

II ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ТА ОБРОБКИ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

УДК 621.793.6:621.785.5

Д-р техн. наук Б. П. Середа¹, И. В. Палехова², Д. Б. Середа¹

¹Запорожская государственная инженерная академия, ²ООО НПФ «Днепростар»; г. Запорожье

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЦЕССОВ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА ДЛЯ ПОВЕРХНОСТНОГО УПРОЧНЕНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ ТИТАНОМ И БОРОМ

Рассмотрена газотранспортная СВС-технология нанесения титано-борированных покрытий при различных способах обработки. Показаны результаты исследований их структуры и свойств. Приведены сравнительные данные эксплуатационных характеристик СВС-покрытий и их диффузионных аналогов.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, газотранспортная технология, газотранспортные химические реакции, тепловое самовоспламенение, титаноборидные покрытия, диффузионное насыщение, титано-борированные стали.

Введение

В современном машиностроении значительно возросли требования к прочностным характеристикам материалов деталей машин и инструмента, в связи с этим особое значение приобретают физико-механические свойства их поверхностного слоя. Для поверхностного упрочнения изделий из конструкционных и легированных сталей широко применяют методы создания различных функциональных покрытий. Одним из наиболее эффективных методов поверхностного упрочнения сталей является химико-термическая обработка (ХТО), которая заключается в одновременном воздействии на поверхности температурных градиентов и веществ, химически реагирующих с металлом изделия [1].

Среди таких процессов важное место занимают технологии насыщения поверхностного слоя сталей бором.

Боридные слои имеют высокие физико-механические характеристики. Микротвердость слоев достигает 20000 МПа и эти значения микротвердости могут сохраняться до температур 600–700 °С, что важно для повышения износостойкости изделий, работающих при высоких температурах. При борировании на поверхности стальных изделий возможно получить достаточно протяженные слои, однако из-за различных коэффициентов температурного расширения слоя и основы, они характеризуются низкой адгезией к подложке и высо-

кой хрупкостью [2]. Кроме того, большинство из известных процессов борирования длительны (4–12 часов), трудоемки, материал- и энергозатратны [3–6]. Поэтому интенсификация процессов борирования, а также получение покрытий боридного типа, устойчивых к скалыванию и получение у них заданных свойств является в настоящее время актуальной задачей. Одним из решений этой задачи может оказаться нанесение комплексных многокомпонентных покрытий в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

СВС – высокоинтенсивное экзотермическое взаимодействие химических элементов в конденсированной фазе, способное к самопроизвольному распространению в виде волны горения [7–8].

Целью данной работы являлось теоретическое и экспериментальное исследование физико-механических процессов, лежащих в основе получения комплексных титано-боридных покрытий на конструкционных сталях в режиме теплового самовоспламенения с применением принципа газотранспортных химических реакций [9]. А также изучение влияния природы насыщающих реагентов, состава реакционных смесей, химического состава сталей и параметров процесса насыщения (времени, температуры, стадийности) на состав, структуру и свойства титано-боридных покрытий, полученных методом СВС.

Материалы и методика исследования

Объектом исследования были выбраны образцы из железа технической чистоты и сталей массового назначения (сталь 20, сталь 45, У8).

В качестве реакционных агентов использовали порошки дисперсностью 200–350 мкм карбида бора (B_4C) (ГОСТ 5744-85), MgB_{12} , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Al и Ti технической чистоты. Газотранспортными агентами служили NH_4Cl химической чистоты и металлический йод I_2 .

Химико-термическую обработку осуществляли в реакторе открытого типа ($P = 10^5$ Па) в рабочем интервале температур 850–950 °С. Продолжительность изотермической выдержки варьировалась от 30 до 60 минут.

При нанесении покрытий использовались как одновременный, так и последовательный способ диффузионного насыщения. В обоих случаях максимальная суммарная продолжительность обработки не превышала 60 мин.

Подготовка поверхности образцов состояла в последовательных шлифовке, полировке и обезжиривания в ацетоне.

Инициирование процесса теплового самовоспламенения осуществлялось путем предварительного нагрева в печи сопротивления до температуры начала экзотермической реакции (t_*).

Температуру СВС-смесей контролировали хромель-алюмелевыми и вольфрам-ренийевыми термопарами в защитном чехле, помещенными в объем реакционной шихты, и подключенными к потенциометру серии КСП.

Толщину упрочненных слоев покрытий исследовали на световом микроскопе «Neophot-21» при увеличении до $\times 500$. Микроструктуру выявляли методом травления в 3 % спиртовом растворе пикриновой кислоты (ТУ 6-09-08-317-80). Для выявления границ зерен феррита использовали 4 % спиртовой раствор азотной кислоты [10].

