

УДК 621.785.539.5

С. М. Чернега, И. А. Поляков, М.А. Красовский**Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт
КОМПЛЕКСНОЕ НАСЫЩЕНИЕ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ БОРОМ И МЕДЬЮ**

Исследованы структура, фазовый состав, распределение элементов по толщине слоя, трещиностойкость и износостойкость комплексных боромедненных покрытий в условиях сухого трения – скольжения на воздухе. Установлено, что боромедненные покрытия имеют в 2 раза выше износостойкость чем боридные покрытия. Показано, что боромеднение обеспечивает оптимальный комплекс характеристик боридных фаз при износе, а именно: достаточную микротвердость – 15,5 МПа, низкую пористость, увеличение вязкости слоя, при этом значение параметра K_{IC} достигает уровня $2,1 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$ по сравнению с $1,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$ без комплексного насыщения и рост значений напряжений скалывания до 290 МПа по сравнению с 170 МПа для боридных слоев.

Ключевые слова: карбид бора, борирование, боридный слой, медь, боромеднение, структура, диффузия, трение, микроструктура, микротвердость, износостойкость, трещиностойкость.

С. М. Чернега, I. A. Поляков, М.А. Красовський**КОМПЛЕКСНЕ НАСИЧЕННЯ ВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ БОРОМ І МІДЬЮ**

Досліджено структуру, фазовий склад, розподіл елементів по товщині шару, тріщиностійкість і зносостійкість комплексних бороміднених покриттів в умовах сухого тертя – ковзання на повітрі. Встановлено, що бороміднені покриття мають в 2 рази вищу зносостійкість ніж боридні покриття. Показано, що бороміднення забезпечує оптимальний комплекс характеристик боридних фаз при зношуванні, а саме: достатню микротвердість – 15,5 МПа, низьку пористість, збільшення в'язкості шару, при цьому значення параметра K_{IC} досягає рівня $2,1 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$ в порівнянні з $1,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$ без комплексного насичення і зростання значень напружень сколювання до 290 МПа в порівнянні з 170 МПа для боридних шарів.

Ключові слова: карбід бору, борування, боридний шар, мідь, бороміднення, структура, дифузія, тертя, микроструктура, микротвердість, зносостійкість, тріщиностійкість.

S. Chernega, I. Poliakov, M. Krasovskiy**INTEGRATED SATURATION BORON CARBON STEEL AND COPPER**

Investigated the structure, phase composition, distribution of elements through the thickness of the layer, fracture toughness and wear resistance of complex coatings obtained after saturation with boron and copper under conditions of dry friction – sliding in air. Established that complex coatings obtained after saturation with boron and copper have in 2 times better wear resistance than the coating after boriding. Shown that the saturation of boron and copper provides performance optimal complex when wear boride phases, namely sufficient microhardness – 15.5MPa, low porosity, increase in viscosity layer, the value K_{IC} reaches $2.1 \text{ МПа} \cdot \text{m}^{0,5}$ to compared with $1.2 \text{ МПа} \cdot \text{m}^{0,5}$ without complex saturation and increasing stress chipping values to 290 MPa compared to 170 MPa for the boride layers.

Keywords: boron carbide, boriding, boride layer, copper, saturation with boron and copper, structure, diffusion, friction, microstructure, microhardness, wear resistance, crack resistance.

Введение. Для улучшения физико – механических характеристик поверхности различных деталей, их поверхностного упрочнения, повышения срока службы в машиностроении широко применяются методы химико – термической обработки (ХТО), заключающиеся в одновременном воздействии на стальные поверхности температурных градиентов и веществ, химически реагирующих с материалом детали [1 – 3]. Среди таких процессов особое место занимают технологии насыщения поверхностного слоя сталей бором – борирование [4], а также комплексное насыщение бором и медью – боромеднение [5]. Цель борирования и боромеднения: повышение износостойкости сталей, их коррозионной, кавитационной стойкости в различных агрессивных средах [6 – 7]. При борировании на поверхности стальной детали получают протяженные (до 500...800 мкм) слои, отличающиеся высокой твердостью и прочностью, стойкостью к коррозии, абразивной стойкостью и высоким сопротивлением изнашиванию [8].

