

## ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЖЕЛЕЗНОЙ МЕТАЛЛОКЕРАМИКИ

Л. Г. Ворошнин, Л. С. Ляхович, Г. Ф. Протасевич

Металлокерамические детали применяются в самых различных областях промышленности: автомобиле- и тракторостроении, электротехнической промышленности, текстильском и сельскохозяйственном машиностроении, на предприятиях железнодорожного транспорта и т.д.

Дальнейшее расширение номенклатуры и областей применения металлокерамических изделий сдерживается их недостаточной надежностью. Особо остро стоит вопрос повышения прочности, износостойкости и коррозионной стойкости металлокерамических материалов. По мнению авторов немаловажная роль в решении указанного вопроса должна принадлежать химико-термической обработке.

Систематические исследования химико-термической обработки металлокерамических материалов до настоящего времени практически не проводились. Исследованы и получили некоторое распространение лишь такие процессы, как цементация, нитроцементация и хромирование [1 - 7]. Насыщение осуществлялось либо из газовой фазы, либо из порошков. Технологичные и весьма производительные жидкостные методы химико-термической обработки необоснованно отвергаются. Мотивируется это тем, что расплав в процессе насыщения может проникнуть в поры и впоследствии привести к коррозии и преждевременному выходу изделий из строя. Экспериментально этот вывод не подтвержден.

Нами исследованы процессы борирования, силицирования и хромосилицирования железной металлокерамики. Указанные процессы выбраны исходя из следующих соображений: борирование компактных материалов является весьма эффективным методом повышения их износостойкости, силицирование - коррозионной стойкости, а хромосилицирование - прочностной.

Исследования выполнены на металлокерамических образцах с плотностью 85, 75 и 65% от теоретической, изготовленных из Броварского железного порошка марки ПЭМ. Для сравнения в идентичных условиях обрабатывались образцы армированного железа. Часть металлокерамических образцов предварительно цементировалась в твердом карбюри-

затворе при температуре 950°C в течение 5 часов (глубина слоя I, 0-I, 5 мм).

Электролизное борирование проводилось в расплавленной буре, жидкостное - в расплаве 30% В<sub>4</sub>С + 70% Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Силицирование и хромосилицирование осуществлялось в расплавах, разработанных на кафедре металловедения Белорусского политехнического института:

1. (2/3 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + 1/3 NaCl) + 20% Киси I,
2. (2/3 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + 1/3 NaCl) + 10% Си 75,
3. (65% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + 35% SiC) + 50% NaCl,
4. Расплав № 1\*
5. Расплав № 2\*

Кинетика формирования диффузионных слоев изучалась при температурах 850 - 1100°C (время насыщения I-6 часов). Полученные результаты приведены в табл. I.

Сколько-нибудь заметного увеличения глубины диффузионных слоев на металлокерамических образцах плотностью 85% по сравнению с компактными не происходит. При меньшей плотности ускорение диффузии более значительно (табл. 2). Заметное увеличение скорости формирования диффузионных слоев имеет место при общей пористости 20% и выше. При плотности металлокерамики 65% глубина диффузионных слоев увеличивается на 50-70%. Отмеченная закономерность связана с принципиальным изменением (при уменьшении плотности) в соотношении открытых и закрытых пор. При относительной плотности 95-90% количество открытых пор составляет от 0 до 20% от их общего числа, а при  $\gamma = 75%$  и ниже количество открытых пор увеличивается до 98% [8].

Большое влияние на скорость диффузии оказывает величина и характер распределения пор: мелкие равномерно распределенные поры в большей мере ускоряют диффузионные процессы.

Боридный слой на металлокерамических материалах имеет характерное "игольчатое" строение, хотя и менее ярко выраженное, чем на компактных материалах, и состоит из боридов Fe<sub>2</sub>B и Fe<sub>3</sub>B. В случае борирования металлокерамики замечено весьма существенное увеличение толщины сплошного слоя боридов, что связано с особенностями его формирования. С понижением плотности образцов относительное содержание в слое высокобористой фазы (FeB) уменьшается (при элект-

\*) Составы расплавов могут быть затребованы в НИИСе Белорусского политехнического института.

