

УДК 621.785.539.5

С. М. ЧЕРНЕГА¹, І. А. ПОЛЯКОВ¹, М. О. КРАСОВСЬКИЙ²¹Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Україна²Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Україна

ПІДВИЩЕННЯ ЗНОСОСТІЙКОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ СТАЛЕЙ КОМПЛЕКСНИМИ БОРИДНИМИ ПОКРИТТЯМИ ЗА УЧАСТЮ КРЕМНІЮ

Подано результати дослідження з нанесення боросиліцидних покриттів порошковим методом на вуглецеві сталі. Досліджено структуру, фазовий склад, розподіл елементів по товщині шару, тріциностійкість і зносостійкість комплексних боросиліцидних покриттів в умовах сухого тертя – ковзання на повітрі. Встановлено, що боридні покриття, отримані в борувальному середовищі з додаванням кремнію чи ферокремнію, складаються з боридних фаз FeB , Fe_2B та додатково фази графіту. Боросиліцидні покриття мають в 1,2 – 1,4 рази вищу зносостійкість ніж боридні покриття. Показано, що боросиліціювання забезпечує оптимальний комплекс характеристик боридних фаз при зносі, а саме: достатню мікротвердість – 19 ГПа, підвищення значення параметра KIc – $2,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$ порівняно з $1,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$ без комплексного насичення і зростання значень напруг сколювання до 485 МПа в порівнянні з 170 МПа для боридних шарів. Рентгеноспектральним аналізом виявлено розподіл кремнію по товщині боридних фаз зі зміною розчинності від 0,01 до 0,5 % мас. при максимальному зосередженні кремнію в центральній зоні фази Fe_2B .

Ключові слова: борування, боросиліціювання, тріциностійкість, зносостійкість, мікротвердість, дифузія.

Вступ. Експлуатаційні властивості та довговічність будь-якого механізму значною мірою визначаються станом поверхневих шарів матеріалу, які відповідальні за корозійну стійкість, жаростійкість і зносостійкість виробу або механізму в цілому.

Підвищення надійності й довговічності роботи машин і механізмів суттєво залежить від зносостійкості поверхні деталей, що працюють на тертя. Однак найбільше поширені види хімікотермічної обробки – ХТО – цементация, ціанування, азотування – часто не можуть задовольняти зростаючим вимогам, щодо зносостійкості робочих поверхонь. У зв'язку з цим останнім часом велику увагу приділяють розробленню нових типів зносостійких покриттів [1].

Серед процесів ХТО особливе місце посідає дифузійне борування металів і сплавів із додаванням інших легуючих елементів, що дозволяє змінити структуру і фазовий склад боридних шарів і, як наслідок, досягти більш високої твердості й зносостійкості поверхні, порівняно з іншими видами поверхневої обробки [1-5].

Для підвищення зносостійкості, жаростійкості й корозійної стійкості металів та сплавів застосовують борування з легуючими домішками кремнію. У результаті дифузійного насичення змінюється структура поверхневих боридних шарів на сталі та формується, підшарок, збагачений легуючими елементами, який має високий комплекс експлуатаційних властивостей [6 – 7]. Боросиліціювання дає змогу покращити якість поверхні, зменшити крихкість покриття і

забезпечити високу експлуатаційну стійкість виробів та низьку собівартість [8]. Цей процес можна застосовувати у металургійній, хімічній, авіаційній, машинобудівній та суднобудівній галузях промисловості.

Метою роботи є дослідження захисних боридних покриттів на вуглецевих сталях, які отримані введенням в насичуюче порошкове середовище ферокремнію чи кремнію, та визначення їх зносостійкості, тріщиностійкості та мікротвердості.

Методи дослідження. Комплексне боросиліціювання здійснювали порошковим методом у спеціальному контейнері в умовах зниженого тиску при температурі 975 °С протягом 4 годин з використанням плавких затворів. Дослідження проводилося на зразках зі сталі 20, 45, У8А.

Насичення сталі бором, кремнієм та кремнієвмісними сполуками проводили в сумішах, що містять технічний карбід бору В₄С, а також порошки кремнію та ферокремнію. В якості активуючої добавки використовували фторопласт.

Нагрівання тиглів і наступну ізотермічну витримку проводили в лабораторній печі типу СНОЛ – 1,6,2,5.1/11М [9].

