

исходит недостаточное взаимодействие между Al_2O_3 и TiO_2 , а фаза $\alpha-Al_2O_3$ трансформируется в $\alpha-Al_2O_3$ в основном за счет быстрого охлаждения частицы на подложке. СВС-порошки, обладая равномерным распределением мелкодисперсных компонентов в объеме частицы, лучше проплавляются в плазменной струе, за счет чего происходит более интенсивное химическое взаимодействие всех составляющих компонентов в расплаве. Таким образом при остывании расплава на подложке формируется эвтектика Al_2TiO , обладающая наименьшей межфазной энергией образования. Та часть компонентов, которая не вступает во взаимодействие между собой при расплавлении СВС-порошков, испытывает такие же фазовые превращения, как и при напылении агломератов. Результаты проведенных исследований структуры и фазового состава покрытий позволяют сделать вывод о том, что технология изготовления порошка оказывает превалирующее влияние на формирование структуры покрытия.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. **Разработка** композиционного материала на основе оксидной керамики с включениями твердой смазки для газотермического напыления / Ф. И. Пантелеенко [и др.] // Наука и техника. – 2012. – № 4. – С. 17–22.

2. **Пантелеенко, Ф. И.** Разработка технологического процесса плазменного напыления покрытий на детали коробок передач энергонасыщенных тракторов / Ф. И. Пантелеенко, В. А. Оковитый, А. Ф. Пантелеенко // Труды ГОСНИТИ. – 2012. – Т. 110, ч. 2. – С. 19–22.

3. **Оковитый, В. А.** Плазменные износостойкие покрытия с включением твердой смазки / В. А. Оковитый // Сварочное производство. – 2002. – № 6. – С. 41–43.

4. **Триботехнические** испытания образцов аморфизированных плазменных композиционных покрытий с включением твердой смазки / В. А. Оковитый [и др.] // Вестник Брестского государственного технического университета. Машиностроение. – 2008. – С. 2–6.

5. **Керамический** материал системы оксид титана – оксид алюминия – твердая смазка / В. А. Оковитый [и др.] // Вестник БНТУ. – 2011. – № 1. – С. 16–20.

6. **Способ** получения композиционного керамического материала для нанесения износостойких покрытий: пат. № 12435 РБ МПК С04В 35/10 / В. А. Оковитый, А. Ф. Ильющенко, А. И. Шевцов, С. Б. Соболевский. – № а 20070660; заявл. 31.05.2007 // Бюл. – 2008. – № 5.

7. **Способ** получения композиционного керамического материала: пат. № 13690 РБ МПК С04В 35/10 / В. А. Оковитый, Ф. И. Пантелеенко, О. Г. Девойно, А. Ф. Пантелеенко, В. В. Оковитый; заявитель и патентообладатель БНТУ. – № а 20090464; заявл. 30.03.2009 // Бюл. – 2010. – № 5.

8. **Способ** нанесения износостойких покрытий: пат. № 12143 РБ МПК С 23 4/18 / В. А. Оковитый, А. Ф. Ильющенко, А. И. Шевцов, В. М. Асташинский, С. Б. Соболевский; заявитель ГНУ Институт порошковой металлургии. – № а 20070598; заявл. 21.05.07; опубл. 20.04.09 // Афіцыйны бюл. / Нац. центр інтэлектуал. уласнасці. – 2009. – № 4. – С. 120.

Поступила 21.01.2013

УДК 621.785

ДИФФУЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ БОРИРУЮЩИХ СРЕД

Кандидаты техн. наук КУХАРЕВА Н. Г., ГАЛЫНСКАЯ Н. А., инж. ПЕТРОВИЧ С. Н.

