

БОРИРОВАНИЕ МОЛИБДЕНА В ПОРОШКОВЫХ СРЕДАХ
С РАЗДЕЛЕНИЕМ БОРИРУЮЩИХ АГЕНТОВ

Известны различные порошковые борирующие среды, являющиеся смесями борирующих агентов с различной активностью. Эти смеси обладают недостатками, присущими всем порошковым насыщающим средам: трудностью проведения процессов насыщения с различной скоростью на разных участках насыщаемой поверхности, изменяющейся активностью при многократном использовании. Эти трудности могут быть устранены при проведении процесса обработки с разделением составляющих насыщающей среды. Размещение компонентов насыщающей среды при проведении также процесса представлено на рис.1.

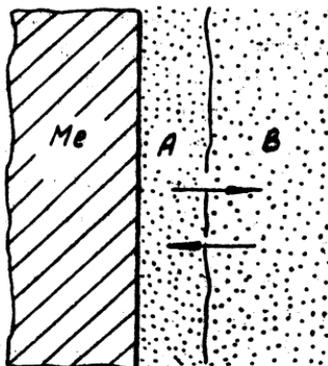


Рис.1. Размещение компонентов насыщающей среды при борировании:
Me - образец из молибдена; А - слой аморфного бора;
В - засыпка из карбида бора.

В приведенной схеме толщина слоя А намного меньше, чем толщина слоя В, а скорость поставки насыщающего элемента из среды, составляющей слой А, выше, чем из среды, составляющей слой В. Такое положение может достигаться в двух случаях: когда количество одного и того же насыщающего компонента в слое А больше,

чем в слое В, и в случае, когда термодинамическая активность насыщающего элемента в компонентах слоя А выше, чем в компонентах слоя В. Второй случай является технологически более интересным.

В литературе имеются сведения об использовании таких насыщающих сред. Так, в работах /1, 2/ описаны процессы науглероживания нержавеющей стали и титана в древесноугольных карбюризаторах с предварительным нанесением на обрабатываемую поверхность серебристого графита и сажи; в качестве связующего применялся вазелин.

Нами осуществлялось борирование пластин из листового проката молибдена марки М4-1, предварительно подвергнутых вакуумному отжигу при 1300°C в течение 3 часов. Размер пластин составлял 25x19x1 мм.

Получение слоя А осуществляли нанесением на одну из сторон образцов равномерного слоя размятченной композиции состава (вес.%): бор аморфный - 20, парафин - 80. Выбор парафина в качестве связующего компонента композиции основан на том, что он достаточно тверд при комнатной температуре, его расплав обладает подходящими реологическими свойствами. Парафин не содержит окисляющих компонентов и, по данным работы /3/, является весьма слабым коксообразователем. Таким образом, количество $V_{\text{аморф}}$ наносимого на поверхность образцов, прямо пропорционально толщине обмазки.

Образцы с нанесенной обмазкой отжигались в засыпке из порошка карбида бора (слой В) в стальных контейнерах с плавким затвором. При нагревании контейнера происходит испарение парафина, в результате чего у поверхности образца оставался слой $V_{\text{аморф}}$ (слой А), толщина которого равна толщине нанесенной обмазки.

На рис.2 представлена зависимость суммарной толщины боридных слоев от толщины слоя А, т.е. от удельного количества $V_{\text{аморф}}$ на поверхности образцов, и от активации процесса. Как следует из представленной зависимости, толщина боридных слоев растет как с увеличением толщины слоя А (увеличением удельного количества $V_{\text{аморф}}$ на поверхности), так и с введением фторсодержащего активатора.

В результате борирования имеет место изгиб образцов, причем сторона с более толстым боридным покрытием (сторона, на которую наносилась обмазка) является выпуклой. Характер зависимости стрелы прогиба от толщины слоя А аналогичен зависимости, представлен-

ной на рис.2.

