

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ УПРАВЛЕНИЯ СОСТАВОМ И СВОЙСТВАМИ ИЗНОСОСТОЙКИХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТЯХ ВОССТАНАВЛИВАЕМЫХ ДЕТАЛЕЙ

Н.Т. Кривочуров, В.В. Миронов, Д.С. Зудилов, А.В. Ишков

Авторами исследуются способы управления составом и свойствами поверхностных слоев, получаемых при электроконтактном напекании на металлические поверхности порошка железа, который модифицирован различными органическими полимерами. Исследованы адсорбционные процессы в системах железный порошок - полистирол и железный порошок - карбамидоформальдегидная смола КФ-Ж, установлены оптимальные соотношения компонентов и показано, что достигнутое содержание неметаллов (0,85 % С и 0,38 % N) в полученном при электроконтактном напекании износостойком слое ($T=950\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=3\text{ сек.}$) коррелирует с физико-химическими характеристиками адсорбции, составом, функциональностью и фазовым состоянием полимера.

Ключевые слова: порошковые материалы, адсорбция, полистирол, карбамидоформальдегидная смола, электроконтактное напекание

В настоящее время для восстановления изношенных поверхностей металлических деталей и их упрочнения в машиностроении, химической и перерабатывающей промышленности, наряду с электрохимическим, газопламенным и плазменным нанесением металлических и композиционных покрытий, широко используют и высокопроизводительные методы индукционной наплавки и электроконтактного напекания (ЭКН) [1, 2]. Для упрочнения уже обработанных поверхностей металлических деталей применяют различные методы термической и химико-термической обработки (ТО, ХТО) [3].

Метод ЭКН позволяет за короткие промежутки времени (3-5 сек) получать на поверхности детали толстые (до 1-3 мм) и плотные слои, экономя при этом электроэнергию и расходные материалы. Преимуществом ЭКН является и высокое качество поверхности изделия, зачастую не требующей дополнительной механической обработки. Однако имеющийся ассортимент порошковых материалов не позволяет получать этим методом износостойкие слои, содержащие значительные количества неметаллических элементов (С, N, S, В), которые бы обеспечивали им необходимые при приработке и эксплуатации свойства, без применения дорогостоящих добавок легирующих элементов (Ni, Cr, Mn, Co и др.) [4]. Кроме того, кинетические и термодинамические особенности процесса ЭКН не позволяют непосредственно вводить добавки неметаллических элементов.

В работе [5] было предложено проводить насыщение железного порошка углеродом перед ЭКН путем его длительного нагрева с карбюризатором и выдержкой в печи,

однако это существенно снижает эффективность технологии в целом.

Ранее нами было показано, что даже на поверхности твердых и инертных частиц тугоплавких карбидов, нитридов и карбонитридов титана при адсорбции олигомерных связующих из растворов и расплавов, образуются измененные полимолекулярные слои полимера, настолько прочно связанные с поверхностью частиц указанных наполнителей, что при отверждении таких композиций происходит изменение не только кинетических параметров процесса, но и свойств получающихся материалов [6]. Так как химическим составом и функциональностью большинства олигомеров можно легко управлять при их получении, а сами органические ВМС могут служить поставщиками активных частиц, содержащих атомы С, N, S, В и других неметаллов в процессах ЭКН, то применение металлических порошков с адсорбированным на их поверхности полимером может стать одним из решений указанной проблемы метода ЭКН.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности насыщения поверхностных износостойких слоев углеродом и азотом при электроконтактном напекании частиц железного порошка, модифицированного различными полимерами, и управление этим процессом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментов использованы: железный порошок марки ПЖВ 2.160.28 (ГОСТ 9849-86), полистирол эмульсионный (ГОСТ 9440-60), карбамидоформальдегидная смола КФ-Ж (ГОСТ 14231-78).

Композиции приготавливались смешиванием порошка ПЖВ с растворами полистирола в толуоле и КФ-Ж в воде, растворы ВМС вводились в железный порошок, композиции перемешивались до однородного пастообразного состояния и выдерживалась необходимое время до установления адсорбционного равновесия. Адсорбционные равновесия в исследованных системах изучали рефрактометрически (ИРФ-454Б2М), по предварительно построенным калибровочным зависимостям.

