

¹М. І. Пашечко, д-р техн. наук, проф.,

¹Л. І. Богун, канд. техн. наук,

²О. В. Башта, канд. техн. наук

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОЗВ'ЯЗКУ МІЖ МЕХАНІЗМОМ ЗНОШУВАННЯ ТА ФОРМУВАННЯМ СТРУКТУРИ ПОВЕРХНЕВИХ ПЛІВОК БОРИДНИХ ПОКРИТТІВ

¹Люблінський політехнічний інститут (Польща)

²Національний авіаційний університет

Проведено випробування боридних покриттів за різних режимів навантаження. Встановлено взаємозв'язок між механізмом зношування та формуванням структури поверхневих плівок боридних покриттів.

Деталі машин та механізмів, що працюють в умовах значних механічних навантажень без мащення повинні мати достатню довговічність, яка зазвичай обмежується їх зносостійкістю. Для покращення працездатності вузлів тертя, які працюють за таких умов, науковий та практичний інтерес представляє дослідження механізму оксидування боридних покриттів на основі заліза [1; 2].

Випробування на зношування боридних покриттів проводили на комп'ютеризованій установці типу Amslera за схемою тертя палець-диск без мащення за питомих навантажень 3, 7 та 10 МПа та швидкості ковзання 0,6 м/с [3]. Інтенсивність зношування боридних покриттів є найменшою під час випробувань за питомого навантаження 7 МПа. Проте, починаючи з питомого навантаження 8,25÷8,5 МПа інтенсивність зношування суттєво підвищується (рис. 1).

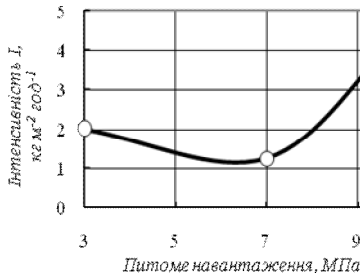


Рис. 1. Вплив питомого навантаження на інтенсивність зношування боридних покриттів

За допомогою спектроскопії мас вторинних нейтралей (INA3), мікроструктурного, мікрорентгеноспектрального (Superprobe-733) та мікрорентгенівського фазового (ДРОН-3М) аналізів досліджено структурно-фазовий стан поверхонь тертя. Що дозволило проаналізувати процеси, які протікають на контактних поверхнях в процесі тертя для боровмісних покриттів. Структура і фазовий склад дифузійних покриттів визначаються складом порошкових сумішей, що містять основний компонент – карбід бору та технологією дифузійного насичення [2; 4].

Дифузійний шар складається з боридів. Боридні шари мають високу твердість HV 1800-2000 (18000-20000 МПа), зносостійкість (переважно абразивну), корозійну стійкість, окислостійкість (до 1073 К) і теплостійкість. Боридна зона має характерну голчасту двофазну будову (FeB+Fe₂B). Голки боридів зростаються в основі, утворюючи суцільний боридний шар. Із збільшенням часу насичення кількість FeB в шарі збільшується. Вуглець суттєво знижує вміст бориду FeB в шарі. Із збільшенням вмісту вуглецю боридні голки збільшуються у розмірі, а їх кінці округлюються. У проміжках між голками знаходиться легований бором цементит Fe₃(C, B), що при звичайному травленні не відрізняється від боридів заліза [5]. Під цією зоною розташовується перехідна зона з відмінною від серцевини структурою. Зона термічного впливу уявляє собою твердий розчин бору (вуглецю і елементів борування) в залізі, а її товщину можна ототожнювати з глибиною проникнення бору. Загалом, товщина борованого шару становила 110-200 мкм. Не залежно від форми та будови під час тертя боровані шари піддаються викришуванню. Наявність суцільного шару боридів і концентраторів напружень у вигляді пор, тріщин і міжфазних границь зерен призводить до швидкого поширення тріщин під дією високих контактних тисків. Дія контактних напружень поширюється до перехідної зони, викликаючи її пластичну деформацію. Пластична деформація перехідної зони, у свою чергу, призводить до росту магістральної тріщини вздовж плоскої границі та до її виходу на поверхню. У результаті відбувається викришування боридного покриття та вилучення часточок зношування в зону тертя, що ініціює подальше руйнування шару боридів [6]. На рис. 2 показано фрагменти боридного покриття після випробувань при 3, 7 та 10 МПа.

