

УДК 621.785

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ЦЕМЕНТАЦИИ И КАРБОНИТРАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА БОРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ФОРМИРУЮЩИХСЯ НА УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЯХ

Бабуль Т. (Институт механики прецизионной, г. Варшава, Польша), Кухарева Н.Г., Петрович С.Н., Галынская Н.А., Басалай И.А. (УО «Белорусский национальный технический университет», г. Минск, Беларусь)

В работе рассмотрены возможности увеличения износостойкости боридных покрытий в условиях интенсивного абразивного износа при высоких удельных нагрузках.

Введение

Решение проблемы повышения надежности и долговечности деталей машин, инструментальной и технологической оснастки в ряде случаев связано с использованием защитных покрытий, в частности, боридных, дополняющих или расширяющих спектр свойств материала посредством придания поверхностным слоям определенных (требуемых) свойств. Их использование целесообразно в тех случаях, когда условия эксплуатации предопределяют преимущественное развитие поверхностно-иницируемых процессов разрушения, и работоспособность изделия практически определяется физико-химическими и механическими свойствами его поверхности. В качестве примера следует назвать такие показатели свойств как устойчивость против химической и электрохимической коррозии, различных видов износа, термического и термоциклического разрушения, адгезионное взаимодействие, электропроводность, отражательная способность и т.п.

Повышенный интерес к процессу борирования обусловлен возможностью получения в поверхностной зоне обрабатываемых изделий моно- или многофазных боридных слоев, характеризующихся уникальным комплексом физико-химических свойств и его приемлемостью для обработки широкой гаммы конструкционных и инструментальных сталей и сплавов. Прежде всего – это высокая твердость боридных покрытий на сталях ($HV_{0,05}$ 1700-2200), которая в 1,5-2 раза превосходит твердость стали после термообработки, что обуславливает высокую износостойкость борированных слоев в различных условиях трения и износа. Коэффициент трения борированных слоев и склонность к схватыванию (образованию металлической связи) в контакте с холодными металлами при их взаимном перемещении (холодная вытяжка, гибка, штамповка) значительно ниже, чем у закаленных сталей. Поэтому борирование значительно повышает износостойкость инструмента для холодной деформации металлов, а также пар трения, работающих без смазки или с ограниченной ее подачей.

Боридные покрытия повышают коррозионную стойкость стали в различных жидких и газовых агрессивных средах. Они обладают также повышенной окалиностойкостью, в частности, на воздухе до 800 °С, горячей твердостью до 600 °С. Это позволяет рекомендовать и использовать борирование часто как уникальный метод повышения надежности и долговечности деталей машин, инструмента, технологической оснастки, эксплуатирующихся в самых разнообразных условиях.

Однако в условиях интенсивного абразивного износа и высоких удельных нагрузок в процессе эксплуатации изделий происходит продавливание поверхностного слоя, что объясняется недостаточно высокой твердостью подслоя. Это приводит к рас-

трескиванию, задиру и выкрашиванию термодиффузионного покрытия и в результате – выходу изделий из строя.

Целью данной работы явилось исследование влияния предварительной цементации и нитроцементации (карбонитрации) на структуру и свойства боридных покрытий, формирующихся на углеродистых сталях из порошковых насыщающих смесей, полученных методом внепечной металлотермии, для увеличения эксплуатационной стойкости инструмента и технологической оснастки, изготовленных из углеродистых или низколегированных сталей.

Методика исследований

Для получения боридных диффузионных слоев различной толщины, фазового состава и микротвердости в работе использовали порошковые смеси на основе оксида бора и порошка алюминия, в состав которых входили порошки никеля, железа, а также оксиды алюминия, хрома, никеля, меди, молибдена, вольфрама и циркония.

Порошковые насыщающие смеси получали методом алюмотермического восстановления, проходившего с протеканием СВС процесса, в специальных ретортах внепечным способом.

Восстановленную смесь размалывали, просеивали, обеспечивая требуемый granulometric состав (0,3-0,65 мкм), и для дальнейшего использования при термодиффузионном насыщении добавляли активаторы KBF_4 и AlF_3 .

