

ПОЛУЧЕНИЕ БОРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ ПРИ ТВЧ-НАГРЕВЕ

Н. М. Мишустин, В. В. Иванайский, Н. Т. Кривочуров, А. В. Ишков
Алтайский государственный аграрный университет,
г. Барнаул, Россия

Приводятся результаты исследований процессов взаимодействия поверхностей высокоуглеродистых легированных марганцевой 65Г и хромомарганцевой 50ХГА стальной с карбидом бора и аморфным бором в среде флюса с добавками различных активаторов борирования, при высокоскоростном ТВЧ-нагреве. Показано, что природа борировочного агента, добавки флюса, активаторов CaF_2 и NH_4Cl влияют на структуру и свойства образующихся на поверхности боридных покрытий.

В машиностроении, на заключительных стадиях металлообработки, широкое применение нашли различные технологические процессы упрочнения и изменения эксплуатационных характеристик поверхностных слоев деталей. Для улучшения физико-механических характеристик, повышения износо- и коррозионной стойкости, продления срока службы наряду с различными вариантами термической обработки используют методы химико-термической обработки (ХТО), заключающиеся в одновременном воздействии на стальные поверхности температурных градиентов и веществ, химически реагирующих с материалом детали. При ХТО на поверхности металла образуются различные функциональные покрытия, преимущественно диффузионной природы, содержащие как неметаллические (С, N, S, Si, P, В), так и металлические (Cr, Ti, Al, Ni и др.) элементы в различных фазовых состояниях, а также продукты их взаимодействия с основным материалом детали (карбиды, нитриды, карбонитриды, интерметаллиды и пр.) [1].

Среди различных вариантов ХТО процессы борирования (насыщения поверхностного слоя бором и получение соответствующих боридных покрытий) занимают особое место. Во-первых, борирование универсально и позволяет получить одну из самых высоких твердостей поверхности стальных деталей (HV 1800–2000), во-вторых, процесс может осуществляться в жидком и газообразном агрегатном состоянии реагента, поэтому ха-

рактеризуется довольно высокой скоростью, в-третьих, за редким исключением, это одни из самых экологичных технологий ХТО, применение которых не сопровождается получением токсичных отходов и использованием вредных соединений, применением солевых ванн и пр. [2]. При борировании на поверхности стальной детали удается получать протяженные слои, однако большинство из известных процессов борирования длительны и плохо встраиваются в технологические схемы современных производств.

Интенсификация процессов борирования может быть достигнута повышением температур в процессе с обычных 850–950 °С до 1100–1350 °С при использовании токов высокой частоты (ТВЧ) [3]. При этом из-за нагрева только поверхностных слоев деталей удается избежать их перегрева, отказаться от длительной последующей термообработки и восстановления оптимальной структуры глубоких слоев металла. Однако время ТВЧ-нагрева ограничено 1–3 мин и большинство диффузионных процессов не успевают развиваться в достаточной степени, чтобы обеспечить получение борированного покрытия приемлимой толщины.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности получения боридных покрытий на высокоуглеродистых легированных конструкционных сталях при их нагреве токами высокой частоты с применением различных борировочных обмазок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основного объекта исследования была выбрана марганцевая углеродистая сталь 65Г и хромисто-марганцевая 50ХГА. В качестве борировочных агентов в составе обмазок использовали карбид бора B_4C и аморфный бор $\text{B}_{\text{аморфн.}}$. Процесс борирования проводили как из обмазок, содержащих только один борировочный агент, так и с применением активаторов и флюса. Активаторами борирования служили CaF_2 и NH_4Cl , в качестве флюса использовали известный состав для индукционной наплавки, состоящий

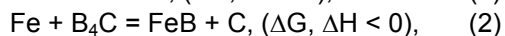
из прокаленной буры, борного ангидрида, силикокальция и сварочного флюса АН-348А (30 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 20 % B_2O_3 , 10 % CaSi_2 , 40 % АН-348А).

