошка смещается в сторону увеличения размеров. Например, для диффузионно-легированного порошка стали 45 пик дисперсионного распределения смещается от 90 мкм до 150 мкм (время борирования – 6 часов, температура – 920⁰С). Для низколегированных порошков существенным является влияние размеров частиц. Однако, с увеличением степени легированности исходного порошка в неподвижной насыщающей смеси возрастает общая неравномерность обработки, в частности по сечению нагреваемого контейнера. Псевдосмешение смеси при ХТО обеспечивает повышение равномерности обработки.

В процессе борирования происходит изменение физико-механических свойств порошков. Уменьшение пикнометрической плотности происходит пропорционально увеличению содержания бора, а следовательно, более легких боридных фаз в порошке. Стабилизация пикнометрической плотности (например, после 3-х часовой выдержки порошка стали 45 в неподвижной смеси) свидетельствует о сквозном насыщении, что подтверждается результатами металлографического анализа. В некоторых случаях возможно дальнейшее уменьшение плотности, обусловленное процессами графитизации. Изменение микрорельефа поверхности частиц или обработке в неподвижной смеси обуславливает ухудшение текучести и насыпной плотности. Отметим возможность контроля степени борированности порошка по изменению его пикнометрической плотности [7].

Наличие трехмерной симметрии обрабатываемого микрообъекта обусловили отличие в процессах структурообразования и фазовом составе. Решающую роль здесь наряду с размерами играет степень легированности исходного порошка. Оттесняемые растущим боридным слоем легирующие элементы не только замедляют рост слоя, но и приводят к образованию нетипичных для обычных условий ХТО фаз. Для порошков углеродистых сталей отмечено уменьшение клиновидности боридного слоя и увеличение доли бороцементита в ядре частицы. При увеличении содержания углерода возможна графитизация отдельных участков ядра.

Для порошков высоколегированных сталей характерны более серьезные отличия в исследуемых процессах. Рассмотрим их

на примере порошка ПР-Х18Н9 [7]. Растущий боридный слой интенсивно оттесняет хром, никель и углерод. Последний, имея скорость диффузии в несколько раз выше, чем хром и никель, концентрируется по границам зерен и образует сетку карбидов. Повышение концентрации хрома в переходной зоне, связывание углерода в карбиды и обогащение твердого раствора хромом приводят к полиморфному $\gamma \rightarrow \alpha$ превращению. В ядре частицы обнаружено образование σ -фазы (FeCr). Степень ферритизации ядра определяется интенсивностью диффузионных процессов, а в конечном счете – температурно-временным параметром борирования.

Таким образом, переход на микроуровень при ХТО обнаружил отклонение от известных закономерностей. Есть основание полагать, что дальнейшие исследования в рассматриваемой области (изучение ХТО микро- и нанопорошков, а также сплавов различного химического состава) позволит обнаружить ряд новых особенностей в протекании диффузионных процессов и синтезировать эффективные материалы и покрытия из локально-легированных порошков.

Опыт разработки ДЛ-сплавов.

Диффузионное легирование металлических порошков как метод получения защитных покрытий открывает широкие возможности синтеза специализированных высокоэффективных покрытий для различных условий эксплуатации. Выполненный комплекс исследований из диффузионно-легированных порошков позволил установить корреляционные связи между химическим составом, структурой и свойствами [3, 7]. Эти закономерности позволяют создавать сплавы с программируемыми свойствами. Ниже представлены такие специализированные сплавы (табл. 2) [7-14].

Перспективные направления дальнейших разработок.

Актуальными являются исследования и разработка технологических приемов, позволяющих радикально интенсифицировать процесс ДЛ за счет различных воздействий на обрабатываемый порошок и насыщающую сред. Особенно остра эта проблема для процессов ДЛ тугоплавкими, карбидообразующими элементами.

Необходимо дальнейшее расширение круга диффузионно-вводимых легирующих элементов и недорогих насыщающих веществ, в том числе использование алюминотермических смесей.

Эффективным является более широкое использование дисперсных металлоотходов в качестве сырья для ДЛ-процессов. В этой связи требует дальнейших исследований регламентированное диффузионное удаление легирующих элементов, например углерода из чугунной стружки.

Следует и далее расширять круг ДЛ-сплавов, серьезное внимание уделив ДЛ-сплавам на медной и других основах для конкретных производственных условий.

Таблица 1
Классификация способов диффузионного легирования металлических порошков

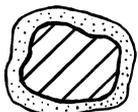
Степень легированности порошка	Диффузионно-вводимые легирующие элементы для различных технологий			
	Насыщение из точечных источников с последующим размолом губки	Совместное восстановление оксидов	Насыщение в многофазной насыщающей смеси с последующей сепарацией	Насыщение в подвижных расходуемых насыщающих смесях
Объемное легирование 	Cr, Mn C, Ti Ni	—	B Si	B, Si C, Mn N, Cr Al
Частичное легирование 	—	Ni Cu Mo Ti	—	Cu
Поверхностное легирование 	—	—	B Si	B, Si C, Mn N, Cr Al

Таблица 2

Разработанные ДЛ–сплавы для защитных покрытий.