По закінченню ізотермічної витримки контейнер з деталями діставали з печі і охолоджували до кімнатної температури на повітрі і витягували деталі з чистою поверхнею, які не вимагають додаткового очищення.

Візуальне вивчення і мікроструктурні дослідження боридних покриттів проводили на металографічному мікроскопі Carl Zeiss в інтервалі збільшення 100...1000 разів. Полірування, шліфування проводили на полірувальному папері алмазною пастою зернистістю від 28 до 1 мкм, що забезпечувало отримання високої якості поверхні дослідження. В якості реактиву для хімічного травлення використовували 3...5%-вий розчин азотної кислоти в етиловому спирті; витримка – 30 с.

Вимірювання товщини дифузійних шарів і мікротвердості проводили на приладі ПМТ – 3 не менше, ніж у 15 - 20 полях зору при навантаженні 0,49 - 0,98 Н. Точність вимірювання мікротвердості складала ± 300 МПа.

Фазовий склад покриттів аналізували на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 2.0 в мідному K_{α1}, K_{α2} монохроматичному випромінюванні, а хімічний склад – на аналізаторі «Сameбах Sx50».

Дослідження зносу комплексних боридних покриттів проводили на машині тертя при зворотно-поступальному русі в умовах сухого тертя-ковзання. В якості контртіла використовували загартовану та низьковідпущену сталь У8А [5].

Дослідження поверхні зносу комплексних дифузійних боридних покриттів проводили за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ - 106И.

Шорсткість поверхні боридних і комплексних боридних покриттів оцінювали на 3D оптичному профілометрі ContourGT 3D Optical Microscopes (BRUKER) за результатами отриманих профілограм.

Результати досліджень та їх обговорення. Встановлено підвищення зносостійкості боросиліцидних покриттів в умовах сухого тертя-ковзання в 1,2 – 1,4 рази порівняно з вихідними боридними покриттями. Так, швидкість зношування після чотирьох годин випробувань боридних покриттів становила $6,67 \cdot 10^{-5}$ кг/м² · с, а отриманих після комплексного насичення бором та ферокремнієм чи кремнієм – $2,5 \cdot 10^{-5}$ кг/м² · с і $4,6 \cdot 10^{-5}$ кг/м² · с відповідно (рис. 1).

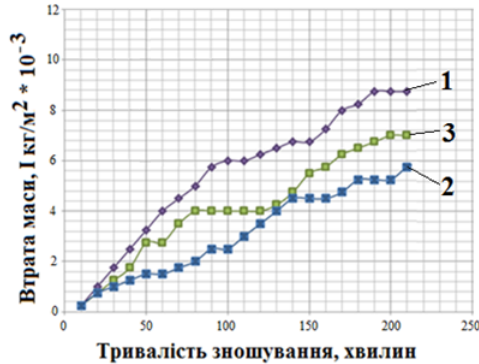


Рис. 1. Кінетичні криві зношування вихідного боридного покриття і боридного покриття, отриманого при додаванні в насичуюче порошкове середовище кремнієвісних сполук (Si та Fe-Si), від тривалості випробування (1 – 100% B₄C; 2 – B₄C + Fe-Si; 3 – B₄C + Si)

З наведених даних видно, що найменша швидкість зношування по завершенню періоду припрацювання властива боридним покриттям, отриманим при введенні в насичуюче середовище порошку ферокремнію. При цьому після першої години швидкість зношування боридів заліза в комплексі з виявленими графітними вкрапленнями в 1,5 – 2,5 рази менше вихідного боридного шару. На всіх етапах зношування найменша швидкість спрацювання виявлена в боридних шарах, отриманих при введенні в насичуюче середовище порошку ферокремнію (рис. 2). Це пояснюється тим, що в структурі боридних шарів формуються окремі вкраплення графіту, які виконують роль твердого мастила. Фаза графіту зосереджена в поверхневій та приповерхневій зонах покриття, скупчується в порах у вигляді темних зон, які чергуються зі світлими ділянками фази FeB, що добре видно на структурі поперечних шліфів боридних покриттів (рис. 3).

