

Uticaj sastava smeše za boriranje na zapreminske promene presovanih i boriranih uzoraka od železnog praha

Pri sinterovanju i hemijsko-termičkoj obradi uzoraka od metalnog praha dolazi do zapreminskih promena. U radu su predstavljeni rezultati ispitivanja zavisnosti zapreminskih promena presovanih i boriranih uzoraka od železnog praha od sastava smeše za boriranje. Osnovna smeša za boriranje je modifikovana dodatkom aktivatora različitog hemijskog sastava i u različitom procentualnom odnosu (0 - 4% mase). Ispitivanju su podvrgnute mešavine sa amonijumbifluoridom, amonijumhloridom i kalijumborfluoridom. Rezultati eksperimentalnih ispitivanja i matematičke obrade omogućili su izbor sastava mešavine za boriranje sa unapred zadanom promenom zapremine.

Ključne reči: železni otpresak; boridni slojevi; sinterovanje

1. UVOD

Hemijsko-termička obrada proizvoda izrađenih postupcima metalurgije praha relativno je novijeg datuma, pa radova koji obrađuju boriranje otpresaka od železnog praha skoro da i nema [1-3, 11, 12]. U okviru ovih istraživanja potrebno je sagledati mogućnosti dobijanja boridnih slojeva na otprescima od železnog praha, uz istovremeno odvijanje i procesa sinterovanja u prisustvu odabranih aktivatora. Rezultati istraživanja prikazani u radu predstavljaju doprinos izučavanju zapreminskih promena pri boriranju otpresaka od železnog praha uz istovremeno variranje sastava smeše za boriranje, čime se dobijaju slojevi različitih dubina. Ovo treba da nam pomogne da odvojimo promene nastale zbog boriranja [1-3], od promena koje nastaju zbog aktiviranog sinterovanja [4-7, 10]. Proces prenosa materije za vreme sinterovanja metalnog praha u početnom stadijumu sinterovanja, dovodi do uspostavljanja sve većeg kontakta između čestica praha, a u krajnjem, do skupljanja i povećanja gustine. Premeštanje materije koje izaziva skupljanje, nastaje usled difuzije ili viskoznog tečenja u čvrstom stanju. Ovi procesi obično se odvijaju u određenim favorizovanim pravcima, pa je zbog toga veličina linearnog skupljanja po različitim osama otpreska, različita. Izučavanje linearnog skupljanja daje izvesne informacije o glavnom pravcu toka materije za vreme sinterovanja, pa prema tome, omogućuje dublje prodiranje u mehanizme koji izazivaju skupljanje [4, 5].

Mehanizam i kinetika obrazovanja difuzionih slojeva na sinterovanim materijalima bitno se razlikuje od onih kod kompaktnih materijala [1, 9, 11, 12]. Stoga je hemijsko-termička obrada ovih materijala veoma delikatna.

Kinetika obrazovanja difuzionih slojeva, njihova građa, osobine i fazni sastav u znatnoj meri zavise od karakteristika građe sinterovanih materijala. Značajan uticaj na karakter obrazovanih difuzionih slojeva ima poroznost sinterovanih materijala. Treba razlikovati oblik, dimenzije i ravnomernost raspodele, a najvažniji je karakter pora (otvorene ili zatvorene).

Pri hemijsko-termičkoj obradi materijala sa zatvorenim poroznošću prodiranje aktivnih atoma iz zasićujuće sredine unutar uzorka je isključeno, pa se obrazovanje difuzionih slojeva na ovim materijalima razlikuje u poređenju sa kompaktnim materijalom, zbog prisustva poroznosti, defekata kristalne građe, deformisanosti kristalne rešetke, veće dužine granica zrna i subzrna, prisustva primesa, nečistoća, oksida i rastoreni gasova (N₂, O₂, H₂). Zbog toga je proces difuzije ubrzan u sinterovanim materijalima.

U procesu zasićenja većinom elemenata dolazi do smanjenja preseka i zatvaranja kanala pora zbog formiranja difuzionih slojeva na njihovoj površini i zbog dopunskog sinterovanja. S toga je moguće utvrditi da sinterovani materijali vrlo brzo prelaze iz grupe materijala sa otvorenim poroznošću u materijale sa zatvorenim poroznošću.

