

УДК 621.785.5

## **Современные износостойкие диффузионные покрытия**

Ворошнин Л.Г.

Белорусский национальный технический университет  
Минск, Беларусь

В связи с повышением рабочих температур, давлений, скоростей относительного перемещения контактирующих поверхностей, увеличением агрессивности рабочих сред, и т.д. к деталям машин и инструменту предъявляются такие требования, которые все

чаще не удастся удовлетворить простым подбором подходящего материала.

Решение проблемы, в этом случае, может быть найдено в использовании различных методов поверхностной обработки.

Существующие методы поверхностной обработки условно можно разделить на следующие большие группы:

- механические (обдувка дробью, накатка роликами и т.д.);
- термические (поверхностная закалка с применением различных источников нагрева: индукционного, пламенного, плазменного, лазерного и т.д.);
- термомеханические (газопламенное, плазменное, электродуговое напыление, детонационное напыление, электроискровое упрочнение);
- термофизические (осаждение покрытий из газовой фазы в высоком вакууме с применением электронных пушек, тлеющего разряда, катодного распыления и т.д.);
- электрохимические (химическое и гальваническое осаждение покрытий из различных электролитов);
- термодиффузионные (получение диффузионных покрытий из порошковых, жидких, газовых сред и обмазок (паст)).

Все перечисленные выше методы поверхностного упрочнения в той или иной мере применяют с целью повышения износостойкости деталей машин и инструмента. Причем каждый из них имеет свои специфические достоинства и недостатки и свою преимущественную область использования.

Однако, при работе изделий в экстремальных условиях традиционные методы поверхностного упрочнения (механические и термические) малоприемлемы. В этом случае помимо высокой поверхностной твердости и износостойкости изделия должны обладать целым комплексом дополнительных свойств (красностойкостью, жаро- и разгаростойкостью, сопротивлением коррозии, фреттинг-коррозии, кавитации и т.д.). Одних структурных изменений в поверхностном слое в этом случае недостаточно. Указанный комплекс свойств, как правило, не удается получить и объемным легированием, как это отмечалось выше.

Значительно эффективнее в этом плане термомеханические, термофизические, электрохимические и термодиффузионные (термохимические) износостойкие покрытия.

Не останавливаясь на достоинствах и недостатках перечисленных выше методов получения износостойких покрытий отметим, что среди них выгодно выделяются термодиффузионные методы. Для их реализации не требуется какого-либо специального дорогостоящего оборудования. Они могут быть получены на любом промышленном предприятии, имеющем термический цех или участок. На стандартном термическом оборудовании. Технология термодиффузионной обработки достаточно проста и может быть реализована как в условиях единичного, так и средне- и крупносерийного производства. Разработанные в настоящее время моно- и многокомпонентные диффузионные покрытия обладают настолько широким спектром физико-химических и механических свойств, что могут удовлетворить практически любым требованиям, вытекающим из условий эксплуатации изделий. При отлаженной технологии химико-термическая обработка (ХТО) отличается высокой стабильностью получаемых результатов.

До недавнего времени с целью повышения износостойкости в промышленных масштабах применяли лишь такие процессы ХТО, как цементация, азотирование, нитроцементация (цианирование) и значительно реже - борирование, хромирование, сульфидирование и оксидирование. Свойства указанных диффузионных покрытий, в том числе и износостойкость, подробно описаны в монографической и справочной литературе [1, 2].

В настоящее время ситуация заметно изменяется. Анализ более 1000 авторских свидетельств, опубликованных в Бюллетене изобретений за период с 1957 по 1983 г. (табл. 1), однозначно свидетельствует об увеличении интереса к диффузионным износостойким покрытиям на основе металлоподобных и интерметаллидных соединений (нитридов, боридов, карбидов, силицидов и др.), причем, как правило, многокомпонентных. [3].

Большая экспериментальная работа в этом направлении выполнена и в Белорусском политехническом институте (кафедра «Металловедение и термическая обработка металлов», Проблемная науч-

но-исследовательская лаборатория упрочнения стальных изделий. Ныне соответственно - Белорусский национальный технический университет и кафедра «Материаловедение в машиностроении».