ТВЧ-нагрев образцов осуществляли в петлевом водоохлаждаемом медном индукторе диаметром 160 мм, подключенном к высококачественному ламповому генератору ВЧГ 7-60/0,066. Настройка контура и геометрия индуктора обеспечивали нагрев исследуемых образцов до температуры 900–1350 °С в течение 40–60 сек, с последующей стабилизацией. Температура образцов измерялась с помощью вольфрам-рениевой термодпары, заглубленной в их поверхностный слой со стороны обмазки на 0,5–1,0 мм. После выдержки при выбранной температуре в течение от 1 до 3 мин образцы вынимались из индуктора и свободно остывали. У полученных образцов была исследована микроструктура боридных слоев (МИМ-7 с адаптированной цифровой фотокамерой Genius DV610, оптика на 300 и 700 \times) и их фазовый состав (ДРОН-2, Co-K α , $\nu = 1$ град/мин).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно классические технологии печного борирования основываются на постепенном (в течение 0,5–6 ч) насыщении поверхности стального изделия бором из различных паст, обмазок, засыпок, в твердой, жидкой или газообразной среде при температурах процесса от 750 до 950 °С. При этом в качестве источников бора применяются различные его соединения (B_2O_3 , B_4C , BF_3 , $\text{Na}[\text{BF}_4]$ и др.), способные разлагаться на активные элементы при температурах процесса. В зависимости от фазового состояния борировочного агента различают твердофазное и жидкое борирование, а также борирование из газовой фазы [4].

Для выбранных борировочных агентов проведение поверхностной реакции борирования на сталях обеспечивается за счет осуществления следующих самопроизвольных и экзотермических процессов:



причем реакции 1, 2 осуществляются непосредственно на поверхности стального образца при его контакте с обмазкой (засыпкой) и нагреве, составляют его первую стадию и ускоряют процесс, а реакция 3 осуществляется в глубине уже борированного образца, может идти как по механизму соединения, так и диспропорционирования, имеет меньшую скорость и происходит на второй

стадии процесса. При осуществление борирования в изотермических условиях, в засыпках при температуре 800–950 °С именно реакция 3 ответственна за образование двухфазного анизотропного боридного слоя, замедление всего процесса, но, в то же время, она обеспечивает химическую диффузию бора на максимальные глубины в материал.

Возможно протекание и других процессов. Так, например, активный углерод, выделяющийся по реакции 2, может частично науглероживать сталь, давать тугоплавкие дисперсные карбиды с активными легирующими элементами или реагировать с кислородом при проведении процесса на воздухе, а карбид бора, диспропорционирующий уже при нагреве до 850–900 °С, при проведении борирования в печах из обмазок, дает B_2O_3 и оксид углерода (IV).

В предварительных экспериментах нами исследовалась возможность получения диффузионного боридного покрытия на выбранных сталях при использовании обмазок содержащих только один борировочный агент и борировочный агент и активатор, в качестве связки использовался гидролизированный этилсиликат (2–3 мас. %). Эксперименты показали, что при ТВЧ-нагреве в течение 1–3 мин, предварительно зачищенных образцов стали 65Г и 50ХГА до температур 900, 1000, 1100, 1200 и 1350 °С под слоем обмазок как с B_4C , так и с $\text{B}_{\text{аморфн.}}$, в присутствие активаторов, либо без них, не удастся получить качественного, сплошного покрытия. На поверхности образцов образуется островковое покрытие диффузионной природы с толщиной слоя не более 3–5 мкм. Однако более эффективным борировочным агентом оказался аморфный бор, активирующее действие CaF_2 и NH_4Cl в таких условиях примерно одинаковое, а сталь 50ХГА проявила максимальную стойкость к борированию, что согласуется с литературными данными [5].

Для получения качественных, протяженных боридных покрытий в условиях скоростного ТВЧ-нагрева требуется перевести борирование из твердой в жидкую или в псевдожидкую фазу. Для этой цели с успехом могут быть использованы плавные боратные флюсы для индукционной наплавки, в которых борировочные агенты могут диспергироваться и (или) растворяться. Нами был использован флюс для индукционной наплавки, состоящий из прокаленной буры, борного ангидрида, силикокальция и сварочного флюса АН-348А, взятых в соотношениях, мас. %: 30 %, 20 %, 10 %, 40 %. Выбранное соотношение буры к борному ангидриду в его соста-

ПОЛУЧЕНИЕ БОРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ ПРИ ТВЧ-НАГРЕВЕ

ве обеспечивает наилучшую смачивающую способность и максимальное поверхностное натяжение и минимальную вязкость расплава флюса, наличие силикокальция обеспечивает хорошее шлакоотделение а сварочного флюса АН-348А – равномерное покрытие поверхности детали расплавом. Отношение содержания борного ангидрида к буре в полученном порошке флюса составляет 0,66, что позволяет присвоить соответствующему плавленому флюсу марку П-0,66 [3].