Особенностью боридного слоя является сплошное строение на поверхности детали и иглоподобное в середине на границе с основным металлом. Такое строение облегчает выкрашивание боридных слоев в связи с концентраторами напряжения у основания игл боридов [9].

Целью работы является исследование структуры и характеристик комплексных диффузионных боридных покрытий на сталях и сплавах, полученных в порошковых боридующих смесях с добавлением различных медьсодержащих соединений: Cu_2O , Cu_3P и Cu , а также установление влияния насыщающей порошковой среды на показатели износостойкости, трещиностойкости и микротвердости боромедненных покрытий.

Методика проведения исследований. Комплексное борирование осуществляли порошковым методом в специальном контейнере в условиях пониженного давления при температуре 970 °С в течение 4 часов с использованием плавких затворов. Исследование проводилось на образцах из стали 20, 45, У8А.

Насыщение стали бором и медью проводили в смесях, содержащих технический карбид бора B_4C , а также порошки Cu_2O , Cu_3P и Cu . В качестве активирующей добавки использовали фторопласт.

Нагрев тиглей и следующую изотермическую выдержку проводили в лабораторной печи типа СНОЛ – 1,6,2,5.1/11М.

По окончании изотермической выдержки контейнер с деталями доставали из печи и охлаждали до комнатной температуры на воздухе и извлекали детали с чистой поверхностью, которые не требуют дополнительной очистки.

Этот метод имеет следующие преимущества: простота технологического процесса, позволяет обработку изделий различной конфигурации, можно получить диффузионные слои различной толщины.

Визуальное изучение и микроструктурные исследования боридных покрытий проводили на металлографическом микроскопе Carl Zeiss в интервале увеличения 100...1000 раз. Полирование, шлифование проводили на полировальных кругах алмазной пастой зернистостью от 28 до 1 мкм, что обеспечивало получение высокого качества поверхности исследования. В качестве реактива для химического травления использовали 3...5% – ный раствор азотной кислоты в этиловом спирте; выдержка – 30 с.

Измерение толщины диффузионных слоев и микротвердости проводили на приборе ПМТ – 3 не менее, чем в 15 – 20 полях зрения при нагрузке 0,49 – 0,98 Н. Точность измерения микротвердости составляла – 500 МПа.

Анализировали фазовый состав покрытий на рентгеновском дифрактометре ДРОН 2.0 в медном $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ монохроматическом излучении и определяли их химический состав на анализаторе «Сamebax Sx50».

Исследование износа комплексных боридных покрытий проводили на машине трения при возвратно-поступательном движении без применения смазочных материалов. В качестве контртела использовали закаленную и низкоотпущенную сталь У8А [10].

Исследование поверхности износа комплексных диффузионных боридных покрытий проводили с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ – 10БИ.

Оценку шероховатости поверхности боридных и комплексных боридных покрытий, полученных при введении в среду для насыщения порошка Cu или медьсодержащих соединений Cu_2O и Cu_3P , проводили с помощью профилограмм, полученные на 3D оптическом профилометре ContourGT 3D Optical Microscopes (BRUKER).

Результаты и обсуждение исследований. Установлено повышение износостойкости боромедненных покрытий в условиях сухого трения-скольжения в 2 раза по сравнению с борированием. Так, скорость изнашивания боридных покрытий при введении в порошковую среду для насыщения Cu , Cu_3P или Cu_2O составляла соответственно: Cu – $1,042 \cdot 10^{-6}$ кг/м² · с., Cu_3P – $0,625 \cdot 10^{-6}$ кг/м² · с., Cu_2O – $0,277 \cdot 10^{-6}$ кг/м² · с., а для исходного боридного покрытия – $1,112 \cdot 10^{-6}$ кг/м² · с (рис. 1).

