

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ БОРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

В.Н. Корнопольцев

В работе приведены результаты экспериментальных работ по комплексному насыщению поверхности стали 45 с применением нового совмещенного способа ХТО в порошковых смесях. Определена микротвердость покрытий.

Ключевые слова. Борирование, борная кислота, бронза, микротвердость

Введение

В машиностроении широкое применение находят технологические процессы упрочнения поверхности, которые позволяют использовать более доступные конструкционные стали вместо дефицитных легированных и высоколегированных сталей. Кроме того, нанесение износостойких защитных покрытий, в некоторых случаях, дает возможность восстановления изношенных деталей, например, детали топливной и распределительной аппаратур, пневматических и гидравлических систем, оснастки для калибровки подшипников скольжения из листовых антифрикционных материалов и т.п., для которых допустимый износ не превышает 0,2 мм.

Для достижения наибольшей твердости и износостойкости внимание привлекает термодиффузионное борирование [1-3], которому можно подвергать любые марки железоуглеродистых сплавов. Боридные покрытия обладают сравнительно меньшим коэффициентом трения и способствуют росту размеров обрабатываемых деталей. Борирование можно проводить в газовых, жидких средах и а также нагревом в смесях порошков или в обмазках. Однако, борированным покрытиям присущи высокая шероховатость и структурная хрупкость получаемых покрытий боридов железа, особенно при борировании в расплавах солей. Это, в значительной мере, затрудняет финишную обработку для получения заданных размеров и чистоты поверхности.

Для улучшения характеристик боридных покрытий применяется комплексное борирование с другими легирующими элементами. Хорошие результаты получены с применением меди, никеля, хрома и др. легирующих элементов [2, 4], которые позволяют в 2-2,5 раза повысить пластичность и износостойкость покрытий.

С целью восстановления изношенных деталей внимание привлекает также бронзирование, обеспечивающее рост размера де-

талей за счет образования бронзового покрытия, толщиной до 0,5-1 мм.

Данные о комплексном насыщении стальных изделия бором и бронзами весьма скудны. Основываясь на результатах работы [5] первые экспериментальные работы дали положительные результаты.

Целью работы стало исследование характеристик полученных покрытий.

Методика проведения исследований

В работе приведены эксперименты по комплексному насыщению поверхности стали 45 в герметичном контейнере с использованием в качестве насыщающих компонентов порошковой смеси борной кислоты, оловянистой бронзы BrO_{10} , а также оксида меди и окиси хрома. В качестве балластной добавки использовалась окись алюминия, в качестве активаторов – смесь NaF и KBF_4 . Процесс проводился в условиях изотермической выдержки в течении 4-5 ч. при температуре 1200-1220 К. После насыщения определена микротвердость покрытий на микротвердомере ПМТ-3.

Результаты исследований и их обсуждение

Как известно [1-2], классические технологии печного борирования в порошковых шихтах включают продолжительную выдержку в изотермическом режиме (900-950 С, 4-8 ч).

Для получения боридных покрытий в составах насыщающих смесей (порошковый метод), в основном, используются карбид бора или бор аморфный стоимость которых составляет до 0,7-2,2 и 4-15 тыс. руб., соответственно.

Однако в известных нам источниках уделено мало внимания использованию окислов боросодержащих компонентов, в особенности борной кислоты, как самого дешевого и доступного боросодержащего соединения.

Интерес к окислам насыщающих компонентов привлекает внимание за счет использования энергии экзотермической реакции, которая сопровождается большинством известных реакции восстановления алюминием, магнием и прочими активными элементами, у которых степень сродства с кислородом превышает степень сродства восстанавливаемого элемента. С ее использованием возможно увеличить температуру обработки, а также сократить время выдержки за счет более быстрого прогрева контейнера с обрабатываемыми деталями [6].

Экзотермическая реакция в способах насыщения из порошковых смесей не нашла широкого применения в промышленности. В основном это связано со спеканием шихты при совмещенном способе. Для предотвращения спекания и перегрева деталей в реакционноспособные составы вводят до 70 мас.% инертного балластного наполнителя. Ведение же балластного наполнителя, в некоторой мере, снижает реакционную способность шихты за счет разделения реагирующих компонентов. В этом случае диффузионный слой может состоять из компонентов системы, включая сам восстановитель.

