

EMINA D. POŽEGA¹
SVETLANA LJ. IVANOV²

¹ Institut za rudarstvo i
metalurgiju Bor

² Tehnički fakultet Bor,
Univerzitet u Beogradu

NAUČNI RAD

669.1-492.2+536.421.5:62-405.8

UTICAJ SADRŽAJA AKTIVATORA U SMEŠI ZA BORIRANJE NA POROZNOST PRESOVANIH I BORIRANIH UZORAKA OD ŽELEZNOG PRAHA*

Rezultati eksperimentalnih ispitivanja prikazani u radu doprinose su izučavanju kvantitativnih promena poroznosti pri hemijsko-termičkoj obradi, preciznije pri boriranju otpresaka od železnog praha uz variranje sastava smeše za boriranje, čime se dobijaju slojevi različitih dubina. Osnovna smeša korišćena za boriranje modifikovana je dodatkom aktivatora različitog hemijskog sastava i u različitom procentnom odnosu (0-4 mas%). Ispitivanju su podvrgnute mešavine sa amonijum-hloridom, amonijum-bifluoridom i kalijum-borfluoridom.

Za metale i legure kod kojih se ne postavljaju uslovi visoke žilavosti i udarnih opterećenja, već se traže specijalne površinske osobine kao što su abrazivna i koroziona postojanost, vatrostalnost kao i povećanje površinske tvrdoće može se primeniti hemijsko-termička obrada – boriranje.

Kod hemijsko-termičke obrade vrši se zasićenje površinskog sloja metala hemijskim elementima koji pod dejstvom visokih temperatura difunduju u osnovnu strukturu metala. Sam postupak se sastoji u zagrevanju i držanju delova na dovoljno visokoj temperaturi u aktivnoj sredini, koja može biti čvrsta, tečna ili gasovita. U aktivnoj sredini dolazi do difuzionog obogaćenja komada, elementom aktivne sredine (borom). Atomi bora difunduju u površinu metala i formiraju boride sa metalnom osnovom. Pri tome dolazi do promene hemijskog sastava, strukture i osobina površinskog sloja, a nekada i čitave zapremine. Metoda hemijsko-termičke obrade je dobro proučena i prilično se koristi u industriji.

Boriranje je tehnika kojom se formira tvrd površinski sloj otporan na habanje. Zasićenje borom na železnim materijalima zahteva temperature boriranja od 800–1000°C. Bor na visokim temperaturama reaguje sa kiseonikom, azotom, hlorom, ugljenikom, železom i drugim elementima. Prisustvo kiseonika pri boriranju značajno smanjuje reaktivnost između Fe i B [1], što je praćeno smanjenjem površinskog sloja borida. Od svih tehnoloških varijanti boriranje u čvrstim sredstvima se pokazalo kao najbolje, a industrijski najvažni izvor aktivnog bora je bor-karbid [2].

Železni materijali dobijeni tehnologijom metalurgije praha – presovanjem železnog praha i sinterovanjem znatno se razlikuju od materijala oblikovanih

klasičnim postupcima (livenjem, plastičnom deformacijom), kako po građi tako i po osobinama. Jedna od bitnih razlika u građi je prisustvo poroznosti kod ovih materijala. Poroznost, deformisanost zrna, velika dužina granica zrna i sl. su faktori koji bitno utiču na procese difuzionog zasićenja sinterovanih železnih materijala. Režimi sinterovanja železnog praha su bliski režimima hemijsko-termičke obrade (HTO). Prisustvo aktivne atmosfere pri hemijsko-termičkoj obradi, a i sam bor bitno utiču na pojavu aktiviranog sinterovanja.

Agregatno stanje i fizičko-hemijska priroda aktivne sredine pri hemijsko-termičkoj obradi sinterovanih materijala ima mnogo veći uticaj na rezultate zasićenja nego kod kompaktnih materijala. Od agregatnog stanja aktivne sredine i fizičko-hemijske prirode njenih komponenata zavisi dubina difuzionog zone, karakter raspodele difundujućeg elementa po dubini sloja, njegova maksimalna koncentracija na površini komada, građa, a prema tome i osobine difuznog sloja i komada u celini.

