

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

УДК 621.79

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДИФФУЗИОННОГО ЛЕГИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ДЛЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

*канд. техн. наук, доцент В.М. КОНСТАНТИНОВ,
доктор техн. наук, профессор Ф.И. ПАНТЕЛЕЕНКО,
О.П. ШТЕМПЕЛЬ*

Изучен и объяснен механизм обнаруженного эффекта резкого ускорения диффузионного легирования наплавочных порошков во вращающемся контейнере. В процессе диффузионного легирования металлических порошков в подвижных порошковых смесях в поверхностных слоях частиц подвижной смеси протекают следующие процессы: пластическая деформация; рекристаллизация; полигонизация; диффузия; механическое перемешивание атомов, которые приводят к ускорению диффузии атомов легирующих элементов как в тело частиц, так и в реакционный объем контейнера. В результате изучения эффекта разработана ресурсосберегающая технология диффузионного легирования металлических порошков для наплавки.

Введение. Результаты изучения процесса диффузионного легирования металлических порошков в подвижных порошковых смесях представляют большой научный и практический интерес. С позиций научной новизны важно получение новых знаний о механизме диффузионного легирования микрообъектов в подвижных порошковых смесях. Для практики важна разработка энерго-ресурсосберегающей технологии получения диффузионным легированием серийно выпускаемых металлических порошков или стружечных металлоотходов легированных порошков для защитных покрытий. Поэтому изучение закономерностей диффузионного легирования (ДЛ) металлических порошков в подвижных порошковых смесях имеет как научное, так и практическое значение.

Методики исследований. Диффузионное легирование металлических порошков проводили в неподвижной порошковой засыпке и во вращающемся герметизируемом контейнере в лабораторной термической электропечи и на разработанной полупромышленной установке для ДЛ металлических порошков [1]. Порошки на железной и медной основах легировали бором, углеродом, азотом, кремнием, хромом, марганцем. Проводили металлографический («Ulmamet»), микродюрOMETрический («Micromet-II», ПМТ-3), микрорентгеноспектральный («Самеса»), фазовый рентгеноструктурный («ДРОН-3») анализы порошков. Изучали также параметры тонкой структуры ДЛ-порошков.

Исследование процесса ДЛ проводили также на специальных образцах из стальной (Сталь 10) дроби. Каждый сферический образец (диаметр 4 мм) имел сегментный вырез с центральным углом $60 \pm 5^\circ$. Указанные образцы подвергали диффузионному борированию в подвижной порошковой насыщающей среде с последующими металлографическим, микродюрOMETрическим анализами.

Влияние циклической пластической деформации в течение отжига на изменения в диффузионном слое изучали на стальных (Сталь 10) силицированных (1000 °С; 4 ч) образцах. Силицированные образцы отжигали в вакууме на установке высокотемпературной металлографии АЛА-ТОО ИМАШ-5С по следующим режимам:

- а) 900 °С – в течение 30 минут с наложением статической нагрузки 35 МПа;
- б) 900 °С – в течение 30 минут с наложением циклической нагрузки (симметричный цикл нагружения) –35...+35 МПа, 30 циклов нагружения.

Далее проводили металлографические, микродюрOMETрические, рентгеноструктурные и микро-рентгеноспектральные исследования.

Скорость диффузионного легирования оценивали расчетным методом из соотношения количества диффузионно-введенного легирующего элемента (ЛЭ) в процентах массы к массе обрабатываемого объекта.

Результаты исследований. Результаты изучения кинетики насыщения стального порошка бором для различных условий ДЛ представлены на рис. 1.

Очевидно, что кинетические кривые для подвижной смеси близки к линейным, что является необычным для традиционной химико-термической обработки. Скорость диффузионного легирования порошка во вращающемся контейнере составила 0,5...8 % в час и оказалась в 4 – 5 раза больше скорости в неподвижной смеси, равной 0,5...2,0 % в час. Аналогичные кинетические зависимости обнаружены для остальных диффузионно-вводимых элементов (рис. 2). Отметим также, что обнаруженное 4 – 5-кратное увеличение скорости ДЛ происходит в обедненной в 4 – 5 раз по насыщающему элементу смеси. Технологические свойства ДЛ-порошка после обработки во вращающемся контейнере изменяются в меньшей степени, чем после обработки в неподвижной смеси (рис. 3).