Ранее при разработке способов и составов для диффузионного хромирования был предложен совмещенный способ термообработки в шихте [7], содержащей реакционноспособные гранулы. Гранулы представляли собой смесь окиси хрома и алюминия в оптимальном соотношении. Имея в составе 30 мас.% гранул разработанный способ позволил при температуре 1200-1220 К и выдержке 3 часа получить на поверхности стали 45 диффузионные покрытия, толщиной до 20 мкм с HV 1200-1450 [8]. Применение гранул позволяет многократно регенерировать насыщающую смесь, что при порошковом хромировании позволяет более чем в 2-3 раза сократить отходы порошковых смесей. Еще одним немаловажным достоинством использования реакции восстановления в грануле непосредственно при термической обработке (ТО) является использование вновь синтезированных при повышенной температуре активных элементов. Неоспоримо, что в объеме гранулы, которая может достигать 2 мм в поперечнике, температура при синтезе будет достаточно большой за счет экзотермического эффекта.

Позже [9, 10] прием с применением реакционноспособных гранул был опробован для борирования с использованием в качестве

ве борсодержащего соединения обезвоженной борной кислоты.

В результате экспериментальных работ установлено, что для получения качественных боридных покрытий необходима трехкратная термopодготовка смеси с включением (регенерацией) не более 30 мас.% свежих гранул. Это, главным образом, связано со спеканием шихты, чему способствует низкая температура испарения борного ангидрида. Небольшой процент испарившегося борного ангидрида адсорбируется на частицах балластного наполнителя и при охлаждении несколько связывает шихту. Тем не менее, после третьего приема термообработки на углеродистой и низкоуглеродистой стали были получены боридные покрытия, толщиной 140 и 170 мкм, соответственно.

Моделирование химических и фазовых равновесий при высоких температурах с помощью программного комплекса Астра-4p/c показало, что при восстановлении обезвоженной борной кислоты (или борного ангидрида) алюминием или магнием в конечных продуктах реакции присутствует кристаллический бор. При температуре выше 1300 К в конечных продуктах появляется субокись бора, что может способствовать увеличению содержания бора в диффузионных покрытиях [2].

Разность энтальпии при восстановлении борного ангидрида достигает 2500-3000 кДж/кг. Установлено, что температура начала реакции восстановления борного ангидрида алюминием в присутствии активатора достигает 1150-1170 К. Можно ожидать, что с наличием экзотермического эффекта в грануле $B_2O_3 - Al$ температура в течение некоторого времени будет больше, но ощутимого сокращения времени выдержки для прогрева контейнера не наблюдается.

В виду ограничения программного комплекса Астра-4p/c рассчитать взаимодействие систем с содержанием меди и олова не представляется возможным, возможно из-за отсутствия в базе данных программы термодинамических параметров искомых соединений. Однако, при начальном этапе экспериментальных исследований получены результаты, которые показали, что при введении в насыщающий состав с борной кислотой оловянистой бронзы на стали 45 установлено увеличение толщины покрытий на 10-15 % (рис. 1). На низкоуглеродистой листовой стали замечен значительный прирост толщины пластины – с 0,5 мм до 0,7 мм [10].

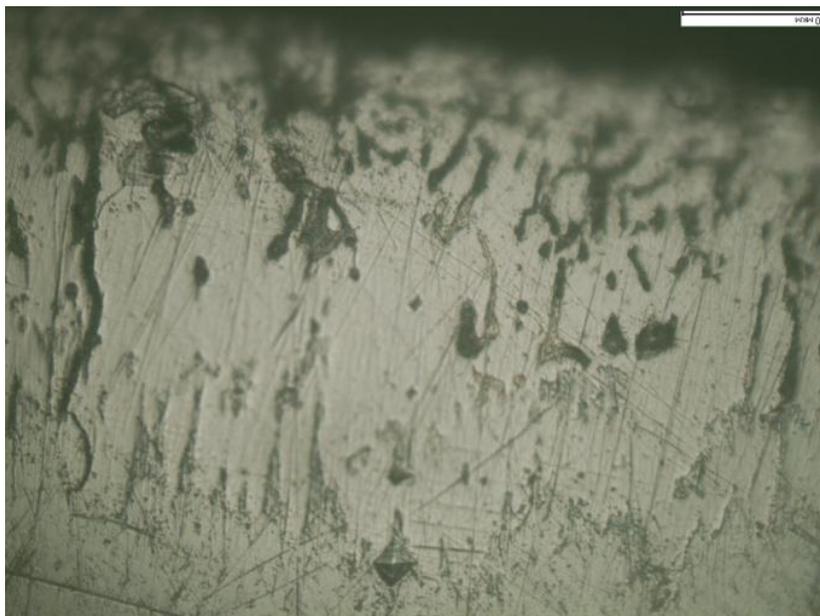


Рисунок 1 - Фотография шлифа после боробронзирования. Сталь 45, HV 1500-1700.

