На правах рукописи

БЫКОВА Татьяна Михайловна

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СТАЛИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ДИФФУЗИОННЫХ БОРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

05.16.09 – Материаловедение (в машиностроении)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель – доктор технических наук, доцент,
Пугачева Наталия Борисовна

Официальные оппоненты: **Гузанов Борис Николаевич**, доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Российский государственный профессионально-педагогический университет», заведующий кафедрой металлургии, сварочного производства и методики профессионального обучения

Панин Сергей Викторович, доктор технических наук, профессор, ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, заведующий лабораторией механики полимерных композиционных материалов

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»

Защита диссертации состоится «15» декабря 2016 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета Д 212.285.04 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 28, ауд. Мт-329 (зал ученого совета ИММт)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=261728

Автореферат разослан « » _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Людмила Алексеевна Мальцева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. Диффузионные боридные покрытия давно и успешно используются для защиты поверхностей тяжелонагруженных деталей, эксплуатируемых в условиях циклически меняющихся температур и механических нагрузок. В работах Н.Н. Митроховича, В.П. Фетисова, Л.Г. Ворошнина, В.И. Похмурского, Б.Н. Гузанова, В.Е. Панина, С.Ю. Тарасова, А.В. Колубаева. О.В. Сизовой, Я.Б. Чернова, А.И. Анфиногенова, Н.И. Шурова рассмотрены различные методы нанесения таких покрытий и их свойства, что позволяет выбирать оптимальную технологию диффузионного борирования для конкретных деталей. В настоящее время широко известны работы школы физической мезомеханики под руководством академика РАН В.Е. Панина, посвященные самоорганизации структуры деформированного материала, в том числе и боридных покрытий, на разных масштабных уровнях. Анализ литературных данных показал, что практически отсутствуют работы, в которых сформулированы основные положения о влиянии того или иного элемента основы на строение и химический состав отдельных зон диффузионных боридных покрытий, а также на механизмы их разрушения при термомеханическом воздействии. Поэтому является весьма актуальным проведение исследований влияния легирующих элементов стали-основы на химический состав и распределение свойств борированных слоев, а также на характер деградации покрытий при термоциклировании и износе, особенно в условиях гетерогенного режима трения, когда между поверхностями протекают сложные и существенно отличающиеся по физической сущности процессы: окисление, связанное с доступом атмосферного кислорода, влаги и органической смазки на разных этапах отработки трибосопряжения, пластическая деформация отдельных микрообластей шероховатой поверхности, трещинообразование, адгезия, диффузия, схватывание.

Цель работы – установить влияние химического состава стали на строение, химический и фазовый составы, свойства диффузионных боридных покрытий, выбрать параметры неразрушающего контроля толщины покрытий.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Определить фазовый и химический составы и микромеханические свойства отдельных зон диффузионных боридных покрытий на сталях разного химического состава.
2. Изучить влияние толщины диффузионных боридных покрытий на изменение электромагнитных свойств образцов из стали 4Х5МФС.
3. Определить механизмы разрушения диффузионных боридных покрытий на углеродистой и штамповых сталях в условиях термоциклирования.
4. Установить взаимосвязь между составом боридного покрытия и его термостойкостью, износостойкостью, диффузионной стабильностью.

Научная новизна результатов работы заключается в следующем:

1. Установлено влияние легирующих элементов исследованных сталей на химический состав всех зон диффузионных боридных покрытий, соотношение слоев боридов MB и M_2B и фазовый состав переходной зоны на границе с основой.

2. Определена растворимость хрома, содержащегося в стали-основе, в боридах железа, образовавшихся в поверхностном слое после диффузионного борирования. Показано, что на сталях, легированных хромом, в покрытии формируются легированные бориды (Fe,Cr)B и $(Fe,Cr)_2B$, которые приобретают способность пластически формоизменяться при интенсивном трибологическом нагружении.

3. Показана возможность использования электромагнитных характеристик, а именно коэрцитивной силы, удельного электросопротивления и максимальной магнитной проницаемости, в качестве параметров неразрушающего контроля толщины боридных покрытий.

4. Экспериментально выявлена определяющая роль окислительных процессов на границе «сталь-покрытие» в разрушении боридных покрытий при термоциклировании на воздухе и положительная роль легирования покрытий хромом из стали-основы с точки зрения образования защитной тонкой оксидной пленки Cr_2O_3.

