

О ВЛИЯНИИ СКОРОСТИ ПРЕССОВАНИЯ НА ДИФфуЗИЮ УГЛЕРОДА В ЖЕЛЕЗОГРАФИТОВОМ МАТЕРИАЛЕ

Исследованию влияния скорости прессования на свойства металло-керамических деталей уделяется большое внимание [1—5]. Высокие скорости прессования способствуют изготовлению материалов, которые невозможно получить иными способами, например, беспористый металлокерамический материал или брикет из крупного, плохо прессуемого порошка. Кроме того, особый интерес вызывают методы получения деталей с помощью горячейковки пористой заготовки. Большинство материалов, используемых в порошковой металлургии, является металло-керамическими сталями и применяется в качестве конструкционных деталей, содержащих до 1% углерода. Изучение растворимости и диффузии углерода в металлокерамическом железе поэтому весьма важно для понимания характера структурообразования и особенностей спекания железоуглеродистых материалов.

В настоящем сообщении рассматриваются вопросы влияния скорости прессования на диффузию углерода в сырых железографитовых брикетах.

Экспериментальная часть

Основным методом исследования являлся метод радиоактивных индикаторов. Исходным материалом служил электролитический порошок

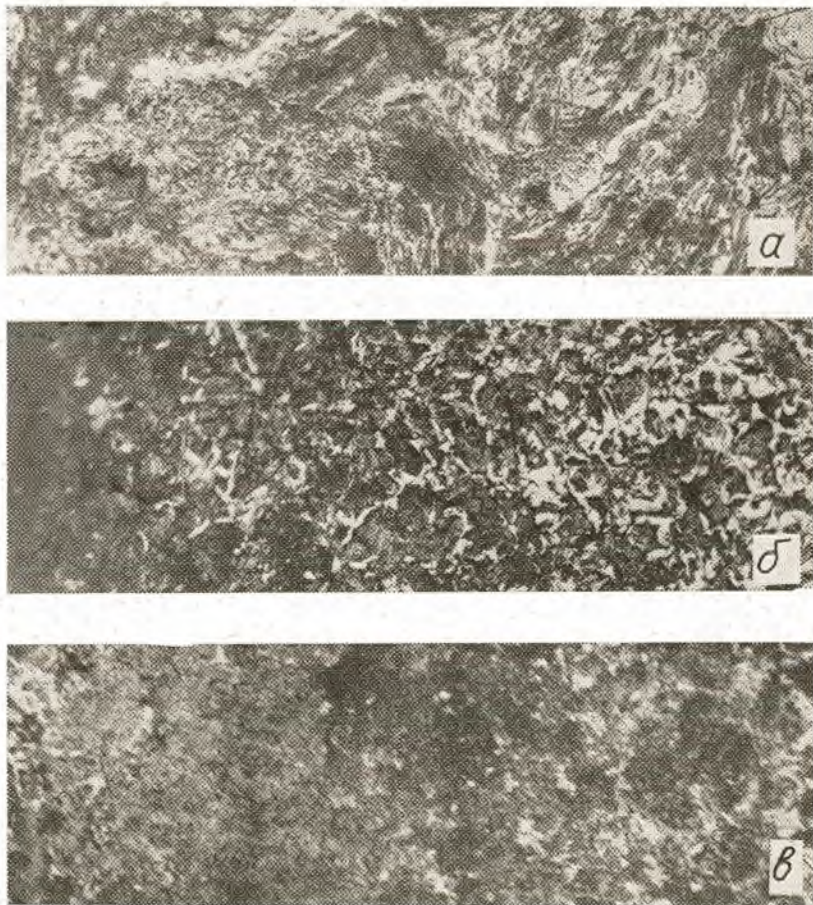


Рис. 1. Микроструктура железографитовых образцов, спрессованных на разрывной машине (а), пушке-копре (б) и бризантными ВВ (в)

железа. Высокие скорости прессования обеспечивались двумя способами: с помощью пушки-копра (50 м/с, динамические брикеты), бризантными ВВ (1500 м/с, бризантные брикеты). Для сравнения были изготовлены образцы с малой скоростью прессования (40 м/с) на разрывной машине. Такие образцы в дальнейшем будут называться «статическими». Исследовались цилиндрические брикеты 10 мм плотностью 93 %.

Согласно существующим представлениям, науглероживание металлокерамического железа происходит аналогично цементации в твердом карбюризаторе. Поэтому для изучения процесса диффузии первоначально был применен метод цементации в твердом карбюризаторе, в который добавлялся радиоактивный изотоп углерода C^{14} (2—4 мг $BaCO_3$, 6—7 мг $BaC^{14}O_3$, 5—6 мг С и 3—4 мг C^{14}). Диффузионный отжиг проводился в откачанных до остаточного давления $1 \cdot 10^{-3}$ тор кварцевых ампулах. Отжиг образцов всех трех типов, полученных в различных режимах, проводился в идентичных условиях. Заданная температура печи контролировалась с помощью платина-платинородневой (10 %) термопары. Излучение регистрировалось на установке типа ДП-100 с торцовым счетчиком Т-25-БФЛ. Профиль распределения углерода в образцах, определенный методом интегрального остатка [6], достаточно хорошо описывался стандартной *erfc*-функцией. При расчетах принимали, что граничные условия соответствуют диффузии из постоянного источника [7]. Распределение углерода в образцах исследовалось также автордиографически. Микроструктурные исследования проводились на металлографическом микроскопе МИМ-7.

