

ОБ ОДНОМ СПОСОБЕ УПРАВЛЕНИЯ СОСТАВОМ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ВОССТАНАВЛИВАЕМОЙ ДЕТАЛИ

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

Алтайский государственный аграрный университет,
г. Барнаул, Россия

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

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, методами термической и химико-термической обработки [1], широко используют и высокопроизводительные методы индукционной наплавки и электроконтактного напекания (ЭКН) [2, 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 обоснование способа управления 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 выдерживались 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 $n = (1,7 \dots 50) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$), 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.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установление адсорбционного равновесия в изученных системах определялось путем снятия кинетических кривых адсорбции [6]. 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. Затем было проведено исследование влияния состава растворов адсорбатов на содержание углерода в напеченном слое, которое показало различную активность исследуемых полимеров в процессах ЭКН.

Как видно из рисунка 1 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 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 увеличению содержания 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.

Проведенные эксперименты показали (рисунок 2, а), 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 напечаемого слоя исследованными неметаллами, что связано с компенсацией увеличения объема частиц порошка ПЖВ с ростом их размера, за счет губчатой формы. При этом наличие развитой системы пор в частицах железа облегчает диффузию адсорбата и последующее насыщение слоя продуктами его термической дис-

социации и пиролиза [7]. Более сильное влияние на процесс насыщения напечаемого износостойкого слоя неметаллами оказывает время выдержки при температуре спекания (950°C), что подтверждается зависимостями, представленными на рисунке 2, б.

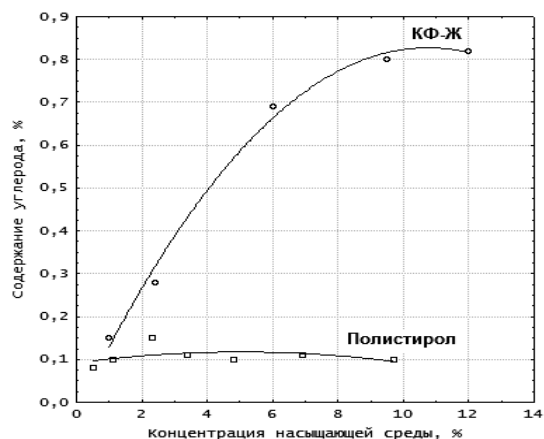


Рисунок 1 – Влияние концентрации растворов и природы полимеров на содержание углерода в износостойком слое

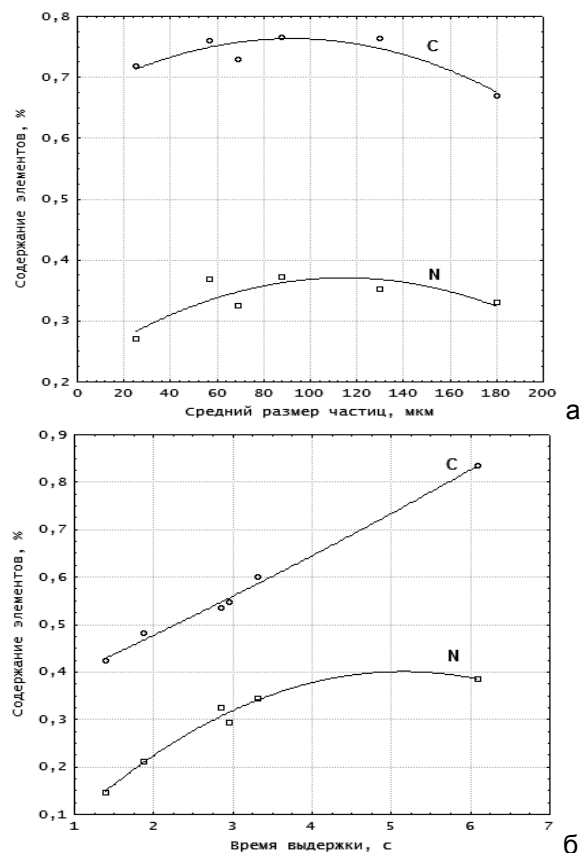


Рисунок 2 – Влияние размера частиц металлического порошка и времени выдержки при температуре напекания ($T = 950^\circ\text{C}$), на содержание углерода и азота в износостойком слое

ОБ ОДНОМ СПОСОБЕ УПРАВЛЕНИЯ СОСТАВОМ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ВОССТАНАВЛИВАЕМОЙ ДЕТАЛИ

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 ЭНК – неравновесный процесс. Так или иначе, увеличение времени 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 до 1,6–1,8 % азота, следовательно, при ЭНК частиц железного порошка, модифицированного смолой КФ-Ж, происходит совместное диффузионное насыщение износостойкого слоя углеродом и азотом с преимущественным преобладанием в слое углерода.