Pri zasićenju iz gasovitih sredina u prisustvu otvorenih pora zasićujući element prodire dovoljno duboko unutar komada i zasićenje teče kako sa površine komada tako i sa površine otvorenih pora. Koncentracija difundujućeg elementa povećava se na znatno većoj dubini nego što bi to trebalo očekivati kod čisto difuzionog mehanizma prenosa. Dobijeni difuzioni sloj je nejednake koncentracije: delovi koji su nastali na otvorenim porama, a nalaze se na istom odstojanju od površine sa delovima sloja gde nije bilo pora, imaju veću koncentraciju difundujućeg elementa. Usled ovoga menjaju se mehaničke osobine ne samo površinskog sloja nego i celog komada. U procesu hemijsko-termičke obrade dolazi i do dopunskog sinterovanja delova izrađenih sintermetalurškim postupkom. Zasićujući elementi mogu u znatnoj meri da stimulišu ovaj proces zbog čega se pri gasnim metodama zasićenja, ispod difuzionog sloja može obrazo-

*Rad saopšten na skupu "Šesti seminar mladih istraživača", Beograd, 24.–26. decembar 2007.

Adresa autora: E. Požega, Ul. 9. brigade 13/18, 19210 Bor

E-mail: pozegic@ptt.yu

Rad primljen: Decembar 24, 2007.

Rad prihvaćen: Januar 28, 2008.

vati "besporozna" prelazna zona koja bitno utiče na eksploataciona svojstva komada.

Kod materijala sa otvorenom 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 otvorenom poroznošću, treba imati u vidu da 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.

U ovom radu prikazan je pokušaj dobijanja novih materijala sa karakteristikama koje zadovoljavaju uslove primene u savremenim industrijskim postrojenjima. Kombinacijom hemijsko termičke obrade – boriranja i sinterovanja, i dobijanjem novih materijala, iskoristile bi se dobre osobine i jedne i druge tehnologije.

EKSPERIMENTALNI DEO

Od železnog praha NC. 100.24 (Höganäs) ispresovani su uzorci pritiskom od 400 MPa. Uzorci su borirani na 950°C u toku četiri časa. Za eksperiment je korišćen simpleks plan sa petnaest eksperimentalnih tačaka, a za matematički model polinom četvrtog stepena. Boriranje je izvršeno u smeši sa borkarbidom uz dodatak NH_4HF_2 , NH_4Cl i KBF_4 u planom određenim odnosima. Plan eksperimenta je prikazan u ta-

beli 1. Posle boriranja uzorci su poprečno sečeni radi metalografskog pregleda i određivanja poroznosti. Poroznost je određivana metodom vakuuma. Izračunate vrednosti za poroznost uzoraka boriranih u smešama sa različitim odnosima aktivatora date su u tabeli 1. Radi dobijanja pouzdanih rezultata borirana su po dva uzorka pod istim uslovima.

Nakon pregleda svih nenagriženih uzoraka utvrđeno je da uzorci nemaju jednaku poroznost tj. poroznost se razlikuje po veličini pora, gustini pora, kao i obliku pora (slike 2–5).

Obradom eksperimentalnih rezultata simpleks metodom [3–5] potvrđeno je da postoji stroga zavisnost poroznosti od sastava smeše za boriranje. Promene poroznosti boriranih uzoraka date su relacijom (1):

$$y = 16,430x_1 + 12,247x_2 + 19,640x_3 - 39,878x_1x_2 - 25,970x_1x_3 - 34,819x_2x_3 - 6,632x_1x_2(x_1 - x_2) - 1,461x_1x_3(x_1 - x_3) + 24,569x_2x_3(x_2 - x_3) - 19,358x_1x_2(x_1 - x_2)^2 + 125,453x_1x_3(x_1 - x_3)^2 - 20,953x_2x_3(x_2 - x_3)^2 + 279,778x_1^2x_2x_3 + 186,042x_1x_2^2x_3 - 216,647x_1x_2x_3^2 \quad (1)$$

REZULTATI I DISKUSIJA

U seriji eksperimenata za određivanje optimalne mešavine za boriranje zapaženo je da se pri boriranju smanjuje poroznost uzoraka [9–12]. Drugim rečima pri boriranju dolazi do istovremenog sintero-