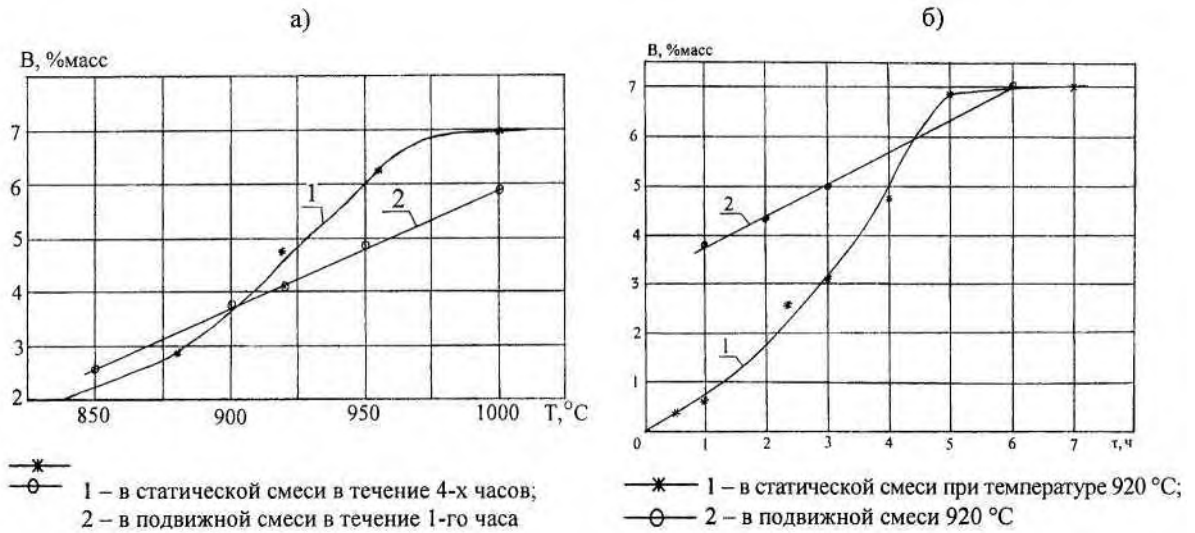


Рис. 1. Влияние температуры (а) и времени (б) диффузионного легирования стального порошка на содержание в нем бора

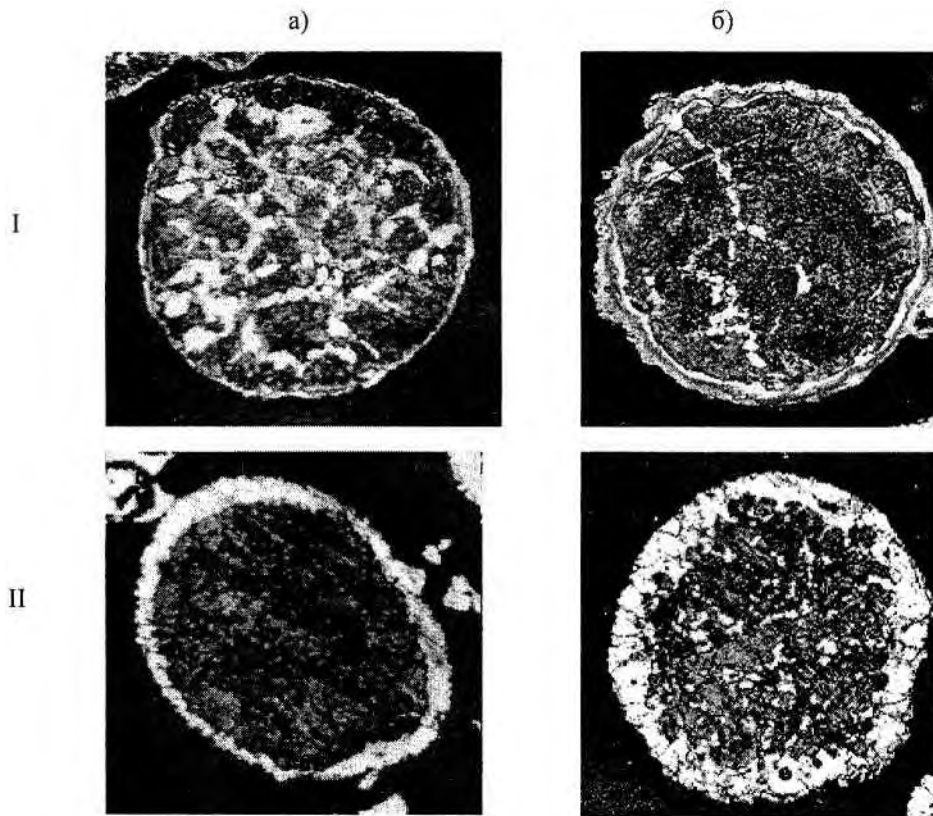


Рис. 2. Микроструктура частиц стального порошка, диффузионно-легированного марганцем (I) и кремнием (II) в статической (а) и подвижной (б) смесях

Моделирование процесса ДЛ порошка было выполнено на специальных стальных шариках с сегментным вырезом (рис. 4).