Укол сделан через 30 мкм. Как видно из рисунка 1, структура получаемого покрытия отличается от борированной. Покрытие более плотное с менее выраженной игольчатой структурой диффузионного слоя, которая проявляется только у его основания. Приповерхностный слой имеет пористость, что может говорить об образовании бронзового покрытия. Однако, проведенные исследования показали, что полученное покрытие обладает высокой микротвердостью HV 1500-1700. Причем, градиент микротвердости направлен от основания слоя к его поверхности. Установленный рост размера образцов свидетельствует, что в присутствии оловянистой бронзы в стальную основу в основном диффундирует бор, а присутствующая с шихте бронза осаждается на ее поверхности с образованием сложной системы, содержащей все легирующие компоненты насыщающей шихты. Полученные покрытия хорошо полируются наждачной бумагой и имеют розоватый оттенок.

Данное предположение основывается на том, что в отличие от чистой меди ее сплавы имеют искаженную атомарную решетку, которая позволяет при термообработке на линии солидуса расплавов бронз насыщаться атомарным бором. При повторной термообработке в этом же составе толщина покрытий и микротвердость уменьшаются (Рис. 2), возможно из-за истощения в составе насыщающей шихты активного бора. На поверхности детали образуется более пористый слой с микротвердостью до HV 1000. Покрытие имеет ярко выраженный рыжий оттенок, который прекрасно обрабатывается при резании и полировании.

Следующим этапом стало изучение возможности замены оловянистой бронзы на порошки окиси меди и окиси хрома. Эти компоненты выбраны из расчета увеличения экзотермического эффекта и увеличения температуры в грануле, а также для возможного образования хромистой бронзы

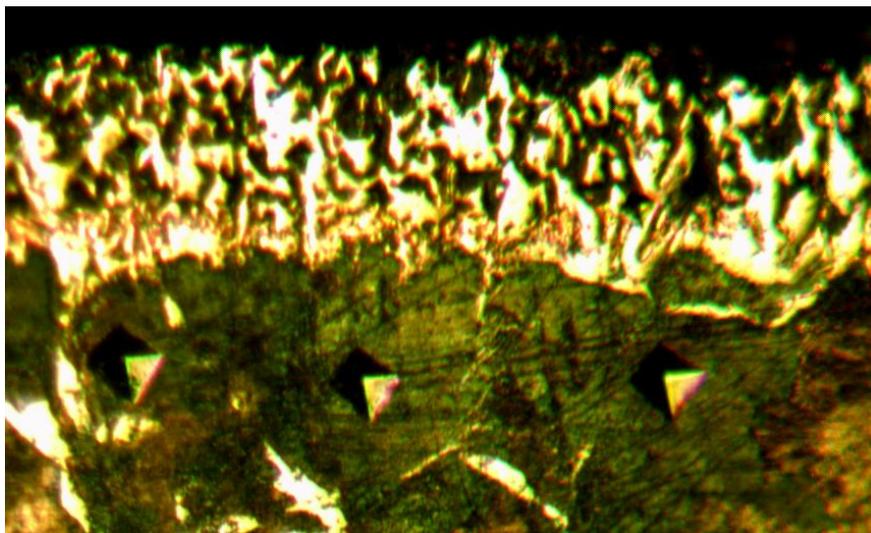


Рисунок 2 - Сталь 45, HV 900-1000, h=60-70 мкм.

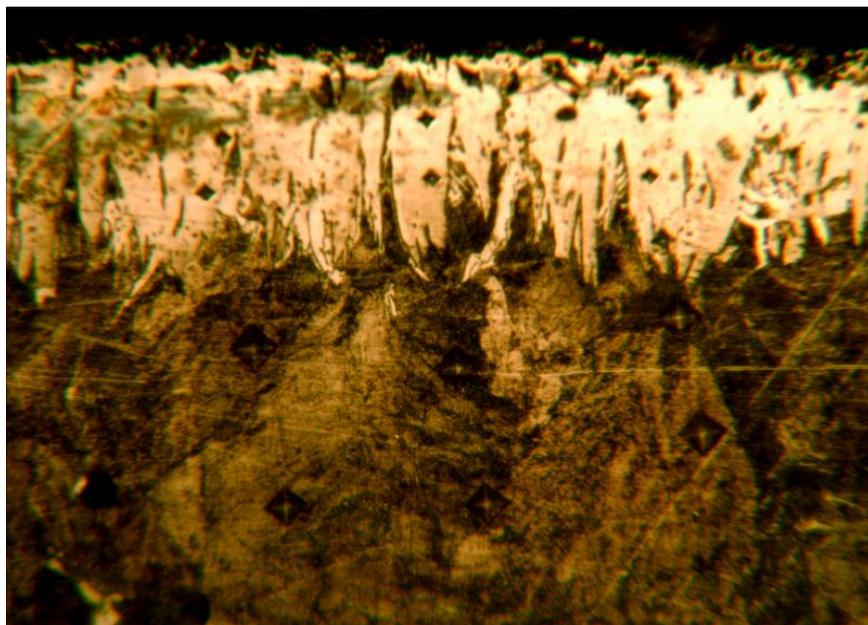


Рисунок 3 - Сталь 45, HV 1100-1200. H=90-100 мкм

Расчеты системы при помощи комплексной программы Астра-4p/c, показывает, что при содержании окиси хрома в системе в сотни раз увеличивается значение парциального давления газообразной субоксида бора.