Kod materijala sa otvorenim poroznošću bitan uticaj na brzinu obrazovanja i građu difuzionog sloja ima prodiranje aktivne sredine u dubinu komada po otvorenim porama. Pri razmatranju zasićenja materijala sa otvorenim poroznošću, treba imati u vidu da

Adresa autora: ¹Tehnički fakultet, VJ 12, Bor, Srbija, ²Institut za bakar, Zeleni bulevar 35, Bor, Srbija

se polazna poroznost u procesu zasićenja menja. Obrazovanje difuzionih slojeva na površini otvorenih pora odvija se uz povećanje zapremine, pa se i površina preseka kanala otvorenih pora u procesu hemijsko-termičke obrade smanjuje. Ovo vremenom otežava prodiranje zasićujućeg elementa u dubinu komada. Objavljeni radovi o mogućnosti smanjivanja pora i drugih defekata pomoću difuzionih slojeva dozvoljavaju nekoliko pretpostavki [2, 3, 13]:

1. Zatvaranje kanala otvorenih pora potpomaže zasićenje elementima čija je priroda bliska Fe (Cr, V, Cu, Ni, Mn).
2. Zasićenje elementima koji se po prirodi bitno razlikuju od Fe (Al, Si, S) ne omogućuje potpuno zatvaranje kanala pora, već samo smanjuje njihov presek.
3. Zatvaranje kanala pora se intenzivira obrazovanjem tečne faze u procesu zasićenja, a takođe i obrazovanjem hemijskih jedinjenja.

U procesu hemijsko-termičke obrade zbog blizine režima hemijsko-termičke obrade režimu sinterovanja, dolazi i do sinterovanja delova izrađenih sinter-metalurškim postupkom. Prisutna atmosfera pri zasićenju u znatnoj meri stimuliše ovaj proces, zbog čega se pri gasnim metodama zasićenja ispod difuzionog sloja može obrazovati "bezporozna" prelazna zona koja utiče na eksploataciona svojstva komada.

U poslednje vreme intenzivno se primenjuju postupci metalurgije praha kod izrade proizvoda od kojih se zahtevaju specijalne osobine (velika površinska tvrdoća, otpornost na habanje, koroziona postojanost, termička otpornost i sl.). Hemijsko-termičkom obradom, a pogotovu boriranjem postižu se ovi efekti. Rezultati istraživanja prezentovani u radu potvrđuju da se boriranje može vršiti i na nesinterovanim uzorcima.

$$\begin{aligned} \hat{y}_{AV} = & -0.099x_1 + 2.474x_2 - 1.581x_3 - 1.317x_1x_2 + 5.155x_1x_3 + 5.092x_2x_3 + 8.227x_1x_2(x_1 - x_2) - \\ & - 9.905x_1x_3(x_1 - x_3) + 10.637x_2x_3(x_2 - x_3) + 18.773x_1x_2(x_1 - x_2)^2 - 11.815x_1x_3(x_1 - x_3)^2 + \\ & + 22.115x_2x_3(x_2 - x_3)^2 - 74.916x_1^2x_2x_3 - 147.793x_1x_2^2x_3 + 20.285x_1x_2x_3^2 \end{aligned} \quad (1)$$

Plan eksperimenta i obrada rezultata omogućavaju grafički prikaz dobijenih rezultata. Kompjuterskom obradom eksperimentalnih rezultata, konstruisan je sistem linija istih nivoa zapreminskih promena u koordinatnom sistemu koncentracija - sastav aktivatora (slika 1).

Posle disperzione analize koja je dala zadovoljavajuće rezultate, izvršena je i provera matematičkog

2. EKSPERIMENT

Istraživanja su vršena na presovanim uzorcima dobijenim od železnog praha NC100.24 (Höganäs, Švedska). Uzorci su presovani pritiskom od 400 MPa. Boriranje je vršeno na 950 °C u toku 4 h, u smešama sa borkarbidom, glinicom i aktivatorima. Pri izboru mešavine za boriranje korišćena su sopstvena iskustva iz prethodnih istraživanja, da se najbolji rezultati u pogledu dubine i kvaliteta boridnih slojeva dobijaju korišćenjem smeše na bazi borkarbida [6, 7]. Ispitivanju su podvrgnute mešavine sa NH₄HF₂, NH₄Cl i KBF₄ kao aktivatorima. Procentualni udeo aktivatora je različit i kreće se od 0 do 4 % (mase). Odnos osnovnih komponenti smeša bio je konstantan, a variran je samo sadržaj aktivatora, simpleks planom određenim odnosima. Dimenzije uzoraka pre i posle boriranja, kao i dubine boridnih slojeva merene su sa tačnošću ± 1 μm. U cilju dobijanja pouzdanijih rezultata eksperiment je ponovljen, a rezultati prikazani u radu su srednje vrednosti ponovljenih očitavanja.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