Tabela 1. Plan eksperimenta i eksperimentalni rezultati promene poroznosti otpresaka od železnog praha pri boriranju
Table 1. Plan of experiment and experiment results of porosity changes for pressed samples of iron powder at borining

Broj uzorka	Sadržaj aktivatora (%)			Kodirane vrednosti faktora			Poroznost (%)		
	NH_4FHF	NH_4Cl	KBF_4	X_1	X_2	X_3	Y_1	Y_2	Y_{sr}
1	4	0	0	1	0	0	16,259	16,600	16,430
2	0	4	0	0	1	0	16,760	7,735	12,247
3	0	0	4	0	0	1	19,249	20,029	19,639
4	1	0	3	1/4	0	3/4	20,318	19,652	19,985
5	2	0	2	1/2	0	1/2	7,277	15,807	11,542
6	3	0	1	3/4	0	1/4	17,978	18,235	18,106
7	3	1	0	3/4	1/4	0	3,964	8,791	6,378
8	2	2	0	1/2	1/2	0	5,900	2,837	4,369
9	1	3	0	1/4	3/4	0	7,199	3,861	5,530
10	0	3	1	0	3/4	1/4	8,994	8,782	8,888
11	0	2	2	0	1/2	1/2	5,160	9,317	7,239
12	0	1	3	0	1/4	3/4	8,249	7,705	7,977
13	1	2	1	1/4	1/2	1/4	11,591	4,891	8,240
14	1	1	2	1/4	1/4	1/2	5,772	8,720	7,246
15	2	1	1	1/2	1/4	1/4	10,761	10,215	10,488
K_1	2,744	0,56	0,692	0,686	0,140	0,173	14,871	14,633	14,752
K_2	0,552	1,568	1,88	0,138	0,392	0,47	11,431	10,767	11,099