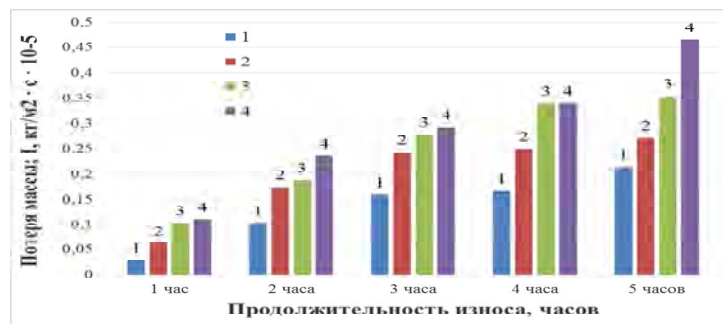


Рис. 1. Гистограммы износа боридного покрытия и комплексных боромедненных покрытий, полученных при введении в среду для насыщения порошка Cu_2O , Cu_3P и Cu соответственно, где: 1 – среда насыщения: $B_4C + Cu_2O$; 2 – среда насыщения: $B_4C + Cu_3P$; 3 – среда насыщения: $B_4C + Cu$; 4 – среда насыщения: B_4C

Из приведенных данных видно, что наименьшая скорость износа по завершению периода приработки свойственна боридным покрытиям, полученных при введении в насыщающую среду порошка Cu_2O при этом скорость изнашивания боридов железа в комплексе с медью в 3 – 4 раза меньше исходного боридного слоя. На всех этапах износа наименьшая скорость срабатывания обнаружена в боридных слоях, полученных при введении в среду для насыщения порошка Cu_2O . Это объясняется тем, что в структуре боридных слоев формируются отдельные включения меди (рис. 2), которые выполняют роль твердой смазки.

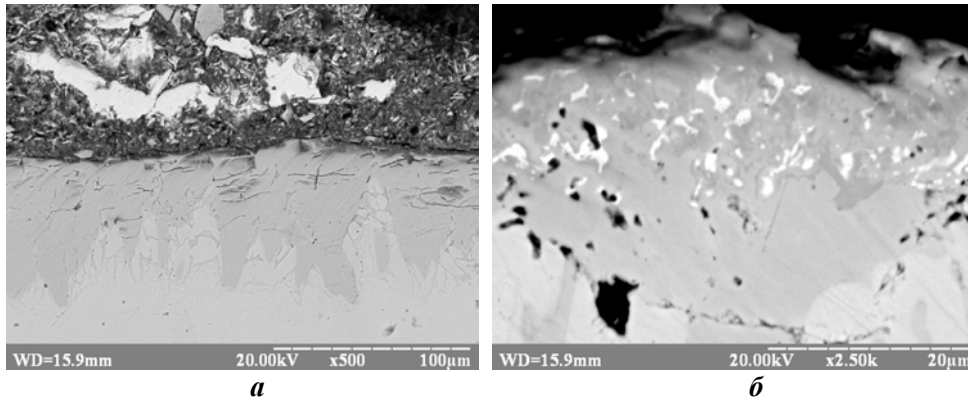


Рис. 2. Микроструктура комплексных боридных покрытий, полученных при введении в среду для насыщения порошка Cu_2O на стали 45; а – $\times 500$ (светлые включения – Cu; вид с поверхности под углом наклона 10°); б – $\times 2500$ (поперечный шлиф)

Распределение элементов по сечению диффузионного слоя на образцах стали 45 после борирования с добавлением Cu_2O представлено на рис.3. Локальным микрорентгеноспектральным анализом установлено дискретное распределение меди в поверхностном слое боридной фазы FeV до 30 мкм покрытия. Отдельные включения меди имеют неправильную многогранную вытянутую форму. Размеры медных включений достигают в поперечном разрезе 1 – 1,5 мкм, а в продольном разрезе, который совпадает с направлением боридных игл, составляет до 2 мкм. Медные включения могут скапливаться у пор в боридном покрытии и окружать их стенки. О локальном распределении Cu свидетельствует химический анализ сечения и структура боридного покрытия (рис. 4, табл. 1).