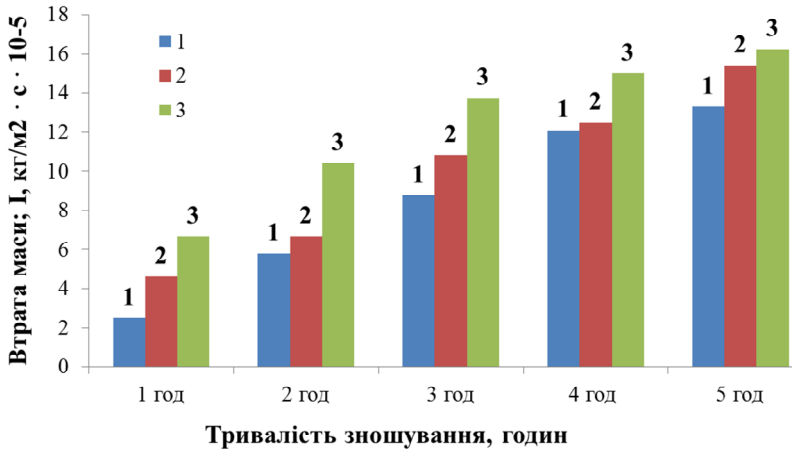


Рис.2. Гістограми зношування боридного покриття і комплексних боросиліцидних покриттів, отриманих при введенні в насичуюче середовище порошку Fe-Si та Si відповідно: 1 – середовище насичення: B₄C + Fe-Si; 2 – середовище насичення: B₄C + Si; 3 – середовище насичення: B₄C

Напруження сколювання в боридних фазах, отриманих в насичуючому середовищі з додаванням порошку Fe-Si чи Si складають 290 МПа та 340 МПа, відповідно, при поперечному розмірі боридного зерна 20 мкм і 420 МПа та 485 МПа,

відповідно, при 15 мкм. Підвищення величини напружень сколювання в комплексних боросиліцидних шарах зумовлено формуванням фаз більшої в'язкості, для яких тріщиностійкість K_{Ic} в 2 – 2,5 рази вище боридних фаз (FeB, Fe₂B) отриманих без комплексного насичення.

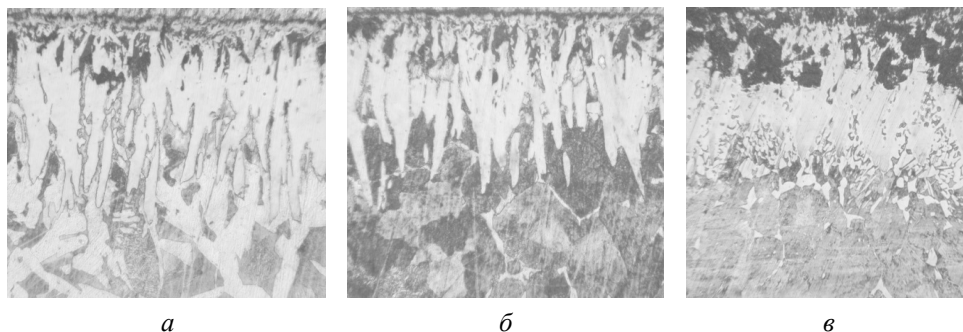


Рис.3. Мікроструктура боридних покриттів, отриманих при комплексному насиченні бором та кремнієм на сталях: а - 20, б - 45, в - У8А, x200

Досліджено шорсткість боридних покриттів, отриманих при комплексному насиченні в середовищі з додаванням порошку Fe-Si або Si після 5 годин зношування. Серед вивчених поверхонь найменшу шорсткість ($R_a = 0,165 \mu\text{m}$) мають боридні покриття, отримані при введенні в насичуюче середовище порошку Fe-Si, а найбільшу ($R_a = 0,899 \mu\text{m}$) – боридні покриття без комплексного насичення (рис. 4-6).

