

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ОСНОВЫ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ДИФфуЗИОННЫХ БОРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ*

*Н.Б. ПУГАЧЕВА, доктор техн. наук, доцент
Т.М. БЫКОВА, аспирант
(ИМАШ УрО РАН г. Екатеринбург)*

Получена 4 декабря 2013
Рецензирование 10 января 2014
Принята к печати 15 января 2014

Быкова Т.М. – 620049, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская 34,
Институт машиноведения УрО РАН,
e-mail: tatiana_8801@mail.ru

Установлено, что характер влияния легирующего элемента основы на химический и фазовый состав диффузионных боридных покрытий определяется его растворимостью в бориде железа. Хорошо растворимый в бориде FeB и Fe₂B хром способствует повышению способности покрытия пластически деформироваться в условиях сухого трения. Нерастворимые в бориде элементы оттесняются на границу с основой, тормозя диффузионные процессы и формируя переходный слой с дисперсными боридами тугоплавких элементов в мягкой прослойке кремнистого феррита. Такое строение покрытия обеспечивает однородное распределение значений контактного нормального модуля упругости, повышает стойкость защитного слоя в условиях термоциклирования и линейный износ.

Ключевые слова: сталь, покрытие, бориды, диффузия, запас пластичности, износ, термоциклирование, микроиндентирование.

Введение

Диффузионные боридные покрытия достаточно хорошо известны и весьма успешно используются для защиты поверхностей тяжело нагруженных деталей, эксплуатируемых в условиях циклически меняющихся температур и механических нагрузок [1–3]. Многообразие исследовательских и технологических разработок методов нанесения таких покрытий позволяет выбирать оптимальную технологию нанесения для конкретных деталей. Многие исследователи обращали внимание на механизм влияния элементов основы на структуру и свойства диффузионных покрытий [2, 4, 5 и др.], однако до сих пор не сформулированы четкие представления о влиянии легирующих элементов на комплекс физико-механических свойств именно борид-

ных покрытий, а также на механизмы их разрушения при термомеханическом воздействии. В настоящее время широко известны работы школы физической мезомеханики под руководством академика РАН В.Е. Панина, посвященные самоорганизации структуры деформированного материала на разных масштабных уровнях, в том числе и боридных покрытий [6]. Однако в этих работах не уделено внимания влиянию легирующих элементов основы на свойства покрытия, т.е. не рассмотрены отличительные особенности этих покрытий на разных марках сталей и сплавов, а внешнее механическое воздействие ограничивается только статическим растяжением или сжатием.

В связи с вышесказанным научный и практический интерес представляют исследования влияния легирующих элементов основы на

* Работа выполнена при частичной поддержке проекта Президиума УрО РАН № 12-Т-1-1010 «Комплексное исследование и диагностика на разных масштабных уровнях физико-механических свойств и процессов разрушения функциональных материалов и покрытий для тяжело нагруженных узлов трения».

строение и свойства отдельных зон диффузионных боридных покрытий, а также на характер деградации борированного слоя при термоциклировании и износе.

Материалы и методика проведения исследований

Диффузионные боридные покрытия наносили в порошковых смесях на основе карбида бора с галоидным активатором [4]. В качестве основы выбрали штамповые стали 4Х5МФС и 7ХМФС, углеродистая сталь Ст3, не содержащая легирующих элементов, и аустенитная сталь 12Х18Н10Т с максимальным количеством легирующих элементов. Микроструктуру покрытий исследовали методами оптической металлографии на оптическом микроскопе Neophot 21 и растровом электронном микроскопе TESCAN VEGA II XMU, оборудованном персональным компьютером и программным обеспечением VEGA TC. Локальный химический состав разных зон покрытий определяли с помощью системы рентгеновского волнодисперсионного (ВДС) микроанализа INCA WAVE 700 с программным обеспечением INCA. Фазовый состав покрытий определяли на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-700 в монохроматизированном k_α -излучении хромового анода.