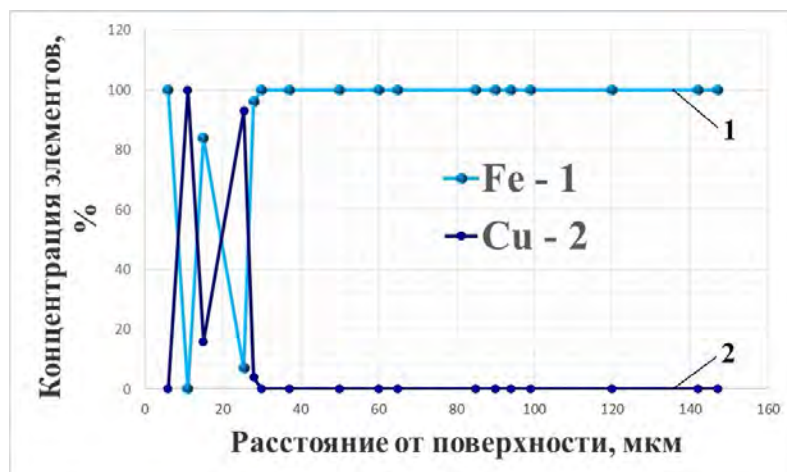


Рис. 3. Распределение элементов по сечению диффузионного слоя на образцах стали 45 после комплексного боромеднения с добавлением Cu_2O , где: 1 – Fe; 2 – Cu

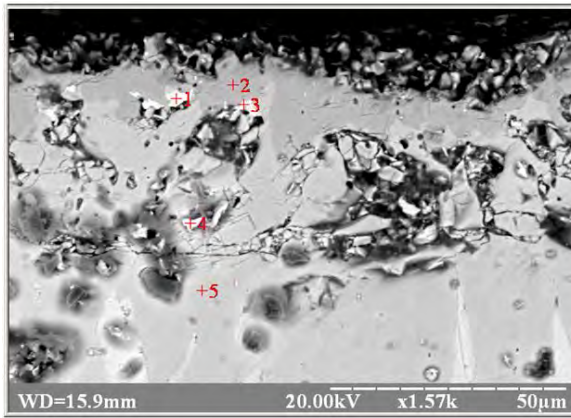


Рис. 4. Структура боридного покриття полученного при введении в среду для насыщения порошка Cu_2O (химический анализ определялся в точках +1, +2, +3, +4, +5)

Таблица 1. Химический состав диффузионного комплексного боромедненного слоя

Элементы	Позиция				
	+ 1	+ 2	+ 3	+ 4	+ 5
	% мас.				
Fe (K)	2.58	100.00	3.46	100.00	99.80
Cu (K)	97.42	0.00	96.54	0.00	0.20

Для установления взаимосвязи между фазовым составом и структурой, получаемых диффузионных слоев после комплексного насыщения бором и медью, проводили рентгеноструктурный анализ (рис. 5).