Процесс борирования проводили в шахтных печах с силитовыми нагревателями в контейнерах из жаростойких сталей. Герметизацию контейнера осуществляли плавким затвором на основе борного ангидрида. Процесс борирования углеродистой стали 20 в разработанных составах проводили при температуре 950 °С в течение 4 часов.

Процесс цементации углеродистой стали 20, подвергаемой последующему процессу борирования, проводили в порошковой смеси при температуре 930-950 °С в течение 6 часов, процесс нитроцементации – при температуре 790-810 °С – в течение 4 часов. Процесс борирования при двухстадийной обработке осуществлялся в порошковой алюмотермической смеси, содержащей оксид никеля, при температурах 850, 900 и 950 °С в течение 6 часов.

Металлографические исследования образцов, прошедших химико-термическую обработку осуществляли на микроскопе НЕОРНОТ 21 при увеличении от 100 до 500. Микроструктурные исследования проводили на шлифах, которые после шлифовки и полировки алмазными пастами подвергали травлению в специальных реактивах: 4 % растворе HNO_3 в спирте и спиртовом растворе йода.

Исследования фазового состава диффузионных покрытий, формирующихся из исследуемых насыщающих сред, проводили с помощью дифрактометра ДРОН-3 методом рентгеноструктурного анализа.

ДюрOMETрический анализ проводили по ГОСТ 9650-76 с использованием микротвердомера ПМТ-3. Применяемая нагрузка составляла 0,980 Н. Твердость поверхности измеряли на приборе ТП-2.

Испытания на износ проводили по стандартной методике с использованием трехвалкового метода. Исследования выполнены с применением четырех уровней удельной нагрузки – 50 МПа, 100 МПа, 200 МПа и 400 МПа. Скорость вращения составляла $v = 0,56$ м/с, время $t = 100$ мин, путь трения – 3470 м. Для смазки использовалось масло марки SAE30, подаваемое со скоростью 30 капель/мин.

Результаты исследований

Составы используемых в работе порошковых борировующих смесей, содержащих чистые металлы и их оксиды, и характеристики диффузионных слоев, формирующихся на стали 20 при температуре 950 °С в течение 4 часов, представлены в таблице 1.

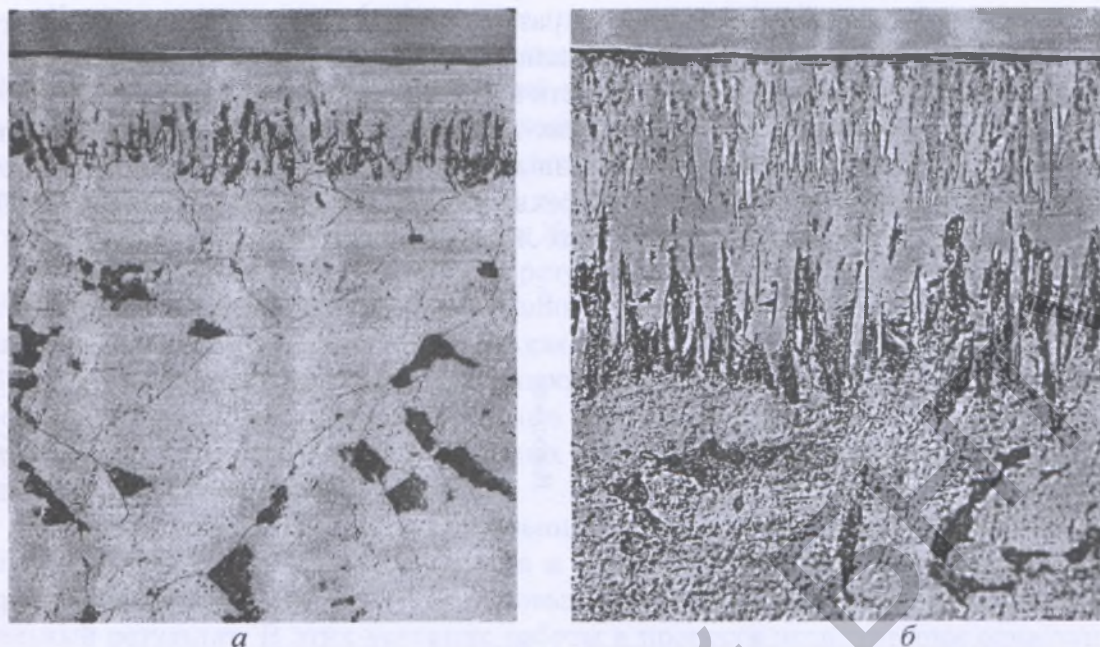
Таблица 1 – Влияние состава порошковых смесей на толщину и соотношение фаз в боридных слоях