Таблица 1  
Распределение изобретений в области химико-термической обработки

Характер изобретений процесс (ХТО)	Ед. изме- рения	Агрегатное состояние насыщающей среды					
		газ	Жидкость			Твер- дая фаза	Пас- та
			без элек- тролиза	с элек- тролизом	всего		
<b>О д н о к о м п о н е н т н а я    Х Т О</b>							
Цементация	шт.	70	3	1	4	20	18
Азотирование	шт.	55	12	-	12	-	-
Борирование	шт.	5	24	28	52	83	25
Хромирование	шт.	10	1	-	1	57	5
Силицирование	шт.	1	10	1	11	35	3
Алитирование	шт.	2	7	1	8	17	5
Цинкование	шт.	-	5	2	7	12	2
Титанирование	шт.	-	2	-	2	11	4
Сульфидирование	шт.	-	4	2	6	4	-
ХТО тугоплавкими металлами	шт.	14	5	2	7	14	2
Прочие однокомпо- нентные процессы	шт.	25	17	1	18	11	-
<b>И т о г о</b>	шт. (*)	182 28	90 14	38 6	128 20	264 42	64 10
<b>М н о г о к о м п о н е н т н а я    Х Т О</b>							
Нитроцементация	шт.	39	22	2	24	4	4
Бор + легирующий элемент (ы)	шт.	2	6	13	19	74	23
Хром + легирующий элемент (ы)	шт.	5	10	1	11	96	6
Прочие процессы ХТО	шт.	51	40	4	44	78	15
<b>И т о г о</b>	шт. (*)	97 20	78 16	19 4	98 20	252 51	48 9

\*) Соответственно доля от однокомпонентной и многокомпонентной ХТО.

В частности. Изучены закономерности формирования, структура, фазовый состав и свойства моно- и многокомпонентных карбидных и боридных слоев на сталях, чугунах и твердых сплавах.

В качестве примера в таблице 2 приведены данные по износостойкости некоторых одно- и двухкомпонентных боридных и карбидных покрытий на стали 45, полученных различными методами. Методика испытания на изнашивание описана в работе [1].

Более детально закономерности формирования, структура и износостойкость одно- и двух- и трехкомпонентных карбидных покрытий на сталях У8, 7Х3, Х12 и чугуне СЧ20 изучены в карбидных системах: Cr-Ti-V, Cr-Ti-Mn, Cr-Ti-Mo, Cr-V-Mn, Cr-V-Mo, Cr-V-Nb, а на твердых сплавах типа ТК и ВК: Ti-V, Ti-Cr, Ti-Zr, Ti-Nb, Zr-Nb, Ti-Mo, V-Cr, V-zr, V-Nb, V-Mo, Cr-Zr, Cr-Nb, Cr-Mo.; Cr-Ti-Mo, Cr-Ti-V, Cr-V-Nb и Cr-V-Mo\*.)

\*Эксперимент выполнен к.т.н. Шматовым А.А., Побережным С.В и Витязем Н.А. под руководством профессора Ворошнина Л.Г.

Таблица 2  
Сравнительная износостойкость диффузионных покрытий на стали 45.

Тип покрытия	Массовая доля компонентов насыщающей среды, %	Режим ХТО		Относительная износостойкость	
		t, °C	τ, ч	Сухое трение скольжения	Абразивное изнашивание
1	2	3	4	5	6
В	60Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> +40B <sub>4</sub> C	1000	4	4,7	3,6
В	65Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> +35SiC	100	6	2,5	2,0
В	80Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> +20MnI	1000	6	2,5	2,1
В	99,5/70Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +30(75B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +25Al)/+0,5NaF	1000	6	3,5	2,6
В	99,5/80Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +20(50B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +50СК25)/+0,5NaF	1000	6	3,0	2,4
Cr	50ФХ75+47Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +3NH <sub>4</sub> Cl	1100	8	3,8	3,8