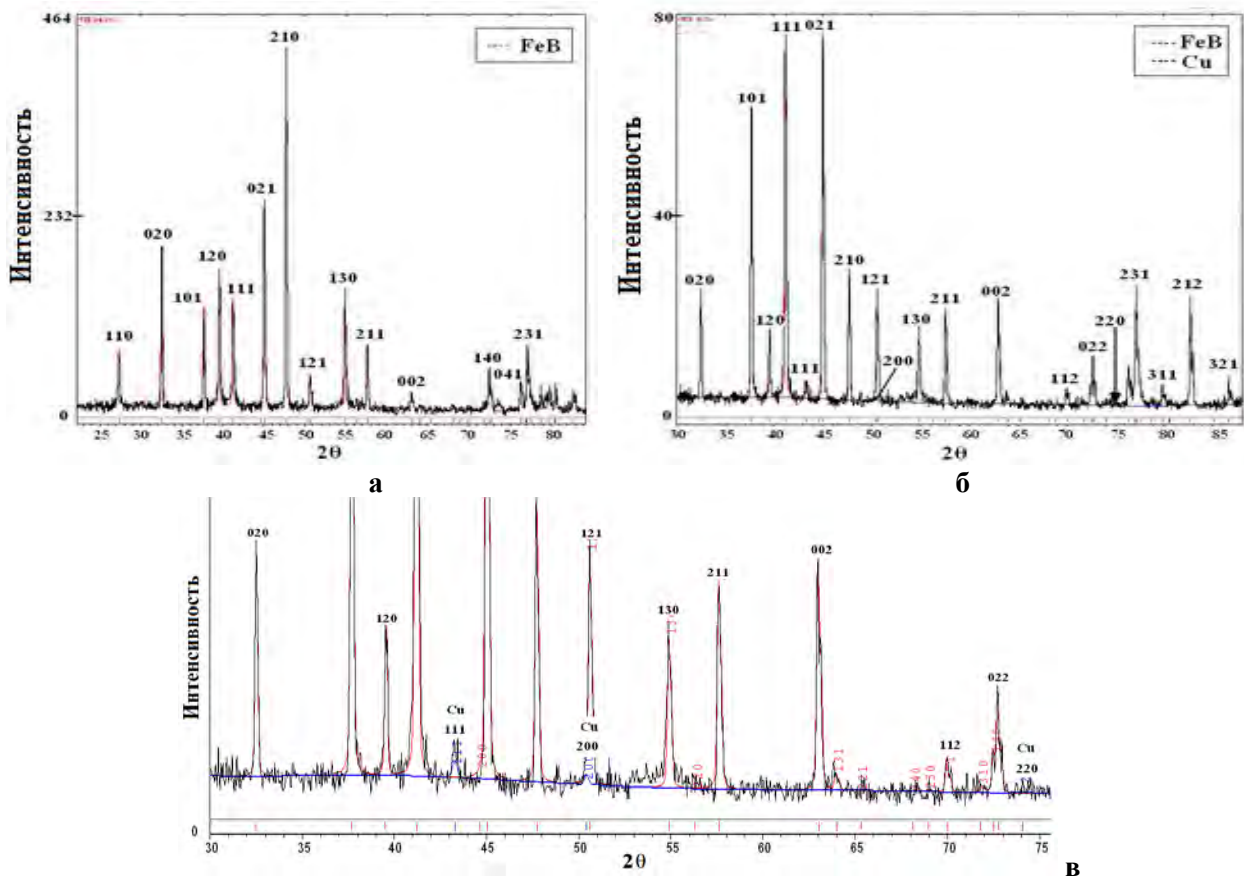


Рис. 5. Дифрактограммы снятые с поверхности стали 45 с боридными покрытиями в $\text{Cu } \text{K}\alpha_1, \text{K}\alpha_2$ монохроматическом излучении: а – покрытие после борирования; б, в – покрытие после комплексного борирования в среде с добавлением Cu_2O , дифракционные максимумы Cu линии (111), (200), (220)

Дифрактограмми, снятые с поверхности образца после борирования (рис. 5, а) указывают на наличие дифракционных максимумов от фазы FeB, а на образцах после борирования в среде с добавлением соединений медьсодержащего порошка Cu₂O или Cu₃P (рис. 5, б, в) фиксируются фазы FeB и Cu. Фаза Cu определена по отражениям от плоскостей (111), (200), (220), (311), (222). Тогда как на образцах после борирования в среде с добавлением порошка Cu фиксируются дифракционные максимумы от плоскостей только одной фазы FeB. Таким образом формирование композита из фаз FeB и Cu возможно при введении в среду для насыщения медьсодержащего порошка Cu₂O или Cu₃P.

Исследование напряжения скалывания показало, что в боридных фазах, полученных в среде с добавлением порошка Cu или Cu₃P, величины напряжения скалывания составляют 287 МПа или 283 МПа, соответственно, при поперечном размере зерна 20 мкм и 249 МПа или 245 МПа, соответственно, при 15 мкм. Повышение величины напряжений скалывания в комплексных боромедненных слоях обусловлено формированием фаз большей вязкости, для которых трещиностойкость K_{1с} в 1,5 – 1,8 раз выше боридных фаз (FeB, Fe₂B), полученных без комплексного насыщения.