Как и следовало ожидать, толщина и сплошность боридного слоя на поверхности сегментного выреза существенно меньше, чем на сферической поверхности образца. Сравнение с аналогичной борированной в неподвижной смеси стальной дробью обнаружило увеличение толщины диффузионного слоя с 9...12 мкм до 48...65 мкм на поверхности сегментного выреза и до 75...85 мкм на сферической поверхности дроби, обработанной во вращающемся контейнере. Объяснение полученных данных только с позиций ускорения тепло- и массопереноса во вращающемся контейнере вызвало определенные трудности и потребовало дополнительных исследований.

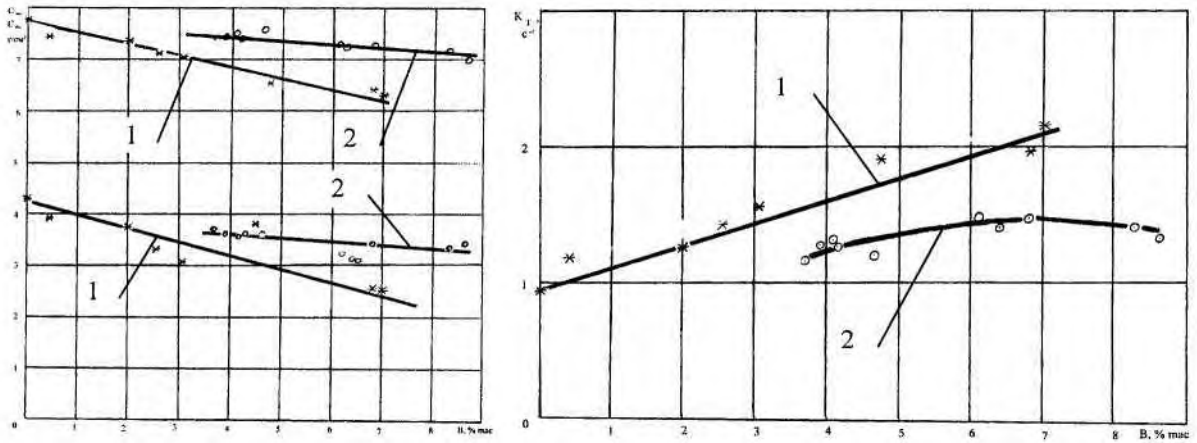


Рис. 3. Влияние содержания диффузионно-введенного бора на пикнометрическую плотность ($C_{плк}$) и коэффициент текучести (K_p) стального ДЛ-порошка:
1 – неподвижная насыщающая смесь; 2 – вращающаяся насыщающая смесь

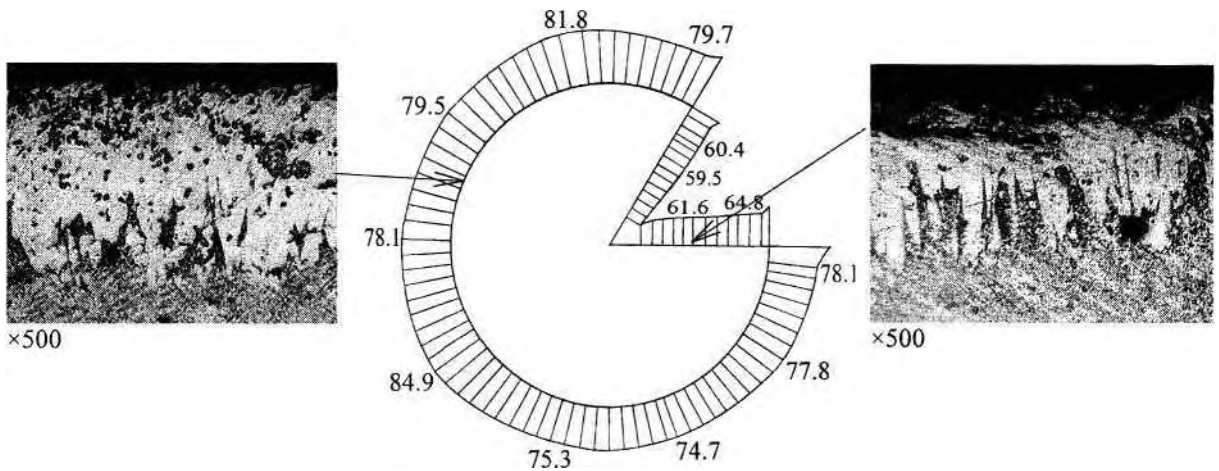


Рис. 4. Эпюра распределения толщины боридного слоя (мкм) и его микроструктура на стальной дробине с сегментным вырезом после диффузионного легирования во вращающемся контейнере

В результате проведения рентгеноструктурного анализа ДЛ-порошков были обнаружены различия в фазовом составе (табл. 1).