## Влияние условий насыщения на глубину диффузионных слоев

Условия насыщения	Глубина диффузионных слоев, мк														
	Силицирование						Хромосилицирование								
	100% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$		Расплав I <sup>2)</sup>				Расплав I <sup>3)</sup>								
$t, \text{ }^\circ\text{C}$	об-щая слой бор-дов	Fe - армо	Fe ( $\gamma=85\%$ )	Fe - армо	Fe ( $\gamma=35\%$ )	Fe - армо	Fe - армо	Fe - армо	Fe - армо	Fe - армо	Fe - армо	Fe - армо	Fe ( $\gamma=85\%$ )	Fe ( $\gamma=85\%$ )	Fe ( $\gamma=85\%$ )
	об-щая слой бор-дов	Fe - армо	Fe ( $\gamma=85\%$ )	об-щая слой бор-дов	Fe - армо	Fe - армо	Fe - армо	Fe - армо	Fe - армо	Fe - армо	Fe - армо	Fe - армо	Fe - армо	Fe - армо	Fe - армо
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
I	74	38	82	48											
850	3	132	73	154	108										
	5	165	83	167	135										
I	112	68	130	93											
900	3	190	106	190	176										
	5	242	125	238	210										
I/2 <sup>4)</sup>	140	73	145	95	50	50	45	45	45	40	44				
950	3/4	260	144	260	217	80	120	120	120	60	74				
	5/6	300	160	298	240	130	98	150	150	80	96				

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	2	-	-	-	-	120	90	85	85	70	70	29	42	7
1000	4	-	-	-	-	175	140	210	210	100	100	42	45	8
	6	-	-	-	-	200	140	235	235	136	136	52	67	12
	2	-	-	-	-	140	115	110	110	100	100	52	39	8
1050	4	-	-	-	-	310	230	295	160	150	150	45	47	9
	6	-	-	-	-	440	225	410	200	210	210	52	68	14
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	62	75	10
1100	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	95	100	13
	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	105	123	17

Примечания. 1. Результаты, полученные при жидкостном сорбировании, приведены в работе [9]. 2. В расписке 2 получены результаты, близкие к приведенным для расписки 1. 3. Результаты, полученные в расписках 1 и 2, практически идентичны. 4. В знаменателе - время сорбирования, в числителе - время силицирования и хромосилицирования.

Злинные плотности металлокерамики на глубину диффузионного слоя

№ л/п	Вид обработки	Глубина диффузионного слоя, мк		
		$\gamma = 100\%$	$\gamma = 85\%$	$\gamma = 75\%$
1	Жидкостное борирование $t = 980^\circ\text{C}$ , $\tau = 3$ часа	158/60	163/110	190/143
2	Электролизное борирование $t = 900^\circ\text{C}$ , $\tau = 3$ часа, $i = 0,25$ а/см <sup>2</sup>	200/120	210/160	220/184
3	Хромосилицирование ( $t = 1100^\circ\text{C}$ , $\tau = 4$ часа): расплав 1 расплав 2	110 110	145 135	165 160
				255/190*
				300/264
				175

\* В числителе - общая глубина слоя, в знаменателе - сплавленного слоя боридов.

тройном борировании с 62 ( $\gamma = 100\%$ ) до 48% ( $\gamma = 75\%$ ). Боридный слой на металлокерамических материалах менее текстурован.

При силицировании в расплаве 3 на эрмо-железе образуются однофазные диффузионные слои кремнистого феррита, в расплавах I и 2 слои  $\alpha$  - твердого раствора образуются лишь при температуре 950°C и времени насыщения не более 4-х часов. Во всех остальных случаях образуются многофазные диффузионные слои:  $\alpha + \alpha'$  или  $\alpha + \alpha' + \eta$  ( $\text{Fe}_2\text{Si}_5$ ). Последняя фаза образуется при температуре процесса 1050°C и времени насыщения свыше 4-х часов. На порошковых образцах многофазные диффузионные слои начинают образовываться при 1000°C и выше и времени насыщения 6 часов. При одинаковых условиях насыщения относительное содержание химических соединений в диффузионном слое порошковых образцов ниже, чем компактных.

В случае хромосилицирования диффузионный слой на железных образцах представляет собой  $\alpha$  - твердый раствор кремния и хрома в железе. На предварительно цементированных образцах при хромосилицировании образуется двухфазный слой: карбидный слой с поверхности образца и слой  $\alpha$  - твердого раствора под ним (в табл. I приведена толщина только карбидного слоя). Насыщающая способность обоих расплавов примерно одинакова. Микротвердость  $\alpha$  - твердого раствора в зависимости от условий насыщения изменяется от 180 до 400 кг/мм<sup>2</sup>. Твердость карбидного слоя 1800 - 2200 кг/мм<sup>2</sup>.