Для анализа фазового состава покрытий использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-3М.

Исследование элементного состава покрытий проводили методом микрорентгеноспектрального анализа с применением микроанализатора JEOL «Superprob-733».

МикродюрOMETрический анализ проводили на приборе ПМТ-3.

Испытания на износостойкость проводились при трении о нежестко закрепленные частицы (ГОСТ 23.208-79) на установке СМТ-1. Для создания абразивно-масляной среды в масляную ванну машины трения добавляли абразивный материал, приготовленный из кварцевого песка (ГОСТ 2138-84).

Для расчета равновесного состава продуктов системы был использованы прикладные пакеты программ «АСТРА.4» и REcalc [11].

Теория и анализ полученных результатов

В общем случае, с точки зрения теплофизики формирования покрытий в режиме теплового самовоспламенения условно можно разделить на пять последо-

вательных стадий: инертный прогрев реакционной смеси до температуры воспламенения, тепловое самовоспламенение, прогрев изделий, изотермическая выдержка, охлаждение.

Продолжительность стадий и какие именно процессы будут протекать на каждой стадии, в значительной степени зависит от составов реакционных смесей и их тепловых характеристик.

Таким образом, регулируя в реакционных СВС-смесях концентрацию активных экзотермических составляющих и газотранспортных агентов, можно значительно снизить температуру начала самовоспламенения (t_*) и увеличить температуру максимального разогрева (t_m).

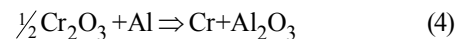
Экспериментально было установлено, что при нанесении покрытий системы Ti-B максимальное содержание в СВС-шихте газотранспортных агентов не должно превышать: для NH_4Cl – 5 %, а для I_2 – 4 %.

На стадии инертного прогрева происходит испарение и распад используемых газотранспортных носителей по реакциям:



На данной стадии диффузионный слой не формируется ни в смесях, содержащих B_4C и Ti, ни в смесях с содержанием MgB_{12} и Ti.

Вторая стадия (теплового самовоспламенения) характеризуется протеканием основных экзотермических реакций:



В смесях, содержащих MgB_{12} , возможно протекание конкурирующей экзотермической реакции по реакции (5), однако ее экзотермический эффект в используемом для насыщения интервале концентраций достаточно слабо выражен.



Температура в реакторе резко повышается до максимальной температуры процесса t_m . Происходит образование газообразных соединений и перенос основных насыщающих элементов к подложке. Для осуществления химического транспорта необходимо наличие градиента температур между насыщающими элементами и подложкой.

Термодинамический анализ равновесного состава продуктов системы свидетельствует о присутствии в исследуемом диапазоне температур хлоридов или йодидов (в зависимости от выбранного газотранспортного агента) алюминия, хрома, титана, бора.

На поверхности внесенных в порошковую систему стальных изделий на этой стадии возможно протекание гетерогенных реакций обмена с железом подложки.

На третьей стадии (прогрева изделий) происходит выравнивание температуры по объему реактора. Температура процесса снижается до расчетной темпера-

туры насыщения. Начинается формирование покрытия. При этом активные атомы титана, бора, хрома и алюминия диффундируют в металлическую подложку образуя твердый раствор этих элементов в железе, также возможно образование легированных боридных фаз.

В процессе изотермической выдержки (стадия 4) происходит формирование постоянного диффузионного потока активных атомов насыщающих элементов. Наблюдается диффузионный рост покрытия. Увеличение продолжительности изотермической выдержки приводит к росту толщины слоя, который подчиняется параболическому закону. На этой стадии протекают процессы, аналогичные насыщению в стационарных условиях.

На стадии охлаждения формирование диффузионных слоев происходит менее интенсивно, это объясняется уменьшением коэффициентов диффузии насыщающих элементов.

Максимальная скорость роста покрытий наблюдается на начальных этапах СВС-процесса. Это связано с тем, что аустенит, образующийся при резком повышении температуры на стадии теплового самовоспламенения, характеризуется высокой плотностью дислока-

ций по краям зерен и разветвленностью межзеренных границ. В связи с этим его диффузионная восприимчивость увеличивается.