Нами были исследованы шесть вариантов различных смесей для борирования при ТВЧ-нагреве, которые испытаны на стали 65Г. Смеси отличались природой борировочного агента, составом, наличием (а) или отсутствием активаторов. Флюс П-0,66 вводился в состав обмазки за счет уменьшения количества борировочного агента. Составы использованных смесей приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Состав некоторых смесей для борирования сталей при ТВЧ-нагреве, %

Смесь	Борировочный агент	Активатор	Флюс П-0,66
Ia	B ₄ C (84)	NH ₄ Cl (6)	10
II	B ₄ C (84)	–	16
IIIa	B _{аморфн.} (90)	CaF ₂ (5)	5

Смеси I, Ia, II и IIa в качестве борировочного агента содержали карбид бора, смеси III, IIIa – аморфный бор, в смесь Ia был добавлен активатор хлорид аммония а в смесь IIIa – фторид кальция, в качестве флюсующегося компонента все смеси содержали плавненный флюс для индукционной наплавки П-0,66.

С уменьшением плотности борировочной фазы и увеличением температуры процесса его скорость в интервале температур от 800 до 950 °С возрастает незначительно, поэтому для их интенсификации используют совместное насыщение поверхности сразу несколькими элементами или термоциклирование [5]. Если же температура процесса превышает 1100–1300 °С, то в виду начинающихся процессов высокотемпературной структурной перестройки в сталях, скорости борирования резко возрастают в 2–4 раза при увеличении температуры на каждые 15–20 °С, то есть процесс переходит из диффузионной зоны в зону химической реакции. Так при температуре 1200–1300 °С, по данным [6], удается за несколько минут получить толщину однофазного боридного слоя до 0,2–0,4 мм, при этом нагрев детали осуществляется специальной термитной смесью.

При ТВЧ-нагреве стали 65Г, покрытой исследуемыми борировочными составами при выбранных параметрах процесса на всех образцах образуются очень твердые покрытия, по внешнему виду напоминающие слой наплавленного твердого сплава. Рентгенофазовый анализ материала покрытий показал присутствие в них α-Fe, боридов FeB и Fe₂B, карбоборидов Fe₃(C,B) и Fe₂₃(C,B)₆, различных мета- и ортоборатов железа (Fe₃BO₃, Fe₃BO₆, Fe₃BO₅), следы вюстита FeO и шпинели FeO·Fe₂O₃. Таким образом, при ТВЧ-нагреве легированных углеродистых сталей под слоем флюса П-0,66, содержащего от 84 до 90 % борировочных агентов на их поверхности образуются сложные боридные фазы, упрочняющие поверхность детали и прочно с ней связанные, а окисные пленки удаляются вместе со шлаком.