Микротвердость покрытий измеряли микротвердомером FISHERSCOPE 2000хут с системой кинетического микроиндентирования, что позволило определить значения микротвердости контактного нормального модуля упругости, полной работы вдавливания индентора A , работ сил упругого последействия $A_{\text{рел}}$ и остаточного формоизменения $A_{\text{о.ф}}$ [7]. Полная работа, затраченная на вдавливание индентора, определяется площадью под кривой нагружения, работа сил упругого последействия – площадью под кривой разгрузки, а работа, затраченная на остаточное формоизменение материала при вдавливании индентора, – площадью, ограниченной кривыми нагружения и разгрузки (рис. 1). Запас пластичности φ каждой зоны покрытий оценивали по формуле

$$\varphi = \frac{A_{\text{о.ф}}}{A} 100 \%$$

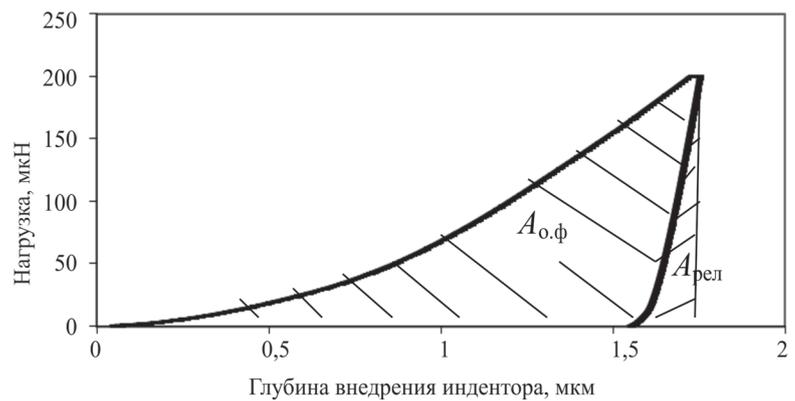


Рис. 1. Схема расчетов работы остаточного формоизменения $A_{\text{о.ф}}$ и работы сил последействия $A_{\text{рел}}$

Сравнительную оценку износостойкости покрытий проводили по глубине износа в результате возвратно-поступательного движения по поверхности со средней скоростью 0,006 м/с полусферического индентора из твердого сплава ВК8, к которому прикладывали нагрузки 196, 392 и 588 Н. Параметры шероховатости поверхности после испытаний (60 проходов при каждой нагрузке) определяли на оптическом интерферометре Veeco. Термоциклирование образцов с покрытиями осуществляли путем нагрева до температуры 900 °С, выдержке 30 мин и охлаждения на воздухе. Рельеф поверхности после испытаний исследовали на растровом электронном микроскопе TESCAN VEGA II XMU.

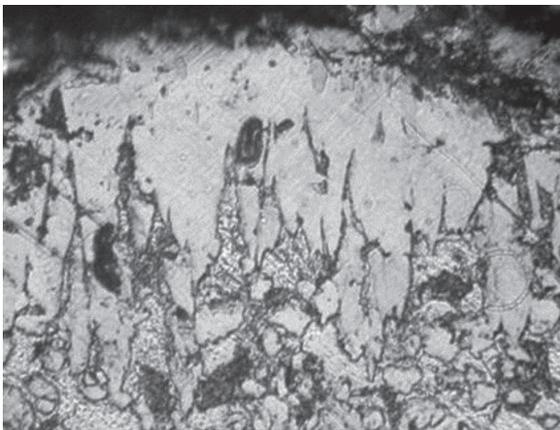
Результаты исследований и обсуждение

При одинаковых режимах борирования покрытия на исследованных сталях отличаются по строению, химическому и фазовому составу (табл. 1). Легирующие элементы основы влияют на процесс формирования диффузионных покрытий, их химический состав и строение [2]. На углеродистой стали марки Ст3 покрытие представляет собой трехслойную композицию: внешний слой боридов FeB в виде вытянутых зерен (на металлографическом шлифе после травления они имеют более темную окраску, рис. 2, а); основу покрытия составляет борид Fe₂B (светлые иглы, рис 2, а); на границе со сталью образуется переходная зона твердого раствора бора в феррите (концентрация бора плавно уменьшается от 4 масс. % до нуля в стали-основе). Характерной особенностью покрытия на стали марки Ст3 является глубокое внедрение конусообразных

