

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ДИФфуЗИОННОГО СИЛИЦИРОВАНИЯ С ПОМОЩЬЮ ОБМАЗОК

В настоящей работе исследованы закономерности диффузионного силицирования в обмазках на основе карбида кремния фтористого натрия и окислов железа.

Вероятность протекания химических реакций в обмазке оценивали по изменению энергии Гиббса  $\Delta G$  с использованием табличных значений энтальпии  $H$  и энтропии  $\Delta S$ :

$$\Delta G = \Sigma \Delta H - \Sigma \Delta ST.$$

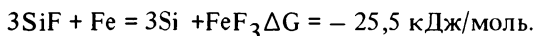
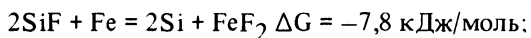
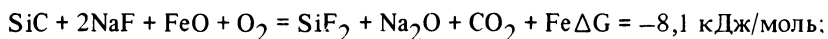
Химическая реакция может протекать лишь при отрицательных значениях  $\Delta G$ . Расчеты, выполненные для температуры 900 °С, показали, что образование активных атомов в окислительной среде идет в соответствии со следующими реакциями:

1.  $2SiC + 2NaF + \frac{5}{2}O_2 = 2SiF + 2CO_2 + Na_2O \Delta G = 19,9$  кДж/моль;
2.  $SiC + 2NaF + \frac{3}{2}O_2 = SiF_2 + CO_2 + Na_2O \Delta G = -20,4$  кДж/моль;
3.  $2SiC + 6NaF + \frac{7}{2}O_2 = 2SiF_3 + 2CO_2 + 3Na_2O \Delta G = -24,7$  кДж/моль;
4.  $4SiF \rightarrow 3Si + SiF_4 \Delta G = -49,2$  кДж/моль;
5.  $3SiF \rightarrow 2Si + SiF_3 \Delta G = -35,1$  кДж/моль;
6.  $2SiF_2 \rightarrow Si + SiF_4 \Delta G = -13,1$  кДж/моль;
7.  $4SiF_3 \rightarrow Si + 3SiF_4 \Delta G = -10,3$  кДж/моль.

При этом на первой стадии происходит образование газообразных фторатов кремния по реакциям 1–3, а затем кремний выделяется на стальной поверхности по реакциям 4–7. Проведенные эксперименты подтвердили правомочность расчетов в термодинамике химических реакций. В случае отсутствия в насыщающей среде фтористого натрия силицированных слоев не образуется. Насыщение проводили на образцах размером 10x10x10 мм, изготовленных из стали 45 в шахтной электрической селитовой печи при температуре 950 °С в течение двух часов. Обмазка готовилась путем введения связующего в порошковую смесь и наносилась на образец толщиной не менее 5 мм. Следует отметить, что насыщение в смеси карбида кремния и фтористого натрия не обеспечивает стабильных результатов. Обмазка спекается на упрочняемой поверхности и с большим трудом удаляется после завершения процесса диффузионного упрочнения. При длительных высокотемпературных выдержках в окислительной печной среде карбид кремния подвергается взаимодействию с кислородом, в результате чего резко снижается активная функция смеси. Для уст-

ранения указанных недостатков в порошковую составляющую вводили железную окалину.

Наличие в обматке окислов железа не только способствует проведению ХТО в окислительной среде, защищая компоненты от окисления, но и оказывает каталитическое воздействие на образование активных атомов кремния:



Данное обстоятельство подтверждается и экспериментально. Результаты насыщения из обматок на основе смесей, содержащих 5 % фтористого натрия и соответственно 5–55 % железной окалины (остальное – карбид кремния), представлены на рис. 1. При введении в смесь вместо определенной части карбида кремния железной окалины общая толщина силицированных слоев увеличивается вплоть до 40 % этой составляющей. При содержании окислов более 60 % в ряде случаев происходит пригар и разрушение обматки.

Установлено, что силицированные слои состоят из двух зон: расположенной на поверхности зоны пористой  $\alpha'$ -фазы (твердый раствор вычитания на базе силицида  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ) и лежащей под ней зоны  $\alpha$ -фазы (твердый раствор кремния в  $\alpha$ -железе). При этом толщина зоны  $\alpha$ -фазы практически не зависит от отношения карбида кремния и окалины (рис. 1, а).