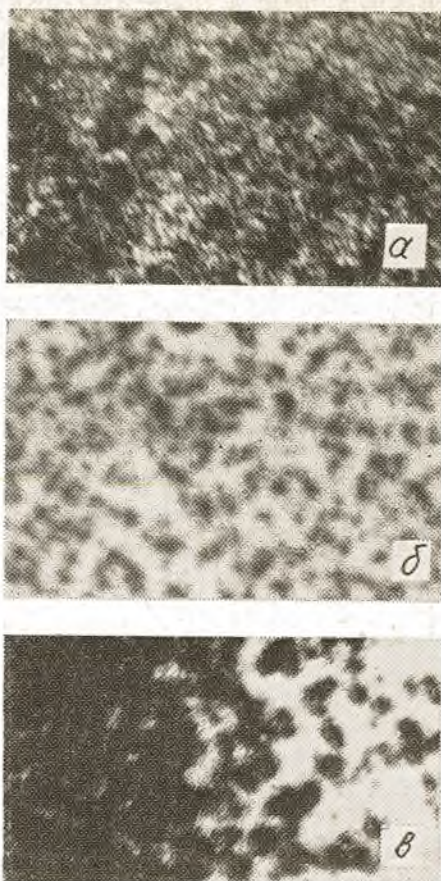


Рис. 2. Распределение углерода C^{14} в железографитовых образцах, спрессованных на разрывной машине (а), пушке-копре (б), бризантными ВВ (в) при насыщении в твердом карбюризаторе ($1050^\circ C$, 10 мин; автордиограммы, $\times 120$)

Результаты и их обсуждение

В предыдущих работах [1, 5] отмечалось, что высокие скорости прессования способствуют улучшению структуры спеченных железографитовых компактных материалов. Из анализа микроструктуры образцов (рис. 1) следует, что при обычном статическом прессовании по краю образцов имеет место аномальная структура, далее перлит; у полученных образцов на пушке-копре — зернистый перлит, но с меньшей глубиной слоя; у бризантных — тонкая сетка цементита на фоне перлита и далее сорбированный перлит, глубина слоя меньше.

Результаты радиометрического анализа дали следующие значения коэффициентов диффузии при $1050^\circ C$ для динамических, статических и бризантных образцов соответственно: $2,1 \cdot 10^{-5}$, $1,8 \cdot 10^{-5}$, $1,1 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Как видно, наименьшие значения коэффициентов диффузии получены для бризантных образцов. Несмотря на то, что коэффициенты диффузии для статических и динамических брикетов имеют близкие значения, тем

не менее характер диффузии у них различен. Для статических образцов на поверхности слоя обнаружен свободный цементит на ферритном поле. По мере проникновения в глубь образца наблюдается чисто перлитная структура, автордиография которой показывает объемный характер диффузии (рис. 2).

Надо отметить, что изучение свойств в данном случае значительно усложняется наличием пористости, которая во время спекания постоянно изменяется. Известно также, что при цементации в твердом карбюризаторе науглероживание происходит как через металлический контакт, так и через газовую среду. Именно поэтому полученные нами коэффициенты диффузии являются эффективными. Логически отсюда следовала необходимость постановки эксперимента для разделения обоих факторов. Однако полностью разделить поверхностную и объемную диффузию для пористых тел практически невозможно. Можно лишь оценить вклад каждого из факторов на диффузионный процесс с помощью контролирования диффузионного режима. Для решения этого вопроса нами были поставлены эксперименты, в которых диффузия углерода осуществлялась как из газовой фазы, так и из твердого раствора.

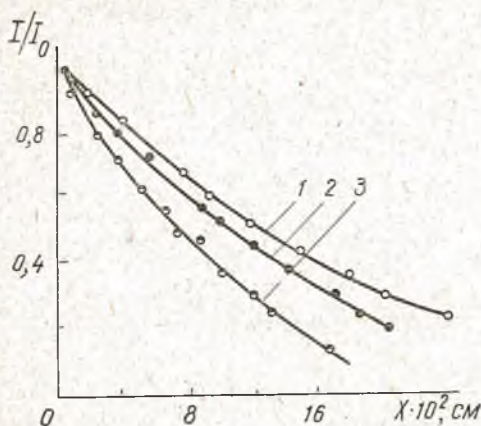


Рис. 3. Распределение углерода C^{14} по глубине диффузионного слоя в образцах динамического (1), статического (2) и взрывного (3) прессования; 930°C , 17 мин