При ДЛ металлических порошков в подвижных смесях, при общем увеличении количества диффузионно-введенного легирующего элемента происходит преимущественное образование фаз с низким его содержанием, при этом диффузия атомов легирующего элемента происходит на большую глубину при более низких значениях градиента концентраций.

В результате экспериментального определения реального размера зерна аустенита при цементации в частицах стального порошка было установлено, что при обработке в подвижной смеси происходит измельчение в 5 – 7 раз зерна аустенита в поверхностных слоях частиц (рис. 5). Это свидетельствует о протекании деформационно-рекристаллизационных процессов в поверхностном слое порошковых частиц во вращающейся смеси.

Предположение о существенном влиянии микродеформационных процессов поверхностных слоев частиц при ДЛ во вращающемся контейнере стало причиной проведения ряда дополнительных исследований.

Науглероженный стальной порошок был дополнительно отожжен в одинаковых условиях (900 °С, 1,5 часа) во вращающейся и неподвижной порошковых смесях. На полученных порошках изучали параметры тонкой структуры.

Определяли следующие величины:

- функцию физического уширения $\beta_{1/2}$ (ФФУ) интегральной ширины линии;
- средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР);
- относительную среднеквадратичную микродеформацию (ОСМД);
- плотность дислокаций в объеме кристалла (табл. 2).

Таблица 1

Результаты полуколичественного рентгеноструктурного анализа
ДЛ-порошка Стали 45

Фаза	Концентрация ЛЭ по массе, %	
	ДЛ в статической смеси	ДЛ в подвижной смеси
Силицирование		
$Fe_{0.42}Si_{0.67}$	–	0,2
(Fe, C)	2,2	–
Fe_2C	–	0,1
Fe_3C	1,3	
Fe_3Si	15,2	66,7
FeC	0,4	0,2
$FeSi_2$	7,4	1,9
α -Fe	73,0	30,0
α -SiC	0,7	0,9
Борирование (объемные %)		
Fe_a	1,8	0,6
Fe_2O_3	27,0	19,6
Fe_3O_4	7,4	14,0
Fe_2B	12,6	31,3
FeB	22,8	9,9
$Fe_3C, (Fe_3(BC))$	19,1	20,7
Марганцирование		
(Fe, C)	83,3	88,7
Fe_3C		7,3
FeC	0,6	–
Mn	0,9	2,1
α -Fe	15,3	1,9

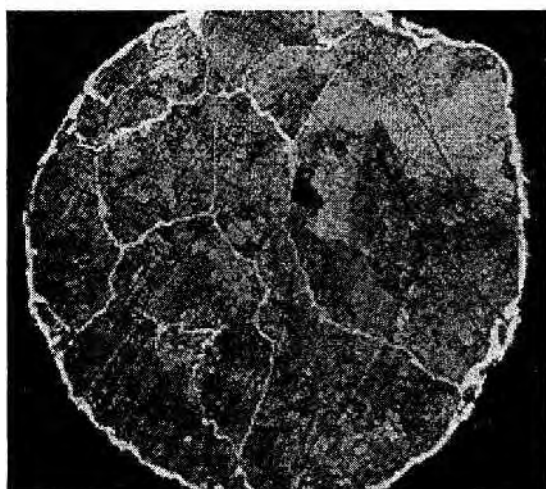
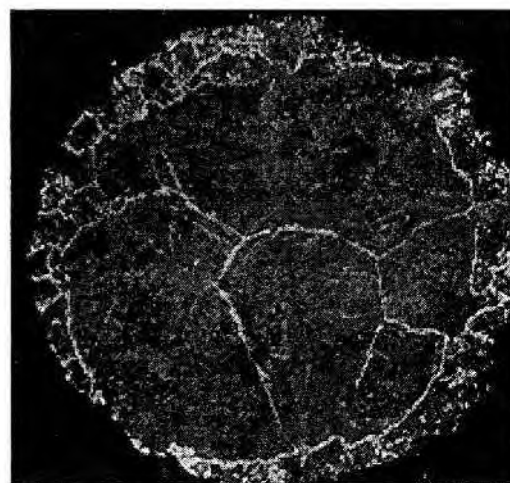
а) $\times 400$ б) $\times 400$ 

Рис. 5. Микроструктура частиц стального порошка, обработанного (а) в статической (неподвижной) смеси; (б) в подвижной смеси

Полученные результаты свидетельствуют об увеличении уровня микродеформации и плотности дислокации соответственно на 25 и 60 % для порошка, обработанного во вращающемся контейнере. Область когерентного рассеяния для порошка из вращающегося контейнера также меньше. Указанные факты свидетельствуют в пользу более высокого уровня пластической деформации порошка во вращающейся смеси.