После износа в течении 5 часов была изучена шероховатость боридных покрытий, полученных при комплексном насыщении в среде с добавлением порошка Cu₂O, Cu₃P или Cu. Среди изученных поверхностей наименьшую шероховатость (R_a = 0,158 μm) имеют боридные покрытия, полученные при введении в среду для насыщения порошка Cu₂O, а наибольшую (R_a = 0,899 μm) – боридные покрытия без комплексного насыщения (рис. 6 – рис. 9).

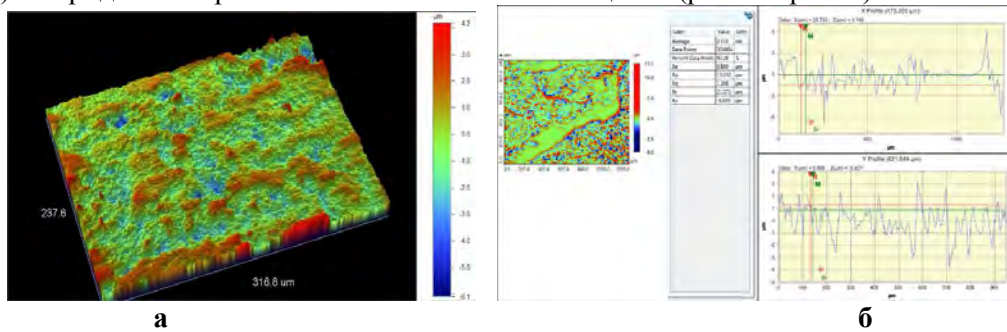


Рис. 6. Топография (а) и профилограммы (б) поверхностей износа после 5 часов исследований боридных покрытий

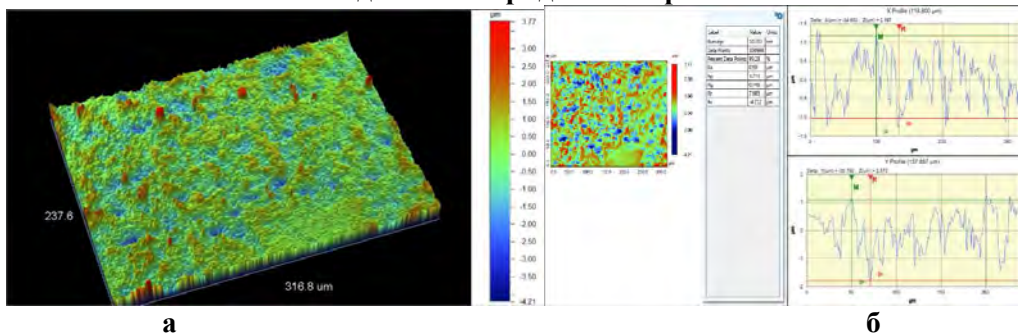


Рис. 7. Топография (а) и профилограммы (б) поверхностей износа после 5 часов исследований комплексных боридных покрытий, полученных при введении в среду для насыщения порошка Cu

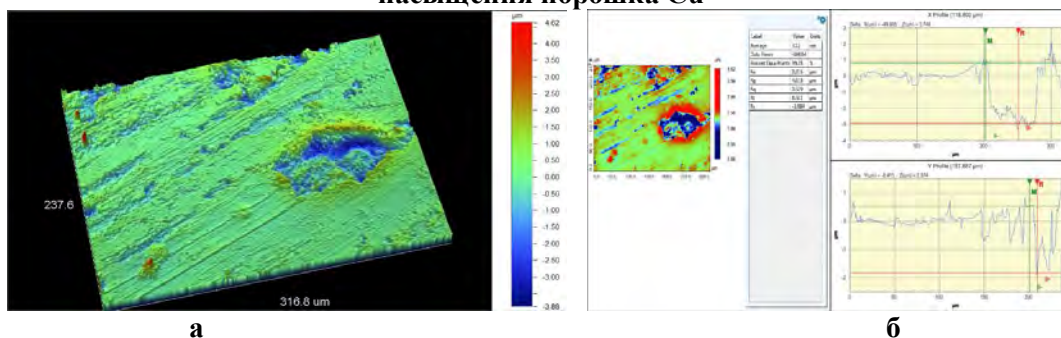


Рис. 8. Топография (а) и профилограммы (б) поверхностей износа после 5 часов исследований комплексных боридных покрытий, полученных при введении в среду для насыщения порошка Cu₃P