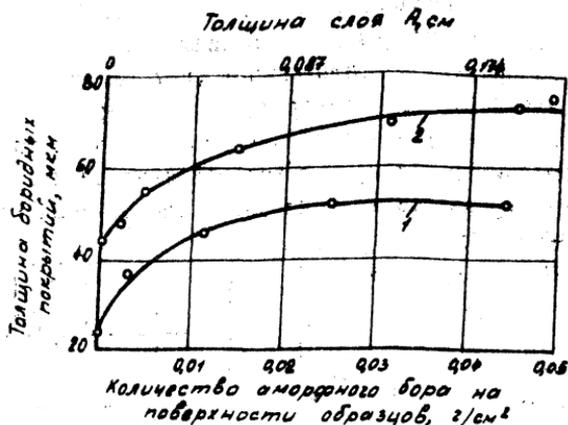


Рис.2. Толщина боридных покрытий в зависимости от толщины слоя обмазки; 1070°С, 3 ч.
1 - без добавки активатора; 2 - с добавкой 2% KBF_4 от веса карбида бора

Отжиг образцов с обмазками различного состава в порошке B_4C с добавкой KBF_4 показал, что толщина боридных покрытий не зависит от введения в состав обмазки активаторов (KBF_4 , NaF).

Фазовый состав образующихся боридных покрытий зависит от толщины слоя А. На поверхности образцов, не покрытых обмазкой или покрытых ее тонким слоем, образуется слой фазы α - MoB; увеличение толщины обмазки выше некоторого значения приводит к образованию покрытия, состоящего из двух слоев: верхнего, представляющего борид Mo_2B_5 , и нижнего - α - MoB. На рис.3 показана зависимость суммарной толщины слоев образующихся фаз и толщины слоя фазы Mo_2B_5 от величины слоя А.

Представленные выше результаты исследования свидетельствуют о возможности получения покрытий разной толщины и фазового состава на одной обрабатываемой поверхности. Это подтверждается при борировании образцов, одна из сторон которых частично покрыта обмазкой. Полученное таким образом распределение толщины боридных слоев по длине образца показано на рис.4.

По нашему мнению, полученные результаты можно объяснить следующим образом. Состав газовой фазы у поверхности молибдена,

границей со слоем А, является промежуточным между равновесными составами газовых фаз изолированных слоев А и В. Различие равновесных составов газовых фаз изолированных слоев А и В состоит в том, что содержание субгалогенидов (при галогенном транспорте бора) или B_2O_2 (при кислородном транспорте) в газовой фазе слоя А выше, чем в газовой фазе слоя В. Соответственно содержание субгалогенидов или B_2O_3 в газовой фазе слоя В выше, чем слоя А. Наличие градиента концентрации газовых компонентов

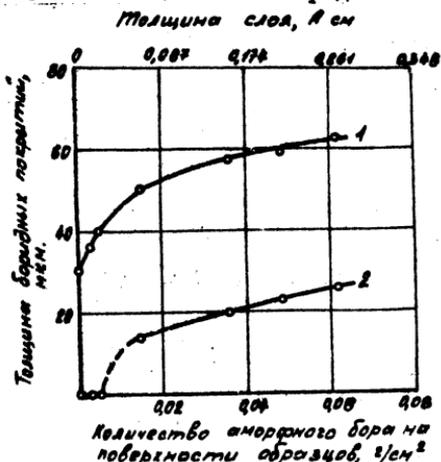


Рис.3. Толщина боридных слоев в зависимости от толщины слоя обзаки; 1100°C, 3ч, без добавки активатора. 1-суммарная толщина боридных слоев; 2-толщина слоя B_2O_5

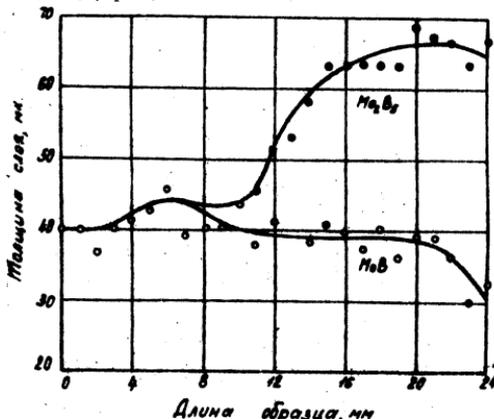


Рис.4. Распределение толщины боридных слоев по длине образца; 1100°C, 1,5ч, с добавкой KBF_4 в порошок карбида бора

приводит к диффузии низших соединений из слоя А в слой В, а выших в обратном направлении. Такое перераспределение приводит к уменьшению содержания низших соединений (которые и осуществляют поставку бора на поверхность металла) в слое А, т.е. к уменьшению активности газовой фазы этого слоя. Скорость диффузионного перераспределения компонент газовых фаз антибатна диффузионным сопротивлениям слоев В и А. При увеличении толщины слоя А уменьшается отток низших соединений с границы раздела "поверхность металла - слой А" и приток к ней высшего соединения. Увеличивается также время, необходимое для восстановления поступившего в

слой А высшего соединения. Таким образом, с увеличением толщины слоя А состав газовой фазы у поверхности металла приближается к равновесному для изолированного слоя А. Очевидно, что при достижении достаточно большой толщины слоя А влияние слоя В становится незначительным, т.е. реализуется насыщением из среды А.