Белорусский национальный технический университет

Процесс борирования является эффективным методом повышения надежности и долговечности деталей машин, инструмента и технологической оснастки благодаря созданию на поверхности обрабатываемых деталей боридных слоев, обладающих уникальным комплексом физико-химических свойств. Это высокая

твердость на сталях (1300–2200 HV 0,1), что обуславливает высокую износостойкость боридных слоев в различных условиях трения и износа. Коэффициент трения боридных слоев и склонность к схватыванию (образованию металлической связи) в контакте с холодными металлами при их взаимном перемещении (хо-

лодная вытяжка, гибка, штамповка) значительно ниже, чем у закаленных сталей. Поэтому борирование значительно повышает износостойкость инструмента для холодной деформации металлов, а также пар трения, работающих без смазки или с ограниченной ее подачей. Боридные покрытия повышают коррозионную стойкость стали в различных жидких и газовых средах, обладают повышенной окислительной стойкостью, в частности на воздухе до 800 °С, горячей твердостью до 600 °С.

Улучшение эксплуатационных характеристик борированных изделий путем оптимизации режимов обработки возможно лишь до определенного уровня, ограниченного свойствами боридов, образующихся на данном материале. В частности, для низколегированных углеродистых сталей этот уровень будет определяться свойствами боридов FeB и Fe₂B. Превышение предельного уровня свойств достижимо либо при легировании боридного покрытия с сохранением его типа, либо при получении покрытия с качественно отличным фазовым составом боридов и, естественно, свойствами.

Целью настоящей работы является создание диффузионных покрытий из композиционных порошков на основе бора и тугоплавких металлов с высокой насыщающей способностью, полученных методом внепечной металлотермии с использованием процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Методика исследований. Авторами разработаны новые синтезированные порошковые среды для борирования высокой насыщающей способности. В состав смесей в качестве основных компонентов входили оксид бора и оксид хрома, восстановитель – порошок алюминия, инертный разбавитель – оксид алюминия и в качестве дополнительных реагентов – оксиды железа, никеля, циркония, меди, вольфрама и молибдена. Порошковые среды получали алюмотермическим восстановлением шихтовой смеси, проходившим с протеканием СВС-процесса в специальных ретортах внепечным способом.

Восстановленную смесь размалывали, просеивали, обеспечивая требуемый гранулометрический состав (0,3–0,5 мм²), и для дальнейшего использования при термодиффузионном насыщении добавляли активаторы KBF₄ и AlF₃.

Процесс борирования проводили в шахтных печах с силитовыми нагревателями в контейнерах из жаростойких сталей или сплавов. Герметизацию контейнера осуществляли плавким затвором на основе борного ангидрида. Насыщение углеродистой стали 20 проводили при температуре 950 °С в течение 4 ч.

Металлографические исследования образцов, прошедших химико-термическую обработку, осуществляли на микроскопе МЕТАМ Р-1 при увеличении от 100 до 1000. Микроструктурные исследования проводили на шлифах, которые после шлифовки и полировки алмазными пастами подвергали травлению в специальных реактивах – 4%-м растворе HNO₃ и спиртовом растворе йода.

Микрорентгеноспектральные исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе Vega II LMU (фирма Tescan, Чехия) с микроанализатором Inca Energy 350 (Oxford Instruments, Англия). Исследования фазового состава диффузионных покрытий, формирующихся из исследуемых насыщающих сред, осуществляли с помощью дифрактометра ДРОН-3 методом рентгеноструктурного анализа. Дюротрический анализ проводили с использованием микротвердомера ПМТ-3 по ГОСТ 9650–76. Применяемая нагрузка составляла 0,98 Н.

Исследование микрохрупкости осуществляли по методике, описанной в [1]. Микрохрупкость боридных слоев оценивали по величине суммарного балла хрупкости, определяемого в зависимости от числа отпечатков с дефектами и характера дефектов вокруг отпечатка. Нагрузка на индентор – 0,98 Н, число уколов – 30, время нагрузки – 10 с.

Результаты исследований. Составы насыщающих сред и характеристики диффузионных слоев, формирующихся из них на стали 20, представлены в табл. 1.

Металлографические и дюротрические исследования диффузионных слоев из разработанных смесей показали их аномальность. Во-первых, по толщине боридные слои, образованные в смесях, содержащих чистые металлы и их окислы, в 1,2–1,8 раза превосходят слои, полученные в традиционных алюмотермических смесях и смесях на основе карбида бора. Во-вторых, микротвердость на границе фаз практически не изменяется, оставаясь на

уровне значения высшего борида (табл. 1), а в некоторых случаях (смеси № 7, 8) в области

низкобористой фазы Fe₂B (по центру слоя) она даже повышается до 20000–21400 МПа.