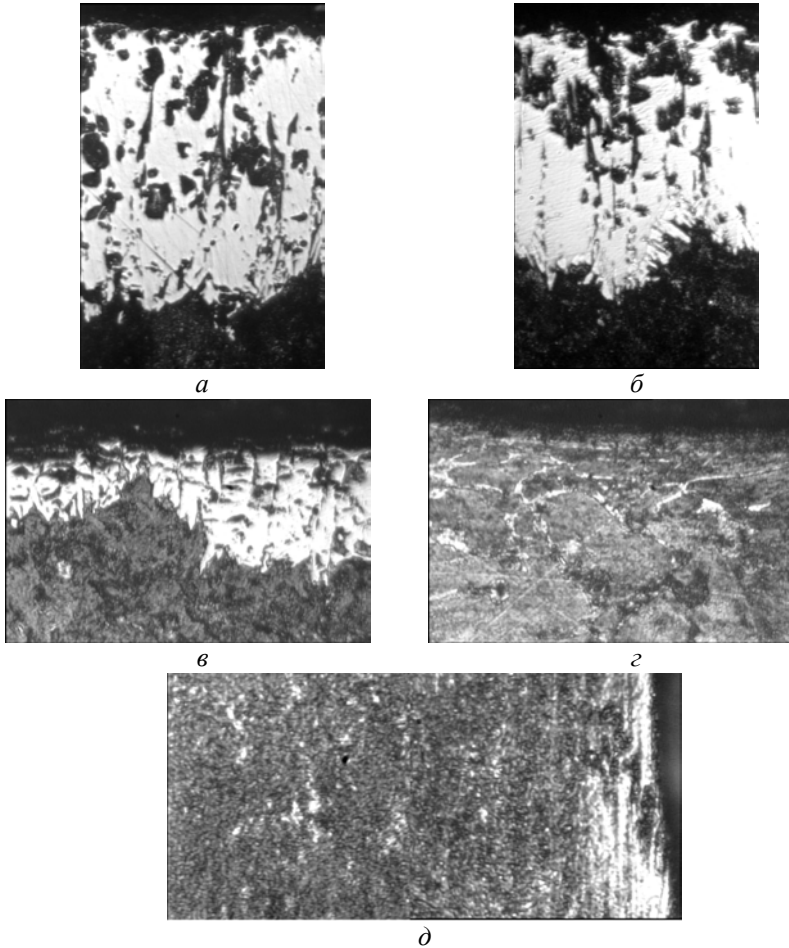


Рис. 2. Мікроструктури ($\times 150$) боридного покриття на сталі 45 у вихідному стані (а) та після тертя за умов питомого навантаження 3 (б), 7 (в) та 10 МПа (г) і контртіла (д)

Товщина шару боридів, що залишився після тертя за навантаження 7 МПа зменшилася в 3 рази (рис. 2, в). У багатьох місцях боридний шар практично відсутній. Після випробувань при 10 МПа боридний шар відсутній вздовж всієї поверхні зразка (рис. 2, г). Спостерігаються сліди значного пластичного деформування в приповерхневих шарах. Ймовірно, саме відсутність борованого шару

позначилася на зростанні інтенсивності зношування під час випробувань за питомого навантаження 10 МПа (рис. 1). Отже, поверхневе зміцнення боруванням за даних умов доцільно лише за питомого навантаження до 3 МПа, коли втрати маси є не великими (рис. 2).