Электроконтактное напекание полученных композиций осуществляли на установке типа 011.1.02Н (ВНПО «Ремдеталь»), режимы напекания: напряжение холостого хода трансформатора $U_{х.х.}=4,94$ В, ток напекания $I_n=10,77$ кА, линейная скорость напекания $v_n=2,24 \cdot 10^{-3}$ м/с (частота вращения детали $n=(1,7...50) \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$), нормальное давление на слой $P_N=3,12$ кН.

Содержание углерода в износостойком слое определяли на экспресс-анализаторе АН-7529 по ГОСТ 22536.1-77, содержание азота по методу Кьельдаля с титриметрическим окончанием по ГОСТ 12359-81. Отбор проб для химического анализа предусматривал удаление верхней, наиболее окисленной части слоя, толщиной 0,3-0,5 мм, и его кромок - шириной 1 мм, оставшаяся часть слоя срезалась резцом и полученная стружка измельчалась, масса навески для анализа составляла 0,5-0,7 г.

Распределение неметаллических элементов по объему слоя исследовали на сканирующем Оже-микроанализаторе РН1-660 (Perkin-Elmer), при напряжении 15,0 кВ, силе тока 1,5 А и увеличении 0,3 кХ.

Рентгенофазовый анализ проводили на приборе ДРОН-2 по методу порошка (излучение $Co-K\alpha$, скорость углового перемещения образца 1 град/мин).

Металлографические исследования образцов проводили на травленных (4 % раствор HNO_3 в спирте) шлифованных образцах на микроскопе Neophot-30 и растворов электролитом на микроскопе BS-300 (900 \times и 3000 \times).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установление адсорбционного равновесия в изученных системах определялось путем снятия кинетических кривых адсорбции [6]. На рисунке 1 приведены кинетические кривые адсорбции использованного олигомера КФ-Ж на поверхности железных порошков различных фракций.

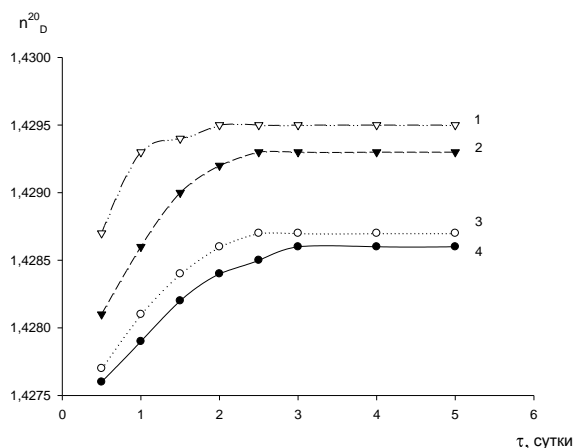


Рисунок 1. Кинетические кривые адсорбции олигомера КФ-Ж из водного раствора на поверхности частиц различных фракций порошка ПЖВ: 1 - 25 мкм, 2 - 50 мкм, 3 - 90 мкм, 4 - 130 мкм

В течение первых 2-3 суток после контакта растворов КФ-Ж с адсорбентом наблюдалось установление постоянного значения показателя преломления его растворов, свидетельствующее об установлении адсорбционного равновесия. Аналогичные зависимости получены и для системы железный порошок-полистирол в толуольном растворе.

Исследование влияния состава растворов адсорбатов на содержание углерода в напеченном слое показало различную активность исследуемых полимеров в процессах ЭКН.

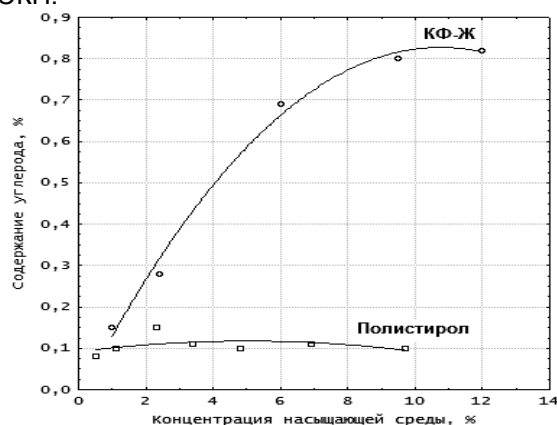


Рисунок 2. Влияние концентрации растворов полимеров на содержание углерода в износостойком слое