Таблица 1

Влияние состава порошковых сред на толщину, микротвердость и соотношение фаз в боридных слоях, формирующихся на стали 20 при T = 950 °C в течение 4 ч

№	Состав реакционной смеси, % мас.	Фазовый состав и толщина слоя, мкм			Микротвердость, МПа	
		Общая	FeB	Fe ₂ B	FeB	Fe ₂ B
1	22 % Al ₂ O ₃ + 15 % Cr ₂ O ₃ + 26 % B ₂ O ₃ + 28 % Al + 6 % NiO + 3 % ZrO ₂ . Источники бора: CrB ₂ , Ni ₄ B ₃ , AlB ₁₂	200	60	60	12900–18900	11700–16800
2	25 % Al ₂ O ₃ + 15 % Cr ₂ O ₃ + 25 % B ₂ O ₃ + 27 % Al + 5 % Ni + 3 % ZrO ₂ . Источники бора CrB ₂ , Ni ₄ B ₃ , AlB ₁₂	240	60–80	180–160	10200–18900	11700–17800
3	8 % Al ₂ O ₃ + 9 % Cr ₂ O ₃ + 23 % B ₂ O ₃ + 22 % Al + 10 % Ni + 25 % Fe + 3 % ZrO ₂ . Источники бора: CrB ₂ , Ni ₄ B ₃	140–160	0	140–160	–	10600–15100
4	12 % Al ₂ O ₃ + 9 % Cr ₂ O ₃ + 23 % B ₂ O ₃ + 22 % Al + 6 % CuO + 25 % Fe + 3 % ZrO ₂ . Источники бора: FeB, CrB	140–160	0	140–160	–	11700–18900
5	24 % Al ₂ O ₃ + 15 % Cr ₂ O ₃ + 25 % B ₂ O ₃ + 28 % Al + 5 % WO ₃ + 3 % ZrO ₂ . Источники бора: CrB, AlB ₁₂	240	40	200	15100–17800	10200–18900
6	24 % Al ₂ O ₃ + 15 % Cr ₂ O ₃ + 25 % B ₂ O ₃ + 28 % Al + 5 % Fe ₂ O ₃ + 3 % ZrO ₂ . Источники бора: FeB, CrB, CrB ₂ , AlB ₁₂	320	120–160	200–160	12900–15100	10000–18200
7	22 % Al ₂ O ₃ + 15 % Cr ₂ O ₃ + 26 % B ₂ O ₃ + 6 % CuO + 28 % Al + 3 % ZrO ₂ . Источники бора: CrB ₂ , AlB ₁₂	380	220–300	160–80	12900–20100	13100–20100
8	24 % Al ₂ O ₃ + 15 % Cr ₂ O ₃ + 25 % B ₂ O ₃ + 28 % Al + 5 % MoO ₃ + 3 % ZrO ₂ . Источники бора: CrB ₂ , AlB ₁₂	260–320	120	140–200	11700–21400	13800–18900

Проведено исследование микрохрупкости диффузионных слоев из разработанных сред и традиционных алюмотермических сред, полученных печным восстановлением. Составы порошковых сред и режимы термодиффузионной обработки подобраны таким образом, чтобы получить диффузионные боридные слои одинаковой толщины (110 мкм). Полученные при исследовании результаты приведены на рис. 1.

Как видно из графиков, наименьшей хрупкостью обладают двухфазные диффузионные слои из разработанных композиционных сред, полученных методом внепечной металлотермии.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа показали, что содержание бора (до 35 мас. %) в слоях, сформированных из разработанных смесей, превышает его содержание в высшем бориде FeB (16,2 мас. %). Кроме того, разработанные покрытия обладают повы-

шенной атмосферостойкостью, а именно, в течение 4500 ч не изменяют свой цвет.