Как показывают результаты проведенных экспериментов технологические факторы, как и состояние исходных модификаторов несущественно влияют на состав получаемых при ЭНК покрытий. Прежде всего, это определяется тем, что содержание неметаллических элементов, усваиваемых при напекании вновь образующейся поверхностью металла, коррелирует с их содержанием в органическом веществе, которое в условиях высокоскоростного пиролиза теряет свою химическую индивидуальность и может приближенно рассматриваться как смесь соответствующих простых веществ. Этот факт, впервые описанный в работе [8], был подтвержден одним из участников настоящего исследования при синтезе бинарных и тройных нестехиометрических соединений титана в режиме СВС с участием сложных органических веществ [9]. Понятно, что степень усвоения неметалла в самопроизвольных экзотермиче-

ских реакциях органического вещества с элементами IV-VI групп ПСЭ, образующих с неметаллами тугоплавкие и устойчивые бинарные и тройные соединения (бориды, нитриды, карбиды, силициды и пр.) будет выше, чем аналогичные показатели для реакций с участием железа, но, тем не менее, общий характер таких зависимостей, позволяет положить этот подход в основу способа управления составом, а значит и свойствами, покрытий, полученных электроконтактным напеканием поверхностно-модифицированных полимерами железных порошков. Тогда основное управление составом покрытия будет осуществляться уже на стадии синтеза полимера-модификатора, путем задания его определенного элементного состава, а регулировать содержание неметаллических элементов можно будет, влияя на кинетические и термодинамические характеристики процессов пиролиза органического вещества и взаимодействия металла с неметаллами. Причем в качестве веществ, модифицирующих поверхность частиц напеканого металлического порошка предпочтительнее использовать поликонденсационные олигомеры и полимеры, так как последние имеют более высокую адгезию к металлическим поверхностям из-за наличия функциональных концевых групп и полярных гетероатомов в основной цепи (рисунок 2).

В качестве примера рассмотрим интересующий нас процесс одновременного насыщения восстанавливаемого поверхностного слоя углеродом и азотом, подобный цианированию или нитроцементации. В соответствующих диффузионных процессах ХТО наилучшие результаты достигаются, когда соотношение элементов С и N в обработанном слое отвечает образованию их тройных соединений с железом и(или) легирующими сталь элементами - карбонитридов, когда оба неметалла входят в анионную подрешетку упрочняющей фазы в виде группы CN, доля элементов в которой составляет 0,4615 и 0,5385 % соответственно, а их соотношение равно 0,85. В таком случае примерно половина позиций анионной подрешетки оказывается занята атомами углерода, а остальная часть – атомами азота. При преобладании в подрешетке одного из элементов образуется соединение более близкое по своей природе к карбиду (цементит) или нитриду железа, параметры кристаллических решеток, физические и химические свойства которых заметно отличаются.