За ідентифікацією морфологічних ознак поверхні тертя (згідно стандарту ISO/DIS 7146) можна стверджувати, що у боридному покритті (рис. 3, *а*) (за питомого навантаження 3 МПа) домінує окислювальний механізм зношування [7]. На поверхні спостерігається характерна пелюстково-плівкова структура. Чітко видно, що граничний шар складається з декількох шарів і утворюється за рахунок пластифікації поверхневих шарів матеріалів, що складають пару тертя. Така плівка виникає за сприятливих властивостей матеріалу (низька межа плинності, ймовірно оплавлення продуктів зношування та їх подальше намащування на поверхню тертя). Дослідженнями поверхні тертя після випробувань за навантаження 7 МПа встановлено (рис. 3, *б*), що вона характеризується смугастою структурою.

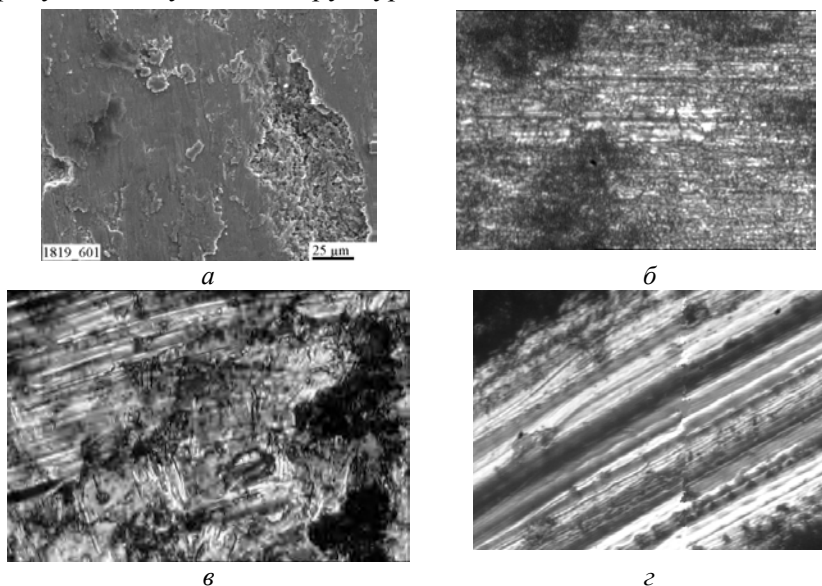


Рис. 3. Топографія ($\times 250$) поверхонь тертя боридного покриття за питомих навантажень 3 МПа (*а*), 7 МПа (*б*) та 10 МПа (*в*) та контртіла зі сталі 45 (*г*)

Борозни є слідом орієнтованого руху структурних елементів приграничного шару. Вони утворились в результаті пластичного витіснення матеріалу поверхні твердими часточками, що знаходяться в приграничному шарі. На поверхні спостерігаються залишки покриття, які викришилились в процесі випробувань, і часточки борованого шару, які викришувались і виконували роль абразиву. Спостерігаються вириви у вигляді локальних заглиблень, розміри яких значно перевищують характерні розміри інших структурних складових поверхні. Ймовірно, вони утворилися, коли залишок борованого шару, який характеризується високою адгезією з основним матеріалом при переміщенні зустрічає перепону з пластично витісненого матеріалу або іншу часточку, що викришилася. Під час подальшої взаємодії приграничний шар намагається ліквідувати цю неоднорідність і часточка виривається з поверхні та виноситься з зони тертя, утворюючи за собою вирив.

Аналізуючи поверхню тертя за умови навантаження 10 МПа (рис. 3, в) бачимо, що вона має лункову та частково смугасту структуру з дрібним боронуванням. Утворення лункової структури пов'язане з інтенсивним пластичним деформуванням поверхонь. Як правило, вона виникає під час тертя двох пластичних матеріалів внаслідок локалізації пластичної плинності та при високих питомих тисках. Смугаста структура з дрібним боронуванням утворилася як результат незначного абразивного зношування. Абразивними часточками можуть слугувати тверді оксиди, продукти трибохімічних реакцій, які утворилися в наслідок окисного зношування. У структурі відсутні значні вириви з поверхні тертя. Аналіз поверхні контртіла показав (рис. 3, г), що вона має смугасто-плівкову структуру з частковим відшаруванням приграничного шару. За умов окисного зношування, яке домінує за даних режимів роботи вузла, така плівка може утворитися в результаті трибохімічних реакцій [7]. Вона є тонкою і утворюється в наслідок пластифікації.