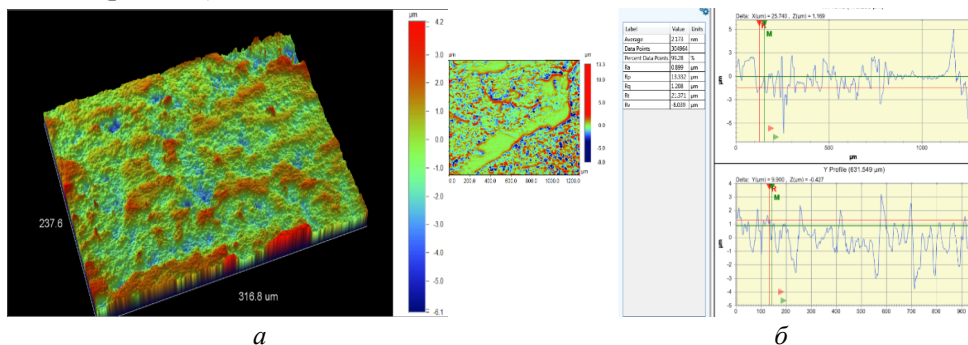


Рис.4. Топографія (а) і профілограми (б) поверхні після 5 годин зношування боридних покриттів

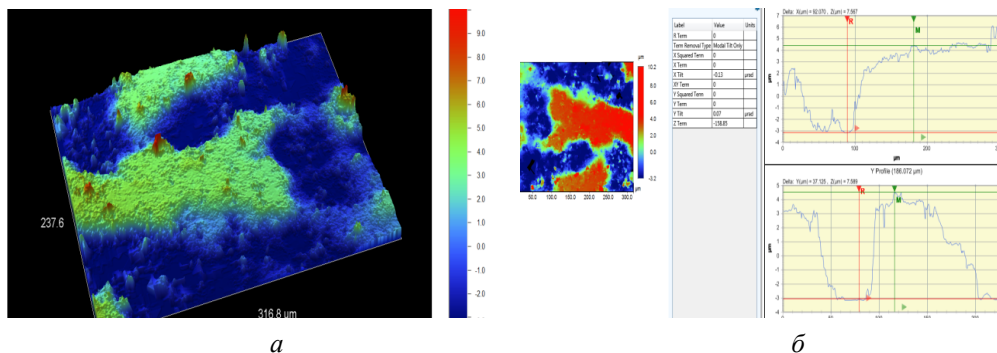


Рис.5. Топографія (а) і профілограми (б) поверхні після 5 годин зношування боридних покриттів, отриманих при введенні в насичуюче середовище порошку Si

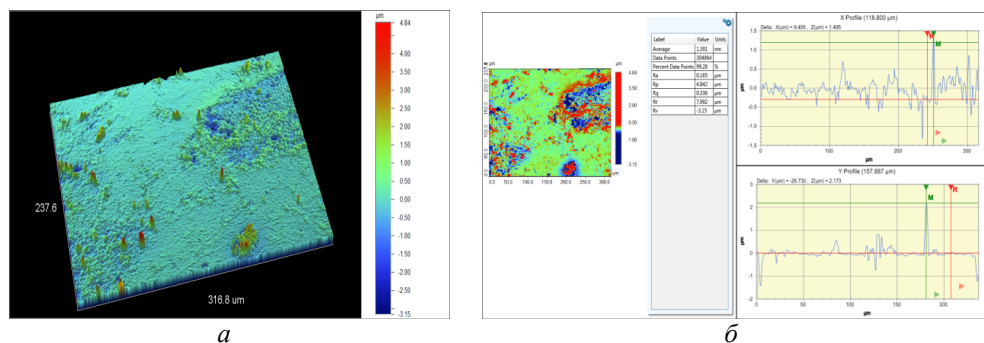


Рис. 6. Топографія (а) і профілограми (б) поверхні після 5 годин зношування боридних покриттів, отриманих при введенні в насичуюче середовище порошку Fe-Si

За допомогою цих профілограм були розраховані параметри шорсткості поверхні: R_a , R_p , R_q , R_t , R_v , де: R_a – середнє арифметичне відхилення профілю; R_p – максимальна висота нерівностей профілю; R_q – середній крок нерівностей профілю; R_t – середній крок місцевих виступів профілю; R_v – відносна опорна довжина профілю.

Розрахункові параметри R_a , R_p , R_q , R_t , R_v подано в табл. 1.

