

## **ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОБОРИСТЫХ ДИФФУЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЯХ**

Одним из способов повышения надежности и долговечности деталей машин, технологической и инструментальной оснастки является химико-термическая обработка, в частности, термодиффузионное борирование. Боридные слои, получаемые на углеродистых и легированных сталях, характеризуются высокой износостойкостью в различных условиях трения и износа, коррозионной стойкостью в некоторых жидких и газовых агрессивных средах, а также окалиностойкостью, в частности, на воздухе до 800 °С. Вышеуказанные физико-механические свойства боридных покрытий определяются их фазовым составом, которому соответствует определенное содержание бора в каждой из фаз, входящих в боридный слой.

В настоящее время считается, что основой традиционного боридного слоя, получаемого при различных способах химико-термической обработки, являются либо фазы FeB (содержание бора – 16,23 % масс.) и Fe<sub>2</sub>B (содержание бора – 8,83 % масс.), либо только фаза Fe<sub>2</sub>B [1].

В работе [2] Ляховича Л.С. с сотрудниками в 1970 г. впервые на основании расчетных и экспериментальных результатов была предложена диаграмма состояния системы В-Fe с учетом существования третьего борида FeB<sub>2</sub>. Работы последних лет [3, 4] в области изучения процесса борирования также показали наличие (как в системе железо-бор, так и в диффузионных слоях) борида FeB<sub>2</sub> с содержанием бора 27,9 % масс.

Целью настоящей работы явилось исследование возможности получения на углеродистых сталях боридных слоев, содержащих более 16 % масс. бора, из порошковых насыщающих сред методом внепечной металлотермии.

Порошковую насыщающую среду для осуществления процесса термодиффузионного борирования получали методом внепечной металлотермии с использованием процесса самораспространяюще-

гося высокотемпературного синтеза многокомпонентных систем, содержащих оксид бора и оксид хрома в качестве основных компонентов с добавками других оксидов в качестве реагентов, оксида алюминия как инертного разбавителя и порошок алюминия в качестве восстановителя. В качестве реагентов использовали оксиды железа, никеля, циркония, меди, вольфрама и молибдена.

Толщину диффузионных покрытий, формирующихся на стали 20, и их микроструктуру контролировали по шлифам, которые после шлифовки и полировки алмазными пастами подвергали травлению 3 % раствором азотной кислоты ( $\text{HNO}_3$ ) в спирте; для более четкого выявления структуры слоя дополнительно травили в спиртовом растворе йода. При приготовлении шлифов для предотвращения «завалов» и «перекосов» образцы укрепляли в специальных струбцинах.

Металлографические исследования структуры диффузионных покрытий проводили на микроскопе «Neophot 21» при увеличении  $\times 100$ – $500$ . Толщину диффузионного слоя определяли по результатам измерения пяти образцов на одну экспериментальную точку.

ДюрOMETрический анализ боридных слоев проводили на приборе ПМТ-3 по общепринятой методике при нагрузке 0,981 Н, время экспозиции составляло 10 с. Микротвердость покрытий определяли по результатам пяти отпечатков, соответствующих одной экспериментальной точке.

Микрорентгеноспектральный анализ диффузионных слоев осуществляли на сканирующем электронном микроскопе «Vega II LMU» (фирма Tescan, Чехия) с микроанализатором «Inca Energy 350» (Oxford Instruments, Англия). Фотографии микроструктур обрабатывались и изготавливались на компьютере с использованием программы «Fotoshop».

Изучение термодинамических параметров прохождения реакции восстановления при проведении внепечной металлотермии показало, что введение в порошковую смесь на основе оксида бора, алюминия, оксида алюминия, оксида хрома и оксида циркония легкоплавких оксидов никеля, меди, железа, вольфрама и молибдена позволило повысить температуру прохождения реакции

восстановления на 80–100 °С и, соответственно, увеличить степень восстановимости оксидов бора, хрома и циркония.