З метою визначення хімічних елементів покриття, що утворюють поверхневі плівки були проведені дослідження з використанням методу маспектрометрії вторинних нейтралей. Встановлено розподіл хімічних елементів у борованих покриттях після випробувань за різних питомих навантажень. Основні зміни в перерозподілі хімічних елементів відбуваються на глибині від 0 до 3000 Å. Зміна вмісту заліза у борованих покриттях представлена на рис. 4.

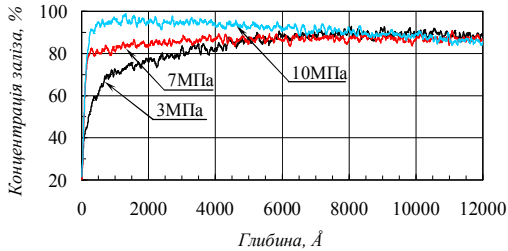


Рис. 4. Розподіл концентрації заліза в боридних покриттях після випробувань за умови різних питомих навантажень

На глибині ~ 50 Å у всіх випадках спостерігається значне падіння концентрації заліза після випробувань за питомих навантажень 3, 7 та 10 МПа. Однак помітна зміна концентрації при різних навантаженнях відбувається по різному. Наприклад, за питомого навантаження 3 МПа падіння концентрації заліза з 90 % до 22,6 % починається з глибини 6000 Å і до поверхні тертя. За питомого навантаження 7 МПа падіння починається з глибини лише 50 Å. Характер зміни концентрації заліза за питомого навантаження 10 МПа дещо інший. Спочатку спостерігається зростання концентрації заліза від 85 % до 98 % в інтервалі глибин 8000 – 50 Å, а потім різке падіння до 22,5 % на поверхні тертя. Очевидно, що при різних навантаженнях залізо по різному бере участь в оксидоутворенні на поверхні тертя. На характер перерозподілу концентрації заліза суттєвий вплив має інтенсивність зношування. Для більш детального аналізу процесу зношування розглянемо вплив таких елементів, як кисень, вуглець та бор на можливе фазоутворення продуктів зношування на поверхні тертя. Як видно з рис. 5 максимальна кількість кисню на поверхні за питомого навантаження 3 МПа може становити 1,45 %. Його кількість зростає під час випробувань за питомих навантажень 7 та 10 МПа. За питомого навантаження 7 МПа збільшення кількості кисню з 0,55 % до 0,8 % стає помітним лише на глибині від ~ 1000 Å до поверхні.

Аналізуючи зміну концентрації вуглецю за глибиною (рис. 6) бачимо, що у всіх випадках спостерігається приповерхневе збільшення вмісту вуглецю. Причому максимальна його кількість знаходиться на глибині ~ 100 Å і при 3 МПа становить 1,04 %, при 7 МПа – 0,99 %, а при 10 МПа – 0,93 %. Характер кривих розподілу вуглецю подібний до кривих розподілу кисню для різних питомих навантажень. Очевидно, що процеси окислення та навуглецю-

вання взаємозв'язані між собою. Причому шар вуглецю ймовірно розташовується під шаром оксидів.

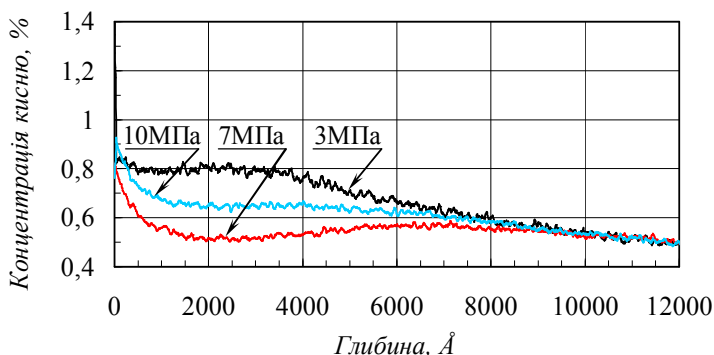


Рис. 5. Розподіл концентрації кисню в боридних покриттях за умов різних питомих навантажень