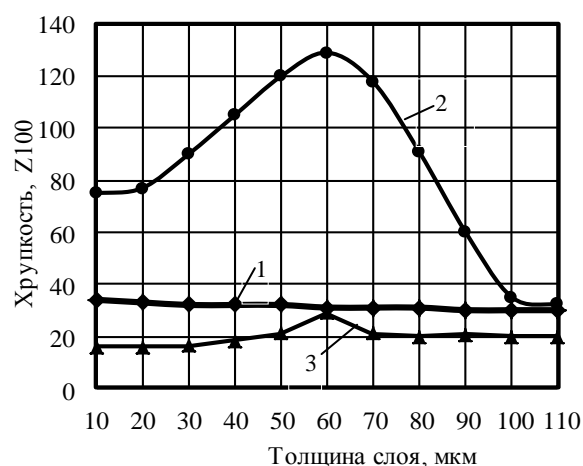


Рис. 1. Сравнительная микрохрупкость боридных слоев на стали 20: 1 – однофазный боридный слой (печное восстановление порошковой среды); 2 – двухфазный боридный слой (печное восстановление порошковой среды); 3 – двухфазный боридный слой (восстановление методом внепечной металлотермии)

Результаты проведенного рентгеноструктурного анализа исследуемых покрытий показали наличие на дифрактограммах линий, не принадлежавших боридам FeB и Fe₂B, однако для уточнения состава образующейся фазы, содержание которой составляет ~10 %, требуются дальнейшие расширенные исследования. Весьма актуальным является исследование причин аномальности диффузионных боридных слоев, формирующихся в разработанных композиционных средах. Многолетняя практика исследования в области химико-термической обработки свидетельствует о том, что высшим боридом, образующимся в диффузионном слое при термодиффузионном борировании, является борид FeB. Полученные результаты собственных исследований инициируют вопрос о том, исчерпывается ли перечень боридов железа фазами FeB и Fe₂B и возможно ли образование в слое фаз с более высоким содержанием бора.

Известно, что все переходные металлы имеют не менее трех боридов, причем у ближайших соседей железа по периодической системе – хрома, марганца, никеля, кобальта – их число составляет от четырех до семи [2–5]. Анализ литературных данных показывает, что все переходные металлы, близкие к железу в периодической системе элементов, образуют с бором металлоподобные фазы, содержащие более 50 ат. % B, в частности дибориды фазы типа MeB₂ [2, 3, 5]. Дибориды образуют все металлы IV периода – от скандия до марганца, многие металлы V и VI периодов – от циркония до молибдена и от гафния до рения. Образуют дибориды и элементы группы палладия и платины, являющиеся аналогами железа в отношении электронного строения. Естественно предположить, что в системе Fe–B также может образоваться подобное соединение.

В [6] белорусскими учеными проведены исследования экспериментально полученных железобористых сплавов, содержащих от 2 до 38,7 вес. % бора, которые однозначно доказали возможность образования в системе Fe–B соединения FeB₂ – диборида железа, обладающего твердостью более 20000 МПа. Авторами [7] представлена схема диаграммы состояния Fe–B

с учетом существования четырех определенных экспериментально боридов железа Fe₃B, Fe₂B, FeB и FeB₂, построенная на основе диаграммы А. Р. Мардера [8]. При этом в области больших содержаний бора учтено высказанное в [6] предположение, что на диаграмме должно быть третье эвтектическое превращение между FeB₂ и чистым бором. С учетом диаграммы А. Р. Мардера это превращение должно быть между FeB₂ и η (FeB₁₉). По сути, борид Fe₃B является твердым раствором бора в железе, а FeB₁₉ – железа в боре, а не химическими соединениями, так как согласно диаграмме их растворимость меняется, что недопустимо при образовании химического соединения с точным стехиометрическим составом. Три бориды (Fe₂B, FeB и FeB₂) имеют точный стехиометрический состав с практически полным отсутствием области гомогенности (~1 ат. %).