Существенное влияние на результаты диффузионного насыщения оказывает фтористый натрий. При отсутствии его в смеси диффузионного насыщения не происходит. Введение в смесь, содержащую 60 % карбида кремния, до 7 % фтористого натрия способствует увеличению толщины силицированных слоев. При содержании в смеси фтористого натрия более 7 % толщина диффузионного слоя снижается (рис. 1, б).

В результате проведенных исследований установлено, что оптимальные результаты получаются при насыщении в обматке на основе порошковой смеси следующего состава: 55–60 % карбид кремния, 5–7 % фтористый натрий, 35–40 % железная окалина. При силицировании в ней обеспечивается надежность

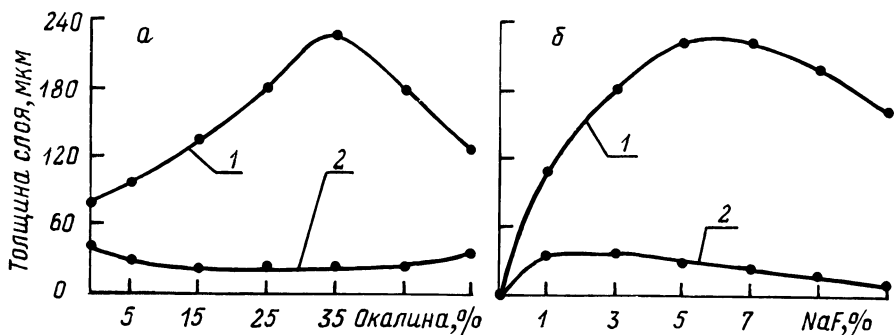


Рис. 1. Влияние содержания железной окалины (а) и фтористого натрия (б) в обматке на общую толщину силицированного слоя (1) и толщину зоны  $\alpha$ -фазы (2).

защиты насыщаемой поверхности и активных компонентов от окисления при высокотемпературной выдержке в печной среде, высокая скорость формирования диффузионных слоев, хорошее отделение обзапки от упрочняемой поверхности.

УДК 621.74:669.14.018

Н.С. ТРАЙМАК, канд.техн.наук,  
Е.И. БЕЛЬСКИЙ, д-р техн.наук,  
В.А. СТАСЮЛЕВИЧ (БПИ)

### МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЛИТЫЕ ШТАМПОВЫЕ СТАЛИ

Влияние модифицирования изучено на образцах литой стали 4Х5МФС, выплавленной в индукционной электропечи небольшой емкости. Образцы для исследования структуры и механических свойств отливали в подогретый графитовый кокиль. Исследования проведены в два этапа. На первом модифицирование осуществляли FeSe совместно с SiCa, а также производили выбор оптимальных режимов предварительной термообработки. На втором изучено влияние таких модифицирующих добавок, как В, Ti, Cu, Ni, Al, вводимых в металл совместно с FeSe и SiCa.

Структура немодифицированной стали после отливки состоит из равноосных дендритных зерен твердого раствора (троостомартенсит), окруженных сеткой ликвационных участков с включениями карбидов. Микротвердость твердого раствора составляет  $H_{0,981} 5700$ , а ликвационных участков  $H_{0,981} 8500$ . Модифицирование FeSe снижает микротвердость ликвационных участков до  $H_{0,981} 6450$ , а FeSe и SiCa до  $H_{0,981} 7100$ . Однако во всех случаях она превышает микротвердость твердого раствора, что свидетельствует о повышенном содержании в ликвационных участках легирующих элементов. Карбиды, образовавшиеся при затвердевании отливок в ликвационных участках, являются одной из причин снижения вязкости и последующего разрушения отливок [1]. На микроструктурах отливок после охлаждения в ликвационных участках обнаружены трещины, распространяемые от карбидных включений.

Модифицирование стали FeSe и особенно совместно с SiCa измельчает дендритную структуру, уменьшает протяженность ликвационных участков. Однако полностью дендритная ликвация не устраняется и не подавляется выделение первичных карбидов в ликвационных участках.

Для улучшения структуры образцы подвергали предварительной термической обработке. Оптимальный режим отжига выбирали из соображений получения минимальной твердости и равновесной структуры. Наиболее стабильные результаты по твердости получены после изотермического отжига, по структуре – после диффузионного с последующей нормализацией и высоким отпуском.

После закалки от  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$  для сталей с титаном и от  $1020\text{ }^{\circ}\text{C}$  для остальных определяли твердость, а после отпуска при  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  – твердость, прочность,