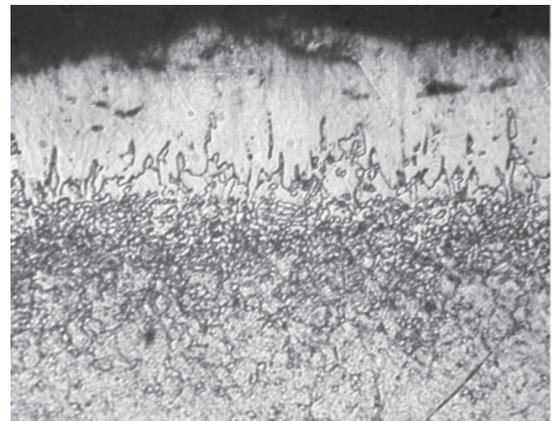
Таблица 1

Параметры боридных покрытий на исследованных сталях

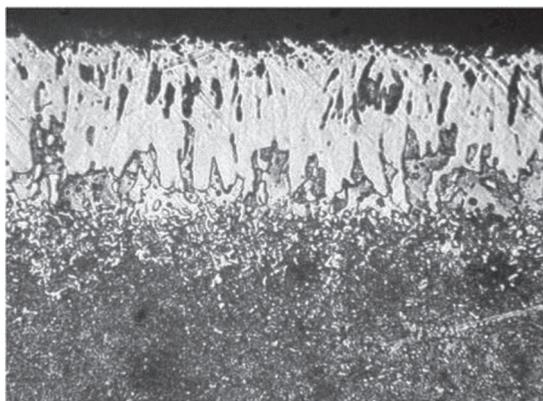
Марка стали	Содержание бора, масс. %	Толщина, мкм	HV 0,05			Фазовый состав
			Зона FeB	Зона Fe ₂ B	Переходная зона	
Ст3	13–15	100	1600	700	300	FeB, Fe ₂ B
4X5MФC	15–17	100	1550	600	400	(Fe,Cr)B, (Fe,Cr) ₂ B, CrB ₂
7XМФC	14–18	100	1800	600	400	(Fe,Cr)B, W ₂ B, Mo ₂ B, Cr ₅ B ₃
12X18H10T	18–21	60	2000	1200	500	(Fe,Cr,Ni)B, Ti ₂ B ₅ , Ti ₂ B, Cr ₅ B ₃



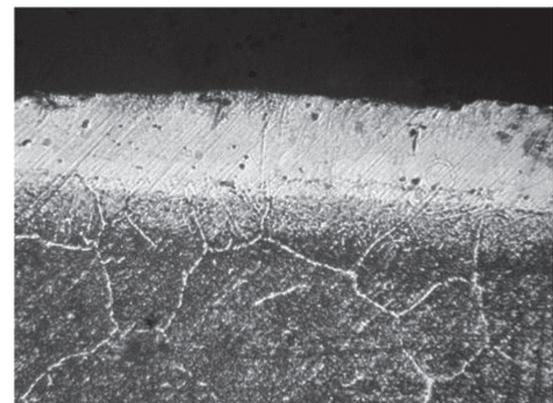
а



б



в



г

Рис. 2. Микроструктура боридных покрытий:
 а – сталь марки Ст3; б – 4X5MФC; в – 7XМФC; г – 12X18H10T

зерен боридов в сталь, что многие авторы считают причиной прочного сцепления покрытий с основой [1, 2, 4, 9]. Действительно, в условиях термоциклирования под нагрузкой зерна боридов продемонстрировали прочную связь с углеродистой сталью марки Ст3 и друг с другом [8].