Таблиця 1

Параметри шорсткості поверхонь боридних і комплексних боросиліцидних покриттів

Насичуюче середовище	Досліджувані параметри				
	R_a , μm	R_p , μm	R_q , μm	R_t , μm	R_v , μm
100 % B_4C	0,899	4,618	1,131	10,260	-6,1
$\text{B}_4\text{C} - \text{Si}$	0,316	4,842	0,529	7,992	-3,884
$\text{B}_4\text{C} - \text{Fe-Si}$	0,165	3,773	0,336	7,885	-3,15

Результати дослідження шорсткості поверхні боридних шарів, отриманих у різних кремнієвмісних насичуючих середовищах повністю корелюють з даними зносостійкості боридних шарів протягом усіх періодів зносу. Боридні фази, залежно від складу насичуючого середовища для отримання комплексних боридних покриттів за участю кремнію, у міру зростання зносостійкості і зменшення шорсткості поверхні можна представити у вигляді наступного ряду: FeB , Fe_2B (насичуюче середовище B_4C) \rightarrow $(\text{Fe}, \text{Si})\text{B}$, $(\text{Fe}, \text{Si})_2\text{B}$ (насичуюче середовище $\text{B}_4\text{C} +$ порошок Si) \rightarrow $(\text{Fe}, \text{Si})\text{B}$, $(\text{Fe}, \text{Si})_2\text{B}$ (насичуюче середовище $\text{B}_4\text{C} +$ порошок Fe-Si).

Для визначення хімічного складу покриттів було застосовано мікрорентгеноспектральний аналіз, який проводили, за допомогою електронного растрового мікроскопа – РЕМ 106И зі збільшенням у 2000 раз, точність вимірювання 0,01 мас. %. Визначення хімічного складу виконано методом EDS, розрахунок кількісного хімічного складу – за методом ZAF (рис. 7 та табл. 2).

Встановлено наявність кремнію по всьому перерізу боридного шару від 0,01 до 0,49 мас. %. У центральній зоні покриття наявність кремнію стабільно вища за поверхневу зону та є ділянки на глибині шару до 50 мкм, де вміст кремнію досягає 0,49 мас. %. Вміст кремнію зменшується до 0,01 мас. % на краях боридних голок, що вклинюються в матрицю. Розподіл кремнію по перерізу боридного покриття має пілоподібну залежність. Дифузія кремнію в боридні зерна

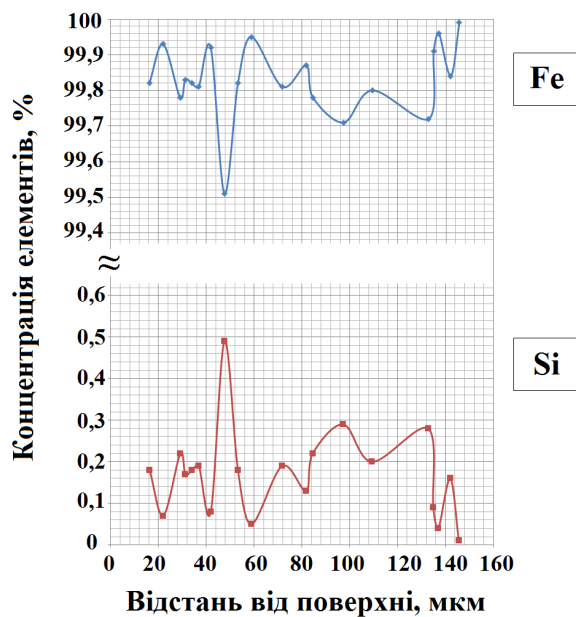


Рис. 7. Розподіл елементів по перерізу дифузійного шару на сталі 45 після боросиліціювання

Таблиця 2

Розподіл елементів по перерізу дифузійного шару на сталі 45 після боросиліціювання

V ₄ C + Si		
Відстань від поверхні, мкм	Концентрація Fe, % мас.	Концентрація Si, % мас.
16,3	99,82	0,18
22,01	99,93	0,07
29,11	99,78	0,22
31,24	99,83	0,17
34,1	99,82	0,18
36,9	99,81	0,19
41,9	99,92	0,08
47,6	99,51	0,49
53,25	99,82	0,18
58,9	99,95	0,05
71,7	99,81	0,19
81,7	99,87	0,13
84,5	99,78	0,22
97,3	99,71	0,29
109,34	99,8	0,2
132,8	99,72	0,28
134,9	99,91	0,09
137,03	99,96	0,04
142	99,84	0,16
145,6	99,99	0,01

сприяє виділенню графітних вкраплень, які переважно зосереджуються у приповерхневій фазі FeB та на межі фаз FeB і Fe₂B. Центральна зона боридних голочок, яка відповідає фазі Fe₂B, вільна від графітних вкраплень.