Термодинамическое моделирование синтеза порошковых борированных сред, подробно представленное в работе [5], позволило установить для каждого из исследуемых составов вещества, которые при последующем проведении химико-термической обработки могут являться источниками атомов бора. Установлено, что такими соединениями в исследуемых порошковых средах могут быть  $AlB_{12}$ ,  $AlB_2$ ,  $CrB_2$ ,  $CrB$ ,  $ZrB_2$ ,  $Ni_4B_3$  и  $FeB$ .

Процесс борирования углеродистой стали 20 в разработанных составах проводили при температуре 950 °С в течение 4 ч в шахтных печах с силитовыми нагревателями в контейнерах из жаростойких сталей. Герметизацию контейнера осуществляли наведением плавкого затвора на основе борного ангидрида. В приготовленные порошковые среды перед термодиффузионным насыщением добавляли активаторы  $KBF_4$  и  $AlF_3$  в количестве 0,5 %.

Как показали проведенные исследования, результаты которых представлены в таблице 1, количество бора в слое, его фазовый состав, структура и толщина зависят от состава синтезированной порошковой среды, и, соответственно, от вида веществ, являющихся источниками атомов бора.

Осуществление процесса насыщения в составах 1–6 приводит к формированию на углеродистой стали двухфазных по виду боридных слоев, различных по толщине и по соотношению фаз в слое. Необходимо отметить, что хотя структура слоя игольчатая и внешне напоминает структуру слоя, получаемого при использовании составов на основе карбида бора, микротвердость полученных слоев значительно выше и, что главное, ее значения внутри каждой из фаз диффузионного слоя не постоянны, а меняются внутри каждой фазы от минимальных до максимальных значений (рисунок 1). Микроструктуры двухфазных диффузионных слоев с минимальным и максимальным содержанием бора, полученные соответственно из порошковых сред составов 1 и 5, представлены на рисунке 2 а, б.

Таблица 1 – Влияние состава порошковых сред на характеристики диффузионных боридных слоев на стали 20

№ состава	Состав насыщающей смеси, % масс.	Источники бора	Вид диффузионного слоя	Микротвердость диффузионного слоя, МПа	Общая толщина диффузионного слоя, мкм	Количество бора в слое*, % масс.
1	$22\text{Al}_2\text{O}_3 + 15\text{Cr}_2\text{O}_3 + 26\text{B}_2\text{O}_3 + 28\text{Al} + 6\text{NiO} + 3\text{ZrO}_2$	$\text{CrB}_2$ ; $\text{Ni}_4\text{B}_3$ ; $\text{AlB}_{12}$ ; $\text{ZrB}_2$	Двухфазный	11700–18900	200	14,39; 16,40; 16,45
2	$25\text{Al}_2\text{O}_3 + 15\text{Cr}_2\text{O}_3 + 25\text{B}_2\text{O}_3 + 27\text{Al} + 5\text{Ni} + 3\text{ZrO}_2$	$\text{CrB}_2$ ; $\text{Ni}_4\text{B}_3$ ; $\text{AlB}_{12}$ ; $\text{ZrB}_2$	Двухфазный	10200–18900	240	16,02; 14,48; 17,34
3	$24\text{Al}_2\text{O}_3 + 15\text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\text{B}_2\text{O}_3 + 28\text{Al} + 5\text{WO}_3 + 3\text{ZrO}_2$	$\text{CrB}$ ; $\text{AlB}_{12}$ ; $\text{WB}$ ; $\text{ZrB}_2$ ; $\text{AlB}_2$	Двухфазный	10200–18900	160–220	22,34; 16,45; 20,61
4	$24\text{Al}_2\text{O}_3 + 15\text{Cr}_2\text{O}_3 + 25\text{B}_2\text{O}_3 + 28\text{Al} + 5\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{ZrO}_2$	$\text{CrB}_2$ ; $\text{FeB}$ ; $\text{CrB}$ ; $\text{AlB}_{12}$ ; $\text{ZrB}_2$	Двухфазный	10000–18200	280	18,99; 23,27; 20,33; 17,62
5	$24\text{Al}_2\text{O}_3 + 15\text{Cr}_2\text{O}_3 + 25\text{B}_2\text{O}_3 + 28\text{Al} + 5\text{MoO}_3 + 3\text{ZrO}_2$	$\text{CrB}_2$ ; $\text{AlB}_{12}$ ; $\text{ZrB}_2$	Двухфазный	12000–22900	320–360	36,62; 34,53; 37,76; 32,57
6	$22\text{Al}_2\text{O}_3 + 15\text{Cr}_2\text{O}_3 + 26\text{B}_2\text{O}_3 + 6\text{CuO} + 28\text{Al} + 3\text{ZrO}_2$	$\text{AlB}_{12}$ ; $\text{AlB}_2$ ; $\text{CrB}$ ; $\text{ZrB}_2$	Двухфазный	12900–22900	380–400	25,14; 25,37; 17,86; 15,40
7	$8\text{Al}_2\text{O}_3 + 8\text{Cr}_2\text{O}_3 + 23\text{B}_2\text{O}_3 + 22\text{Al} + 10\text{Ni} + 25\text{Fe} + 3\text{ZrO}_2$	$\text{FeB}$ ; $\text{Ni}_4\text{B}_3$ ; $\text{CrB}$ ; $\text{ZrB}_2$	Однофазный	10600–15100	160–200	16,19; 17,80; 17,52
8	$11\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{Cr}_2\text{O}_3 + 23\text{B}_2\text{O}_3 + 22\text{Al} + 6\text{CuO} + 25\text{Fe} + 3\text{ZrO}_2$	$\text{FeB}$ ; $\text{CrB}$ ; $\text{ZrB}_2$	Однофазный	11700–18900	80–100	20,87; 18,21; 19,70