На легированных сталях боридные иглы фазы Fe₂B скругляются, более выражена переходная зона на границе с основой (рис. 2, б–г). Фазы FeB и Fe₂B содержат хром в количествах, близких его содержанию в стали-основе, т. е., по сути, являются легированными боридами (Fe,Cr)B

и $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$, а на стали марки 12X18H10T – $(\text{Fe,Cr,Ni})\text{B}$ и $(\text{Fe,Cr,Ni})_2\text{B}$, поэтому в дальнейшем эти бориды обозначены в общем виде как MB и M_2B (M – металлы Fe, Cr, Ni). Переходная зона на границе с основой представляет механическую смесь борированного феррита, в котором содержание бора плавно убывает до нуля, и глобулярных частиц боридов хрома, вольфрама, молибдена и титана (рис. 2, б–г и табл. 1).

Следует отметить, что содержание бора в виде твердого раствора в феррите (или аустените на стали 12X18H10T) в переходной зоне на легированных сталях заметно меньше, чем на углеродистой стали марки Ст3. Это связано с оттеснением легирующих элементов на границу «покрытие-сталь», что тормозит процесс диффузионного насыщения поверхности. Кроме того, бор, сосредоточенный в переходной зоне, соединяется с легирующими элементами (кроме кремния) и образует глобулярные дисперсные частицы боридов (см. табл. 1), обедняя твердый раствор вокруг этих частиц.

Кремний, как и углерод, не растворяется в бориде железа и практически весь оттесняется в переходную зону под слой фазы M_2B . Причем если углерод, как элемент внедрения, довольно быстро проникает в глубь стали, то кремний, как элемент замещения, перемещается довольно медленно при температуре насыщения и тормозит фронт развития боридной фазы. Вытесненный кремний сосредоточивается между кристаллами M_2B , где резко повышается его концентрация: на сталях 4X5MФC и 7XMФC при среднем содержании кремния в основе на уровне ~ 0,8 масс. % после борирования концентрация этого элемента в довольно узком, толщиной 20...25 мкм, подслое на границе с покрытием может достигать 3,5 масс. %. Микротвердость зоны кремнистого феррита немного ниже, чем твердость стали основы. Образование относительно мягкой прослойки кремнистого феррита на границе «покрытие-основа» может играть роль своеобразного демпфера, тормозящего возникновение и рост усталостных трещин при больших контактных нагрузках, характерных для штампов горячего деформирования [4].

Никель при борировании стали 12X18H10T, так же как и кремний

в штамповых сталях, оттесняется при диффузионном борировании в переходную зону на границе «покрытие-сталь», где его концентрация достигает 13 масс. %. Однако никель входит и в состав боридов в покрытии в количествах от 3 до 5 масс. %. Следует отметить, что при борировании стали 12X18H10T легирующие элементы в максимальной степени оказывают тормозящее действие на процесс формирования покрытия. Это проявляется не только в заметном уменьшении толщины борированного слоя, но и в максимально высоких значениях концентрации бора в покрытии и, как следствие, увеличении количества боридов MB и более высоких значениях микротвердости (см. табл. 1), а также в изменении структуры покрытия. Бориды $(\text{Fe,Cr,Ni})\text{B}$ и $(\text{Fe,Cr,Ni})_2\text{B}$ не имеют выраженного игольчатого строения, как на углеродистой или штамповых сталях (см. рис. 2, г), граница между покрытием и сталью 12X18H10T ровная, на границах аустенитного зерна под покрытием наблюдаются мелкие бориды хрома, идентифицированные как Cr_5B_3 .