Параметры тонкой структуры цементованного порошка Стали 45
после отжига в неподвижной и вращающейся смесях

Вид обработки	Размер ОКР		Параметр решетки, А	Распределение деформаций в кристалле			
	Коэффициент корреляции	$D_{эфф}, \text{А}$		Коэффициент корреляции	Среднее ОСМД $\times 10^{-4}$	Плотность дислокаций ρ, l $\text{см}^{-2} \times 10^8$	Интегральная ширина линий ФФУ, β°
Отжиг в неподвижной порошковой смеси под плавким затвором	0,999	375 ± 96	2,8667	0,998	3,09	6,19036	0,2297
Отжиг во вращаю- щемся герметизи- руемом контейнере	1,000	356 ± 49	2,8661	0,999	3,91	9,9217	0,2756

Отдельно было изучено влияние циклической пластической деформации на изменения в диффузионном силицированном слое на специальном образце. Параллельно проводили вакуумный отжиг образцов при отсутствии деформации и постоянной нагрузке. Анализ распределения кремния и микротвердости силицидных слоев после различных видов диффузионного отжига в вакууме свидетельствует о следующем (рис. 6):

- о различиях в структурообразовании при диффузионных процессах с наложением циклической деформации и без;
- об ускорении на 35 % диффузионных процессов при наложении циклической пластической деформации, что подтверждается и другими исследователями [2].

Также был установлен еще один немаловажный для описания процессов ДЛ металлических порошков в подвижных смесях факт интенсификации процесса диффузионного испарения атомов легирующего элемента при наложении циклической пластической деформации. Оценить скорость процесса диффузионного испарения атомов легирующего элемента можно при помощи коэффициентов:

$$K_1 = \frac{S_1 - S_2 \cdot (1 + \varepsilon_2)}{S_1} \cdot 100\%; \quad (1)$$

$$K_2 = \frac{S_1 - S_3 \cdot (1 + \varepsilon_3)}{S_1} \cdot 100\%; \quad (2)$$

где S_1 – площадь, ограниченная кривой 1 (см. рис. 6) распределения кремния в диффузионном слое исходного образца; S_2 – площадь, ограниченная кривой 2 (см. рис. 6) распределения кремния в диффузионном слое в образце, отожженном с наложением статической нагрузки; ε_2 – относительное удлинение образца отожженного с наложением статической нагрузки; S_3 – площадь, ограниченная кривой 3 (см. рис. 6) распределения кремния в диффузионном слое в образце, отожженном с наложением циклической нагрузки; ε_3 – относительное удлинение образца, отожженного с наложением циклической нагрузки.

Коэффициенты K_1 и K_2 соответствуют относительному уменьшению количества кремния в диффузионных слоях и пропорциональны количеству кремния, перешедшего в окружающую среду. По расчетам $K_1 = 3,39\%$ и $K_2 = 60,5\%$. Следовательно, при отжиге силицированных образцов в вакууме с наложением статической нагрузки в окружающую среду переходит около 3,5 % кремния, а при наложении циклической нагрузки – 60 % кремния. Таким образом, если частицы насыщающей среды подвергаются циклической пластической деформации в процессе обработки, то происходит резкая интенсификация первой элементарной стадии ДЛ. Это может существенно ускорить процесс ДЛ при ускорении диффузионного массопереноса и изменении лимитирующей стадии.

Обсуждение результатов. Очевидно, что рассматривать известные и экспериментально полученные данные целесообразно с учетом, во-первых, основных элементарных стадий процесса диффузионного легирования (табл. 3), а во-вторых, с учетом особенности металлических порошков как объектов диффузионного легирования.

Металлические порошки как объекты диффузионного легирования отличаются следующими особенностями [3 – 6]:

- размеры обрабатываемых частиц сопоставимы с толщиной получаемых диффузионных слоев;
- удельная площадь поверхности у порошковых материалов на несколько порядков выше, чем у компактных материалов;
- порошковый материал представляет собой дисперсную систему, в которой свойства отдельных частиц в той или иной степени определяют специфические свойства порошкового материала в целом.