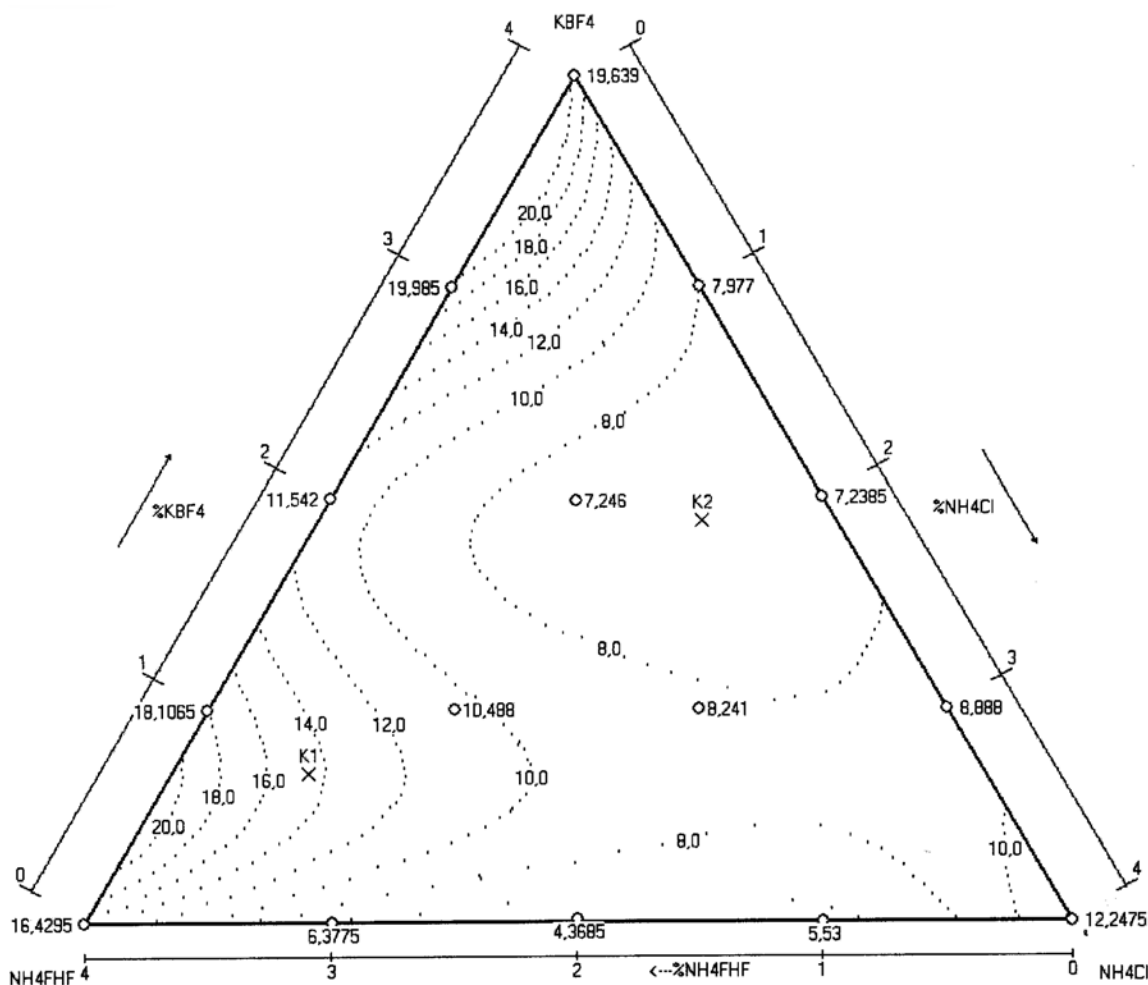
vanja (slika 6) jer se poroznost javlja u obliku pojedinačnih pora ravnomerno raspoređenih po površini uzorka. Literaturni podaci koji su nama bili dostupni uglavnom govore o kvalitativnim promenama pri hemijsko-termičkoj obradi [6–8]. Želja nam je bila da sa rezultatima ovih eksperimenata damo doprinos izučavanju kvantitativnih promena poroznosti pri HTO, preciznije pri boriranju. Poroznost je jedna od osobina koja razlikuje proizvode dobijene sintermetalurškim postupkom od onih oblikovanih livenjem ili plastičnom deformacijom. Na veličinu pora utiču priroda praha, pritisak i uslovi presovanja, režim sinterovanja i slično. Sadržaj aktivatora i njihov odnos mogu takođe uticati na poroznost, jer utiču na aktivirano sinterovanje. U radu su prikazani rezultati ispitivanja uticaja dodatih aktivatora (NH_4HF_2 , NH_4Cl i KBF_4) u količinama od 0 do 4 mas% na poroznost presovanih i boriranih uzoraka. U zavisnosti od količine i odnosa aktivatora promena poroznosti iznosila je 4,3–19,9% (tabela 1). Najveća poroznost (19–20%) zapaža se kod uzoraka boriranih sa većim sadržajem KBF_4 (3–4%). Najmanja poroznost (4,5–6,5%),

odnosno najizraženije aktivirano sinterovanje uočeno je u mešavinama koje sadrže 1–3% NH_4HF_2 i 1–3% NH_4Cl .

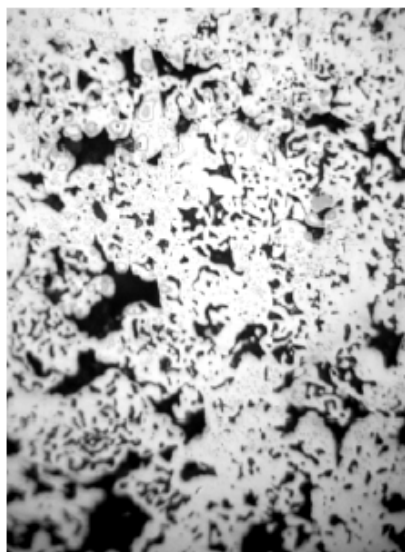
Standardno odstupanje rezultata pri merenju utvrđujemo disperzionom analizom rezultata.

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

Posle disperzione analize, koja je dala zadovoljavajuće rezultate, izvršena je i provera matematičkog modela u kontrolnim tačkama K_1 (0,686; 0,141; 0,173) i K_2 (0,138; 0,392; 0,47). Na osnovu ovih provera može se sa verovatnoćom 99% reći da je usvojeni matematički model adekvatan i da su parametri modela značajni za izabrani režim boriranja. Imajući pred sobom ovakav grafički prikaz može se vrlo lako izabrati sastav mešavine koja će obezbediti unapred zadane promene poroznosti.