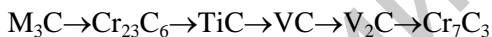
Продолжение таблицы 2

Cr- B	90(45Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> +40Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +15NaF)+ +10CK25	1100	8	3,7	3,8
Cr	90/60(NaF+KF) <sub>ЭВТ</sub> +40Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / +10CK25	1100	8	3,7	3,8
Cr	98/40Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +60(80Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +20CK25)/+2NH <sub>4</sub> Cl	1100	8	3,7	3,8
Cr	95/30Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +70(80Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +20Al)/+ +5AlF <sub>3</sub>	1100	8	2,7	2,7
B- Si	80Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> +20CK25	1000	6	3,8	2,6
B- Si	90Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> +10ФСИ90	1000	6	2,7	2,1
Cr- Mn	98(40ФХ75+40МпI+20Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) +2NH <sub>4</sub> Cl	1050	8	2,7	3,0
Cr- Ti	95{40Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +60/85(70Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + +30TiO <sub>2</sub> )+15Al)/}+5AlF <sub>3</sub>	1100	8	3,8	2,9
Cr- Si	97(55ФХ75+5Si+40Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )+3NH <sub>4</sub> Cl	1050	8	3,1	2,4
Cr- Si	98/40Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +60(65Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +35CK25)/+2NH <sub>4</sub> Cl	1100	8	4,0	2,4
Cr- Si	90/60(NaF+KF) <sub>ЭВТ</sub> +40(70SiO <sub>2</sub> + +30Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/+10СММ	1050	6	2,4	1,4
Cr- Si	98{40Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +60/20Al+80(85Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + +15SiO <sub>2</sub> )/}+2NH <sub>4</sub> Cl	1100	8	1,5	1,4
Mo- Si	85Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> +15CK25	1100	8	1,7	1,1
W- Si	85Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> +15CK25	1100	8	1,6	1,2
Ti- Si	98{40Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +60/25Al+75(85TiO <sub>2</sub> + +15SiO <sub>2</sub> )/}+2NH <sub>4</sub> Cl	1100	8	1,5	1,3
Si	70/70(NaF+KF) <sub>ЭВТ</sub> +30SiO <sub>2</sub> /+30SiC	1000	4	1,2	1,3
Эта лон	Закаленная и низкоотпущенная сталь 45			1,0	1,0

Нанесение карбидных покрытий на железоуглеродистые и твердые сплавы осуществляли в алюмотермических смесях на основе оксидов карбидообразующих элементов IYA-YIIA групп периодической системы при температурах 1000-1100<sup>0</sup>С в течение 4-6 ч.

На основе термодинамических расчетов рассмотрен химизм процесса. Показано, что в насыщающих смесях в процессе нагрева и выдержки при ХТО последовательно протекают следующие реакции: 1 - распад активатора и образование активной хлорирующей (фторирующей) среды, 2- хлорирование насыщающих металлов, 3- восстановление или диспропорционирование галогенидов насыщающих металлов с образованием на поверхности карбидной фазы, 4 - взаимодействие насыщающих элементов с ранее образовавшимися карбидами.

Результаты термодинамического анализа уточняли экспериментальным путем. Специальным экспериментом было показано, что карбидный слой на сталях растет наружу от поверхности образца. Карбидные фазы по очередности появления на поверхности изделия при нагревании контейнера до изотермы процесса располагаются в последовательности:



Карбиды  $M_3C$  и  $Cr_{23}C_6$  начинают образовываться уже при  $500^{\circ}C$ ,  $TiC$  - при  $700^{\circ}C$ ,  $VC$  - при  $900^{\circ}C$ ,  $V_2C$  и  $Cr_7C_3$  - при  $1100^{\circ}C$  и лишь при длительных выдержках (более 4 ч.). Окончательная структура диффузионного слоя определяется составом газовой фазы в реакторе и режимом обработки.

Изучены структура и фазовый состав диффузионных карбидных слоев. Кинетика формирования многокомпонентных карбидных слоев лимитируется скоростью диффузионного массопереноса в насыщаемом сплаве и карбидной фазе. Показано, что фазовый состав диффузионного слоя не обязательно соответствует диаграмме равновесного состояния. Доминирующей фазой в слое является наиболее стабильная - карбид титана. Характер распределения карбидов в диффузионном слое в значительной мере определяется степенью из взаимной растворимости. Установлено, что для карбидных покрытий с одинаковым фазовым составом увеличение толщины карбидного слоя ведет к повышению его износостойкости.

С помощью метода симплекс-планирования на ЭВМ рассчитаны математические модели 4-го порядка, описывающие влияние состава насыщающей среды на свойства карбидных слоев: микротвердость, износостойкость в условиях сухого трения сколь-

жения и абразивного изнашивания. На основании этих данных построены диаграммы «состав насыщающей среды - свойства карбидных слоев» и выбраны оптимальные составы насыщающих смесей, обеспечивающие при химико-термической обработке получение карбидных слоев с максимальной износостойкостью.