По результатам кинетического микроиндентирования каждой зоны покрытий очевидно, что легирование элементами основы повлияло на их запас пластичности. Если сталь марки Ст3 характеризуется максимальной пластичностью из четырех исследованных сталей, а сталь 4X5MФC – минимальной, то кривые индентирования всех зон боридного покрытия на стали 4X5MФC находятся в положении максимальной пластичности. Максимально пластичной оказалась переходная зона на стали марки 12X18H10T, чуть ниже показатель пластичности ϕ на сталях марок 4X5MФC и Ст3, заметно ниже – на стали 7XMФC (табл. 2). В последнем случае в переходной зоне содержится такое количество углерода, что возможно образование избыточного цементита, который содер-

Таблица 2

**Изменение значений модуля упругости E
и запаса пластичности ϕ каждой зоны боридных покрытий**

Марка стали	E , ГПа/ ϕ			
	Зона MB	Зона M_2B	Переходная зона	Основа
Ст3	266/ 0,56	224/ 0,59	212/ 0,76	–/ 0,94
4X5MФC	238/ 0,52	223/ 0,73	210/ 0,78	–/ 0,75
12X18H10T	328/ 0,53	278/ 0,44	245/ 0,79	–/ 0,86
7XMФC	280/ 0,56	215/ 0,57	184/ 0,56	–/ 0,77

жит некоторое количество бора, т. е. имеет формулу $Fe_3(C,B)$ [2], и охрупчивает эту зону.

Основная рабочая зона покрытий – зона боридов M_2B – на стали 4X5MФC максимально пластична, за ней следует такая же зона на стали марки Ст3, затем 7ХМФC и 12Х18Н10Т (см. табл. 2). Внешняя зона боридов FeB характеризуется максимальной пластичностью на стали 7ХМФC. Значения контактного нормального модуля упругости всех зон покрытия на стали 12Х18Н10Т намного превышают соответствующие значения на других сталях. Наименьшие различия между зонами по этому показателю, что является предпочтительным при эксплуатации, отмечено в покрытии на стали 4X5MФC, а максимальные – на стали 7ХМФC.

Характер повреждения борированных слоев на исследованных сталях существенно отличается. При малых нагрузках (196 Н) минимальный износ характерен для покрытия на штамповой стали 7ХМФC (табл. 3), а максимальный – на углеродистой стали Ст3. При увеличении нагрузки вдоль дорожки износа покрытия на стали 7ХМФC образуется магистральная трещина, проникающая в основу, за счет которой общая глубина износа становится значительной. При нагружении 392 и 588 Н максимальной износостойкостью обладает покрытие на стали 4X5MФC. Боридное покрытие на стали 12Х18Н10Т в большей степени сохранилось на участке износа – практически по всей площади дорожки присутствует зона $(Fe,Cr,Ni)_2B$.

Результаты испытаний износостойкости согласуются с данными, полученными при микроиндентировании покрытий. Минимальный линейный износ наблюдали у покрытия на стали 4X5MФC (см. табл. 3), причем отмечена пластическая деформация зерен M_2B под действием индентора. Зафиксирован массоперенос и диффузионное схватывание боридов M_2B на поверхность твердосплавного индентора.

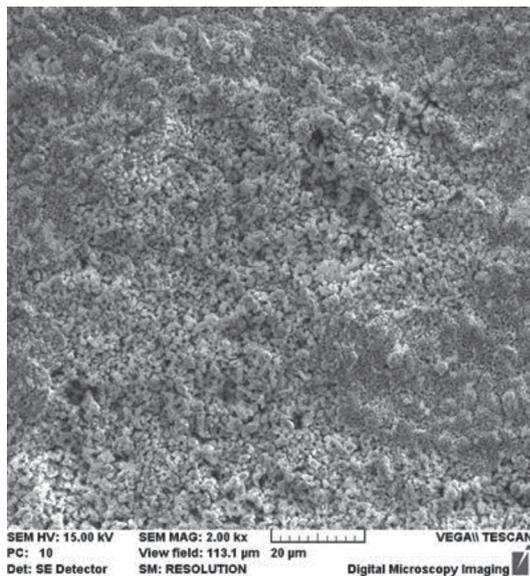
Легирующие элементы основы оказали влияние и на характер разрушения боридных покрытий при термоциклировании. В большей степени покрытие сохранилось на стали 4X5MФC, лишь на отдельных локальных участках наблюдали отслаивание внешней зоны покрытия $(Fe,Cr)B$. На участках локализации пластической деформации в поверхностном слое отмечено «разрыхление» покрытия (рис. 3, а): иглы боридов раздвигаются на некоторое расстояние друг от друга, образуя микротрещины. Следует отметить, что отслаивание внешней зоны покрытия, состоящей из боридов MB, характерно для покрытий на всех исследованных сталях. После 20 циклов нагрева до 900 °C и охлаждения до комнатной температуры на поверхности образца из стали 7ХМФC наблюдали растрескивание боридного покрытия во взаимно перпендикулярных направлениях (рис. 3, б). В большей степени отслаивание внешней зоны боридов FeB проявилось на углеродистой и аустенитной сталях (рис. 3, в). Иглы боридов Fe_2B в покрытии на углеродистой стали в процессе термоциклирования выталкивались оксидами железа (рис. 3, г) по механизму, рассмотренному ранее в статье [8].