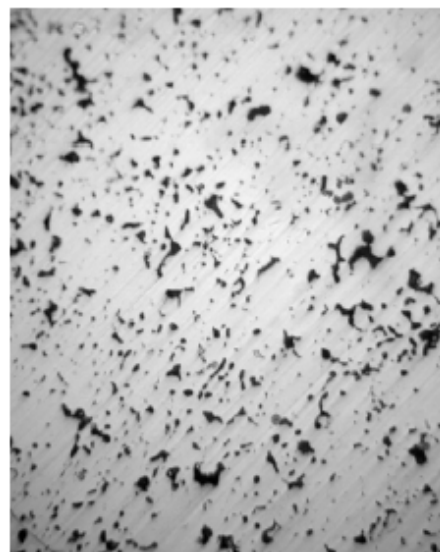


Slika 1. Zavisnost poroznosti presovanih i boriranih uzoraka od sastava smeše za boriranje
Figure 1. Dependence of porosity changes of pressed and boroned samples from composition of boroning mixture



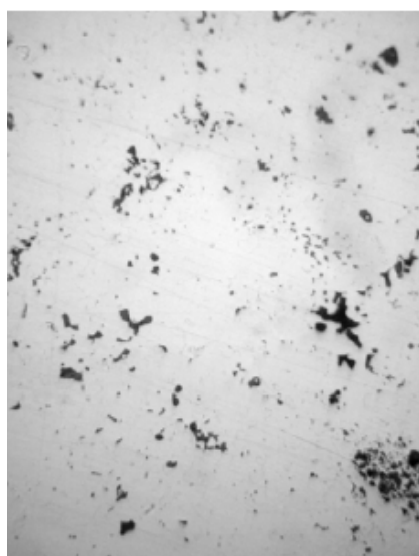
Slika 2. Mikrostruktura osnovnog metala boriranog uzorka, dobijenog od železnog praha, nenagriženo (300×). Gustina u % od teorijske iznosi 73,82%, poroznost je 19,25%. Uzorak je boriran u mešavini sa: 4% KBF_4 na temperaturi od 950 °C u toku 4 časa.

Figure 2. Basic microstructure of boroned sample obtained from iron powder, non-etched (300×). The pressed sample density was 73.82% TD and porosity was 19.25%. Sample is boroned in mixture of activators with: 4% KBF_4 , the boroning temperature was 950 °C and the process time was 4 hours.



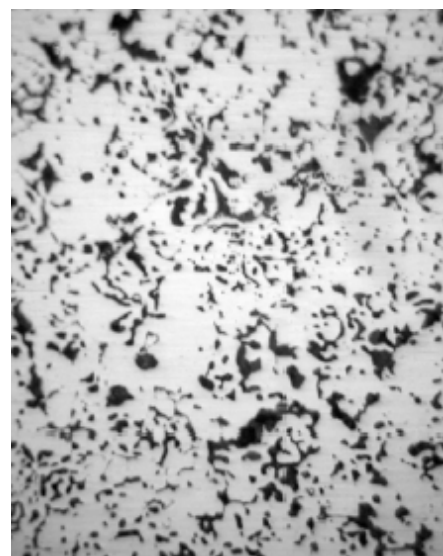
Slika 4. Mikrostruktura osnovnog metala boriranog uzorka, dobijenog od železnog praha, nenagriženo (300×). Gustina u % od teorijske iznosi 75,09%, poroznost je 16,76%. Uzorak je boriran u mešavini sa: 4% NH_4Cl na temperaturi od 950 °C u toku 4 časa.

Figure 4. Basic microstructure of boroned sample obtained from iron powder, non-etched (300×). The pressed sample density was 75.09% TD and porosity was 16.76%. Sample is boroned in mixture of activators with 4% NH_4Cl , the boroning temperature was 950 °C and the process time was 4 hours.