\*Замеры количества бора произведены от поверхности образца по толщине диффузионного слоя



- Δ – боридный слой, полученный из порошковой среды на основе карбида бора;  
 ■ – боридный слой, полученный из синтезированной порошковой среды исследуемого состава № 5

Рисунок 1 – Микротвердость боридного слоя на стали 20

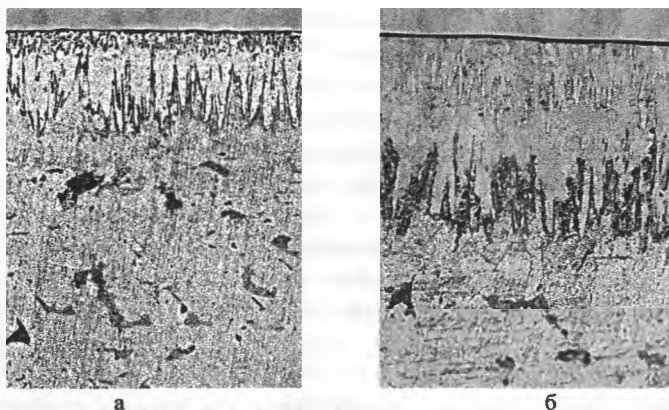


Рисунок 2 – Микроструктуры двухфазных диффузионных слоев с минимальным (а) и максимальным (б) содержанием бора,  $\times 300$

Анализ данных металлографического исследования показал, что использование порошковых смесей 7 и 8 приводит к формированию однофазных по виду боридных слоев. Микроструктуры однофазных диффузионных слоев с минимальным и максимальным содержанием бора, полученные из составов 7 и 8, представлены на рисунке 3.

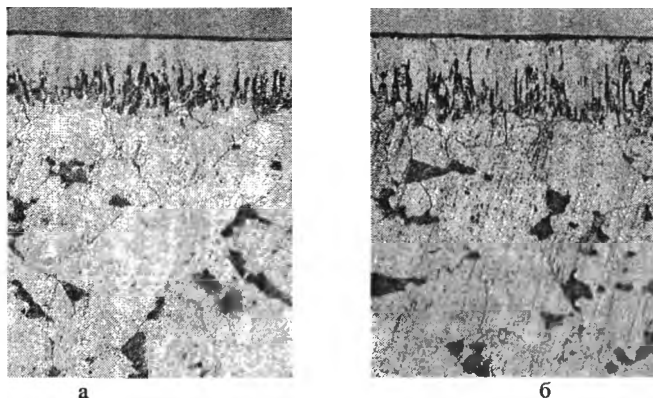


Рисунок 3 – Микроструктуры однофазных диффузионных слоев с минимальным (а) и максимальным (б) содержанием бора,  $\times 300$