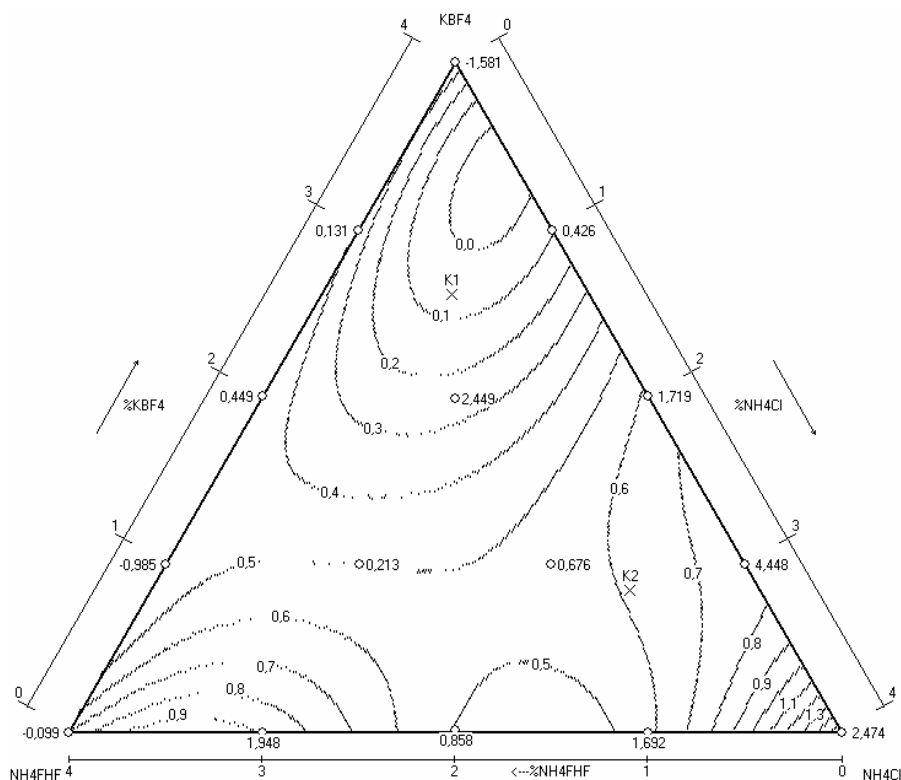
Za utvrđivanje optimalnih uslova boriranja presovanih uzoraka od železnog praha, korišćen je simpleks plan četvrtog stepena sa 15 eksperimentalnih tačaka. Pretpostavljeni matematički model je polinom četvrtog stepena, pošto su se nepotpuni kubni i kubni model pokazali neadekvatnim. Rezultati primene simpleks plana dati su u Tabeli 1.

Obradom eksperimentalnih rezultata simpleks metodom [14, 15] potvrđeno je da postoji stroga zavisnost zapreminskih promena od sastava smeše za boriranje. Zapreminske promene boriranih uzoraka date su relacijom (1):

tičkog modela u kontrolnim tačkama K₁ (x₁ = 0,72 ; x₂ = 0,68 ; x₃ = 2,60) i K₂ (x₁ = 0,68 ; x₂ = 2,48 ; x₃ = 0,84). Na osnovu dobijenih rezultata može se sa verovatnoćom 99% reći da je pretpostavljeni matematički model adekvatan i da su parametri modela značajni (signifikantni) za izabrani režim boriranja. Imajući pred sobom ovakav grafički prikaz može se vrlo lako izabrati sastav mešavine koja će obezbediti unapred zadane zapreminske promene.

Zbog blizine režima sinterovanja režimu hemijsko-termičke obrade, u toku procesa boriranja došlo je i do sinterovanja, kao rezultat aktivacije ovog procesa od strane zasićujućeg elementa i ak-

tivne sredine. Posle boriranja, dimenzije mogu ostati iste, može doći do skupljanja ili širenja uzoraka.