Теоретическая значимость

Диссертационная работа соискателя вносит вклад в развитие материаловедения, заключающийся в расширении существующих представлений о путях повышения защитных свойств диффузионных боридных покрытий за счет рационального выбора марки стали для деталей штампового и режущего инструмента, а также пар трения. Выполненные в работе исследования показали возможность существенного повышения стойкости диффузионных боридных покрытий в условиях термоциклирования и износа за счет их легирования хромом и кремнием из стали - основы.

Практическая значимость результатов исследований

Результаты работы используются на предприятии АО «Уралтрансмаш» для повышения износостойкости режущего инструмента и упрочнения пар трения. Разработана технологическая инструкция диффузионного борирования ряда деталей, используемых в производственном процессе. Соответствующие документы приложены к диссертационной работе.

Результаты исследований используются при чтении курса лекций и проведении лабораторных занятий по дисциплинам «Технология материалов и покрытий» для бакалавров по направлению подготовки 150.100.62 и «Химико-термическая обработка и покрытия» для магистров по направлению подготовки 150.100.68 ФГОУ ВПО УрФУ имени первого президента России Б.Н. Ельцина. Соответствующие документы приложены к диссертационной работе.

Исследования, представленные в диссертационной работе, выполнены в рамках выполнения госбюджетных тем № 01201268984 и 012001375907, программы № 13 фундаментальных исследований Отделения энергетики, машиностроения, механики и процессов управления “Многоуровневое исследование свойств и поведения перспективных материалов для современных узлов трения”, проекта

Президиума УрО РАН № 12-Т-1-1010, при поддержке гранта РФФИ № 13-01-00516 и гранта молодых ученых и аспирантов Президиума УрО РАН № 11-1-НП-388.

Методология и методы исследования

Научные исследования были проведены с привлечением современных методов материаловедения, физико-химического и спектрального анализа, металлографии, электронной растровой микроскопии. Применялись стандартизованные и оригинальные методики для проведения механических испытаний, определения твердости, испытаний износостойкости и термостойкости.

Положения, выносимые на защиту:

1. Химический и фазовый составы диффузионных боридных покрытий, обеспечивающие максимальную стабилизацию свойств поверхности деталей в условиях окисления и износа: содержание хрома в боридах железа должно быть не менее 4 мас. %, в переходной зоне содержание кремния должно составлять не менее 2 мас. % для формирования демпфирующей прослойки кремнистого феррита.
2. Результаты испытаний электромагнитных свойств образцов из стали 4Х5МФС без покрытий и после нанесения диффузионных боридных покрытий разной толщины.
3. Механизмы разрушения диффузионных боридных покрытий на углеродистой и штамповой сталях в условиях термоциклирования под нагрузкой в атмосферах азота, водорода и на воздухе. В воздушной атмосфере преобладает разрушение за счет окисления стали-основы на границе с покрытием, вызывающее отслоение боридов и их выкрашивание. В атмосфере азота выталкивающее действие на бориды железа оказывает увеличение объема стали под покрытием в местах локализации пластической деформации, связанное с поступлением азота. В восстановительной атмосфере разрушение покрытия происходит за счет множественного квазипериодического растрескивания, характер которого определяется пластичностью основы.
4. Механизм деградации боридных покрытий при интенсивном трибологическом нагружении в паре трения «вал-втулка», заключающийся в пластическом формоизменении боридов железа, фрагментации их зерен и выглаживании поверхностей сопряжения.

Достоверность основных научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обеспечена применением апробированных методик и современного оборудования, проверкой полученных результатов альтернативными методами исследования, а также их соответствие данным других исследователей.

Апробация результатов. Основные положения и результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на следующих российских и международных конференциях: IV и V Российская научно-техническая конференция «Ресурс и диагностика материалов и конструкций» (Екатеринбург, 2009 и 2011); X Международная научно-техническая уральская школа-семинар металловедов-молодых ученых (Екатеринбург, 2009); XIX Петербургские чтения по проблемам прочности, посвященные 130-летию со дня рождения академика АН УССР Н.Н. Давиденкова (Санкт-Петербург, 2010); VI и VII Всероссийская

конференция «Механика микронеоднородных материалов и разрушение» Екатеринбург, 2010 и 2012); Международная конференция по физической мезомеханике, компьютерному конструированию и разработке новых материалов (Томск, 2011), V Международная конференция «Деформация и Разрушение Материалов и Наноматериалов» (Москва, 2011); XXI Уральская школа металловедов-термистов (Магнитогорск, 2012); I и II Международные интерактивные научно-практические конференции «Инновации в материаловедении и металлургии» (Екатеринбург, 2012, 2013); XIII Международная конференция «Физика прочности и пластичности материалов» (Самара, 2012); Научно-практическая конференция «Актуальные вопросы конструкционной прочности и износостойкости деталей машин» (Нижний Тагил, 2014);VIII, IX и X Российские научно-технические конференции «Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций» (Екатеринбург, 2014, 2015 и 2016).