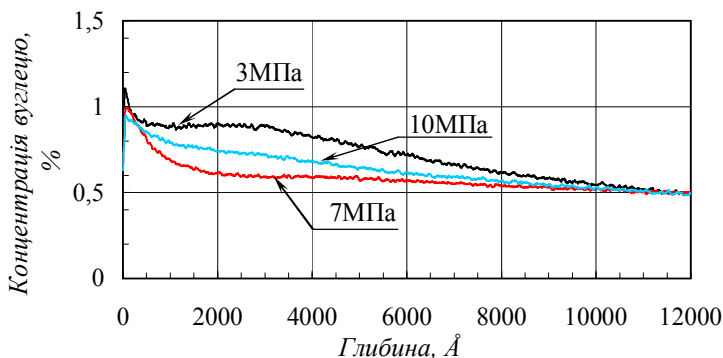


Рис. 6. Розподіл концентрації вуглецю в боридних покриттях за умов різних питомих навантажень

Оскільки бор є надзвичайно термодинамічно активними до утворення оксидів, то на фізичних плямах контакту поверхні тертя можливе утворення стехіометричних та нестехіометричних оксидів на основі B_2O_3 , про що в свою чергу свідчить розподіл бору за глибиною (рис. 7). За питомого навантаження 3 та 10 МПа спостерігається плавне падіння концентрації бору по всій глибині покриття до поверхні тертя з 2,9 до 0,2 %. Однак за питомого навантаження 7 МПа падіння концентрації бору починається на глибині $\sim 1000 \text{Å}$.

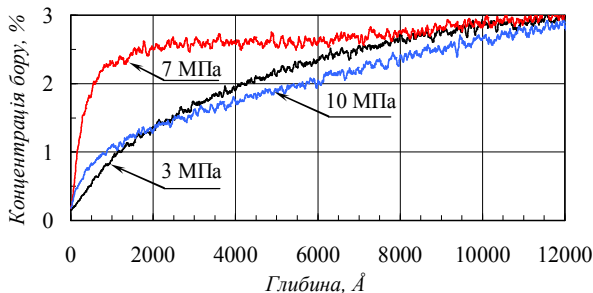


Рис. 7. Розподіл концентрації бору в боридних покриттях за умови різних питомих навантажень

Оксиди бору та заліза можуть утворювати більш складні оксидні системи. Таким чином можна стверджувати, що в процесі тертя на поверхні боридного покриття можливе утворення стехіометричних та не стехіометричних оксидів на основі системи системи $B_2O_3 - Fe_xO_y$ або можливих боратів заліза.

А.В. Ніколаєв і автори досліджували утворення боратів та представили схематично діаграму областей стійкості боратів трьохвалентного заліза (рис. 8) [8].

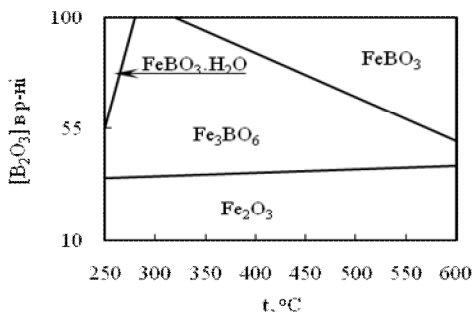


Рис. 8. Схематична діаграма областей стійкості боратів трьохвалентного заліза

Результати досліджень показують, що за концентрації $B_2O_3 \sim 30\%$ та менших, в діапазоні температур від 523 до 873 К існує тільки Fe_2O_3 . Область стійкості борату Fe_3BO_6 розповсюджується на весь температурний інтервал дослідження. Найбільший діапазон концентрацій B_2O_3 , за яких борат є стійким відповідає температурам близько 573 К. За температури 523 К Fe_3BO_6 є стійким при вмі-