Таблица 3

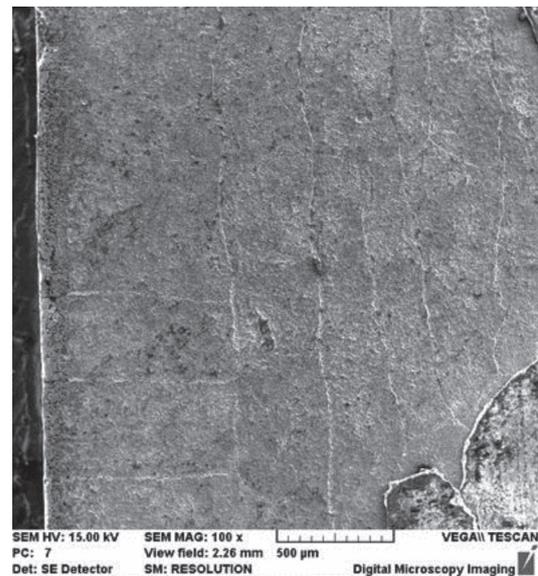
Результаты испытаний износостойкости боридных покрытий

Марка стали	Нагрузка, Н	Глубина дорожки износа, мкм	Средняя шероховатость поверхности Ra, мкм	Максимальная высота профиля Rt, мкм
4X5MФC	196	69,8	3,9	21,7
	392	90	0*	20
	588	110	0	20
7ХМФC	196	21,3	1,2	6,6
	392	130	10	20
	588	140	0	20
12Х18Н10Т	196	64,3	0,3	1,6
	392	100	0	0
	588	280	10	30
Ст3	196	100	0	0
	392	220	0	0
	588	330	0	10

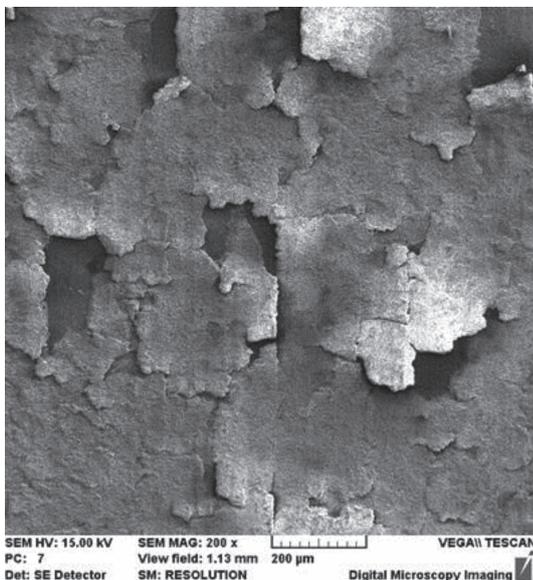
* Нулевое значение шероховатости соответствует сильно притертой поверхности в центре дорожки износа.