В первом случае, методика отличалась от изложенной выше тем, что источником диффузии являлся $C^{14}O_2$, полученный путем диссоциации $BaC^{14}O_3$. Предварительно производился прогрев кварцевого реакционного сосуда вместе с источником диффузии при температуре опыта в течение 30 мин. Затем в горячую зону погружались образцы и производился диффузионный отжиг. Первоначально опыт был проведен при температуре 1000°C в течение 15 мин. Здесь наблюдалось проникновение углерода по всей глубине. Повышение температуры отжига до 1100°C показало одинаковый характер диффузии в этих условиях, несмотря на ускоренный процесс спекания. Поэтому

в дальнейшем нами были выбраны граничные условия диффузии в γ — Fe (930°C , 17 мин). Распределение углерода в этом случае показано на рис. 3. Автордиография подтверждает поверхностный характер диффузии. Металлографический анализ показывает чисто ферритную структуру. Здесь наибольшие значения коэффициентов диффузии получены для образцов динамического прессования ($1,6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$). Коэффициенты диффузии для образцов статического и взрывного прессования равны $1,2 \cdot 10^{-5}$ и $0,6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, соответственно. Эти величины значительно выше, чем для компактного железа ($0,6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$) [8], что говорит об определяющей роли поверхностной диффузии. Порошковые материалы имеют большую удельную поверхность из-за наличия пористости, которая в условиях эксперимента на 95 % является открытой. Поэтому углерод в свободном состоянии может легко перемещаться благодаря своей высокой подвижности. Однако экспериментально обнаружено, что высокая скорость прессования увеличивает площадь межчастичного металлического контакта и активизирует поверхность частиц за счет срыва оксидной пленки. Ускоренный процесс прессования вызывает повышение температуры в контактных местах. При прессовании бризантными ВВ происходит прочная сварка частиц и значительное уменьшение удельной поверхности.

Последующий эксперимент был поставлен с целью выявления диф-

фузионных процессов, где основную роль играет объемная диффузия. Источником диффузии служил «эталон», содержащий радиоактивный углерод C^{14} в твердом растворе аустенита. Смесь (20 г Fe, 193 г C и 0,007 г C^{14}) тщательно перемешивалась в течение 30 мин, после чего прессовались брикеты 10×5 мм под давлением 7 т/см^2 . Образцы спекались в атмосфере водорода, очищенного от кислорода и влаги, при температуре 1100°C в течение 3 ч. Микроструктура и автордиография спеченных образцов показали, что углерод полностью растворен в аустените с появлением перлитной структуры. Свободный углерод не был обнаружен, но в поверхностном слое наблюдалось обезуглероживание. Поэтому с обоих торцов образца снималось по 0,7—0,8 мм слоя. Интенсивность излучения обработанных поверхностей была одинаковой и составляла около 30 000 имп/мин. Далее были приготовлены композиции из трех образцов: статика, эталон, бризантные; динамика, эталон, бризантные; динамика, эталон, статика. Образцы контактировались с помощью специального прижимного устройства. Для улучшения контакта соприкасающиеся поверхности образцов тщательно отполировывались. Поскольку размер брикетов во всех случаях был одинаков, давление в контактном сечении было постоянным. Диффузионные отжиги проводились при температуре 1100°C в течение 3 ч. Радиометрический анализ показал, что наименьшая подвижность углерода в образцах статического прессования. В динамических и бризантных брикетах распределение углерода примерно одинаково. В образцах, полученных с использованием энергии взрыва, преобладает объемный характер диффузии, который определяется наличием металлического контакта за счет высоких температур и давлений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вязников Н. Ф., Ермаков С. С.—Металлокерамические материалы и изделия.—М., 1967.
2. Кидин И. Н. и др.—Материалы IX Всесоюзной конференции по порошковой металлургии.—Рига, 1968.
3. Федорченко И. М. и др.—Порошковая металлургия, 1970, № 1, с. 30.
4. Меерсон Г. А. и др.—Порошковая металлургия, 1970, № 2, с. 38.
5. Кидин И. Н. и др.—В сб.: Металлокерамические конструкционные материалы.—Киев, 1972, с. 77.
6. Грузин П. Л.—Докл. АН СССР, 1952, т. 86, № 2, с. 289.
7. Болтакс Б. И.—Диффузия в полупроводниках.—М., 1961.
8. Darken L. S. et al.—J. Metals, 1951, p. 1174.

Поступила в редакцию
09.02.80.

НИИ ФХП

УДК 547.717'572

В. И. ТЫВОРСКИЙ, И. Г. ТИЩЕНКО, А. С. КУХАРЕВ

КОНДЕНСАЦИЯ БЕНЗОИЛОКСИРАНОВ С ФЕНАЦИЛБРОМИДОМ

Некоторые эпоксиды халконов в процессе их получения по Дарзану—Видману в условиях избытка галогенметиленовой компоненты образуют кетодиэпоксиды [1].

В настоящей работе мы изучили реакцию различным образом замещенных бензоилоксиранов с фенацилбромидом в присутствии эквивалента изопропилата натрия. При этом с выходом 25—60 % получены арилзамещенные 1-фенил-2,3,4,5-диэпокси-1-алканоны (I—XII) (табл. 1):