Сравнительные данные по износостойкости многокомпонентных карбидных слоев на сталях приведены в табл. 3, а на твердых сплавах в табл. 4. [4]. Испытания на абразивную износостойкость диффузионных слоев проводили на машине типа ХБ-4 при скорости вращения абразивного круга 60 об/мин. и радиальной подаче испытываемого образца 1 мм на каждый оборот по методике, описанной в ГОСТ 17367-71. Образцы диаметром 5 мм и высотой 15 мм изнашивали торцевой поверхностью о шлифовальную шкурку марки 720Х 100П 14АЮН НМ (ГОСТ 6456-75) при статической нагрузке 0,98 МПа. Абразивную шкурку использовали однократно. О величине износа судили по потере массы (мг) после испытания образцов.

Изучение стойкости покрытий в условиях сухого трения скольжения проводили на машине типа Шкоды-Савина. Величину износа в этом случае оценивали по объему лунки (мм<sup>3</sup>), вытертой контртелом трения (материал диска - ВКЗ, диаметр 57 мм, толщина 2,4 мм) за 20 минут при нагрузке 0,98 МПа и скорости вращения 600 об/мин. (1м/сек).

Показатель относительной износостойкости  $K_{СТ}$  карбидных покрытий при обоих видах износа определяли по формуле

$$K_{СТ} = \frac{\Delta m_1}{\Delta m_2} \left( \frac{V_1}{V_2} \right)$$

где  $\Delta m_1$  - потеря массы образца с покрытием;

$\Delta m_2$  - потеря массы образца без покрытия ( в условиях абразивного изнашивания);

$V_1$  - объем лунки для образца с покрытием;

$V_2$  - объем лунки для образца с карбидным покрытием (в условиях сухого трения скольжения).

Оценку режущих свойств неперегачиваемых твердосплавных пластин проводили по ОСТ 48-99-76 на токарно-винторезном



станке 1616. В качестве критерия затупления принят размер площадки изнашивания по задней грани. Критерием оценки является коэффициент износостойкости ( $K_{CT}$ ) показывающий во сколько раз стойкость обработанных пластин выше, чем необработанных.

Анализ свойств карбидных слоев, полученных на стали У8 в оптимальных составах насыщающих смесей показал, что многокомпонентные карбидные слои по микротвердости и абразивной износостойкости превосходят однокомпонентные. Максимальной твердостью и абразивной износостойкостью обладают двух- и трехкомпонентные карбидные слои в системах: Cr-Ti-V, Cr-Ti-Mn, а максимальной износостойкостью в условиях сухого трения скольжения обладают карбидные слои на основе ванадия. Изучены причины повышения микротвердости и износостойкости многокомпонентных карбидных слоев. По-видимому значительное повышение свойств карбидных слоев, полученных в оптимальных составах насыщающих смесей, обусловлено:

- преобладанием в диффузионном слое карбидов с наиболее высокими показателями механических свойств (карбидов титана и ванадия);
- наличием взаимной растворимости карбидов (в пределах 5 - 10%);
- высокой степенью текстурованности карбидов ванадия в диффузионном слое.

Аналогичны причины повышения механических свойств карбидных покрытий при многокомпонентном насыщении и на твердых сплавах.

Проблемной лабораторией упрочнения стальных изделий и кафедрой «МвМ» БНТУ проведено широкое промышленное апробирование различных износостойких диффузионных покрытий, полученных, в основном, по твердофазной технологии с использованием металлотермических смесей.

Таблица 3

Сравнительная износостойкость диффузионных карбидных покрытий на Fe-C- сплавах

Система	Относительная абразивная износостойкость на сталях			Относительная износостойкость при сухом трении скольжения на материалах		
	У8	X12	7X3	У8	СЧ18	X12
Mn-C	1,0	1,0	1,5	6,5	1,5	5,0
Mo-C	1,0	1,0	1,5	6,5	4,0	8,0
Nb-C	1,0	1,0	1,0	8,0	3,5	4,5
Ti-C	1,0	1,0	1,0	2,0	2,0	7,0
Cr-C	2,0	2,5	3,0	1,0	1,0	1,0
V-C	20,0	7,0	11,0	25,0	3,0	16,0
V-Mn-C	2,0	1,5	1,5	11,0	2,0	8,0
Cr-Mn-C	2,0	1,5	1,5	13,5	2,5	11,0
V-Mo-C	2,0	1,5	1,5	25,0	3,0	10,0
V-Nb-C	2,5	4,0	3,0	22,5	5,5	10,5
Cr-Mo-C	4,0	1,5	2,5	10,0	2,0	9,5
Cr-Ti-C	5,0	2,5	4,0	1,5	2,5	6,5
Cr-Nb-C	6,0	4,0	3,0	8,5	3,0	9,5
Ti-Mo-C	9,0	8,0	10,0	10,0	-	10,0
Ti-V-C	13,0	10,0	11,0	21,0	5,5	20,0
Ti-Mn-C	30,0	8,0	10,0	9,0	2,0	10,5
Cr-V-C	39,0	2,5	13,0	10,0	2,0	11,0
Cr-V-Mo-C	4,5	3,0	3,0	22,5	2,5	12,5
Cr-V-Mn-C	13,0	11,0	6,0	15,0	2,5	15,5
Cr-V-Nb-C	15,0	7,0	14,0	22,5	7,5	15,5
Cr-Ti-Mo-C	27,0	8,5	35,0	13,5	-	11,0
Cr-Ti-Mn-C	57,0	9,5	15,0	9,0	2,5	9,5
Cr-Ti-V-C	70,0	51,0	33,0	11,0	3,5	11,0