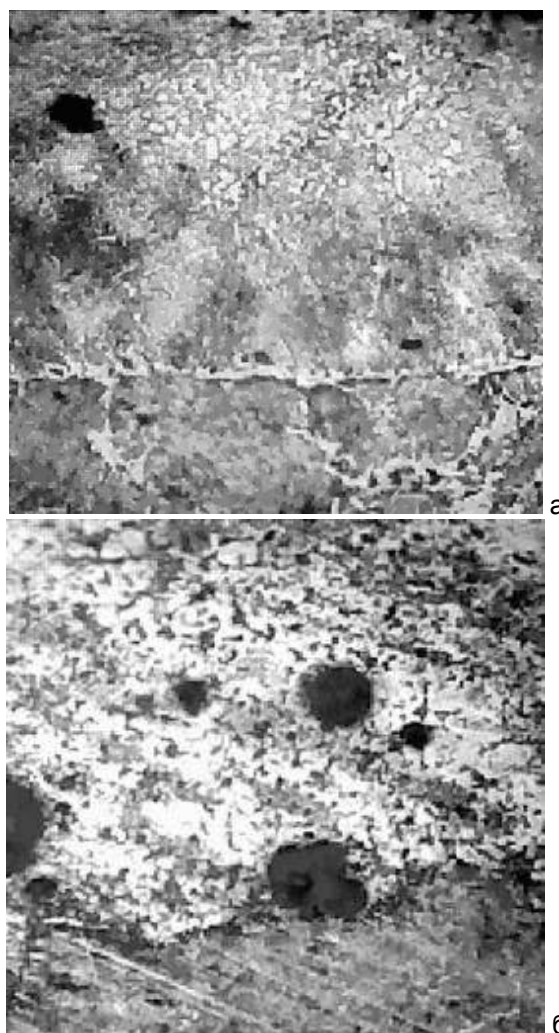


Рисунок 1 – Микрофотографии (х300) боридных слоев на стали 65 Г, полученных за 1 мин из различных смесей: а) Ia, б) IIIa

Для выяснения характеристик и структуры полученных слоев, а также состояния боридов в них были получены микрофотографии шлифов. Типичные структуры полученных боридных слоев приведены на рисунке 1. Как видно из рисунка 1, при выбранных температурных условиях и времени борирования структура и состояние границы полученных износостойких слоев отличаются, но во всех случаях, в отличие от классических боридных иглообразных двухфазных слоев, на поверхности образцов образуется более стойкая в условиях тяжелого абразивного, знакопеременного и ударного износа пластичная боридная эвтектика с выраженной или диффузионной границей. Изменений структуры основного металла из-за перегрева не наблюдается.

Для смесей, содержащих в качестве борировочного агента одинаковое количество карбида бора, схожее количество флюсующегося компонента и отличающихся только наличием активатора NH_4Cl , способствующего усилению обратимых диффузионных и транспортных процессов, особенно при низких температурах, в начале процесса борирования, наблюдается образование мелкозернистой структуры эвтектических включений с микротвердостью не выше 700–750, толщиной слоя 0,16 мм и четко различимой границей раздела с основным металлом (рисунок 1, а).

Для аналогичной смеси II без этого активатора, наблюдается выраженный рост дендритов, островов и друз боридной фазы с микротвердостью до 1050–1120, толщиной слоя 0,28 мм и диффузной границей раздела боридного слоя с основным металлом. Самыми реакционноспособными оказались смеси на основе аморфного бора (рисунок 1, б), так в смеси IIIа, содержащей дополнительно 5 % активатора CaF_2 и 5 %

флюсующегося компонента, за 1 мин толщина слоя на стали 65Г составила 0,88 мм, при микротвердости 2200–2300. Структура представляет собой переплавленную гомогенизированную железо-боридную эвтектику, образовавшуюся с такой скоростью, что из расплава при его затвердевании не успели выделиться шарики шлака.

Интересно отметить, что структура износостойкого покрытия, полученного при высокоскоростном 1-минутном борировании, стали 65Г смесью II является метастабильной и при борировании уже в течении 2 мин превращается в мелкозернистую структуру, подобную рисунку 1, а, с микротвердостью 2300–2400, причем толщина покрытия заметно не изменяется и становится четко различимой его граница раздела с основным металлом.

Таким образом, наиболее эффективным борировочным агентом при ТВЧ-нагреве оказался аморфный бор, который в присутствии флюса П-0,66 и активатора CaF_2 при выбранных условиях эксперимента образует на поверхности легированных сталей плотные, мелкозернистые слои, глубиной до 800 мкм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методы повышения долговечности деталей машин. Сельскохозяйственные машины: учебное пособие для вузов. / Под ред. В. Н. Ткачева. - М.: Машиностроение, 1971.
2. Белый А.В., Карпенко Г. Д., Мышкин К. Н. Структура и методы формирования износостойких поверхностных слоев. -М.: Машиностроение, 1991.
3. Ткачев В. Н., Фиштейн Б. М., Казинцев Н. В., Алдырев Д. А. Индукционная наплавка твердых сплавов. - М.: Машиностроение, 1970.
4. Ворошнин Л. Г., Ляхович Л. С. Борирование стали. - М.: Metallurgy, 1978.
5. Гурьев А. М., Козлов Э. В., Игнатенко Л. Н., Попова Н. А. Физические основы термоциклического борирования. - Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2000.