Если в связи со сказанным проследить последовательность образования фаз в диффузионном слое при содержании бора на поверхности не более 20 % в соответствии с диаграммой состояния при температуре борирования до 1050 °С, то она, по мнению авторов [7], выглядит так. По мере повышения температуры до 1050 °С сначала происходит насыщение α-железа (ниже A₃), затем в изотермических условиях – насыщение γ-железа (выше A₃). При концентрации бора ~9 % процесс насыщения на изотерме 1050 °С завершается образованием тетрагонального борида Fe₂B. Дальнейшее насыщение приводит к образованию борида FeB (16 % B) с орторомбической решеткой и борида FeB₂ (27,9 % B) с гексагональной решеткой. Микрорентгеноспектральный анализ показывает постоянство состава каждого из этих боридов [9]. Это дает основание сделать вывод, что образование диффузионного слоя, состоящего из боридов Fe₂B, FeB и FeB₂, происходит путем прохождения реакции с получением химического соединения почти точного стехиометрического состава.

При рассмотрении процесса формирования диффузионных слоев обычно делают попытку проследить за этим процессом, используя диаграммы состояния сплавов. При этом исходят из положения, ставшего почти правилом, что формирование слоя на изотерме диффузии сле-

дует за повышением концентрации диффундирующего элемента в системе сплавов и подчиняется законам фазовых превращений. В этом случае вначале должны возникать фазы низшего состава, затем среднего и, наконец, высшего (теория чистой или атомной диффузии) [10]. Согласно другой теории (теория реакционной диффузии), формирование диффузионного слоя может начинаться с образования фазы высшего или среднего состава, минуя стадию образования фазы низшего состава, если термодинамические условия для образования этих фаз окажутся более благоприятными, чем для фаз низшего состава [11].

Имеющийся обширный теоретический и экспериментальный материал, основанный на применении прецизионных методов исследования фазового и химического составов диффузионного слоя, убеждает нас в том, что во многих случаях практики химико-термической обработки образование диффузионного слоя не подчиняется равновесным условиям, а протекает прерывисто и может начаться с образования фазы высшего или среднего состава. Структура диффузионного слоя в этом случае не является равновесной. Среди различных факторов, оказывающих влияние на механизм формирования диффузионного слоя с неравновесной структурой, главными являются начальные условия, предшествующие процессу диффузии элементов в металл, которые прямо или косвенно зависят от ряда физико-химических и кинетических факторов насыщения, особенно значимых, если речь идет о многокомпонентной системе насыщения, представленной в данном исследовании.

С возникновением теории о неравновесных системах появилась возможность влиять на структуру и свойства диффузионных слоев за счет изменения динамики самого процесса насыщения. Изменяя состав насыщающей среды и соотношение входящих в нее компонентов, можно воздействовать на систему и тем самым изменять кинетику диффузионных процессов. Термодиффузионное моделирование синтеза разработанных порошковых борированных сред, представленное в [12], позволило установить для каждого из исследуемых составов смесей соединения, которые при последую-

ющей химико-термической обработке могут являться источниками бора (табл. 1). Установлено, что такими соединениями в исследуемых порошковых средах являются: AlB_{12} , AlB_2 , CrB_2 , Ni_4B_3 , FeB . Очевидно, введение в насыщающую среду для борирования чистых металлов и их оксидов с образованием сложных композитов и дополнительных источников бора приводит к усложнению диффузионных потоков.

Кроме этого, следует отметить, что исследуемые насыщающие композиционные среды получены с использованием метода внепечной металлотермии, протекающей по принципу процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. При этом, как установлено в исследованиях авторов статьи, в реакционной среде температура повышается до 2000 °С. В современной теории о строении материи [13, 14] показано, что атомы способны объединяться в комплексы, названные нанокластерами, которые, формируясь в открытых нелинейных системах, получающих достаточное количество энергии из внешнего источника, участвуют в появлении новых свойств материи. Они являются теми элементами, которые становятся носителями новых свойств материалов в равновесных и линейно неравновесных системах.

Проведенные исследования разработанных композиционных порошковых борированных сред подтвердили их наноструктурированность (рис. 2).

