

Особенности технологии получения комплексных диффузионных покрытий на основе бора и хрома.

Н.А.Галынская

Белорусский национальный технический университет
Минск, Беларусь

Химико-термическая обработка, радикально изменяя физико-химические свойства поверхностных слоев детали, является одним из наиболее эффективных методов упрочнения.

В настоящее время в промышленности широкое применение находят процессы борирования и хромирования. Однако, покрытия на основе боридов железа, обладая значительной толщиной, твердостью и износостойкостью, имеют ряд недостатков, связанных, прежде всего, с их высокой хрупкостью, повышенной окисляемостью при высоких температурах и недостаточной коррозионной стойкостью в ряде сред. Получение хромокарбидных покрытий значительной толщины весьма затруднительно. Большой интерес с точки зрения комплекса эксплуатационных свойств представляют многокомпонентные диффузионные покрытия на основе бора и хрома. Комплексное насыщение весьма перспективно и дает возможность получать в диффузионном слое широкую гамму соединений - от легированных боридов железа до специальных боридов хрома. Покрытия на основе боридов хрома сочетают высокую твердость, износостойкость, достаточно большую толщину с пластичностью, жаро- и коррозионной стойкостью.

Попытки исследователей создать технологический процесс одновременного насыщения сталей бором и хромом с целью получения покрытий, содержащих бориды хрома, к успеху не привели. В зависимости от соотношения борлирующей и хромирующей составляющих смеси протекает либо процесс борирования, либо хромиро-

вания, либо бориды хрома образуются в смеси при отсутствии слоев на металле.

Диффузионные покрытия на основе боридов хрома были получены последовательным насыщением сталей, а именно, диффузионным хромированием боридных слоев. Термодиффузионную обработку осуществляли газовым контактным методом в порошковых алюминотермических смесях на основе окислов насыщающих элементов. Исследования проводили на сталях 45, У8 и 30Х13.

Учитывая особенности двухстадийной технологии термодиффузионной обработки, было изучено влияние условий проведения каждой стадии процесса насыщения на строение, фазовый состав и свойства комплексных покрытий.

На основании расчетов, учитывающих стехиометрическое соотношение восстановителя и оксида насыщающего элемента, а также требований, предъявляемых к насыщающим смесям (высокая насыщающая способность и технологичность), определены составы металлооксидных композиций для борирования:

$96\%[(60\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 40\%(40\% \text{Al} + 60\% \text{B}_2\text{O}_3)] + 4\% \text{KBF}_4$
и хромирования:

$98\%[(30\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 70\%(25\% \text{Al} + 75\% \text{Cr}_2\text{O}_3)] + 2\% \text{NH}_4\text{Cl}$

При борировании на всех исследуемых материалах формируются двухфазные боридные слои, состоящие из FeB и Fe₂B, под которыми располагается переходная зона с повышенным содержанием углерода. На стали 30Х13 переходная зона представляет собой мелкодисперсные выделения карбоборидов в твердом растворе на основе железа. Соотношение фазовых составляющих в слое определяется температурно-временными условиями насыщения.

При последующей диффузионной металлизации хромом происходит трансформация исходного боридного слоя. На поверхности покрытия формируется светлая нетравящаяся зона, представляющая собой, по данным рентгеноструктурного анализа, фазу Cr₂B. Под ней последовательно расположены бориды железа FeB и Fe₂B. Причем, по сравнению с исходным состоянием, количество гемиборида в слое возрастает, а моноборида - уменьшается, и тем больше, чем выше температура и длительность хромирования. На границе фаз боридов железа и хрома равномерно рас-

пределены мелкодисперсные включения карбидов хрома - δ фазы. На высокоуглеродистой стали У8 гемиборид железа окаймляет сплошная зона борного цементита ($\text{Fe}_3\text{C}_{0,8}\text{B}_{0,2}$).

Микротвердость фазы Cr_2B составляет $H_\mu = 2200$. На границе раздела фаз боридов хрома и железа она падает до $H_\mu = 1450-1500$, а на стали У8 в области борного цементита $H_\mu = 1100$.