Данные микрорентгеноспектрального анализа однофазных боридных слоев, полученных из составов 7 и 8 (таблица 1), свидетельствуют об отсутствии в диффузионном слое соединения  $\text{Fe}_2\text{B}$ , в котором содержание бора составляет 8,83 % масс.

На основании диаграммы состояния системы В–Fe, предложенной Ляховичем Л.С. с сотрудниками в работе [2], схемы уточненной диаграммы системы В–Fe, предложенной Круковичем М.Г. в работе [4], построенных с учетом существования третьего бориды железа  $\text{FeB}_2$ , содержащего 27,9 % масс. бора, а также представленных выше результатов наших исследований, можно предположить, что в диффузионных слоях, полученных методом внепечной металлотермии из металлооксидных порошковых сред с добавлением оксидов тугоплавких металлов и меди, присутствует высокобористая фаза  $\text{FeB}_2$  и эвтектика ( $\text{FeB}$  и  $\text{FeB}_2$ ).

Таким образом, весьма значительная для данных температурно-временных параметров толщина боридного слоя на стали 20 и отличающиеся от традиционных результаты дюрометрического и микрорентгеноспектрального анализа свидетельствуют как об изменении фазового состава боридного слоя, так и о возможности получения на углеродистых сталях высокобористых покрытий из порошковых сред на основе металлооксидных композиций при использовании метода внепечной металлотермии.

## Литература

1. **Ворошнин, Л.Г.** Борирование стали / Л.Г. Ворошнин, Л.С. Ляхович. – М : Металлургия, 1978. – 240 с.
2. **Ворошнин, Л.Г.** Структура сплавов системы Fe–В / Л.Г. Ворошнин [и др.] // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 1970. – № 9. – С 14–17.
3. **Помельникова, А.С.** Особенности структурных превращений, происходящих при образовании кристаллической структуры боридов в сталях / А.С. Помельникова, М.Н. Шипко, М.А. Степович / *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* – 2011. – № 3. – С. 99–106.
4. **Крукович, М.Г.** Пластичность борированных слоев / М.Г. Крукович, Б.А. Прусаков, И.Г. Сизов. – М.: Физматлит, 2010. – 384 с.
5. **Kuchrieva, N.G.** Badania wpływu składu proszków na strukturę i budowę fazową warstw borowanych dyfuzujnie / N.G. Kuchrieva, [et al.] // *Nowoczesne procesy obróbki cieplnej w produkcji narzędzi, Kraków–2010.* – *Surface Engineering.* – 2010. – № 4. – P. 49–58.

УДК 621.793

**М.А. БЕЛОЦЕРКОВСКИЙ**, д-р техн. наук,  
**А.С. ПРЯДКО** (ОИМ НАН Беларуси),  
**И.Л. ПОБОЛЬ**, д-р техн. наук,  
**А.И. ПОБОЛЬ** (ФТИ НАН Беларуси),  
**И.Р. ШЕГЕЛЬМАН**, д-р техн. наук,  
**А.В. РОМАНОВ** (ФГБОУ ВПО «ПетрГУ», г. Петрозаводск)

### **НАНЕСЕНИЕ КОРРОЗИОННО-СТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ НА ВЫСОКОПРОЧНЫЙ ЧУГУН С ШАРОВИДНЫМ ГРАФИТОМ МЕТОДОМ ГИПЕРЗВУКОВОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ**

**Введение.** Необходимость создания современного транспортно-упаковочного комплекта (ТУК) для длительного хранения и транспортирования отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) реакторов ВВЭР-1000/1200 вызвана рядом причин. Используемые ТУК-10 и ТУК-13 для ОЯТ ВВЭР-1000 и транспортные средства для их пе-