№ состава	Состав реакционной смеси (% масс.)	Фазовый состав и толщина слоя, мкм		
		Общая	FeB	Fe ₂ B
1	22 % Al ₂ O ₃ + 15 % Cr ₂ O ₃ + 26 % B ₂ O ₃ + + 28% Al + 6 % NiO + 3 % ZrO ₂	200	60	140
2	25 % Al ₂ O ₃ + 15 % Cr ₂ O ₃ + 25 % B ₂ O ₃ + + 27 % Al + 5 % Ni + 3 % ZrO ₂	240	60-80	180-160
3	8 % Al ₂ O ₃ + 9 % Cr ₂ O ₃ + 23 % B ₂ O ₃ + + 22 % Al + 10 % Ni + 25 % Fe + 3 % ZrO ₂	140-160	0	140-160
4	12 % Al ₂ O ₃ + 9 % Cr ₂ O ₃ + 23 % B ₂ O ₃ + + 22 % Al + 6 % CuO + 25 % Fe + 3 % ZrO ₂	140-160	0	140-160
5	24 % Al ₂ O ₃ + 15 % Cr ₂ O ₃ + 25 % B ₂ O ₃ + + 28 Al + 5 % WO ₃ + 3 % ZrO ₂	240	40	200
6	24 % Al ₂ O ₃ + 15 % Cr ₂ O ₃ + 25 % B ₂ O ₃ + + 28 % Al + 5 % Fe ₂ O ₃ + 3 % ZrO ₂	320	120-160	200-160
7	22 % Al ₂ O ₃ + 15 % Cr ₂ O ₃ + 26 % B ₂ O ₃ + + 6 % CuO + 28 % Al + 3 % ZrO ₂	380-400	220-300	80-180
8	24 % Al ₂ O ₃ + 15 % Cr ₂ O ₃ + 25 % B ₂ O ₃ + + 28 Al + 5 % MoO ₃ + 3 % ZrO ₂	260-320	120	140-200

Анализ данных металлографического исследования показал, что использование порошковых смесей № 3 и № 4 приводит к формированию однофазных боридных слоев. Толщина диффузионного слоя в обоих случаях одинаковая, несмотря на различие в составе и количественном соотношении входящих в смесь компонентов, что говорит о превалирующем значении входящего в состав смеси порошка железа, снижающего ее насыщающую способность и приводящего к формированию на поверхности углеродистой стали 20 низшего борида Fe₂B.

Проведение процесса насыщения в составах под номерами 1, 2, 5-8 приводит к формированию на углеродистой стали двухфазных боридных слоев, различных по толщине и соотношению фаз в слое. Микроструктура диффузионного однофазного слоя, полученного при насыщении из состава № 3, и двухфазного, полученного при насыщении из состава № 7, представлена на рисунке 1.

Как видно из полученных данных, введение в состав порошковой шихты при ее восстановлении оксидов различных металлов оказывает существенное влияние на толщину как всего боридного слоя, так и высокобористой фазы FeB. Данный факт может быть объяснен различной активностью вводимого при восстановлении оксида, что влияет на скорость и температуру прохождения реакции и, в свою очередь, на насыщающую способность конкретного состава порошковой смеси.



a – однофазный боридный слой, полученный при насыщении из состава № 3
б – двухфазный боридный слой, полученный при насыщении из состава № 7

Рисунок 1 – Микроструктура диффузионных боридных слоев на стали 20, x200

Проведен дюрOMETрический анализ полученных при использовании разработанных смесей диффузионных боридных слоев. Изучен характер изменения микротвердости как различных фаз слоя, так и его изменения в пределах одной фазы. Полученные данные приведены в таблице 2.