Виділення графітних вкраплень спостерігається за фронтом дифузії кремнію в боридні шари.

Для встановлення взаємозв'язку між фазовим складом та структурою, отриманих дифузійних шарів після комплексного насичення бором та кремнієм, проводили рентгеноструктурний аналіз (рис. 8).

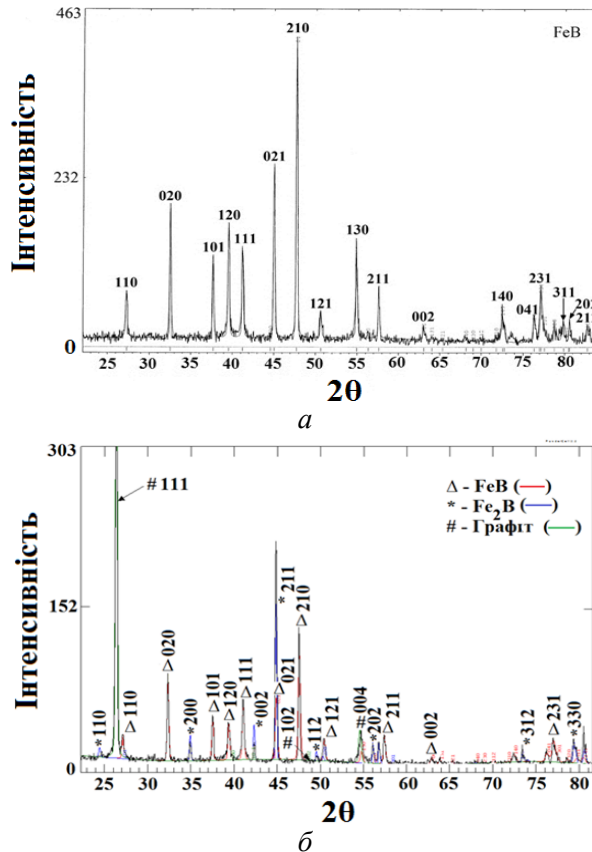


Рис. 8. Дифрактограми поверхні сталі 45 з боридними покриттями (Cu Kα₁, Kα₂ рентгенівське монохроматичне випромінювання): а – покриття після борування; б – покриття після боросиліціювання, дифракційні максимуми графіту – площини (111), (102), (004)

Утворений дифузійний шар при додаванні в насичуюче середовище кремнію чи кремнієвмісних сполук, на відміну від вихідних боридних покриттів, складався з боридних фаз FeB, Fe₂B та додатково виявленої фази графіту, що підтверджено рентгеноструктурними дослідженнями (рис. 8). Фаза графіту вперше виявлено при додаванні в насичуючу суміш для борування кремнію. При введенні в насичуюче середовище Ti, Cr, V, Nb, Mo, W чи інших елементів фаза графіту не виділяється [10 – 11]. У результаті фазового аналізу поверхні зразків з боросиліцидними покриттями, при якому рентгенівські промені проникали на глибину до 15 мкм, встановлено кількісний розподіл фаз у приповерхневій зоні. Так, фаза FeB становить 68,13 мас. %; Fe₂B – 28,36 мас. %; графіт – 3,51 мас. %. Під час відповідних досліджень боридних покриттів у поверхневому шарі виявлено тіль-

ки фази FeB. Рентгеноструктурні та металографічні дослідження підтверджують об'ємний перерозподіл фаз FeB та Fe₂B у боридному покритті при додаванні в насичуюче середовище кремнієвмісних сполук і фіксують зменшення об'єму фази FeB на 30 % порівняно з покриттями, отриманими при боруванні в насичуючому середовищі без легуючих добавок.