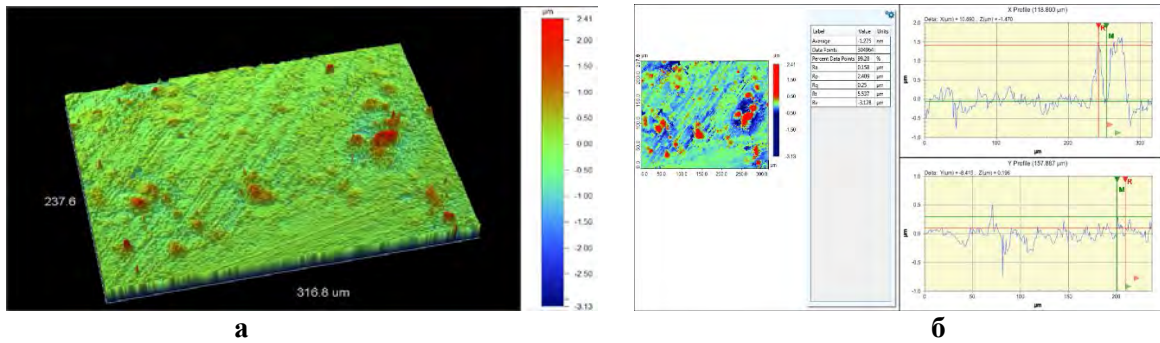


Рис. 9. Топографія (а) і профілограмми (б) поверхностей износа после 5 часов исследований комплексных боридных покрытий, полученных при введении в среду для насыщения порошка Cu_2O

С помощью этих профілограмм были рассчитаны параметры шероховатости поверхности: R_a , R_p , R_q , R_t , R_v , где: R_a – среднее арифметическое отклонение профиля; R_p – максимальная высота неровностей профиля; R_q – средний шаг неровностей профиля; R_t – средний шаг местных выступов профиля; R_v – относительная опорная длина профиля.

Рассчитанные параметры R_a , R_p , R_q , R_t , R_v представлены в табл. 2.

Таблиця 2. Параметри шероховатости поверхностей боридных и комплексных боромедненних покриттів

Среда насыщения	Исследуемые параметры				
	$R_a, \mu\text{m}$	$R_p, \mu\text{m}$	$R_q, \mu\text{m}$	$R_t, \mu\text{m}$	$R_v, \mu\text{m}$
100 % V_4C	0,899	4,618	1,131	10,260	-6,1
$\text{V}_4\text{C} - \text{Cu}$	0,590	4,160	0,748	8,501	-4,212
$\text{V}_4\text{C} - \text{Cu}_3\text{P}$	0,316	3,773	0,529	7,985	-3,884
$\text{V}_4\text{C} - \text{Cu}_2\text{O}$	0,158	2,409	0,250	5,537	-3,128

Результаты исследования шероховатости поверхности боридных слоев, полученных в разных медьсодержащих насыщающих средах полностью коррелируют с данными износостойкости боридных слоев на протяжении всех периодов износа. Боридные фазы, в зависимости от состава насыщающих сред для получения комплексных боридных покрытий с участием меди, по мере роста износостойкости и уменьшения шероховатости поверхности можно представить в виде следующего ряда: FeB , Fe_2B (среда насыщения V_4C) \rightarrow $(\text{Fe}, \text{Cu})\text{B}$, $(\text{Fe}, \text{Cu})_2\text{B}$ (среда V_4C + порошок Cu) \rightarrow $(\text{Fe}, \text{Cu})\text{B}$, $(\text{Fe}, \text{Cu})_2\text{B}$ (среда V_4C + порошок Cu_3P) \rightarrow $(\text{Fe}, \text{Cu})\text{B}$, $(\text{Fe}, \text{Cu})_2\text{B}$ (среда V_4C + порошок Cu_2O).