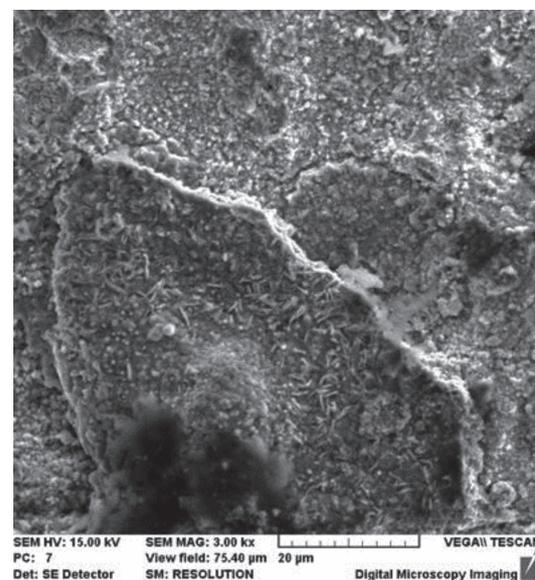
а



б



в



г

Рис. 3. Рельеф поверхности образцов с боридными покрытиями после 20 циклов нагревов до 900 °С с охлаждением на воздухе до комнатной температуры:

а – сталь марки 4Х5МФС; б – 7ХМФС; в – 12Х18Н10Т; г – Ст3

Таким образом, диффузионное боридное покрытие на стали марки 4Х5МФС показало более высокие защитные свойства в условиях испытаний на износ и термоциклирование.

Выводы

Установлены следующие закономерности влияния элементов стали-основы на химический и фазовый состав и свойства диффузионных защитных покрытий:

1) углерод, содержащийся в основе, оказывает охрупчивающее действие на покрытие за

счет увеличения в нем концентрации бора (увеличивается количество фазы FeB) и оттеснения углерода на границу с основой, что приводит к образованию хрупкого избыточного борированного цементита;

2) хром в борированном слое способствует снижению его хрупкости и повышает стойкость к окислению при повышенных температурах, способствует повышению износостойкости и термостойкости;

3) кремний, как и углерод, оттесняется из поверхностных слоев на границу с основой,

образуя прослойку мягкого кремнистого феррита, играющего роль демпфирующей прослойки при внешнем нагружении, которая способна релаксировать возникающие внутренние напряжения;

4) никель частично легирует бориды железа, но главным образом оттесняется на границу с основой, тормозя диффузионный рост покрытия, что способствует увеличению в нем количества фазы FeB, износостойкость и термостойкость покрытия снижаются;

5) титан, вольфрам, ванадий, молибден, ниобий не растворяются в бориде железа, оттесняются от поверхности на границу с основой и образуют в переходной зоне глобулярные дисперсные бориды.

Список литературы

1. *Лахтин Ю.М., Арзамасов Б.Н.* Химико-термическая обработка металлов. – М.: Металлургия, 1985. – 256 с.
2. *Лабунец В.Ф., Ворошин Л.Г., Киндарчук М.В.* Износостойкие боридные покрытия. – Киев: Техника, 1989. – 253 с.
3. *Чернов Я.Б., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И.* Борирование сталей в ионных расплавах. – Екатеринбург: УрО РАН, 2001. – 224 с.

4. *Гузанов Б.Н., Косицын С.В., Пугачева Н.Б.* Упрочняющие защитные покрытия в машиностроении. – Екатеринбург: УрО РАН, 2004. – 244 с.

5. *Пугачева Н.Б.* Влияние химического состава и технологии нанесения алюминидных покрытий на характер повреждений при эксплуатации // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2009. – № 11. – С. 37–48.

6. *Панин В.Е., Сергеев В.П., Панин А.В.* Наноструктурирование поверхностных слоев конструкционных материалов и нанесение наноструктурных покрытий. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 254 с.

7. *Федосов С.А., Пешек Л.* Определение механических свойств материалов микроиндентированием: Современные зарубежные методики. – М.: Физический факультет МГУ, 2004. – 100 с.

8. *Пугачева Н.Б., Замараев Л.М., Трушина Е.Б., Быкова (Гурченко) Т.М., Замятин А.Н.* Особенности разрушения диффузионного боридного покрытия на углеродистой стали в условиях термоциклирования под нагрузкой // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2011. – № 3. – С. 24–30.