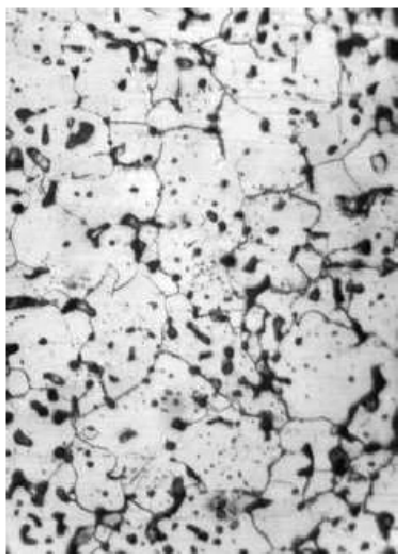
Slika 3. Mikrostruktura osnovnog metala boriranog uzorka, dobijenog od železnog praha, nenagriženo (300×). Gustina u % od teorijske iznosi 74,84%, poroznost je 5,9%. Uzorak je boriran u mešavini sa: 2% NH_4Cl i 2% NH_4FHF na temperaturi od 950 °C u toku 4 časa.

Figure 3. Basic microstructure of boroned sample obtained from iron powder, non-etched (300×). The pressed sample density was 74.84% TD and porosity was 5.9%. Sample is boroned in mixture of activators with: 2% NH_4Cl and 2% NH_4FHF , the boroning temperature was 950 °C and the process time was 4 hours.



Slika 5. Mikrostruktura osnovnog metala boriranog uzorka, dobijenog od železnog praha, nenagriženo (300×). Gustina u % od teorijske iznosi 73,5%, poroznost je 7,7%. Uzorak je boriran u mešavini sa: 1% NH_4Cl i 3% KBF_4 na temperaturi od 950 °C u toku 4 časa.

Figure 5. Basic microstructure of boroned sample obtained from iron powder, non-etched (300×). The pressed sample density was 73.57% TD and porosity was 7.7%. Sample is boroned in mixture of activators with: 1% NH_4Cl and 3% KBF_4 , the boroning temperature was 950 °C and the process time was 4 hours.



Slika 6. Mikrostruktura osnovnog metala boriranog uzorka dobijenog od železnog praha, nagriženo (500×).

Figure 6. Basic microstructure of boroned samples obtained from iron powder, etched (500×).

ZAKLJUČAK

Na osnovu prikazanih rezultata poroznosti uzoraka dobijenih eksperimentalnim putem, boriranjem uzoraka na temperaturi od 950°C u trajanju od 4 h u smeši za boriranje sa promenljivim sadržajem aktivatora i matematičke obrade može se zaključiti sledeće:

- Boriranju u čvrstim sredstvima za boriranje mogu se podvrgavati otpresci od železnog praha NC. 100.24, proizvedenog u Höganäs-u, u Švedskoj. Da bi se dobili kvalitetni boridni slojevi i da bi se mogle pratiti određene pojave pri boriranju, bilo je potrebno izvršiti izbor mešavine za boriranje, odnosno izabrati najpogodnije aktivatore i njihov odnos. Utvrđeno je da je mešavina sa borkarbidom, glinicom i aktivatorima pogodna. Aktivatori u mešavini za boriranje učestvovali su u različitim odnosima, ali sa najviše 4 mas%. Ispitivanju su podvrgnute mešavine sa amonijum-bifluoridom (NH_4FHF), amonijum-hloridom (NH_4Cl) i kalijumbor-fluoridom (KBF_4). Ispitivanja uticaja dodataka amonijum-bifluorida, amonijum-hlorida i kalijum-borfluorida na poroznost presovanih i boriranih uzoraka od železnog praha dala su veoma interesantne rezultate. Poroznost se nalazila u granicama od 4,369 do 19,985%.

- Sastav smeše za boriranje ima uticaj na poroznost boriranih uzoraka. U prvom redu treba istaći sadržaj aktivatora. Uzorci dobijeni presovanjem železnog praha, približno iste gustine, nakon procesa boriranja kod različitog procentualnog udela aktivatora, nemaju jednaku poroznost. Njihova poroznost razlikuje se po gustini pora, obliku i dimenzijama pora. Ova konstatacija, zasnovana je na metalografskom pregledu boriranih uzoraka. Razlike se mogu objasniti

ti uticajem sastava smeše za boriranje na sinterovanje pri hemijsko-termičkoj obradi. Dodati aktivatori se na temperaturi boriranja razlažu i produkti njihovog razlaganja aktiviraju proces sinterovanja. Povećana poroznost kod boriranih uzoraka, u odnosu na uobičajnu, posledica je nedovoljno aktiviranog sinterovanja. Kvantitet aktiviranja sinterovanja zavisi od koeficijenta difuzije, dimenzija čestica praha i pritiska presovanja. Tokom sinterovanja pore postaju zaokrugljene i u završnom stadijumu sinterovanja, otvorena poroznost transformiše se u zatvorenu poroznost sa izolovanim porama.