Марка порошка	Химический состав, масс. %	Твердость наплавленных покрытий, HV	Назначение и характеристика
ПЖР-С1 (ТУ 230-130-009-91)	0,02С; 0,06 Si; 0,02 Mn; 0,5...2,5 В	150...1000	Износостойкие покрытия, полученные электроконтактной приваркой и газопорошковой наплавкой для работы с ударными нагрузками.
ПР45Р4	0,4...0,5С; 0,1...0,04 Si; 0,4...0,8 Mn; 2,0...5,0 В	400...850	Износостойкие покрытия для условий трения скольжения
ПР-С3 (борированный)	2,8...3,5С; 1,5...3,0 Si; 0,4...0,8 Mn; 2,0...4,0 В	500...950	Износостойкие, антифрикционные покрытия для работы без ударных нагрузок
ПР-Х18Н9Р4 (ТУ 230-130-012-92)	0,12 С; 0,8 Si; 1,0 Mn; 2,0...4,0 В; 16...18 Cr; 8...11 Ni	300...900	Износостойкие покрытия для работы в агрессивных технологических средах. Износостойкие покрытия, полученные лазерной наплавкой
Боромеденная (борированная) стружка чугуна ИЧХ28Н2	2,8 С; 2,8 Cr; 2 Ni; 3 В (1,0 Cu)	700...1000	Износостойкие покрытия для условий интенсивного абразивного изнашивания. Наплавка рабочих органов почвообрабатывающих машин
Боромеденная стружка серого чугуна	3,2 С; 1,9 Si; 0,8 Mn; 18 Cu; 1,8 В;	100...160	Антифрикционные плазменные покрытия для подшипников скольжения

Литература

1. Протасевич Г.Ф., Ворошнин Л.Г. Изобретательская работа в области химико-термической обработки металлов //МиТОМ, 1998.- № 5.- С. 26-30.
2. Радомысльский И.Д., Напара-Волгина С.Г. Получение легированных порошков диффузионным методом и их использование. — Киев: Наукова думка, 1988.
3. Пантелеенко Ф.И. Самофлюсующиеся диффузионно-легированные порошки на железной основе и защитные покрытия из них. —Минск. УП «Технопринт», 2002.
4. Пантелеенко Ф.И., Константинов В.М. Особенности диффузионных процессов при борировании стальных порошков// Весці АНБ серыя ФТН, 1997, №1, С.8-11.
5. Пантелеенко Ф.И., Хусид Б.М., Ворошнин Л.Г., Сороговец И.Б. О росте борированного слоя на сферическом порошке железа//Весці АН БССР.- Серыя ФТН. — №1, 1991. — С.22-24.
6. Пантелеенко Ф.И., Любецкий С.Н. Особенности боросилицирования порошков на железной основе// Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, 1995. -№2. — С.16-19.
7. Ворошнин Л.Г., Пантелеенко Ф.И., Константинов В.М. Теория и практика получения защитных покрытий с помощью ХТО. -2-е изд., перераб. и доп. — Минск: ФТИ; Новополоцк: ПГУ, 2001.
8. Константинов В.М., Пантелеенко Ф.И., Жабуренок С.Н. Исследование экономно-легированных наплавленных слоев самозатачивающихся рабочих органов почвообрабатывающих машин/ Республиканский межведомственный сборник научных трудов «Сварка и родственные технологии», Минск, 2000. — Вып.3. — С.102-103.
9. Пантелеенко Ф.И., Константинов В.М., Штемпель О.П. Пути повышения коррозионной стойкости плазменных слоев из самофлюсующихся сплавов на железной основе// Машиностроение. — Мн., 2002. — Вып.18. С.226-232.
10. Константинов В.М., Пантелеенко Ф.И., Войтехович В.А. Разработка диффузионно-легированного сплава для восстановления наплавкой инструмента горячештамповой оснастки// Ремонт, восстановление, модернизация. 2002, №8. С.29-33.

11. Снарский А.С. Создание боросодержащего материала для металлорежущих инструментов. Автореф.к.т.н.. Минск, 1998.
12. Константинов В.М., Фруцкий В.А. Газотермические покрытия из диффузионно-легированной чугунной стружки, как альтернатива антифрикционным бронзам// Ремонт, восстановление, модернизация. 2002, №8. С.29-33.
13. Авсиевич А.М. Технология формирования износостойких газотермических покрытий из диффузионно-легированных самофлюсующихся порошков на железной основе / Автореф.... к.т.н.- Минск, 2003.
14. Штемпель О.П. Интенсификация диффузионного легирования металлических порошков для защитных покрытий в подвижных порошковых смесях / Автореф..... к.т.н.- Новополоцк, 2003.