Параметри кристалографічної ґратки боридної фази FeB та результати дослідження зміни періодів кристалічної ґратки фази FeB після боросиліціювання наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Параметри кристалічної ґратки фаз після борування та боросиліціювання

Назва фази	Параметри кристалічної ґратки, Å		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
FeB (після боросиліціювання)	4,0549	5,4899	2,9457
Fe ₂ B (після боросиліціювання)	5,1021	-	4,2450
Графіт (після боросиліціювання)	2,6040	-	6,6963
FeB (після борування)	4,0603	5,5023	2,9504
Зміна параметрів кристалічної ґратки фази FeB після боросиліціювання	$\Delta a = -0,0054\text{Å}$	$\Delta b = -0,0124$	$\Delta c = -0,0047$

Із даних, наведених у табл. 3 видно, що відбувається зміна періодів кристалічної ґратки фази FeB, що зумовлено утворенням твердих розчинів заміщення (Fe,Si)B та (Fe,Si)₂B. Радіус атома Si має 0,133 нм, а радіус атома Fe – 0,156 нм та B – 0,087 нм [12].

При насиченні Si періоди ромбічної ґратки фази FeB зменшуються, найбільші зміни спостерігаються для параметра *b*. Зменшення періодів елементарної кристалічної ґратки за рахунок насичення боридних фаз елементами з меншим радіусом атома сприяє зростанню міцності кристалічної ґратки під час утворення твердих розчинів заміщення.

Зменшення об'єму елементарної кристалічної ґратки приводить до зміни міжатомних зв'язків у кристалічній ґратці, що сприяє зростанню мікротвердості в боридних фазах легованих Si, а саме: підвищенню мікротвердості фази (Fe,Si)B до 20-22 ГПа, фази (Fe,Si)₂B до 17-18 ГПа порівняно з покриттями після борування (FeB – 17-18 ГПа, Fe₂B – 14-15 ГПа).

Висновки. Встановлено підвищення зносостійкості боросиліцидних покриттів в умовах сухого тертя-ковзання в 1,2 – 1,4 рази порівняно з вихідними боридними покриттями. Зростання пористості в поверхневих зонах боросиліцидних покриттів при заповненні пор графітом сприяє підвищенню зносостійкості боридних фаз за рахунок зменшення коефіцієнта тертя.

Комплексне насичення вуглецевих сталей бором та кремнієм приводить до формування в дифузійних покриттях боридних фаз FeB, Fe₂B та додаткової фази графіту. Фаза графіту в боридних шарах утворюється лише за наявності в насичуючому середовищі кремнію чи його сполук. При додаванні в насичуючу

порошкову боруючу суміш порошків W, Mo, Cu, Nb, V, Cr, Ni, Mn, Ti, Co чи сполук на основі вказаних елементів, фаза графіту не утворювалася.

Боросиліціювання зумовлює перерозподіл об'єму фазового складу боридних фаз, а саме: виділення фази графіту та зменшення об'єму фази FeB на 30 % у покритті порівняно з покриттями, отриманими при боруванні, також зростає товщина боросиліцидних шарів на 20-30 %.

Комплексне насичення вуглецевих сталей бором та кремнієм приводить до зменшення періодів кристалічних ґраток боридних фаз, що пов'язано з утворенням твердих розчинів заміщення (Fe,Si)B і (Fe,Si)₂B та зумовлює зростання мікротвердості дифузійних шарів.