Выводы. Предложены и исследованы насыщающие боридующие порошковые среды, которые позволяют формировать композиционные боромедненные покрытия.

Рентгеноспектральным и металлографическим анализом установлено дискретное распределение меди в поверхностных участках боридных покрытий. Рентгеноструктурным фазовым анализом подтверждены результаты рентгеноспектральных и металлографических исследований о наличии меди в поверхностном боридном слое фазы FeB , в результате четкого выявления линий Cu (111), (200), (220), (311), (222). Образование композита из фаз FeB и Cu возможно при введении в смесь для борирования медьсодержащего порошка Cu_2O или Cu_3P .

Использование боромедненных покрытий, полученных комплексным насыщением приводит к повышению износостойкости в условиях сухого трения – скольжения в 2 раза по сравнению с борированием. Наилучшие результаты по износостойкости показали боромедненные покрытия, полученные в порошковых средах, где за источник Cu служили соединения Cu_2O или Cu_3P . Причем покрытия, полученные в среде для борирования с добавлением Cu_2O имели износостойкость в 1,5 раза выше, чем при введении порошка Cu . Боридные слои полученные в среде с добавкой Cu_3P имеют промежуточные значения износостойкости и уступают покрытиям, полученным в среде Cu_2O в 1,2 раза.

При диффузионном насыщении шероховатость боридных покрытий и боридных покрытий, полученных при введении в среду для насыщения порошка Cu_2O , Cu_3P или Cu показало, что

наименьшую шероховатость ($R_a = 0,158 \mu\text{m}$) имеют покрытия, полученные в насыщающей смеси с порошком Cu_2O , а наибольшую ($R_a = 0,899 \mu\text{m}$) – исходные боридные покрытия.

1. Лахтин Ю. М., Арзамасов Б. Н. Химико – термическая обработка металлов / Учебное пособие для вузов. – М.: Металлургия, 1985. – 256 с.
2. Похмурский В. И., Далисов В. Б., Голубец В. М. Повышение долговечности деталей машин с помощью диффузионных покрытий. – К.: Наук. думка, 1980. – 188 с.
3. Ляхович Л. С., Ворошин Л. Г., Панич Г. Г., Щербаков Э. Д. Многокомпонентные диффузионные покрытия. – Минск: Наука и техника, 1974. – 288 с.
4. Глухов В. Г. Боридные покрытия на железе и сталях. – Киев: Наукова думка, 1970. – 208 с.
5. Баландин Ю.А. Повышение износостойкости стальных изделий диффузионным боромеднением, хромированием и борохромированием в псевдооживленном слое // Известия Челябинского научного центра. – 2003. – № 1. – С. 79–82.
6. Костик В. О., Костик Е. А. Исследование микроструктуры и свойств поверхностного слоя углеродистых сталей после борирования из обмазок при печном нагреве // Розвиток наукових досліджень, 2005. – Полтава: ІнтерГрафіка, 2005. – Т. 8. – С. 42–43.
7. Костик В. О., Сапуцкая О. В., Костик Е. А. Формирование микроструктуры борированного слоя на поверхности углеродистой конструкционной и инструментальной сталях из обмазок при печном нагреве // Восточно – Европейский журнал передовых технологий. – Харьков. – № 5/1 (17), 2005. – С. 63–68.
8. Баландин, Ю. А. Износостойкие комплексные покрытия на основе бора // Защита металлов. – 2006. – 42, № 2. – С. 150–153.
9. Ворошин Л. Г., Ляхович Л. С. Борирование стали. – М.: «Металлургия», 1978. – 240 с.
10. Чернега С. М., Поляков І. А. Підвищення зносостійкості поверхневих шарів металів та сплавів боридними покриттями за участю міді // Вісник Національного технічного університету України „Київський політехнічний інститут”. – серія Машинобудування. – 2011. – 2, № 61. – С. 104–110.

Стаття прийнята до редакції 15.03.2015.