Таблица 4

Сравнительная износостойкость диффузионных карбидных покрытий на твердых сплавах

Тип покрытия	Состав смеси. %	Относительная стойкость ( $K_{CT}$ )	
		ВК8	T15K6
Титан + ванадий	50 TiO <sub>2</sub> +50V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,3	3,2
Титан + хром	50TiO <sub>2</sub> +50Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	2,6
Титан + цирконий	75TiO <sub>2</sub> +25ZnO <sub>2</sub>	3,6	4,2
Титан + ниобий	50TiO <sub>2</sub> +50Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,4	2,9
Титан + молибден	50TiO <sub>2</sub> +50MoO <sub>3</sub>	2,1	2,4
Ванадий + хром	50V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +50Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,7	2,8
Ванадий + цирконий	25V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +75ZrO <sub>2</sub>	3,5	3,8
Ванадий + ниобий	50V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +50Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,7	3,1
Ванадий + молибден	75V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +25MoO <sub>3</sub>	2,3	2,8
Хром + цирконий	50Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +50ZrO <sub>2</sub>	3,4	3,8
Хром + ниобий	25CrO <sub>3</sub> +75Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,4	2,7
Хром + молибден	50Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +50MoO <sub>3</sub>	2,1	2,5
Цирконий + ниобий	50ZrO <sub>2</sub> +50Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,5	3,5

Высокой износостойкостью обладают хромированные, хромтитанированные, хромомаргенцированные, борированные (Бор-1 и Бор-2)\* диффузионные слои. Разработанные покрытия нашли широкое применение для повышения эксплуатационной стойкости (до 10 раз) инструмента холодного деформирования: вырубных и вытяжных штампов, гибочного инструмента, инструмента для холодной прокатки и штамповки. Применение разработанных покрытий в 3-10 раз увеличивает стойкость инструмента для горяче-

го деформирования: ковочных и прессовых штампов, инструмента для выдавливания и обработки синтетических материалов, пресс-форм литья под давлением.

Для изделий, работающих на износ в контакте с расплавленными металлами, получили применение покрытия на основе бора (Бор-1) - для деталей машин литья под давлением алюминиевых сплавов, пресс-форм стекольного производства; на основе хрома - для деталей машин литья под давлением латуней и бронз.

Для изделий, работающих в условиях абразивного и гидроабразивного износа, наибольшее распространение получили покрытия типа Бор-2, позволяющие увеличить стойкость в 2-5 раз деталей насосов, пресс-форм для формообразования керамических материалов, деталей пескоструйных аппаратов.

При коррозионно-механическом износе (детали насосов химических производств, детали сельскохозяйственных машин, оборудование пищевых производств) применяются процессы диффузионного хромоникелирования, хромотитанирования, борирования, повышающие служебные характеристики применяемых материалов в 3-5 раз.

---

\*Обеспечивают соответственно получение однофазных и двухфазных слоев.

#### Литература

1. Ворошнин Л.Г., Ляхович Л.С. Борирование стали:-М.,-Металлургия-1978.
2. Химико-термическая обработка металлов и сплавов:-Спр., под ред. Л.С. Ляховича.-М. Metallurgia.-1981.
3. Ворошнин Л.Г., Протасевич Г.Ф. Изобретательская работа в области химико-термической обработки металлов. - МиТОМ, №5, 1988, С.15-18.
4. Ворошнин Л.Г., Борисенок Г.В., Побережный С.В., Витязь Н.А. Износостойкие многокомпонентные карбидные покрытия на твердых сплавах. - МиТОМ, №3, 1987, С.45-50.