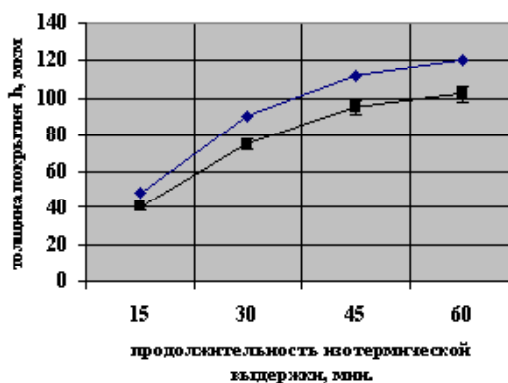
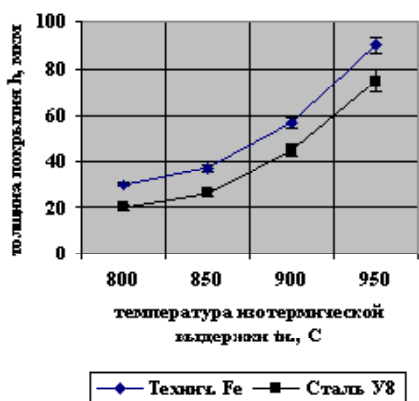
На толщину формируемых титано-боридных покрытий влияют состав шихты, продолжительность и температура изотермической выдержки, химический состав основы и способ насыщения (одновременный или последовательный).

В данной работе исследовался как одновременный, так и последовательный способ насыщения. Суммарная продолжительность изотермической выдержки в обоих случаях не превышала 60 минут.

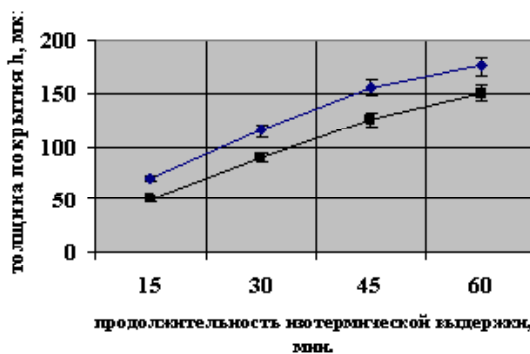
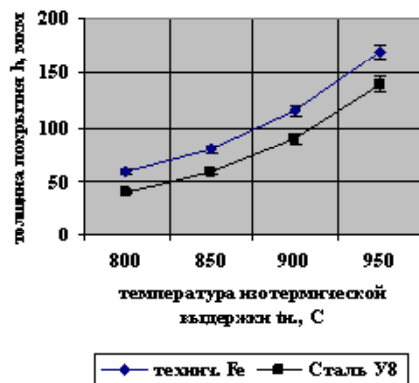
При двухэтапном последовательном способе нанесения покрытий наиболее эффективно борирование сталей с последующим титанированием.

Борирование сталей после титанирования незначительно влияет на структуру и микротвердость титанированного слоя.

Зависимости толщин комплексных Ti-B покрытий, полученных на техническом железе и стали У8 (при одновременном и последовательном способах обработки) от температуры (t_n) и продолжительности (τ_n) изотермической выдержки приведены на рис. 1.



а



б

Рис. 1. Влияние температуры и продолжительности изотермической выдержки на толщину титаноборированных слоев, полученных на технически чистом железе и стали У8 в режиме теплового самовоспламенения при температуре насыщения $t_n = 950$ °C и изотермической выдержке 30 мин:

а – одновременный способ насыщения; б – последовательный способ насыщения

Установлено, що при одночасному способі обробки основним фактором, впливаючим на товщину покриття, є концентрація легируючих елементів в реакційній суміші. При двохстадійному способі обробки основне впливання на першій стадії оказує продовжителюність обробки, а на другій – концентрація титана в СВС-шихте.

С збільшенням концентрації вуглецю в підложці товщина покриття зменшується.

Фазовий склад зон в значительній степені залежить від особливостей дифузійного механізму легируючих елементів і хімічного складу підложки.

При двохстадійному способі нанесення Ti-B покриттів, бор, дифундує в поверхню сталей, легирує цементит Fe_3C , який по мірі збільшення концентрації атомів бора набуває формулу борного цементита (Fe_3B). Так як данне сполучення нестійке, воно розпадається на моно- (FeB) і геміборид заліза (Fe_2B). Оскільки при нанесенні покриттів методом СВС також відбувається одночасне насичення хромом і алюмінієм, то покриття після першої стадії складається з двох легованих фаз $(Fe, Cr, Al)B$ і $(Fe, Cr, Al)_2B$ [12]. В підборідній зоні виявляється невелике кількість борокарбідної фази. По мірі збільшення на границі розділу концентрації атомів бора, фронт реакції зміщується в сторону основи матеріалу, відбувається витиснення вуглецю глибоко підложки і формування збагаченої вуглецем зони, яка має звтєктоїдне строєння.