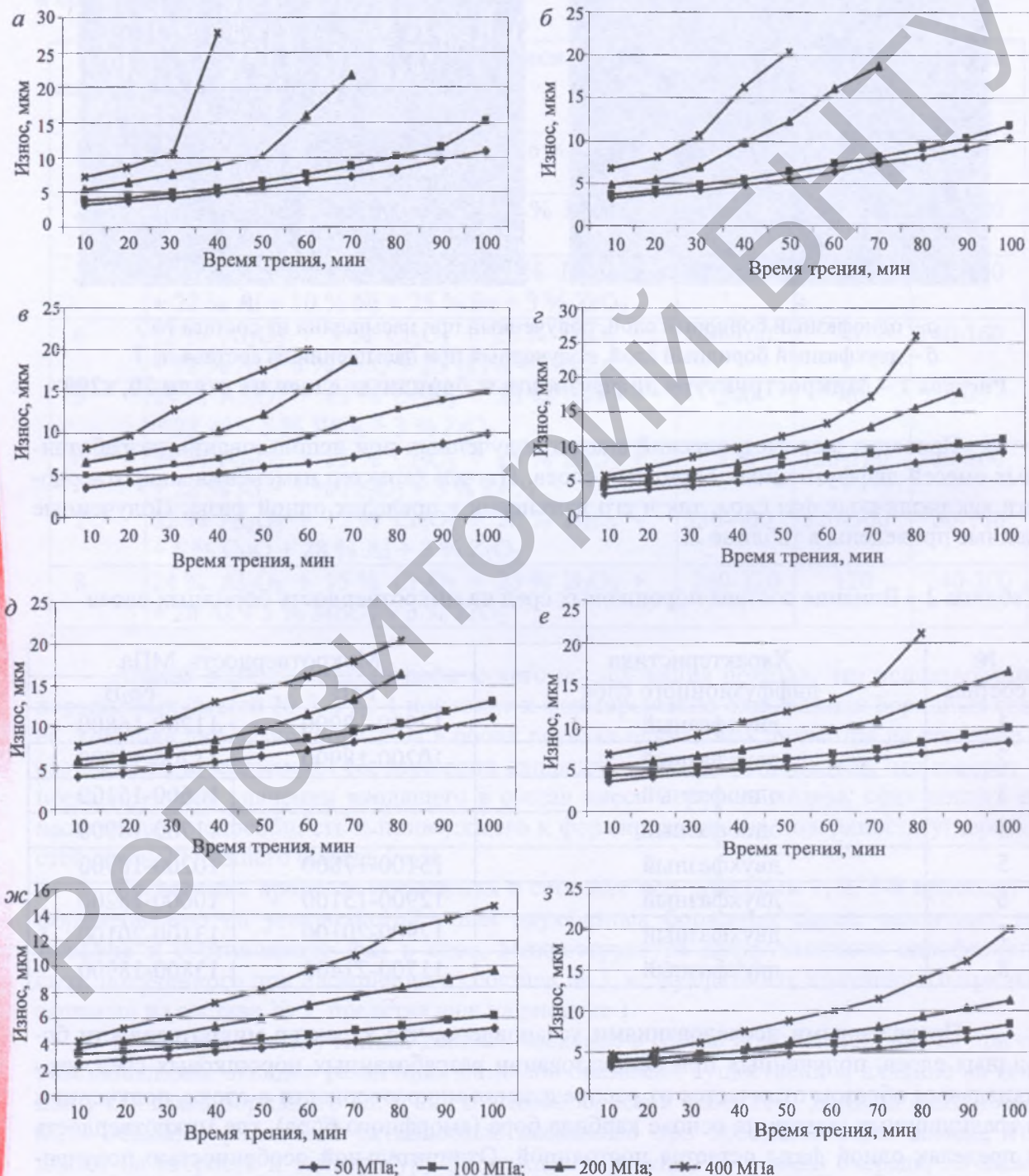
Таблица 2 – Влияние состава порошковых сред на микротвердость боридных слоев

№ состава	Характеристика диффузионного слоя	Микротвердость, МПа	
		FeB	Fe ₂ B
1	двухфазный	12900-18900	11700-16800
2	двухфазный	10200-18900	11700-17800
3	однофазный	-	10600-15100
4	однофазный	-	11700-18900
5	двухфазный	15100-17800	10200-18900
6	двухфазный	12900-15100	10000-18200
7	двухфазный	12900-20100	13100-20100
8	двухфазный	11700-21400	13800-18900

Проведенными исследованиями установлено, что характер микротвердости боридных слоев, полученных при использовании разработанных порошковых сред, кардинальным образом отличается от распределения микротвердости в слоях, полученных в традиционных смесях на основе карбида бора (аморфного бора), где микротвердость в пределах одной фазы остается постоянной. Отличительной особенностью полученных слоев является то обстоятельство, что микротвердость обеих фаз обладает максимальными значениями в средней части боридного слоя.