### Свойства диффузионных слоев

Влияние химико-термической обработки на механические свойства металлокерамики показано в табл. 3. Приведенные результаты позволяют сделать ряд важных выводов. Химико-термическая обработка позволяет на 25-30% повысить прочность металлокерамики с плотностью 85% и на 60-80% - металлокерамики с плотностью 75-65%. Ударная вязкость при этом остается на прежнем уровне или даже несколько повышается. Особенно резкое повышение прочностных характеристик наблюдается в случае химико-термической обработки предварительно цементированных образцов (прочность на изгиб повышается по сравнению с исходными образцами в 2,5-3 раза).

Улучшение механических свойств происходит не за счет образования диффузионного слоя, а за счет дополнительного спекания, имею-

Влияние химико-термической обработки на механические свойства металлокерамики

№ п/п	Вид обработки	$d_H$ , кгм/см <sup>2</sup>						$\sigma$ изг. кг/мм <sup>2</sup>											
		$\gamma = 85\%$		$\gamma = 75\%$		$\gamma = 65\%$		$\gamma = 85\%$		$\gamma = 75\%$		$\gamma = 65\%$							
		t <sub>I</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>I</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>I</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>I</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>I</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>I</sub>	t <sub>2</sub>						
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14						
I	Исходный	0,7		0,23		0,20		25,3		13,3		8,2							
2	Жидкостное борирование ( $\tau = 5$ часов)	0,63	0,63	0,33	0,20	0,13	0,13	0,13	34,9	35,6	23,2	25,1	14,8	15,8					
3	Хромосилицирование (расплав 2, $\tau = 4$ часа)	1,2		1,2		0,26		0,30		0,13		0,20		32,9	32,8	20,4	22,0	13,4	14,6
4	Цементация ( $t = 950^\circ\text{C}$ , $\tau = 5$ час) + бориро- вание ( $\tau = 5$ часов)	0,33		0,46		-		-		-		-		61,8	65,1	-		-	
5	Цементация ( $t = 950^\circ\text{C}$ , $\tau = 5$ час) + хромосили- цирование (расплав 2, $\tau = 4$ часа)	0,70		0,66		-		-		-		-		49,5	94,5	-		-	
6	Ложное борирование	1,36	1,33	0,27	0,30	0,16	0,13	0,13	33,4	31,4	20,8	22,8	12,8	13,1					
7	Ложное хромосилициро- вание	1,30	1,56	0,30	0,40	0,16	0,20	0,20	36,1	35,6	35	17,1	11,4	12,2					

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
8 Цементная - лужное борирование	0,33	0,23	-	-	-	-	-	56,2	54,2	-
9 Цементная + лужное хромосилицирование	0,20	1,23	-	-	-	-	-	44,9	42,0	-
10 Борирование несле- печенных образцов	0,73	0,66	-	-	-	-	-	-	-	-
11 Хромосилицирование испеченных образ- цов	0,83	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-

Примечание. При борировании  $t_1 = 950^\circ\text{C}$ ,  $t_2 = 1000^\circ\text{C}$ , при хромосилицировании  $t_1 = 1050^\circ\text{C}$ ,  $t_2 = 1100^\circ\text{C}$ .

ного места в процессе насыщения. Об этом убедительно свидетельствуют данные, полученные на образцах, подвергнутых "ложной химико-термической обработке" (нагрев по тем же режимам в расплаве бурой, восстановленной 3%  $K_4Fe(CN)_6$ ). Уровень механических свойств, характерный для исходных образцов, может быть получен в результате химико-термической обработки металлокерамики, не подвергнутой предварительному спеканию.