При наступному титануванні утворившеся покриття набуває трьохфазне строєння і складається з TiB_2 , легованих сполучень $(Fe, Cr, Al)B$, $(Fe, Cr, Al)_2B$, $(Fe, Cr, Al)Ti_2$ і перехідної зони твердого розчину B, Ti, Cr, Al в залізі.

При спільному способі насичення дифузійний механізм формування Ti-B покриття має відміння: захоп активних атомів бора і титана поверхнею металу відбувається в різних місцях і конкуренції між ними немає. Швидкість дифузії титана в сталях прискорюється внаслідок зустрічної дифузії вуглецю з утворенням карбідів і карбоборидів різного складу [13]. Цей процес підвищує твердість підборідної зони.

В місцях спільної дифузії бора і титана преобладає дифузійний механізм утворення покриття. Дифундує елементи утворюють фази вкращення або заміщення з утворенням на вуглеродистих сталях легованих титаном, хромом і алюмінієм карбідних, боридних і карбоборидних фаз. Дифундує титан заміщує залізо в карбідах і карбоборідах заліза, підвищує їх стійкість.

В поверхневому шарі зразків з технічного чистого заліза і вуглеродистих сталей утворюються сполучення титана з бором, представляючі собою продукт СВС-взаємодії.

Полученные титано-боридные покрытия характеризуются игольчатым строением (рис. 2), однако при совместном насыщении с титаном, игольчатая структура менее выражена, иглы имеют более округлую форму, карбидные образования приобретают глобулярную форму, таким образом, повышая пластичность покрытия, вследствие чего снижается величина разрушающих напряжений.

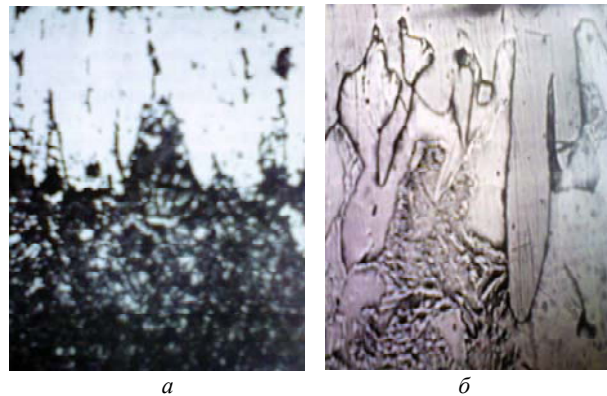


Рис. 2. Микроструктура титаноборированного покрытия на стали 45, полученного методом СВС:

a – общий вид ($\times 300$); *b* – поперечный микрошлиф слоя ($\times 500$)

При исследовании диффузионных слоев на приборе ПМТ-3 установлено, что микротвердость соединения бора с титаном на поверхности технического железа и сталей составляет $30000 \div 32000$ МПа. Микротвердость легованных боридных фаз колеблется в пределах $14000 \div 16000$ МПа, а микротвердость переходной зоны не превышает 4500 МПа.

Результаты испытаний на износостойкость титаноборированных покрытий на машине СМТ-1 приведены на рис. 3.

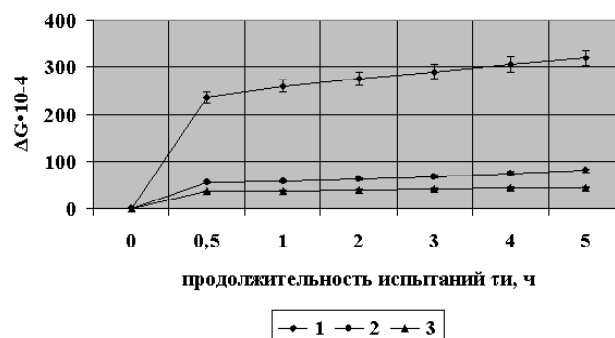


Рис. 3. Зависимость износостойкости различных пар трения от продолжительности испытания на машине СМТ-1 и вида покрытия на стали 45 в присутствии: 1 – контрольный образец сталь 45 без покрытия; 2 – образец с титаноборированным покрытием на стали 45, полученным способом ХТО при изотермической выдержке 4 часа; 3 – образец с титаноборированным покрытием на стали 45, полученным методом СВС при продолжительности изотермической выдержки 60 мин

Как показали проведенные испытания, износостойкость образцов с покрытиями, наносимыми при различных способах обработки, отличается не существенно. Поэтому сравнивались образцы с покрытиями, нанесенными методом СВС (продолжительность насыщения 60 мин.) и химико-термической обработки в изотермических условиях (продолжительность обработки 4 часа). Толщина покрытий в обоих случаях примерно одинакова. В качестве контрольного образца использовался образец из стали 45 без покрытия.