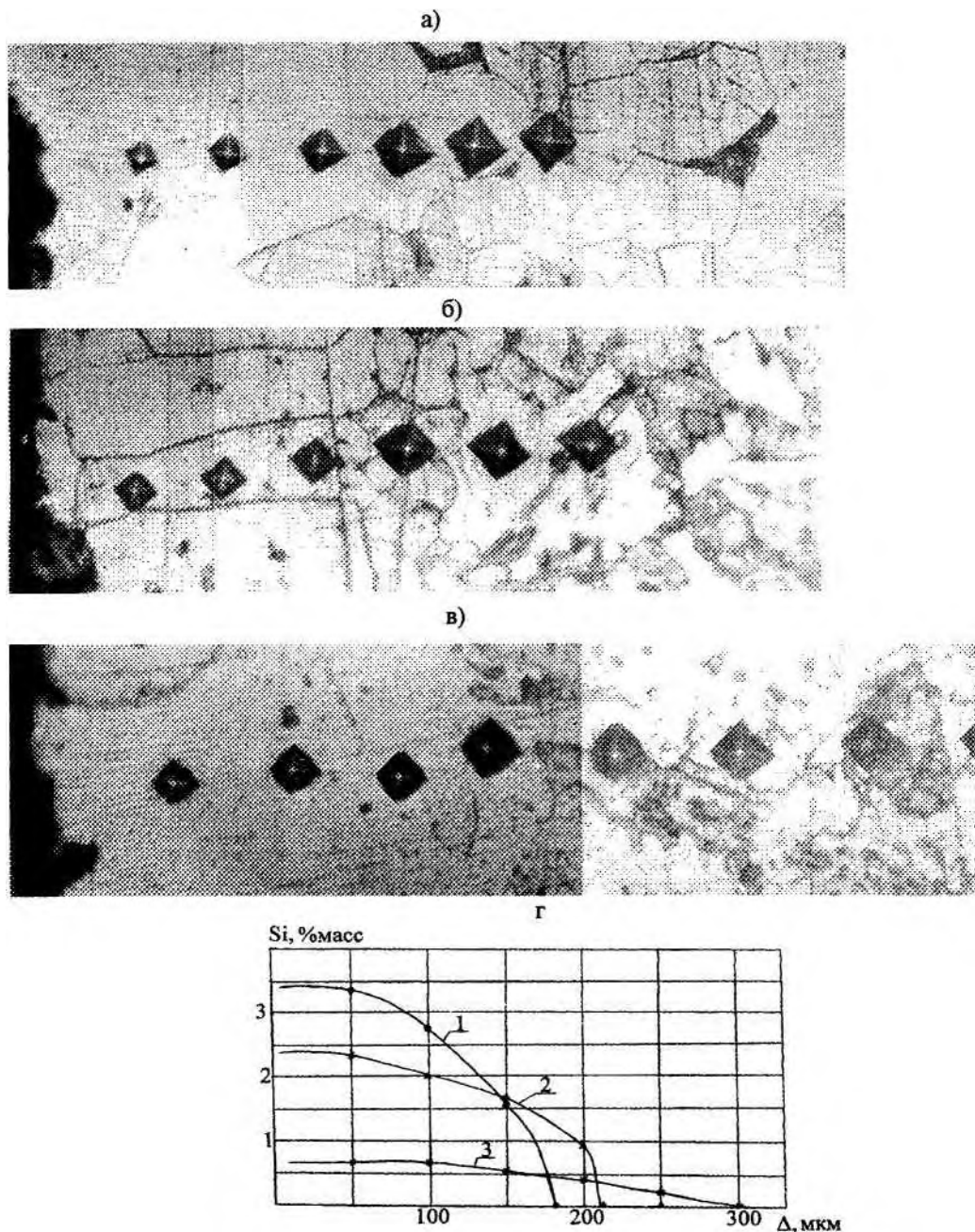


Рис. 6. Микроструктура (а, б, в, $\times 200$) и распределение кремния (г) в поверхностных слоях образцов, подвергнутых различным видам диффузионного отжига в вакууме:
 а – образец до обработки; б – образец после диффузионного отжига с наложенной постоянной нагрузкой;
 в – образец после диффузионного отжига с наложенной циклической нагрузкой

Таблица 3

Последовательность элементарных стадий ДЛ [6]

Стадия ДЛ	Место реализации стадии
Реакции на поверхности частиц насыщающей смеси. Образование компоненты, осуществляющей массоперенос диффундирующего элемента	Поверхность частиц насыщающей смеси, реакционное пространство, окружающее насыщаемые микрообъекты
Диффузия в реакционной среде. Подвод насыщающего элемента к насыщаемой поверхности	
Реакции на границе раздела фаз. Адсорбция, хемосорбция активных атомов или молекул легирующего элемента насыщаемой поверхностью	На границе раздела «насыщающая среда – обрабатываемая поверхность»
Диффузия в металле	В поверхностной зоне обрабатываемых микрообъектов
Реакции в металле (образование твердых растворов, химических соединений)	