Список літератури

1. Баландин Ю.А. Износостойкие комплексные покрытия на основе бора / Ю.А. Баландин // Защита металлов. – 42. – № 2. – 2006. – С. 150 – 153.
2. Корнопольцев В.Н. Получение комплексных боридных покрытий и исследование насыщающей способности смесей при повторных использованиях / В. Н. Корнопольцев, В. И. Мосоров // Сб. докл. «Актуальные проблемы в машиностроении», 26 – 27 марта 2014. – Новосибирск. – 2014. – С. 403 – 411.
3. Алиев А.А. Диффузионное борирование стали и шероховатость поверхности / А.А. Алиев, В.П. Булгаков, Б.С. Приходько // Вестник Астраханского государственного технического университета. – № 2. – 2005. – С. 91 – 95.
4. Борирование углеродистых и легированных сталей в кипящем слое / [Кухарева Н. Г., Петрович С. Н., Галынская Н. А., Протасевич В. Ф., Смирнова Т. Н.] // Наука и Техника. – № 5. – 2012. – С. 11 – 17.
5. Чернега С.М. Підвищення зносостійкості поверхневих шарів металів та сплавів боридними покриттями за участю міді / С.М. Чернега, І.А. Поляков // Вісник Національного технічного університету України „Київський політехнічний інститут”. – 2. – № 61. – 2011. – С. 104 – 110.
6. Костик В.О. Формирование микроструктуры борированного слоя на поверхности углеродистой конструкционной и инструментальной сталей из обзоров при печном нагреве / В.О. Костик, О.В. Сапуцкая, Е.А. Костик // Восточно – Европейский журнал передовых технологий. – Харьков. – 17. – № 5/1. – 2005. – С. 63 – 68.
7. Чернега С.М. Формування дифузійних покриттів на основі високотвердих сполук боридів заліза / С.М. Чернега, М.О. Красовський, М.В. Оленіч // Зб. доп. «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 2», 29-30 жовтня 2009. – Київ. – 2009. – С. 116 – 119.
8. Баландин Ю.А. Диффузионное силицирование в псевдоожигеном слое / Ю.А. Баландин // МиТОМ. – № 3. – 2006. – С. 31 – 35.
9. Чернега С.М. Комплексное насыщение углеродистых сталей бором и хромом в активированной среде / С.М. Чернега // Изв. Вуз. Черная металлургия. – № 1. – 1999. – С. 58 – 64.
10. Чернега С.М. Структура та властивості боридних покриттів легованих міддю на сталі 45 / С.М. Чернега, І.Ю. Медова, І.А. Поляков // Вісник СевНТУ: Серія: Механіка, енергетика, екологія. – Севастополь. – Вип. 137. – 2013. – С. 265 – 269.
11. Влияние хрома на структуру и свойства диффузионных боридных покрытий / [Чернега С. М., Зауличный Я. В., Карпец М. В., Белоус М. В.] // Порошковая металлургия. – №№11/12. – 2000. – С. 88 – 93.
12. Загальна хімія: [Підруч. для студентів вищих навч. закл.] / О. І. Карнаухов, В. А. Копілевич, Д. О. Мельничук та ін. – К: «Фенікс». – 2005. – 605 с.

S. M. CHERNEGA, I. A. POLIAKOV, M. O. KRASOVSKIY

INCREASING WEAR RESISTANCE OF CARBON STEEL COMPLEX BORIDING COATINGS FOR PARTICIPATION OF SILICON

Shows the results of the research boride coatings obtained at complex saturation with boron and silicon for carbon steels. Investigated the structure, phase composition, distribution of elements on the layer thickness, crack resistance and wear resistance complex coatings obtained at saturation with boron and silicon in conditions of dry friction - sliding in air. Established that boride coating obtained in medium with the addition of silicon or fero-silicon consist of a boride phases FeB, Fe₂B and additionally graphite phase. It is shown that the coatings obtained at complex saturation with boron and silicon provides the optimal complex characteristics of boride phases at wear, namely: sufficient microhardness – 19 GPa, increasing the parameter value K_{1c} – 2.2 MPa·m^{0.5} compared with 1.2 MPa·m^{0.5} without complex saturation and rising voltage chipping values up to 485 MPa as compared with 170 MPa for the boride layers. X-ray analysis revealed the distribution of thickness of silicon boron phases with the change of solubility of 0.01 to 0.5 wt.%. with a maximum concentration of silicon concentration in phase Fe₂B central zone boron coating.

Keywords: boriding, saturation of silicon, phases, alloyed, microhardness boride coatings, wear resistance.

Чернега Світлана Михайлівна – д-р техн. наук., професор кафедри металознавства та термічної обробки інженерно-фізичного факультету, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», вул. Політехнічна, 35, корп. № 9, м. Київ, Україна, 03056, тел.: +38 066 990 90 35; E-mail: smchernega@mail.ru.

Поляков Ігор Анатолійович – аспірант кафедри металознавства та термічної обробки інженерно-фізичного факультету, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», вул. Політехнічна, 35, корп. № 9, м. Київ, Україна, 03056, тел.: +38 093 585 75 07; E-mail: polykov_igor@mail.ru.

Красовський Михайло Олександрович – молодший науковий співробітник., кандидат хімічних наук, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, вул. Кржижановського, 3, м. Київ, Україна, 03680, тел.: +38 044 424 01 02.