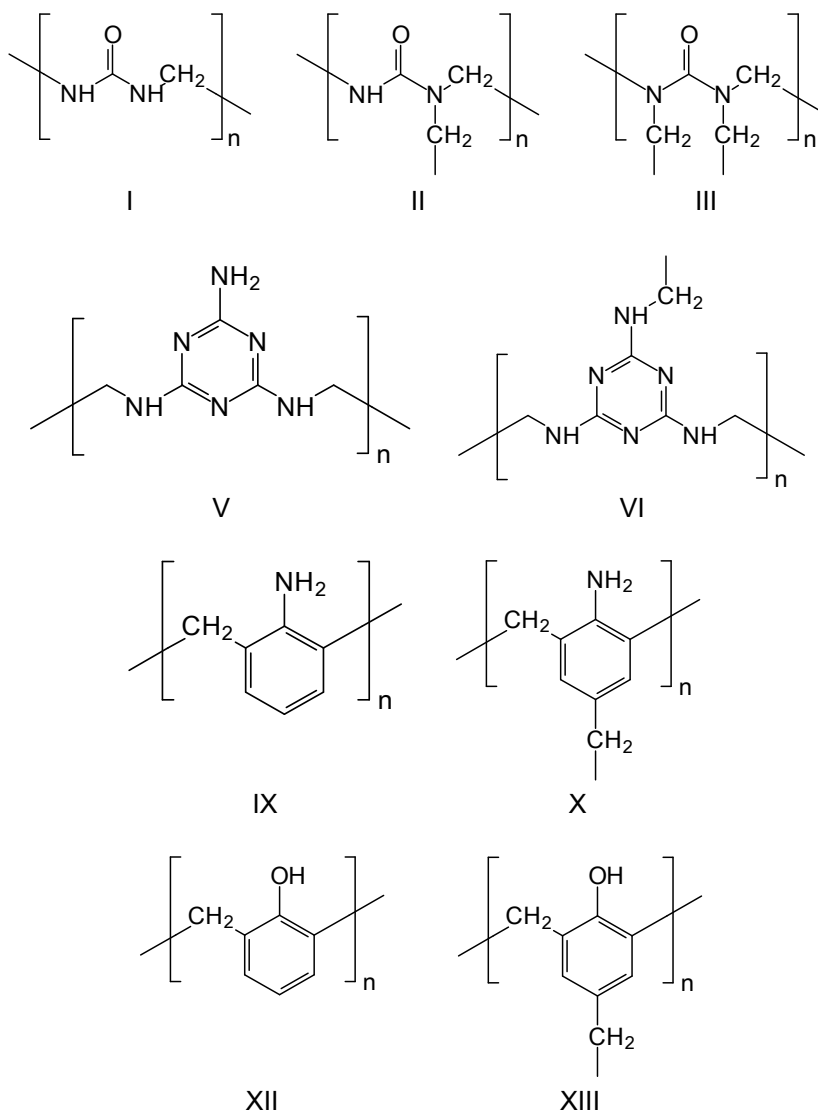
В полученных нами напеченных упрочняющих слоях соотношение C/N, в зависимости от характеристик железного порошка и па-

раметров процесса изменяется от 2,1 до 3,2, но, в любом случае, содержание углерода не может превысить 0,9 а азота 0,4 % в износостойком слое. Таким образом, получаемые при ЭКН железного порошка, модифицированного смолой КФ-Ж соединения, по своей природе и составу отвечают более отвечают карбидам а не карбонитридам железа.

Применим предлагаемый нами подход управления составом ЭКН-покрытий к предельным случаям составов карбамидоформальдегидных смол, которыми может быть модифицирована поверхность частиц железного порошка.

Карбамидоформальдегидные смолы получают по реакции поликонденсации мочевины (карбамида) и формальдегида в водном растворе при различных значениях pH, температуре и продолжительности процесса по реакции [10]:

$\text{KHN-CO-NH}_2 + \text{ICH}_2\text{O} = [-\text{HN-CO-NH-CH}_2-]_n + m\text{H}_2\text{O}$, (1)
причем реакция (1), как правило, не заканчивается образованием олигомерного продукта линейного строения (формула I ниже). Из-за наличия реакционных центров в олигомере (вторичных аминогрупп) их пространственной доступности и высокой реакционной способности формальдегида, конденсация идет дальше, с образованием продуктов разветвленного и сетчатого строения (формулы II и III). В готовой смоле можно обнаружить полимеры всех трех типов, а состав готового продукта лишь приблизительно задается мольным соотношением мономеров k/l в исходной смеси. Специальные синтетические приемы и исчерпывающее проведение реакции (1) с мольным соотношением карбамида и формальдегида 1:1, 1:2, 1:3 и дает смолы, отвечающие предельным составам I–III.



ОБ ОДНОМ СПОСОБЕ УПРАВЛЕНИЯ СОСТАВОМ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ВОССТАНАВЛИВАЕМОЙ ДЕТАЛИ

На практике же, при получении коммерческих марок карбамидоформальдегидных смол, применяют большие избытки формальдегида (1:5, 1:10), чтобы получались легко отверждаемые уротропином, или другими аминными системами, олигомерные продукты разветвленного строения с большим количеством реакционноспособных метилольных концевых групп.

Аналогично, конденсацией с формальдегидом, можно получить предельные олигомерные продукты на основе меламина (формулы V-VIII), анилина (формулы IX-XI) и фенола (XII-XIII), обладающие высокой адгезией к металлу и потенциальной активностью в процессах ЭКН.