В настоящее время для интенсификации термодиффузионной обработки (ТДО) деталей и металлических порошков в порошковых насыщающих смесях широко применяют кипящие и псевдооживленные слои [7, 8]. Значительная интенсификация процесса ТДО в этих случаях объясняется исследователями [2, 8] ускорением процессов тепломассопереноса в реакционном объеме, а также очисткой реакционных поверхностей в процессе обработки. Результаты экспериментов по ДЛ специальных образцов (см. рис. 5) позволили установить, что ускорение названных процессов при ДЛ металлических порошков оказывает еще большее влияние на интенсификацию ДЛ, так как удельная поверхность, на которой они протекают, на несколько порядков увеличена. Однако они также свидетельствуют о том, что интенсификацию процесса ДЛ металлических порошков в подвижных смесях нельзя объяснить только ускорением процессов тепломассопереноса в реакционном объеме и очисткой реакционных поверхностей от барьерных загрязнений.

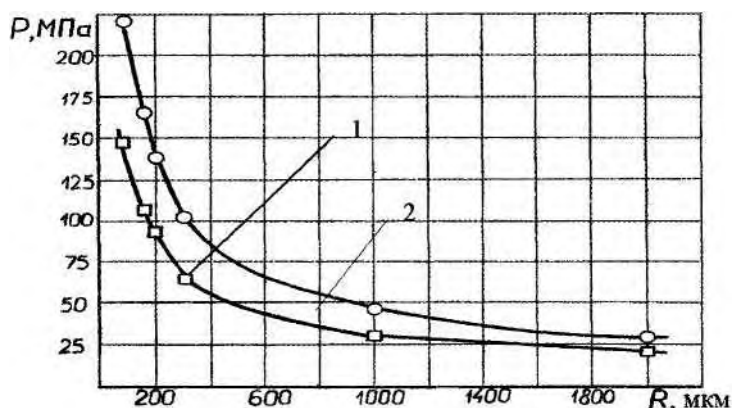


Рис. 7. Распределение контактных давлений между частицами подвижной насыщающей смеси в зависимости от радиуса частиц:
1 – максимальные давления; 2 – средние давления

Результаты оценочного расчета контактных давлений между частицами в подвижной порошковой смеси, выполненного согласно теории Герца, с учетом допущений, что все частицы смеси имеют сферическую форму, подвижную порошковую смесь представляем в виде квазижидкости с равномерным распределением давлений (трением между частицами пренебрегаем) свидетельствуют:

- контактные давления между частицами в порошковых подвижных смесях обратно пропорциональны размеру частиц;
- в подвижной порошковой смеси при размере частиц менее 600 мкм контактные давления превышают пределы прочности и текучести углеродистых сталей при температурах ДЛ.

Экспериментальные данные по определению реального размера аустенита и параметров тонкой структуры в частицах стального порошка при его ДЛ в подвижных порошковых смесях однозначно подтвердили факт протекания пластической деформации с последующей рекристаллизацией в поверхностных слоях частиц подвижной смеси.

Значительное снижение степени влияния количества диффузионно-введенного легирующего элемента (ЛЭ) (см. рис. 3) на насыпную плотность и текучесть ДЛ порошка также свидетельствует о пластической деформации поверхностных слоев материала частиц порошка. При увеличении количества диффузионно-введенного ЛЭ происходит изменение геометрических параметров поверхностного слоя частиц ДЛ порошка и, как следствие, изменение его насыпной плотности и текучести. Пластическая деформация поверхностных слоев материала частиц обрабатываемого порошка в процессе его обработки в подвижной смеси сглаживает неровности на поверхности частиц обрабатываемого порошка, что приводит к нечувствительности геометрических параметров поверхностного слоя частиц ДЛ порошка и к увеличению количества диффузионно-введенного ЛЭ.

По поводу влияния пластической деформации на процессы ДЛ среди исследователей нет единого мнения [2, 9 – 11], однако большинство сходится в следующем:

- при пластической деформации происходит увеличение числа дислокаций, точечных дефектов, протяженности границ зерен;
- скорость диффузии атомов элементов, образующих раствор замещения вдоль дислокационных трубок, по границам зерен, по вакансионному механизму значительно больше, чем в теле равновесного зерна;
- скорость диффузии атомов элементов, образующих раствор внедрения, при увеличении числа вакансий и дислокаций снижается.

При деформации частиц нижних слоев подвижной смеси наблюдаются следующие характерные особенности:

- деформирование осуществляется с определенной скоростью;
- силовое воздействие направлено от реакционной поверхности к центру частиц;

- для отдельно взятой частицы деформирование осуществляется в нескольких местах и носит циклический характер, так как в подвижной смеси частицы перемешиваются и оказываются то в нижних, то в верхних слоях;
- деформирование осуществляется при температурах выше температуры рекристаллизации материалов обрабатываемых порошков.