Длительность борирования оказывает существенное влияние на соотношение толщин фазовых составляющих борохромированного слоя. С увеличением времени борирования растет толщина фазы Cr_2B . Это обусловлено тем, что по мере увеличения времени борирования в исходном слое возрастает количество высшего боридов железа, наличие которого является необходимым условием для зарождения и роста боридов хрома. При диффузионной металлизации хромом однофазных боридных слоев (Fe_2B) бориды хрома не образуются. При увеличении времени борирования до 3 часов количество карбидов растет, а затем падает. Длительность борирования более 3 часов приводит к уменьшению карбидной фазы в борохромированном слое из-за значительного увеличения толщины и плотности боридного слоя, и, как следствие, затруднения процесса транспортировки углерода в поверхностную зону.

Анализ проведенных исследований показал, что первую стадию процесса борохромирования целесообразно проводить при температуре 900°C и длительности 4 часа. Такой режим борирования обеспечивает при последующем хромировании формирование комплексных покрытий с толщиной упрочняющей фазы Cr_2B на углеродистых сталях 20 - 30 мкм, на сталях типа X13 - 10 - 12 мкм, при общей толщине покрытия 180 - 220 мкм и 60-80 мкм соответственно.

Зависимость роста толщины борохромированного слоя от температуры хромирования носит экспоненциальный, а от продолжительности - параболический характер. Увеличение температуры хромирования свыше 1050°C нецелесообразно, так как при температуре 1080°C в системе Fe-C-B-Cr образуется эвтектика, что приводит к оплавлению поверхности.

В процессе нагрева под диффузионную металлизацию диффузия бора протекает как в сторону поверхности, так и в сталь с увеличением толщины исходного боридного слоя.

Таким образом, при хромировании борированных слоев протекают два конкурирующих процесса: с одной стороны - деборирование и рассасывание, а с другой - собственно образование боридов хрома. Кинетические особенности протекания этих процессов свидетельствуют о том, что процессы зависят от температуры и времени хромирования, причем доминирующую роль играет процесс образования фазы Cr_2B . Увеличение времени хромирования при максимально возможной температуре 1050°C свыше 6 часов не приводит к росту боридов хрома за счет протекающих процессов деборирования и рассасывания боридного слоя, приводящего к исчезновению фазы высшего боридов железа, являющегося источником бора при формировании хромоборидной фазы

Для интенсификации стадии хромирования процесса насыщения в состав хромирующей смеси дополнительно вводили оксиды металлов группы железа (15%) и сульфида железа (3%). Указанные добавки приводят к созданию на поверхности обрабатываемых изделий зон с повышенной степенью дефектности, что облегчает диффузию хрома в металл. Применение смеси состава:

$95\% \{[(30\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 70\% (25\% \text{Al} + 75\% (15\% \text{NiO} + 15\% \text{CoO} + 70\% \text{Cr}_2\text{O}_3))]\} + 2\% \text{NH}_4\text{Cl} + 3\% \text{FeS}$

для хромирования борированных сталей привело к увеличению толщины фазы Cr_2B в комплексном покрытии в 1,5 раза.

Лабораторные испытания разработанных покрытий показали, что по износостойкости в условиях сухого трения скольжения борхромированные покрытия в 1,5-2 раза превосходят борированные, по жаростойкости в 10-15 раз, а их коррозионная стойкость в ряде кислот имеет тот же порядок что и нержавеющая хромоникелевая сталь. Максимальная коррозионная стойкость достигалась при максимальной толщине фазы Cr_2B . Корреляционный анализ подтвердил линейную зависимость между этими параметрами. При сравнительной оценке результатов испытаний на окалиностойкость установлено, что покрытия на основе Cr_2B эффективно защищают

металл от окисления до 800°C, соответственно превышают жаростойкость борированных покрытий в 10-12 раз и не уступают хромированным.

Борохромированные покрытия успешно прошли производственные испытания на Минском заводе стройматериалов, ЭКБ “Мясомолмаш”, Гродненском ПО “Азот” и др. Применение процесса борохромирования позволило повысить эксплуатационную стойкость деталей от 3 до 8 раз.

Разработанные покрытия рекомендуются для промышленного использования применительно к деталям, эксплуатирующимся в условиях коррозионно-абразивного износа и повышенных температур.