Проведено исследование стойкости разработанных покрытий в условиях атмосферной коррозии. После 6 месяцев испытаний следов коррозии не обнаружено, что свидетельствует об их повышенной стойкости в атмосферных условиях.

Изучение износостойкости в условиях трения скольжения боридных покрытий, полученных при насыщении из разработанных порошковых смесей на углеродистой стали 20, проводилось с использованием трехвалкового метода при нагрузках от 50 до 400 МПа. Полученные данные в виде кривых Лоренса представлены на рисунке 2.



а – смесь № 1, б – смесь № 2, в – смесь № 3, г – смесь № 4,
д – смесь № 5, е – смесь № 6, ж – смесь № 7, з – смесь № 8

Рисунок 2 – Износ борированной стали 20

Как видно из приведенных данных, при проведении испытаний при нагрузках до 100 МПа все исследуемые покрытия показывают достаточно хороший уровень износостойкости (износ за 100 минут испытаний не превышает ~15 мкм). В этой связи, для упрочнения изделий, работающих в условиях небольших удельных нагрузок, могут быть рекомендованы порошковые смеси всех разработанных составов (№ 1-8). Увеличение удельной нагрузки до 200 МПа и выше приводит к резкому увеличению параметров износа, а в ряде случаев (составы № 1, 2) к катастрофическому износу уже после 30-40 минут испытаний. Наилучшие результаты износостойкости получены при испытаниях боридных покрытий, обработанных в составах 7 и 8, где наблюдается, как показано выше, максимальная толщина как всего боридного слоя, так и высокобористой его зоны, а также более высокая микротвердость боридного слоя в целом и высокобористой фазы, в частности. Полученные данные свидетельствуют, что для изделий, работающих в условиях высоких удельных нагрузок, целесообразно использовать порошковые смеси составов № 7 и № 8.

Однако проведенные производственные испытания оснастки, работающей в условиях интенсивного абразивного износа и высоких удельных нагрузок, упрочненных покрытиями из вышеуказанных порошковых смесей для борирования, показали отрицательный результат. В этих условиях работы в процессе эксплуатации оснастки происходит продавливание поверхностного слоя, что объясняется недостаточно высокой твердостью подслоя. Это приводит к растрескиванию, задиру и выкрашиванию термодиффузионного покрытия и в результате – выходу оснастки и инструмента из строя.

Известно [1, 2], что повысить твердость подслоя возможно как проведением двухстадийной обработки (борирование с предварительной цементацией или нитроцементацией) с последующей термообработкой, так и применением для изготовления оснастки борированных высокоуглеродистых и/или легированных сталей с последующей термообработкой.

Исследуем оба варианта.

Процесс двухфазного борирования осуществлялся в порошковой алюмотермической смеси состава № 1, содержащей оксид никеля, при температурах 850, 900 и 950 °С в течение 6 часов. Выбор состава № 1 порошковой смеси для проведения двухстадийной обработки обусловлен тем обстоятельством, что, как показано в работе [3], введение в смесь данного компонента существенно уменьшает склонность боридного слоя к скалыванию за счет микролегирования его никелем, что значительно повышает эксплуатационную стойкость изделия.

Процесс предварительной цементации осуществляли в порошковой смеси, поставщиком активного углерода в которой являлся древесный уголь, толщина цементованного слоя на стали 20 при температуре процесса насыщения 930-950 °С в течение 6 часов составила 900 мкм. Процесс предварительной нитроцементации осуществляли в порошковой смеси, поставщиком активного углерода и азота в которой являлся древесный уголь и железистосинеродистый калий, толщина диффузионного слоя при температуре процесса насыщения 790-810 °С в течение 4 часов составила 500 мкм.