Эксперимент с введением по 10 % дополнительных окислов непосредственно в гранулы показал, что получаемые покрытия имеют четко выраженную игольчатую структуру. Однако, при третьей термообработке шихты толщина слоя составляет менее 100 мкм (Рис. 2) с HV 1100-1200, что уступает значениям полученным при чистом борировании [9, 10]. Возможно это связано с двумя

причинами. Во-первых, образование боридов хрома непосредственно в объеме гранулы, которые могут не участвовать в процессе насыщения. Во-вторых, образование комплексного боридного покрытия.

Малое содержание окиси меди, а соответственно и восстановленной меди дает присутствие очень тонкого слоя на поверхности покрытия. Это придает ему изначально красноватый оттенок, но при полировке относительно легко удаляется и под ним остается покрытие, имеющее белый цвет.

Заключение

Проведенные исследования показали, что оловянистая бронза, в отличие от чистой меди [1], позволяет увеличивать толщину боридных покрытий на обрабатываемых конструкционных сталях. Причем, при совместном легировании бором и бронзой наблюдается значительный прирост обрабатываемых образцов за счет образования бронзового покрытия. Высокая микротвердость покрытий свидетельствует об образовании новых структур боридов. Получение таких структур может быть перспективно для обработки контр-тел, работающих при средних нагрузках со смазочными материалами при трении с металлами, или с полимерными деталями, т.к. образованные поры могут быть микро ёмкостями для удерживания жидкой смазки или перенесенного при трении полимера. Определение элементарного состава покрытий и оптимизация составов для комплексного борирования ставится в задачи дальнейшего исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ворошнин Л.Г. Борирование промышленных сталей и чугунов // Минск, 1981.
2. Ворошнин Л.Г. и др. Кавитационостойкие покрытия на железоуглеродистых сплавах. / Под ред. М.Н. Бодяко. – М.: Наука и техника, 1987. – 248 с.
3. А.М. Гурьев, А.Д. Грешилов, Б.Д. Лыгденов. Диффузионное борирование – перспективное направление в поверхностном упрочнении изделий из стали и сплавов // Ползуновский альманах. 2010. № 1. С. 80-88.

4. Е.А. Кошелева. Разработка технологии диффузионного упрочнения поверхности стальных деталей и инструмента // Ползуновский альманах. 2010. № 1. С. 95-101.

5. Патент РФ № 1349326. С23 С12/02. 1993. Состав для комплексного насыщения стальных изделий / Л.С. Ляхович, Ю.А. Шинкевич, И.Н. Бурнышев, Н.В. Корнопольцев.

6. Корнопольцев В.Н., Смирнягина Н.Н. Теплофизические процессы и их расчет при термодиффузионном легировании хромом поверхности углеродистой стали // Вестник Бурятского Университета. Серия 9: Физика и техника. Вып. 4. – Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2005. – С. 32-43.

7. Корнопольцев В.Н. Способ хромирования стальных изделий в муфельных печах с воздушной атмосферой. П/т РФ № 2378413. Оpubл. Бюл. № 1, 10.01.2010.

8. Корнопольцев В.Н., А.М. Гурьев. Способ применения алюмотермической реакции при хромировании стальных изделий в муфельных печах с воздушной атмосферой // Ползуновский альманах. 2010. №1. С. 109-114.

9. Корнопольцев В.Н., Гурьев А.М., Лыгденов Б.Д. Разработка технологии борирования в порошковой среде, содержащей борную кислоту /Обработка металлов. 2011. №2. – с. 40-43.

10. Корнопольцев В.Н., Гурьев А.М., Лыгденов Б.Д. Разработка технологии борирования в порошковой среде содержащей борную кислоту // Проблемы повышения эффективности металлообработки в промышленности на современном этапе // Материалы 9-й Всеросс. науч.-практ. конф. – Новосибирск, 2011 г. – с. 47-49.

Корнопольцев В.Н., к.т.н., н.с.,
e-mail: kopro@mail.ru
 Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ, докторант ФГБОУ ВПО АлтГТУ им. И.И. Ползунова, г. Барнаул,