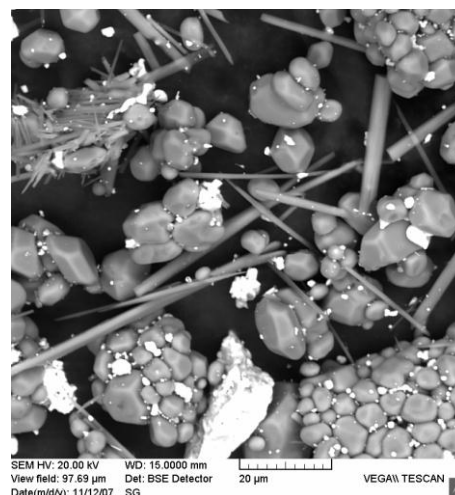


Рис. 2. Микроструктура композиционной порошковой борированной среды, полученной методом внепечной металлотермии

В диффузионном же слое происходят внутренние процессы, такие как изменение растворимости диффундирующих элементов, повышение плотности дефектов кристаллического строения, образование зон повышенной концентрации легирующих элементов, влияющих на подвижность бора. Многообразие физико-химических механизмов реализации структурных состояний насыщаемого металла приводит к появлению новых, неожиданных эффектов и изменению устойчивости системы.

По мнению авторов, указанное выше неравновесное состояние насыщающей и формирующей систем, а также наноструктурированность насыщающих сред и приводят к формированию аномальных боридных структур.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны порошковые среды для борирования высокой насыщающей способности, обработка в которых позволила получить на поверхности стали диффузионные покрытия с высокой микротвердостью (до 21400 МПа), низкой хрупкостью, высоким содержанием бора (до 35 %) и в 1,2–1,8 раза большей толщины по сравнению с покрытиями, получаемыми в традиционных борированных смесях.

2. Аномальность диффузионных покрытий, полученных в разработанных насыщающих средах, по мнению авторов, обусловлена наноструктурированностью и неравновесным состоянием насыщающей и формирующей систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глазов, В. М. Микротвердость металлов / В. М. Глазов, В. Н. Вигдорович. – М.: Metallurgy, 1969. – 247 с.
2. Хансен, М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, М. Андерко. – М.: Metallurgizdat, 1962. – Т. 1, 2. – 1188 с.
3. Самсонов, Г. В. Бориды / Г. В. Самсонов, Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов. – М.: Атомиздат, 1975. – 376 с.
4. Матюшенко, Н. Н. Кристаллические структуры двойных соединений / Н. Н. Матюшенко. – М.: Metallurgy, 1969. – 301 с.
5. Тугоплавкие материалы в машиностроении: справ. / под ред. А. Т. Туманова, К. И. Портнова. – М.: Машиностроение, 1967. – 392 с.
6. Структура сплавов системы FeB / Л. Г. Ворошнин [и др.] // Metallology and thermal treatment of metals. – 1970. – № 9. – С. 14–17.
7. Крукович, М. Г. Пластичность борированных слоев / М. Г. Крукович, Б. А. Прусаков, И. Г. Сизов. – М.: Физматлит, 2010. – 381 с.
8. Marder, A. R. B-Fe (Boron-Iron) / A. R. Marder // Metal Handbook. Metallography, Structures and Phase Diagrams. – 1973. – Vol. 8. – P. 270, 347.
9. Блантер, М. Е. Теория термической обработки: учеб. для вузов / М. Е. Блантер. – М.: Metallurgizdat, 1984. – 328 с.
10. Лахтин, Ю. М. Физические основы процесса азотирования / Ю. М. Лахтин. – М.: Машгиз, 1948. – 144 с.
11. Бугаков, В. З. Диффузия в металлах / В. З. Бугаков. – Л.: М.: ГИТТЛ, 1949. – 212 с.
12. Исследование порошковых металлотермических сред для борирования / Б. Б. Хина [и др.] // Вестник БНТУ. – 2010. – № 1. – С. 31–34.
13. Иванов, В. С. От наноматериалов к интеллектуальным материалам / В. С. Иванов, Г. Э. Фолманис // Metallurgy of machine building. – 2007. – № 1.
14. Смирнов, Б. М. Кластеры и фазовые переходы / Б. М. Смирнов // Успехи физических наук. – 2007. – Т. 177. – № 4.

Поступила 17.05.2013