Хромосилицирование предварительно цементированных образцов и особенно борирование позволяют значительно повысить износостойкость металлокерамических материалов не только по сравнению с исходным состоянием, но и по сравнению с цементацией, (табл. 4). Диффузионные слои, основой которых является  $\alpha$ -твердый раствор (силицирование, хромосилицирование) высокой износостойкостью не обладают. Хромосилицированные образцы обладают повышенной жаростойкостью и коррозионной стойкостью в некоторых средах. Жаростойкость хромосилицированных образцов изучалась при температурах 650, 750 и 850°C в воздушной атмосфере ( $T_{исп.} = 24$  часа). Особенно резко повышает жаростойкость хромосилицированных компактных образцов (обработка в расплаве 5 повышает жаростойкость при 650°C - в 20 раз, при 750°C - в 30 раз и при 850°C - в 60 раз). С увеличением пористости адгезионные свойства хромосилицированного слоя постепенно теряются, что, вероятно, связано с увеличением количества открытых пор. Так хромосилицирование с предварительной цементацией металлокерамики с плотностью 85% повышает жаростойкость при исследованных температурах по сравнению с исходным состоянием лишь в 3 раза. Хромосилицирование примерно в 3 раза повышает коррозионную стойкость металлокерамики ( $\gamma = 85\%$ ) в водных растворах хлористых солей (5% раствор  $NaCl$ ) и щелочей (10% раствор  $NaOH$ ). Как силицирование, так и хромосилицирование от коррозии в водных растворах кислот не защищают. Однако следует заметить, что сам диффузионный слой в процессе испытания не разрушается, а разрушению подвержена основа образца, расположенная непосредственно под диффузионным слоем. Хромосилицирование хорошо защищает металлокерамику от атмосферной коррозии. Коррозионная стойкость борированных образцов не проверялась.

Была также проведена проверка тезиса неприемлемости процессов жидкостного насыщения для поверхностного упрочнения металлокерамических изделий. Образцы ( $\gamma = 85\%$ ), подвергнутые борированию

## Износостойкость диффузионных слоев

№ ПП	Химико-термическая обработка	Режим насыщения		Дополнитель- ная обра- ботка	Режим обработки		Износ, мм <sup>3</sup>
		t, °C	τ, часы		t, °C	τ, часы	
I	Исходные			-	-	-	5,5
2	Цементация	950	5	закалка + отпуск	850	200 I	2,5
3	Цементация + хромирование	950 1100	5 4	закалка + отпуск	900 150-180	I	1,4
4	Борирование (30% B <sub>4</sub> C + 70% Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> )	1050	5	-	-	-	0,94
5	Цементация + борирование (30% B <sub>4</sub> C + 70% Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> )	950 950	5 5	-	-	-	1,02
6	Цементация + борирование (30% B <sub>4</sub> C + 70% Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> )	950 950	5 5	закалка + отпуск	850 200	I	0,87

и хромосилицированию, выдерживались в течение 3000 часов на воздухе и в эксикаторах и после этого подвергались соответствующим исследованиям. Изломы и поверхность образцов следов коррозии не имели. Сам факт проникновения расплавов внутрь образцов по порам также не установлен. Механические свойства металлокерамики в результате длительного хранения не снижаются.

#### В ы в о д ы

Полученные результаты позволяют рекомендовать жидкостные процессы насыщения металлокерамики ( $\gamma = 90-80\%$ ) различными элементами как равноценные с процессами насыщения из газовой фазы и из порошков.

Борирование и хромосилицирование металлокерамики можно рекомендовать для использования в промышленности с целью повышения ее износостойкости (как при работе в обычных условиях, так и в слабо агрессивных средах и при повышенных температурах).

#### Л и т е р а т у р а

1. P. J. Brotherton, M. A. Howes, "Metal Treatm. a. Drop. Forging" 50, № 217, 1963.
2. А. А. Шмыков, А. А. Королев, Л. Г. Ерченко. Методы повышения механических свойств деталей машин, изготовленных спеканием железного порошка. Передовой технический опыт. Вып. I. Тема 2, 1961.
3. В. Н. Свйкина, М. П. Калянова. Сб. "Научно-исследовательские труды ВНИИЛТЕКМАШ и ЦНИИМАШДЕТАЛЬ". М., 1958.
4. М. Я. Куцер. Исследование возможности изготовления деталей прессформ методом порошковой металлургии из отходов стали ШХ15. Кандидатская диссертация, БПИ, 1967.
5. И. Д. Радомысельский, А. Ф. Жорняк, Н. В. Андреева, Г. П. Негода. Порошковая металлургия. 1964, № 3.
6. А. В. Горчаков. Автореферат канд. диссертации. ИИИ АВТОПРОМ, 1957.
7. S. V. G. Vradburg, P. E. Matthews. "Metals Engn. Quart", 2, № 2, 1962.
8. С. В. Белов. Изв. вузов. - Машиностроение. № I, 1966.
9. Г. Ф. Протасевич, Л. Г. Ворошнин, Л. С. Ляхвич, М. Я. Куцер. Сб. "Проблемы металловедения и прогрессивная технология термической обработки". Минск, 1968.