Как видно из рисунка 2 состояние полимера в растворе сильно влияет на усвоение неметаллов в методе ЭКН. Так полистирол, являющийся типичным полимером и образующий в толуоле истинный молекулярный раствор, увеличивает содержание углерода в напеченном слое не более чем на 0,1% от его

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ УПРАВЛЕНИЯ СОСТАВОМ И СВОЙСТВАМИ ИЗНОСОСТОЙКИХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТЯХ ВОССТАНАВЛИВАЕМЫХ ДЕТАЛЕЙ

исходного содержания в порошке. Совершенно иное влияние оказывает олигомер КФ-Ж, с увеличением содержания смолы наблюдается резкое увеличение содержания углерода в слое. Однако повышение концентрации КФ-Ж в водном растворе выше 12 % нецелесообразно, так как не приводит к дальнейшему содержанию углерода в износостойком слое.

Учитывая кратковременность температурного воздействия в методе ЭКН, важным параметром процесса является размер частиц железного порошка, который, как оказалось, проявляет себя иначе, чем при адсорбции.

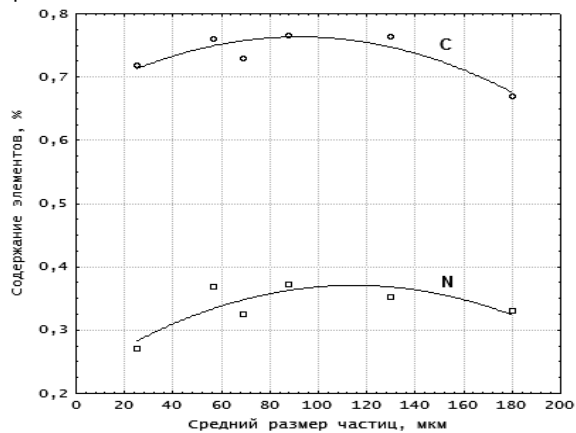


Рисунок 3. Влияние размера частиц металлического порошка, модифицированного смолой КФ-Ж, на содержание углерода и азота в износостойком слое

Проведенные эксперименты показали (рисунок 3), что при изменении среднего размера частиц от 25 до 180 мкм содержание углерода в слое изменяется лишь на 0,095%, а содержание азота на 0,103%. Это свидетельствует о слабом влиянии размера частиц на параметры насыщения напекаемого слоя исследованными неметаллами, что связано с компенсацией увеличения объема частиц порошка ПЖВ с ростом их размера, за счет губчатой формы. При этом, однако, наличие развитой системы пор в частицах железа облегчает диффузию адсорбата и последующее насыщение слоя продуктами его термической диссоциации и пиролиза [7].

Более сильное влияние на процесс насыщения напекаемого износостойкого слоя неметаллами оказывает время выдержки при температуре спекания (950 °С), что подтверждается зависимостями, представленными на рисунке 4.

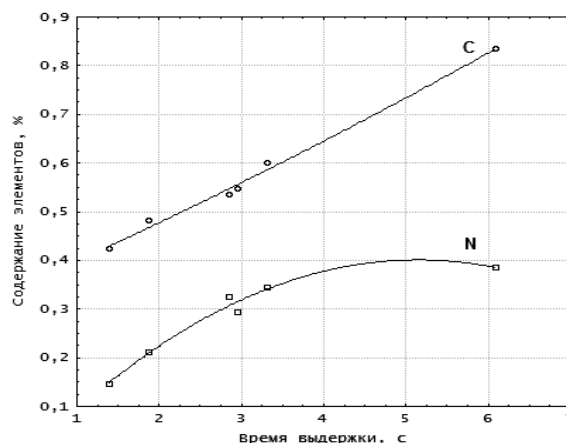


Рисунок 4. Влияние времени выдержки при температуре напека на содержание углерода и азота в износостойком слое ($T = 950^{\circ}\text{C}$)

С уменьшением времени выдержки, при постоянной температуре (950 °С), содержание углерода и азота в слое уменьшается на 0,41% и 0,23% соответственно. Это говорит о том, что концентрация углерода на поверхности частицы и в ее объеме возрастает более интенсивно, кроме того, содержание азота по мере выдержки слоя стремится к равновесию, в то время как насыщение его углеродом в выбранных условиях ЭКН – неравновесный процесс. Так или иначе, увеличение временной выдержки слоя при температуре спекания обеспечивает достижение на поверхности частицы высокого градиента концентрации неметаллов и можно предположить, что при увеличении времени выдержки насыщение износостойкого слоя, получаемого из частиц порошка ПЖВ, модифицированных смолой КФ-Ж, протекает на всю их глубину. Однако для доказательства этого предположения необходима оценка распределения неметаллов по объему частиц.