Проведены металлографические и дюрOMETрические исследования боридных покрытий, полученных на предварительно цементованной и нитроцементованной низкоуглеродистой стали 20.

В таблице 3 приведена толщина термодиффузионных покрытий, полученных при вышеуказанных условиях обработки в составе № 1.

Как видно из данных, приведенных в таблице 3, общая толщина боридного диффузионного слоя, полученного при осуществлении предварительной обработки, уменьшается, то же можно сказать и о толщине высокобористой фазы FeB.

Микроструктуры диффузионных боридных слоев, полученных при температуре насыщения 950 °С в течение 6 часов на образцах с предварительной цементацией и нитроцементацией, приведены на рисунке 3.

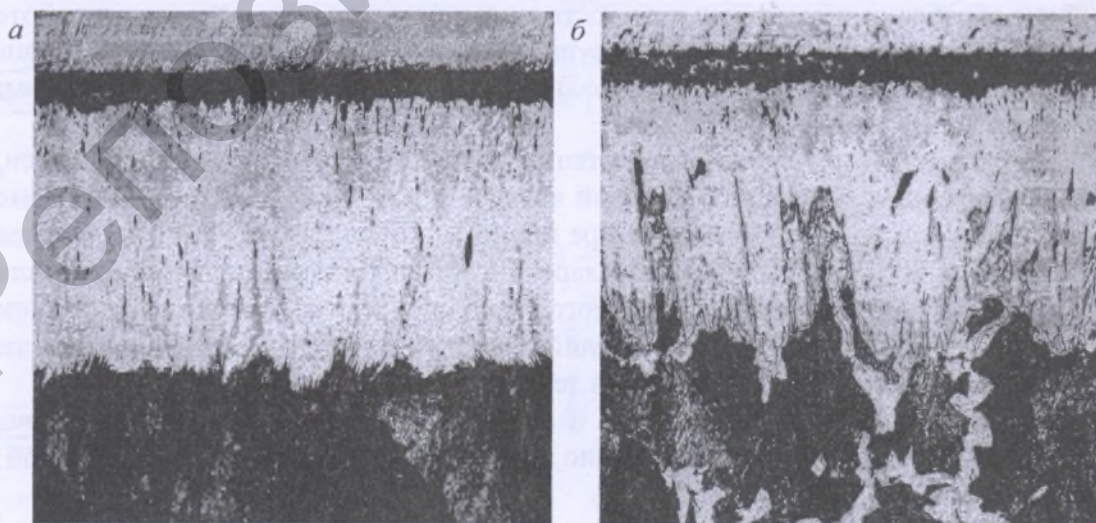
Данные дюрOMETрических измерений термодиффузионных покрытий, полученных на предварительно цементованной и нитроцементованной низкоуглеродистой стали 20, представлены в таблице 4.

Замеры поверхностной твердости борированных образцов проводились после термической обработки: закалка – 780 °С, отпуск – 170 °С.

Как видно из приведенных данных, на борированных образцах стали 20 после закалки поверхностную твердость не удалось измерить, так как диффузионный слой под нагрузкой продавливался. Проведение двухстадийной обработки по схеме (цементация + борирование + закалка + низкий отпуск) позволяет получать на поверхности твердость в пределах 67-69 HRC во всем температурном интервале осуществления процесса насыщения. Проведение низкотемпературного отпуска в течение 2 часов не приводит к снижению поверхностной твердости боридных покрытий.

Таблица 3 – Толщина диффузионных слоев, полученных при двухстадийной обработке

Температура борирования, °С	Вид предварительной обработки	Толщина слоя, мкм	
		Общая	Фазы FeB
850	Без обработки	120-160	40-80
	Цементация	120-140	60-80
	Нитроцементация	100-120	40
900	Без обработки	240-260	80-180
	Цементация	190-200	110-160
	Нитроцементация	200	60
950	Без обработки	240	80-100
	Цементация	200	80-100
	Нитроцементация	200	50



а – борирование с предварительной цементацией

б – борирование с предварительной нитроцементацией

Рисунок 3 – Микроструктуры диффузионного боридного слоя, полученного при температуре насыщения, равной 950 °С, х200