Следовательно, в поверхностных слоях частиц подвижной смеси в процессе обработки протекают следующие процессы:

- пластическая деформация;
- полигонизация;
- рекристаллизация;
- диффузионные процессы;
- механическое перемешивание атомов.

Результаты экспериментов по изучению влияния циклической пластической деформации на диффузию кремния в железе показали, что протекание вышеперечисленных процессов ускоряет диффузию атомов ЛЭ как во внутрь образца, так и во внешнюю среду. Таким образом, при ДЛ в подвижных порошковых средах происходит интенсификация первой элементарной стадии процесса ДЛ – образование активных атомов ЛЭ в реакционном объеме.

При ДЛ металлических порошков в подвижных порошковых смесях в силу наличия развитой реакционной поверхности обрабатываемого порошка и значительного ускорения диффузионных процессов (краевой эффект, циклические деформационно-рекристаллизационные процессы) диффузия как элементарная стадия процесса ДЛ перестает быть лимитирующей. О том, что лимитирующей стадией процесса ДЛ в подвижных порошковых смесях являются сорбционные процессы (вместо диффузионных), свидетельствуют:

- линейный характер термокинетических кривых ДЛ стальных порошков в подвижных смесях [9];
- факт многократного увеличения (до 30 раз) степени интенсификации ДЛ в подвижных смесях по сравнению со статическими при снижении температуры.

Выводы. При ДЛ металлических порошков в подвижных порошковых смесях, в поверхностных слоях частиц подвижной смеси в процессе обработки протекают следующие процессы: пластическая деформация; полигонизация; рекристаллизация; диффузия; механическое перемешивание атомов, которые приводят к ускорению диффузии атомов ЛЭ как в тело частиц, так и в реакционный объем контейнера.

При ДЛ металлических порошков в подвижных порошковых смесях происходит значительная интенсификация процесса, которую можно объяснить влиянием следующих факторов:

- интенсификацией процесса образования активных атомов легирующего элемента вследствие циклической пластической деформации частиц насыщающей смеси (первая элементарная стадия ДЛ);
- интенсификацией процессов теплообмена вследствие постоянного движения и контактирования частиц смеси между собой в процессе обработки (вторая третья элементарные стадии ДЛ);
- интенсификацией диффузионного массопереноса циклическим протеканием деформационно-рекристаллизационных процессов в поверхностных слоях частиц насыщаемых порошков в процессе обработки.

При ДЛ металлических порошков в подвижных смесях лимитирующей элементарной стадией процесса становятся сорбционные процессы на поверхности обрабатываемых частиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент РБ № 3207 МКИ В22 F1/100,9/16. Способ нанесения диффузионных покрытий на металлические порошки, преимущественно для наплавки / Ф.И. Пантелеенко, В.М. Константинов, О.П. Штемпель.
2. Импульсная обработка и массоперенос в металлах при низких температурах / Д.С. Герцрикен, В.Ф. Мазанко, В.М. Фальченко. – Киев: Наукова думка, 1991. – 208 с.
3. Пантелеенко Ф.И. Самофлюсующиеся диффузионно-легированные порошки на железной основе и защитные покрытия из них. – Мн.: УП «Технопринт», – 2001. – 300 с.
3. Пантелеенко Ф.И., Константинов В.М. Особенности диффузионных процессов при борировании стальных порошков // Изв. Акад. наук Беларуси. Сер. физ.-техн. наук. – 1997. – № 1. – С. 8 – 11.
4. П.Л. Грузин, С.В. Земский. О влиянии специфики диффузионных процессов на диффузионное насыщение поликристаллических материалов // Защитные покрытия на металлах. – 1971. – Вып. 5. – С. 17 – 23.
5. Ворошнин Л.Г., Пантелеенко Ф.И., Константинов В.М. Теория и практика получения защитных покрытий с помощью ХТО. – Минск: ФТИ; Новополоцк: ПГУ, 1999. – 133 с.
6. Электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов / И.Н. Кидин, В.И. Андриюшечкин, В.А. Волков, А.С. Холин. – М.: Металлургия, 1978. – 320 с.
7. Баскаков А.П. Нагрев и охлаждение металлов в кипящем слое. – М.: Металлургия, 1974. – 271 с.
8. Минкевич А.И. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. – М: Машиностроение, 1965. – 491 с.
9. Бокштейн С.З. Диффузия и структура металлов. – М.: Металлургия, 1973. – 208 с.
10. Новиков Б.А., Виноградов В.В. Замедление диффузии атомов внедрения дефектами решетки // ФММ. – 1973. – № 35. – Вып. 5. – С. 982 – 985.