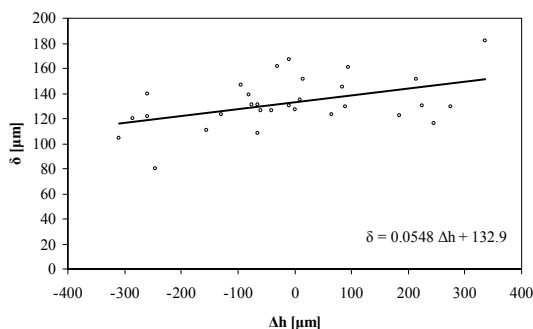
Slika 1 - Zavisnost zapreminskih promena presovanih i boriranih uzoraka od sastava smeše za boriranje (o – eksperimentalne tačke; x – kontrolne tačke)

Tabela 1. Rezultati zapreminskih promena i dubine boridnih slojeva ispitivanih uzoraka

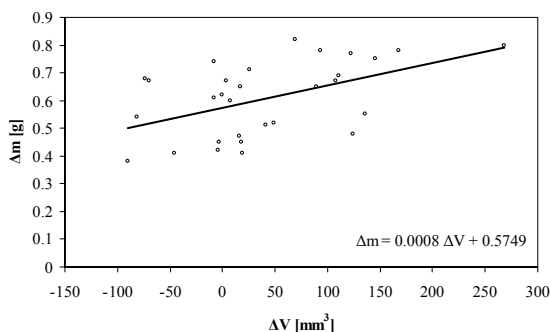
Broj uzorka	Sadržaj aktivatora [%]			Kodirane vrednosti faktora			Promena zapremine [%]			Dubine boridnih slojeva [μm]
	NH_4FHF	NH_4Cl	KBF_4	X_1	X_2	X_3	ΔV_1	ΔV_2	ΔV_{av}	δ_{av}
1	4	0	0	1	0	0	-0.010	-0.187	-0.099	131.062
2	0	4	0	0	1	0	0.983	3.965	2.474	132.031
3	0	0	4	0	0	1	-1.065	-2.097	-1.581	92.031
4	1	0	3	0.25	0	0.75	0.367	-0.106	0.131	124.531
5	2	0	2	0.5	0	0.5	0.458	0.440	0.449	128.562
6	3	0	1	0.75	0	0.25	-1.895	-0.076	-0.985	129.969
7	3	1	0	0.75	0.25	0	3.502	0.395	1.949	171.781
8	2	2	0	0.5	0.5	0	1.627	0.090	0.858	156.719
9	1	3	0	0.25	0.75	0	1.198	2.187	1.693	156.125
10	0	3	1	0	0.75	0.25	6.101	2.796	4.449	134.312
11	0	2	2	0	0.5	0.5	0.176	3.263	1.719	127.844
12	0	1	3	0	0.25	0.75	2.576	-1.723	0.427	121.375
13	1	2	1	0.25	0.5	0.25	2.970	-1.618	0.676	134.594
14	1	1	2	0.25	0.25	0.5	2.657	2.241	2.449	133.875
15	2	1	1	0.5	0.25	0.25	0.611	-0.185	0.213	109.437

Kako se iz Tabele 1. vidi, uticaj sastava smeše za boriranje na zapreminske promene presovanih i boriranih uzoraka od železnog praha je dvojak, tj. kod nekih uzoraka došlo je do skupljanja, a kod nekih do povećanja dimenzija tj. širenja. U zavisnosti od količine i odnosa aktivatora promena zapremine je iznosila – 0,099 do 4,449% (mase). Kod uzoraka kod kojih je došlo do skupljanja, raste kompaktnost boridnog sloja, a ukupna poroznost uzoraka se smanjuje. Gustina otpresaka se povećava na račun smanjenja zapremina pora.

S obzirom da je očekivana zavisnost između postignutih dubina boridnog sloja i promena dimenzija uzoraka, kao i zavisnost između promene zapremine i mase uzoraka nastale tokom boriranja, bilo je neophodno da se i utvrdi eventualna veza. Slike 2 i 3 prikazuju ove zavisnosti. Obrazovanje borida na početku procesa boriranja nije praćeno i odgovarajućom promenom dimenzije (Δh) poprečnog preseka uzoraka. Povećanje dimenzije se zapaža tek po obrazovanju sloja debljine od oko 133 μm . Nagib prave (Slika 2) pokazuje da je povećanje dimenzije (Δh) intenzivnije u odnosu na postignutu dubinu sloja, u intervalu registrovanih promena ovih dveju veličina.



Slika 2 - Zavisnost između dubine boridnog sloja (δ) i promene dimenzije (Δh) (koeficijent korelacije $r = 0.46$)



Slika 3 - Zavisnost između promene mase (Δm) i promene zapremine (ΔV) (koeficijent korelacije $r = 0.49$)

Porast mase pri boriranju nastaje od samog početka procesa, dok se promena zapremine registruje od trenutka kada je masa porasla za nekih 0.58 g (slika 3).