сті B_2O_3 від 35 до 55 %, а за 873 К граничні концентрації B_2O_3 наближаються від 40 до 50 %. Борати, збагачені B_2O_3 , легко отримуються в склоподібному стані, добре розчиняються у воді, хімічно не стійкі. Автори [9, 10] вказують на відмінності властивостей боратів від механічних сумішей відповідних оксидів. По-перше борний ангідрид у складі боратів перебуває в хімічно зв'язаному стані з відповідним оксидом металу, що обумовлює його меншу леткість за підвищених температур; по-друге температура плавлення боратів дещо нижча, ніж температура плавлення суміші відповідних оксидів. Досить складним є питання пов'язане з визначенням структури та властивостей склоподібного B_2O_3 [11]. У літературі наводять різноманітні інтерпретації структури склоподібних речовин, що обумовлено труднощами їх дослідження. Часто літературні дані про їх властивості, і зокрема ангідриду бору, не співпадають. Не дивлячись на те, що склоподібна речовина не може мати визначеної точки плавлення, в літературі зустрічаються дані, що оксид бору має температуру плавлення 698 К. У працях Ренкера [9] доведено, що початок температурного діапазону трансформації склоподібного B_2O_3 у рідкий знаходиться в околі 523 К. Таким чином, можливі борати системи $B_2O_3 - Fe_xO_y$, які при відповідних режимах тертя розм'якшуються або переходять в рідкий стан сприяють зменшенню зношування покриття. Наявність вуглецю забезпечує відповідно додаткове мащення поверхні тертя. Всі вище вказані фактори сприяють підвищенню зносостійкості пари тертя. Беручи до уваги те, що температура розм'якчення B_2O_3 становить 723 К, можна припустити, що температура на фактичних плямах контакту перевищувала 723 К. Розм'ягчена або розплавлена плівка B_2O_3 , або можливих боратів заліза, що утворилася під час тертя, додатково слугує мастилом. Вона запобігає підвищенню температури на поверхні тертя вище температури розм'якчення або плавлення B_2O_3 і можливих боратів заліза [12; 13].

Отже, після тертя за всіх питомих навантажень на поверхні тертя утворюється оксидна плівка. За питомих навантажень 3 МПа спостерігається підвищений вміст на поверхні тертя оксидів ніж при 7 МПа. Це підтверджує, що за питомого навантаження 3 МПа домінує окисний механізм зношування (див. рис. 1). За питомого навантаження 7 МПа домінуючим стає процес абразивного зношування. Оксидна плівка постійно пошкоджується і перемішується з за-

лишками боридного шару, який за структурою нагадує бабіт. Продукти тертя виносяться з зони тертя, тим самим збіднюючи поверхню боридами. Утворення таких плівок при абразивному зношуванні супроводжується зменшенням інтенсивності зношування (див. рис. 1). За питомого навантаження більшого за 8,5 МПа процес зношування стає інтенсивним, видно ділянки схоплювання та активного взаємного перенесення матеріалу. Характер зношування стає подібним до тертя двох м'яких матеріалів. Оксидні плівки постійно пошкоджуються і за такого навантаження не встигають відновлюватися.

Висновки. Встановлено, що боридні покриття доцільно використовувати за питомого навантаження до 3 МПа, оскільки саме в такому діапазоні випробувань викришування покриття є незначним, а втрати маси є не великими.

Виявлено, що зношування пари тертя боридне покриття – сталь 45 за питомого навантаження 3 МПа відбувається за окисним механізмом, а за питомого навантаження 7 МПа, домінуючим стає процес абразивного зношування. Зношування за вищих питомих навантажень є катастрофічним.

Встановлено, що після випробувань за всіх питомих навантажень на поверхні тертя утворюються оксидні плівки. На фізичних плямах контакту формується поверхнева плівка, яка ймовірно складається зі стехіометричних та не стехіометричних оксидів на основі Fe_xO_y та B_2O_3 , або можливих боратів. Після випробувань за питомого навантаження 7 МПа боридний шар викришується, а частинки зношування слугують абразивом під час тертя. В результаті утворюється оксидна плівка, яка постійно пошкоджується і перемішується з залишками боридного шару, що за структурою нагадує бабіт. Утворення таких плівок при абразивному зношуванні супроводжується зменшенням інтенсивності зношування. Можливі борати системи $B_2O_3 - Fe_xO_y$ при відповідних режимах тертя розм'якшуються або переходять в рідкий стан додатково сприяють зменшенню зношування покриття. Висновки з результатів проведених досліджень добре корелюють з проведеними термодинамічними розрахунками в системі $Fe - B - C - O$ [12; 13]. Такі плівки запобігають підвищенню температури на поверхні тертя вище температури плавлення B_2O_3 або можливих боратів заліза. Наявність вуглецю забезпечує відповідно додаткове мащення поверхні тертя.