Расчет предельного содержания интересующих нас элементов в олигомерных продуктах и их отношения друг к другу дает следующие результаты (таблица 1).

Как следует из приведенных в таблице 1 данных, даже в группе карбамидоформальдегидных олигомеров, изменяя только соотношение мономерных остатков, связанное с мольным отношением исходных веществ в реакции (1), можно регулировать совместное содержание углерода и азота в модифицирующем металл полимере от оптимального для цианирования соотношения $C/N = 0,85$ до максимальной величины 1,72. Перейдя в группу наиболее богатых азотом меламинаформальдегидных смол это соотношение можно расширить до границ от 0,57 до 1,00. А используя в качестве модификатора поверхности частиц порошка ПЖВ, анилинформальдегидную смолу, при условии полного усвоения элементов в процессе пиролиза органического вещества при ЭКН, можно добиться такого состояния упрочняющей фазы, когда в анионной подрешетке карбонитрида только каждый 6-ой или 7-ой атом будет азотом.

Использование олигомерных поликонденсационных продуктов для модификации поверхности металлических частиц при восстановлении деталей электроконтактным напеканием позволяет не только насыщать поверхностный слой неметаллами, но и регулировать его состав, изменяя природу олигомера, соотношение мономерных остатков и природу исходных веществ.

Так, например, заменив часть карбамида в реакции поликонденсации (1) на тиомочевину $H_2N-CS-NH_2$, не изменяя общего направления процесса можно получить олигомерные продукты, содержащие в боковой макромолекулярной цепи атомы серы, кото-

рая после пиролиза в процессе ЭКН войдет в состав поверхностного слоя, повысив его антифрикционные характеристики, длительную износостойкость и прирабатываемость [3].

Таким образом, исследование адсорбционных процессов, происходящих при модификации поверхности частиц железного порошка растворами полимеров и олигомеров, химического 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.

Таблица 1 – Расчетное предельное содержание углерода и азота в поликонденсационных олигомерах

Соединение	Доля элемента, ед.		Отношение C/N
	N	C	
I	0,3888	0,3333	0,85
II	0,3294	0,4235	1,28
III	0,2857	0,4898	1,72
V	0,6087	0,3478	0,57
VI	0,5563	0,3973	0,71
IX	0,1333	0,8000	5,88
X	0,1186	0,8135	7,14
XII	0,7924	-	
XIII	0,8067		

ВЫВОДЫ

- 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 %.

- Эффективным способом управления составом и свойствами такого покрытия может являться управляемый синтез гетероцепных поликонденсационных олигомеров из группы amino- или фенолоформальдегидных смол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Термическая обработка в машиностроении: справочник. / Под ред. Ю. М. Лахтина, А. Г. Рахштадта. - М.: Машиностроение, 1980.
2. Ткачев В. Н., Фиштейн Б. М., Казинцев Н. В., Алдырев Д. А. Индукционная наплавка твердых сплавов. - М.: Машиностроение, 1970.
3. Волошин Л. Г. Химико-термическая обработка металлокерамических материалов. - Минск: Наука и техника, 1977.
4. Лахтин Ю. М. Современное состояние и перспективы развития химико-термической обработки стали. // В сб. «Новые методы химико-термической обработки в машиностроении». - М.: Изд-во 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: Изд-во ЧПИ, 1970.
6. Ишков А. В., Сагалаков А. М. Адсорбция олигомерного полиаминимидного связующего и его мономеров на поверхности нестехиометрических соединений титана. // Журнал прикладной химии. - Т. 77. - Вып. 10. - 2004. - С. 1647-1653.
7. Кривочуров Н. Т. Использование порошковых композиций при восстановлении деталей напеканием. // Тез. научн. конф. «Роль Алтайского края в решении продовольственной программы» - Барнаул: АСХИ, 1987. - С. 210-211.
8. Перов Э. И., Костомарова И. Н., Тюникова Г. А. Взаимодействие органических веществ с металлическим титаном в режиме горения. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2000. - Т. 43. - № 6. - С. 108-111.
9. Ишков А. В. Композиционные материалы с нестехиометрическими соединениями титана: монография. - Томск: Изд-во ТГУ, 2006.
10. Григорьев А. П., Федотова О. Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. Ч. II. Поликонденсационные и химически модифицированные пластические массы. - М.: Высшая школа, 1977.