В результате испытаний установлено повышение износостойкости СВС покрытий по сравнению с диффузионным аналогом на 45–50 %, что связано с присутствием в покрытии сложнлегированных фаз и объясняется особенностями СВС-процесса. По сравнению с контрольным образцом, наблюдается повышение износостойкости в 7–8 раз.

Выводы

1. Метод СВС позволяет получать на углеродистых сталях качественные покрытия на основе боридов титана. При этом способ насыщения влияет на толщину и фазовый состав покрытий.

2. Двухстадийная СВС-технология насыщения позволяет получать покрытия большей толщины, чем одностадийная. Однако покрытия, полученные при совместном насыщении, характеризуются большей пластичностью.

Титано-борированные стали с СВС-покрытиями обладают улучшенными эксплуатационными свойствами по сравнению с диффузионными аналогами при снижении материальных и энергетических затрат.

Список литературы

1. Химико-термическая обработка металлов и сплавов : справочник / под ред. Л. С. Ляховича. – М. : Металлургия, 1981. – 424 с.

2. Лабунец В. Ф. Износостойкость боридных покрытий / В. Ф. Лабунец, Л. Г. Ворошнин, М. Ф. Киндрачук. – К. : Техніка, 1989. – 204 с.
3. Шатинский В. Ф. Защитные диффузионные покрытия / В. Ф. Шатинский, А.И. Нестеренко. – К. : Наукова думка, 1988. – 272 с.
4. Лахтин Ю. М. Поверхностное упрочнение сталей и сплавов / Ю. М. Лахтин // МиТОМ. – 1988. – № 11. – С. 11–14.
5. Ворошнин Л. Г. Борирование стали / Л. Г. Ворошнин, Л. С. Ляхович. – М. : Металлургия, 1978. – 239 с.
6. Ворошнин Л. Г. Борирование промышленных сталей и чугунов / Л. Г. Ворошнин. – Минск : Беларусь, 1981. – 237 с.
7. Мержанов А. Г. Процессы горения и синтез материалов / А. Г. Мержанов. – Черногловка : ИСМАН, 1998. – 512 с.
8. Grigor'ev Y.M. SHS coatings / Y.M. Grigor'ev, A.G. Merzhanov // Int. J. of SHS. – 1992 (Vol. 1). – № 4. – P. 600–639.
9. Шефер Г. Химические транспортные реакции / Г. Шефер. – М. : Мир, 1964. – 189 с.
10. Беккерт М. Справочник по металлографическому травлению / М. Беккерт, Х. Клемм. – М. : Металлургия, 1979. – 336 с.
11. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / [Г. Б. Синярев, Н. А. Ваголин, Б. Г. Трусов, Р. К. Моисеев]. – М. : Наука, 1982. – 263 с.
12. Получение борированных покрытий в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / [Б. П. Середа, В. И. Иванов, В. П. Грицай, Ю. И. Усенко] // Изв. ВУЗов. Черная Металлургия. – 1998. – № 9. – С. 57–61.
13. Гурьев А. М. Механизм диффузии бора, хрома и титана при одновременном многокомпонентном поверхностном легировании железоуглеродистых сплавов / А. М. Гурьев, С. Г. Иванов // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2011. – № 1. – С. 56–61.

Одержано 06.11.2014

Середа Б.П., Палехова І.В., Середа Д.Б. Застосування процесів самопоширеного високотемпературного синтезу для поверхневого зміцнення конструкційних сталей титаном і бором

Розглянуто газотранспортну СВС-технологію нанесення титано-борованих покриттів при різних способах обробки. Показані результати досліджень їх структури і властивостей. Наведені порівняльні дані експлуатаційних характеристик СВС-покриттів і їх дифузійних аналогів.

Ключові слова: самопоширений високотемпературний синтез, газотранспортна технологія, газотранспортні хімічні реакції, теплове samozапалення, титано-боридні покриття, дифузійне насичення, титано-боровані сталі.

Sereda B., Palekhova I., Sereda D. Application of processes of self-propagating high temperature synthesis for the superficial work-hardening construction steels with titan and boron

Gas-transport SHS- technology of causing of the titanic-boron coverings is considered at the different ways of treatment. The results of researches of their structure and properties are shown. Comparative data of operating descriptions of the SHS-coverings and their diffusive analogues are given.

Key words: self-propagating high-temperature synthesis, gas-transport technology, gas-transport chemical reactions, thermal spontaneous ignition, titanic-boron coverings, diffusive saturation, titanic-borated steels.