9. *Кайдаш Н.Г., Четверикова Л.Н.* Структура и свойства боросилицидных покрытий на железе и стали // Вестник Черкасского национального университета. Серия физико-математических наук. – 2007. – Вып. 114. – С. 89–114.

OBRAVOTKA METALLOV

(METAL WORKING • MATERIAL SCIENCE)

N 1(62), January – March 2014, Pages 46–53

Influence of a basic structure on the structure and properties of diffusion boride coatings

Pugacheva N.B., D.Sc. (Engineering), Associate Professor

Bykova T.M., Post-graduate Student, e-mail: tatiana_8801@mail.ru

Institute of Engineering Science Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 34 Komsomolskaya str., Yekaterinburg, 630049, Russian Federation

Received 4 December 2013

Revised 10 January 2014

Accepted 15 January 2014

Abstract

It is found that the effect of base alloying elements on the chemical and phase composition of diffusion boride coatings is determined by its solubility in iron borides. Chrome which is well-soluble in FeB and Fe₂B borides enhances the coating ability to deform plastically under dry friction. Insoluble in borides elements are pushed to the border with the base material, slowdown diffusion processes and forming a transition layer with dispersed borides

of high-melting elements in the soft interlayer of siliceous ferrite. This structure of the coating provides a uniform distribution of the normal modulus of elasticity, increases the resistance of the protective layer in the thermal cycling conditions and linear wear.

Keywords: steel, coating, borides, diffusion, plasticity stock, wear, thermo cycling, microindenting.

References

1. Lahtin Yu.M., Arzamasov B.N. *Himiko-termicheseskaja obrabotka metallov* [Chemical heat treatment of metals]. Moscow, Metallurgija Publ., 1985. 256 p.
2. Labunec V.F., Voroshnin L.G., Kindarchuk M.V. *Iznosostojkie boridnye pokrytija* [Wear boride coating]. Kiev, Tehnika Publ., 1989. 253 p.
3. Chernov Ya.B., Anfinogenov A.I., Shurov N.I. *Borirovanie stalej v ionnyh rasplavah* [Boriding steels in ionic melts]. Yekaterinburg, Ural Branch of Russian Academy of Sciences Publ., 2001. 224 p.
4. Guzanov B.N., Kosicyn S.V., Pugacheva N.B. *Uprochnjajushhie zashhitnye pokrytija v mashinostroenii* [Strengthening sheetings in engineering]. Yekaterinburg, Ural Branch of Russian Academy of Sciences Publ., 2004. 244 p.
5. Pugacheva N.B. *Uprochnjajushhie tehnologii i pokrytija*, 2009, no. 11, pp. 37–48.
6. Panin V.E., Sergeev V.P., Panin A.V. *Nanostrukturirovanie poverhnostnyh sloev konstrukcionnyh materialov i nanesenie nanostrukturnykh pokrytij* [Nanostructuring of the surface layers of materials of construction and application of nanostructured coatings]. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ., 2010. 254 p.
7. Fedosov S.A., Peshek L. *Opredelenie mehanicheskikh svojstv materialov mikroindentirovaniem: Sovremennye zarubezhnye metodiki* [Determination of mechanical properties of materials Microindentation: Modern foreign methods]. Moscow, Faculty of Physics, Moscow State University, 2004. 100 p.
8. Pugacheva N.B. Zamaraev L.M. Trushina E.B. Bykova (Gurchenko) T.M. Zamjatin A.N. *Uprochnjajushhie tehnologii i pokrytija*, 2011, no. 3, pp. 24 – 30.
9. Kajdash N.G., Chetverikova L.N. *Struktura i svojstva borosilicidnykh pokrytij na zheleze i stali* [Structure and properties of coatings borosilicide on iron and steel]. *Vestnik Cherkasskogo nacional'nogo universiteta. Serija fiziko-matematicheskikh nauk*. Cherkasy, Cherkasy National University Publ., 2007, Issue. 114, pp. 89–114.