Таблица 4 – Твердость термодиффузионных слоев, полученных на предварительно цементованной и нитроцементованной низкоуглеродистой стали 20

Температура борирования, °С	Вид предварительной обработки	Твердость, HRC	
		Закалка	Закалка + отпуск
850	Без обработки		
	Цементация	67-68	67-68
	Нитроцементация	58-59	54-55
900	Без обработки		
	Цементация	67-68	68-69
	Нитроцементация	63-64	63-64
950	Без обработки		
	Цементация	67-68	67-69
	Нитроцементация	63-64	63-64

Проведение двухстадийной обработки по схеме (нитроцементация + борирование + закалка + низкий отпуск) позволяет получить на поверхности образцов борированных при температурах 900 и 950 °С твердость в пределах 63-64 HRC как не закаленных, так и закаленных и отпущенных образцах. При снижении температуры насыщения до 850 °С твердость снижается и составляет на закаленных образцах 58-59 HRC. Проведение низкотемпературного отпуска приводит к снижению твердости до 54-55 HRC.

Таким образом, очевидно, что проведение предварительной цементации и нитроцементации позволяет получить высокоуглеродистый подслоем с высокой объемной твердостью, который надежно защищает от продавливания полученный на поверхности композиционный материал.

Как было отмечено выше, некоторыми предприятиями для изготовления пластин пресс-форм для прессования силикатного кирпича используются также высокоуглеродистые или легированные стали с последующей термообработкой. В связи с этим, был исследован процесс борирования стали 40X с использованием разработанных нами порошковых сред с последующей термообработкой.

Общая толщина формирующегося на поверхности стали 40X боридного слоя, полученного при $T = 950$ °С и $\tau = 4$ ч составляет 200-220 мкм. Толщина высокобористой фазы FeB с микротвердостью 20100-22900 МПа составляет 80 мкм; микротвердость фазы Fe₂B – 16800-17800 МПа.

После борирования стали 40X (без термообработки) твердость составляет 28-29 HRC; после борирования и закалки при 780 °С в масле – 61-64 HRC. Низкотемпературный отпуск (170 °С) не снижает поверхностную твердость.

Выводы

1. Показана возможность получения на углеродистых сталях покрытий на основе бора различной толщины, фазового состава (одно- и двухфазные слои) и соотношения боридных фаз при использовании алюмотермических порошковых смесей на основе оксидов бора, алюминия, хрома, никеля, меди, молибдена, вольфрама и циркония, порошков алюминия, никеля, железа. Установлено, что полученные покрытия обладают повышенной стойкостью в атмосферных условиях.

2. Установлено, что микротвердость исследованных боридных слоев меняется в пределах одной фазы, а максимальные ее значения выше микротвердости боридных слоев, получаемых при использовании традиционных порошковых смесей на основе карбида бора либо аморфного бора.

3. Проведение процесса борирования с использованием разработанных смесей на предварительно цементованной и нитроцементованной низкоуглеродистой стали (сталь 20) или среднеуглеродистой стали (40X) с последующей термической обработкой (закалка + низкотемпературный отпуск) дает возможность получать поверхностную твердость 61-69 HRC, что позволяет рекомендовать данные покрытия к использованию в условиях интенсивного абразивного износа.

Список использованных источников

1. Савинцев, М.И. Упрочнение сталей термодиффузионным борированием / М.И. Савинцев // Технология металлов. – 2004. – № 9. – С. 20-23.

2. Иванов, А.С. Исследование двухслойных боридно-цементованных покрытий на низкоуглеродистых мартенситных сталях / А.С. Иванов, А.П. Быкова // Физика металлов и металловедение. – 2005. – Т. 100. – № 1. – С. 57-64

3. Ващев, С.Е. Упрочняющая обработка машиностроительных сталей однофазным борированием в порошковых средах: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.01 / С.Е. Ващев; БПИ. – Минск, 1986. – 22 с.

Babul T., Kukhareva N.G., Petrovich S.N., Galynskaya N.A., Basalay I.A.

Research of preliminary casehardening and carbonitration influence on structure and properties of boride coatings to be formed on carbon steels

The paper reviewed possibilities to increase wear-resisting properties of boride coatings in intensive abrasive wear conditions at high specific loadings.

Поступила в редакцию 14.03.2011 г.