4. ZAKLJUČAK

Rezultati istraživanja i matematičke obrade potvrđuju da su boriranjem u čvrstim smešama na osnovu bor – karbida uz dodatak aktivatora dobijeni boridni slojevi koji se razlikuju kako po dubini, tako i po kvalitetu (poroznost, veza sa osnovnim metalom).

Zbog blizine režima sinterovanja režimu hemijsko - termičke obrade u toku boriranja došlo je i do sinterovanja, kao rezultat aktivacije ovog procesa od strane zasićujućeg elementa i aktivne sredine. Pojava aktiviranog sinterovanja u toku procesa boriranja daje šire mogućnosti primene hemijsko-termičke obrade na sinterovane materijale.

Uticaj sastava smeše za boriranje na zapreminske promene presovanih i boriranih uzoraka od železnog praha je evidentan. U zavisnosti od količine i odnosa aktivatora promena zapremine je iznosila od -0.099 do 4.449 %. Ovakav uticaj aktivatora (NH_4HF_2 , NH_4Cl i KBF_4) na zapreminske promene daje izabrani režim boriranja.

Simpleks planovi se mogu primeniti i na rešavanje problema hemijsko-termičke obrade - pri optimizaciji sastava smeša za hemijsko-termičku obradu. Usvojeni matematički model (polinom četvrtog stepena) je adekvatan i omogućuje da se vrlo lako izabere satav mešavine za boriranje koja će obezbediti unapred određene zapreminske promene. Ovim bi se u potpunosti mogla izbeći operacija kalibrisanja proizvoda dobijenih postupcima metalurgije praha.

LITERATURA

- [1] L. S. Vorošnin, et al.: Chemical-Thermal Treatment of Cermet Materials (Nauka i tehnika, Minsk, 1977), p. 122-152, in Russian
- [2] A. Šalakov, M. Selecka: Powder Metallurgy Progress Vol. 3 (12) (2002), p. 161
- [3] C. V. Robino, M. J. Cieslak: Metallurgical and Materials Transactions Vol. 7 (26A) (1995), p. 1673.
- [4] Ja. E. Geguzin: Physics of sintering (Nauka, Moskva, 1967), in Russian.
- [5] R. M. German: Sintering Theory and Practice (John Wiley and Sons, Inc, New York, 1996).
- [6] S. Ivanov, B. Stanojević: Science of Sintering Vol. 35 (2003), p.93-98

- [7] S. Ivanov and B. Stanojević, in: Science of Sintering: Current Problems and New Trends, (Serbian Academy of Sciences and Arts, Belgrade, 2003), p. 479-485.
- [8] H. H. Hausner: Progress in Powder Metallurgy (APMI, Detroit, 1970).
- [9] C. Martini, G. Palombarini, M. Carbucicchio: Journal of Materials Science Vol. 39 (2004), p.933
- [10] H. Silbereise, in: International Conf., I.P.N.Y., New York, (1960).
- [11] P. A. Kulu, O. D. Bussel, V. S. Puginuss: Powder Metallurgy, Vol. 7 (1971), p.28, in Russian.
- [12] B. F. Shibryaev, Yu. N. Gribenyuk, T. A. Shuvalova: Russ. Powder Metallurgy, 6, 78. (1969), p. 40, in Russian.
- [13] I. V. Pohmurskij, V. G. Karpenko, FHMM. 3 (1967), p. 4, in Russian.
- [14] G. I. Krasovskii, G. F. Filaretov: Planed of Experiment, (Minsk, 1982), p.184, in Russian.
- [15] S. Chatterje, B. Price: Regression Analysis by Example, 2nd ed., (John Wiley and Sons, New York 1991).

ABSTRACT

INFLUENCE OF COMPOSITION OF BORONING MIXTURE ON THE VOLUME CHANGE OF PRESSED AND BORONED SAMPLES FROM IRON POWDER

The volume change occurs during sintering and chemical-thermal treatment of metal powder samples. The results of investigation of the volume change of pressed and boroned samples from iron powder, depending on mixture composition used for boroning process, are presented in this paper. Basic mixture, used for boroning of investigated samples from iron powder, is modified by the addition of activators with different chemical composition and in different percentage rate, up to 4wt %. Mixtures with ammonium bifluoride, ammonium chloride and boron potassium fluoride were investigated. The research results and mathematical processing enable the choice of mixture composition for boroning based on the volume change given in advance.

Key words: iron compact; boride layers; sintering