Рентгенофазовыми исследованиями образцов, спеченных при времени выдержки 3 секунды, установлено присутствие в нем до 35% аустенита, а также мартенсита, с содержанием углерода до 0,75%. Отмечается также качественное наличие в слое цементита. Увеличение параметра решетки аустенита до 3,6193 Å показывает растворение в нем 1,6-1,8 % азота, следовательно, при ЭКН частиц железного порошка, модифицированного смолой КФ-Ж, происходит совместное диффузионное насыщение износостойкого слоя углеродом и азотом.

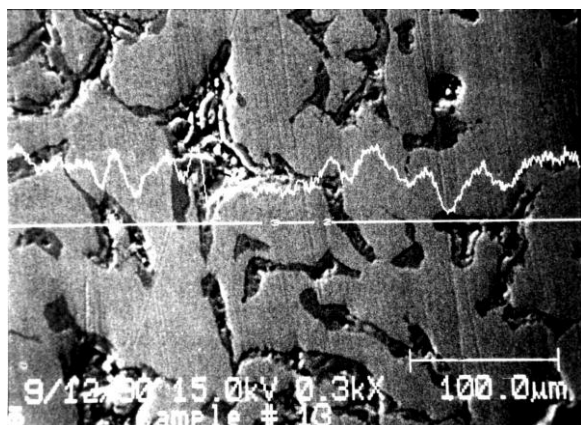


Рисунок 5. Распределение углерода и микро-структура износостойкого слоя

Зависимость изменения содержания углерода по сечению слоя (рисунок 5), исследованная по Оже-спектрам, показывает наличие участков его повышенного и пониженного содержания. Наложение кривой распределения неметалла на картину микрошлифа износостойкого слоя свидетельствует о снижении концентрации С в области пор, участки повышенного содержания углерода, соответствуют границам частиц, образующих пору. В целом же можно отметить относительно равномерное распределение углерода по объему частицы, что связано, вероятно, с наличием пор на частицах губчатой формы.

Известно также, что атомы насыщающих элементов диффундируют наиболее интенсивно по границам зерен [3, 7]. Поэтому мелкозернистое строение металла, обусловленное скоростным нагревом, также может служить объяснением полученного распределения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследование адсорбционных процессов, происходящих при модификации поверхности частиц железного

порошка растворами полимеров и олигомеров, химического состава, микроструктуры и фазового состава износостойкого слоя, полученного методом ЭКН на поверхностях восстанавливаемых металлических деталей, а также анализ распределения неметаллов С и N, показали, что указанными процессами можно управлять, изменяя природу, состав и фазовое состояние полимера в растворе, характеристики адсорбционного равновесия, размер и состояние поверхности частиц железного порошка.

При проведении электроконтактного напекания частиц железного порошка ПЖВ, поверхность которого модифицирована смолой КФ-Ж, при температуре 950 °С и выдержке 3 сек, происходит интенсивное совместное насыщение износостойкого слоя углеродом и азотом.

Концентрация углерода в получаемом износостойком слое достигает 0,85 %, а азота - 0,38 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ткачев В.Н. Индукционная наплавка твердых сплавов. М.: Машиностроение, 1970.
2. Волошин Л.Г. Химико-термическая обработка металлокерамических материалов. Минск: Наука и техника, 1977.
3. Термическая обработка в машиностроении: справочник. Под ред. Ю.М. Лахтина, А.Г. Рахштадта. -М.: Машиностроение, 1980.
4. Лахтин Ю.М. // Сб. «Новые методы химико-термической обработки в машиностроении». -М.: МАДИ, 1982. -С. 4-7.
5. Тарасов Ю.С. Исследование электроконтактного напекания металлических порошков, как возможного способа восстановления деталей: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. -Челябинск, 1970.
6. Ишков А.В., Сагалаков А.М. // Журнал прикладной химии. -Т. 77. -Вып. 10. -2004. -С.1647-1653.
7. Кривочуров Н.Т. // Тез. научн. конф. «Роль Алтайского края в решении продовольственной программы» -Барнаул: АСХИ, 1987. -С. 210-211.