Список літератури

1. Голубец В.М., Козуб В.В., Похмурский В.И. Влияние диффузионного борирования на износостойкость среднеуглеродистой стали // Физ.-хим. механика материалов. – 1976. – №4. – С. 88–91.

2. Лабунец В.Ф., Ворошин Л.Г., Киндрачук М.В. Износостойкие боридные покрытия. – К.: Техника. – 1989. – 159с.

3. K. Lenik, M. Pashechko, K. Dziedzic, M. Barszcz. The rang of possible applications of modernized Amsler Machine in conducted tribological examination. Yournal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. –Volume 21.–ISSUE 2, – 2007. – s. 93–96.

4. Чернець М., Пашечко М., Невчас А. Поверхневе зміщення конструкційних матеріалів трибосистем ковзання. // Т.2 Методи прогнозування та підвищення зносостійкості триботехнічних ситем ковзання. В 3-х томах. –Дрогобич: Коло. – 2001. –512 с.

5. Тарасов С.Ю., Трусова Г.В., Колубаев А.В., Сизова О.В. Структурные особенности боридных покрытий триботехнического назначения. // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1995. – № 6. – С.35–38.

6. Пашечко М.І., Богун Л.І., Ленік К.С., Паздрій І.П. Вплив питомого навантаження на зносостійкість поверхневих шарів, що містять бор і вуглець // Сборник трудов XVI международной научно-технической конференции “Машиностроение и техносфера XXI века”. – т.3. – Севастополь. – 2007. – С. 158–165.

7. Кузьмин Н.Н., Шувалова Е.А., Транковская Г.Р., Муравьева Т.И. Методы анализа структур поверхностей, формирующихся в процессе трения. // Трение и износ. – 1996. – Т. 17, №4. – С. 480–486.

8. Николаев А.В. Физико-химическое изучение природных боратов. – Москва-Ленинград. – 1947. – 168 с.

9. Бор.// Труды конференции по химии бора и его соединений. – М.: Госхимизда. – 1958. –174с.

10. Бор. / Получение, структура и свойств. – «Медниереба», Тбилиси. – 1974. – 352 с.

11. Молчанова О.С. Натриевоборосиликатные и пористые стекла. – М.: Оборониз. – 1961. – С. 5–7.

12. Пашечко М.І., Кондир А.І., Богун Л.І. Механізми утворення оксидів на контактних поверхнях під час тертя матеріалів, що містять залізо та бор.// Проблеми трибології. – №2. – 2003. – С. 139–143.

13. Пашечко М.І., Кондир А.І., Богун Л.І. Розрахунки фазової рівноваги у системі Fe – В – С – О// Металознавство та обробка металів. –№2. – Київ. –2004. –С. 58–61.

Пашечко М.І., Богун Л.І., Башта А.В. Исследование взаимосвязи между механизмом износа и формированием структуры поверхностных пленок боридных покрытий // Проблеми тертя та

зношування: наук.-техн. зб. – К.: НАУ, 2011. – Вип. 55. – С.94–105. Проведены испытания боридных покрытий при различных режимах и нагрузках. Установлена взаимосвязь между механизмами трения и формированием структуры поверхностных пленок боридных покрытий.

Рис. 8, список лит.: 13 наим.

Researching of interconnections between deterioration mechanism and formation of surface films of boride coatings.

The testing of boride coatings under different loading modes is carried out. The interconnections between deterioration mechanism and formation of surface films of boride coatings is established.

Стаття надійшла до редакції 10.03.2011