Динамика перераспределения газовых компонентов и их реакций в противоположных слоях, по нашему мнению, и определяет характер зависимостей, представленных на рис.2.

Повышение активности сред А и В приводит к увеличению толщин образующихся боридных покрытий. Так, введение KBF_4 в контейнер увеличивает толщину покрытий (кривая 2, рис.2) по сравнению с процессом без введения активатора (кривая I).

Фазовый состав покрытий и их толщина (рис.3 и 4) при прочих равных условиях определяются скоростью поставки бора к насыщаемой поверхности. С увеличением толщины слоя А (т.е. с увеличением активности газовой фазы у поверхности металла) растут общая толщина слоя и удельный объем фазы Mo_2B_5 . Данные, приведенные на рис.4, показывают возможность локализации газовой фазы с более высокой активностью на определенных участках поверхности. Предложенная методика борирования позволяет получать боридные слои различной толщины и фазового состава на разных участках изделий. При этом очевидно, что минимальная получаемая толщина покрытия регулируется свойствами слоя В. Уменьшение "эффекта угла" может достигаться удалением обмазки с острых кромок.

Изгиб образцов определяется разницей объемных изменений, имеющих место при образовании соединений на противоположных сторонах образца. Увеличение объема, составляющее при образовании α - MoB и Mo_2B_5 соответственно 1,29 и 1,75, приводит к появлению растягивающих напряжений в поверхностных зонах металла. Величина напряжений растет с увеличением толщины образующихся покрытий. Различие в величине растягивающих напряжений на противоположных сторонах образцов, имеющее место из-за разности толщин образующихся покрытий, приводит к появлению изгибающего момента, причем вогнутой является сторона с боридным покрытием меньшей толщины (сторона с меньшими растягивающими напряжениями).

Описанная технология борирования при однократном использовании материала слоя А, по-видимому, позволяет стабилизировать

параметры процесса борирования при многократном использовании материала слоя В, поскольку вклад слоя А в поставку бора к насыщающей поверхности достаточно велик.

Диффузионное борирование с частичным покрытием образкой позволяет проследить закономерности роста покрытий в зависимости от скорости поставки бора на малом количестве образцов и небольшом количестве экспериментов.

В случае, когда увеличение активности насыщающей среды приводит к переходу от роста однофазного покрытия к росту покрытия, состоящего из двух слоев различного фазового состава, как это имеет место в нашем случае, распределение толщины слоев по длине образца позволяет установить предельно возможные при данной температуре и времени выдержки значения толщины нижней фазы.

Предлагаемая методика может быть полезна при исследовании кинетики роста толщины слоев некоторых соединений при диффузионном насыщении металлов.

ВЫВОДЫ

1. Описана методика борирования молибдена в порошковых средах с разделением составляющих ее борлирующих компонентов (карбида бора и аморфного бора).

2. Установлено, что с увеличением количества наносимого на поверхность аморфного бора растет толщина получаемых боридных покрытий.

3. Установлено, что фазовый состав боридных покрытий на молибдене определяется скоростью поставки бора к насыщаемой поверхности.

4. Показана возможность использования предлагаемой методики для исследования кинетики роста слоев низших фаз при насыщении металлов, образующих многофазные покрытия в активных насыщающих средах.

Л и т е р а т у р а

1. Вишняков Д. Я. , С о в а л о в а А. А. Цементация нержавеющей стали. Научные доклады высшей школы, серия "Металлургия", 1958, № I.

2. Авт.св. СССР, кл.48в, 9/06, № 277497, 28.07.67.

3. К а л и н и н А. Т. , К у н ц о в с к и й М. Н. , З а й ц е в а А. Я. "Металловедение и обработка металлов", 1956. № II.