- Eksperimentalno dobijeni rezultati i matematičkom obradom izvedeni zaključci potvrđuju da su boriranjem u čvrstim smešama na osnovu borkarbida uz dodatak aktivatora dobijeni boridni slojevi koji se razlikuju kako po dubini tako i po kvalitetu (poroznost, veza sa osnovnim metalom). Simpleks planovi se mogu primeniti na rešavanje problema hemijsko-termičke obrade. Usvojeni matematički model koji je uz to i adekvatan, omogućuje da se vrlo lako izabere sastav mešavine koja će obezbediti odgovarajuću promenu poroznosti i dubinu boridnog sloja.

Uz ovaj komentar treba istaći i to da ovakvo dejstvo pojedinih aktivatora (NH_4Cl , KBF_4 i NH_4HF_2) na promenu poroznosti i na kvalitet i dubinu boridnog sloja važi za uzete koncentracione granice 0–4 mas%, za primenjeni režim boriranja i korišćene otpreske železnog praha presovane navedenim pritiskom.

LITERATURA

- [1] G. Palombarini, G. Sambogna, M. Carbucicchio, J. Mater. Sci. **12** (1993) 741.
- [2] <http://www.metaltech.co.uk>
- [3] G.I. Krasovskii, G.F. Filaretov: Planed of Experiment, Minsk, 1982, 184. in Russian
- [4] S. Chatterje, B. Price, Regression Analysis by Example, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 1991.
- [5] I. Pantelić, Uvod u teoriju inženjerskog eksperimenta, Novi Sad, 1976, str. 390.
- [6] B.F. Shibryaev, Yu.N. Gribenyuk, T.A. Shuvalova, Russ. Powder Metallurgy, 6, 78. (1969) 40. In Russian
- [7] P.A. Kulu, O.D. Bussel, V.S. Puginuss: Powder Metallurgy 7 (1971) 28. In Russian
- [8] I.V. Pohmurskij, V.G. Karpenko, Fiziko-hemičeskaja mehanika materialov **3** (1967) 4.
- [9] S. Ivanov, B. Stanojević: Sci. Sintering **35** (2003) 93–98.
- [10] S. Ivanov, B. Stanojević, in: Science of Sintering: Current Problems and New Trends, M. M. Ristić (ed.), Serbian Academy of sciences and arts, Belgrade, 2003, pp. 479–485.
- [11] S. Ivanov, E. Požega, 3rd International Conference, Deformation Processing and Structure of Materials, Belgrade, 2007, pp. 285–291.
- [12] E. Požega, S. Ivanov, 39th International October Conference on Mining and Metallurgy, Sokobanja, 2007, pp. 303–309.

SUMMARY

INFLUENCE OF ACTIVATORS ON CONSTITUTES OF DIFFUSION LAYER AT BORONIZING PRESSED SAMPLES FROM IRON POWDER

(Scientific paper)

Emina D. Požega¹, Svetlana Lj. Ivanov²

¹Institute for Mining and Metallurgy, Bor

²Technical Faculty Bor, University of Belgrade

In this paper, results of experimental investigation which contributes to study of quantitative changes of porosity during chemical-thermal process, apropos boronizing of pressed samples from iron powder, with variation of boronizing mixture composition are presented. The basic mixture is modified by the addition of activators with different chemical composition and in different percentage rate (0–4 wt%). Mixtures with ammonium chloride, ammonium bifluoride and boron potassium fluoride were investigated. According to the results of the experiments it is found that the content of activators has an influence on the porosity of pressed samples from iron powder. In order to obtain better boride layers it was necessary to choose a mixture for boronizing and to determine the most useful activators and their ratio. The results of research and mathematical processing enable the choice of optimal mixture composition for boroning.

Key words: Iron Compact • Boride Layers • Sintering • Porosity •

Ključne reči: Železni otpresak • Boridni slojevi • Sinterovanje • Poroznost •