Публикации: основное содержание работы отражено в 13 публикациях, в том числе в 4 статьях в рецензируемых научных журналах определенных ВАК России.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы, включающего 150 наименования. Содержание диссертации изложено на 164 страницах, включая 57 рисунка, 13 таблиц и 4 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность тематики исследований, сформулирована цель работы и задачи исследования, перечислены полученные автором результаты, раскрыта их научная и практическая ценность, представлены положения, выносимые на защиту, описана структура диссертации.

Первая глава посвящена обзору современного состояния исследуемой тематики. Анализ существующих методов борирования сталей показал, что строение боридных покрытий существенно зависит от состава насыщающей смеси, от способа борирования, от температуры и длительности процесса. Все эти факторы влияют на конечный результат и определяют физико-механические свойства поверхностного слоя после борирования. Представлены результаты выполненных ранее исследований по изучению кинетики образования борированного слоя и механизмов его формирования. Сформулированы цель и задачи исследования.

Вторая глава посвящена описанию исследуемых материалов, применяемого оборудования и использованных методик.

Исследование кинетики формирования, состава, структуры и свойств, диффузионных боридных покрытий выполнены на сталях различного химического состава следующих марок: Ст3, 4Х5МФС, 7ХМФС, 12Х18Н10Т, 55Х6В3СМФ, У8, ШХ15, в которых варьировалось содержание C, Cr, Si и ряда других химических элементов.

В качестве метода нанесения покрытий выбрано термодиффузионное порошковое насыщение в герметичных контейнерах с плавким затвором. Для

приготовления насыщающей смеси использовали карбид бора B_4C, окись алюминия Al_2O_3 активатор тетрафтороборат натрия $NaBF_4$.

Структуру и фазовый состав боридных слоев исследовали с помощью металлографического (на микроскопе NEOPHOT 21) и фазового рентгеноструктурного (с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-700 в монохроматизированном k_α-излучении хромового анода) анализов. Химический состав и характер распределения легирующих элементов определяли методом локального микрорентгеноспектрального анализа на растровом электронном микроскопе TESCAN VEGA II, оснащенном системой рентгеновского энергодисперсионного (ЭДС) микроанализа INCA ENERGY 450 и волнодисперсионного микроанализа INCA WAVE 700 с ADD детектором фирмы OXFORD.

Микротвердость покрытий определяли на приборе LEICA с программным обеспечением Materials Workstation при нагрузках 25 и 50 г. Кроме того, каждая зона покрытий была исследована на инструментированном микротвердомере FISHERSCOPE 2000xym с системой кинетического микроиндентирования, что позволило определить значения микротвердости, модуля Юнга, полной работы вдавливания индентора (А), работ сил упругого последействия ($A_{рел.}$) и остаточного формоизменения ($A_{о.ф.}$) (Рисунок 1).

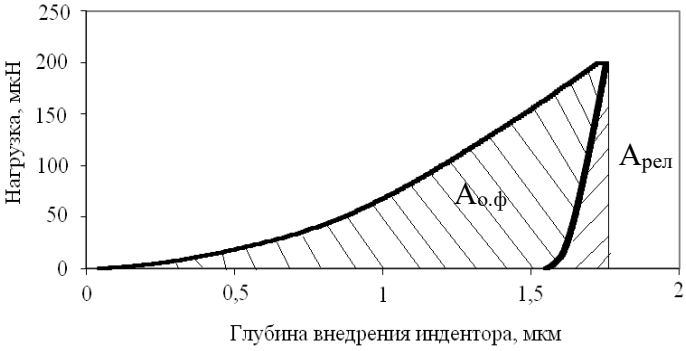


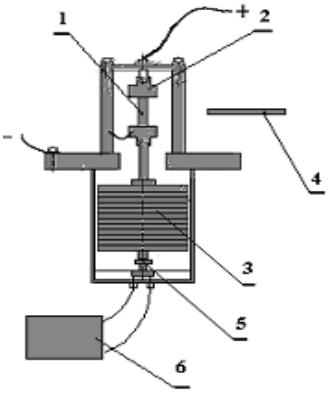
Рисунок 1 – Схема расчетов работы остаточного формоизменения ($A_{о.ф.}$) и работы сил релаксации ($A_{рел.}$)

Использован условный показатель пластичности (φ) каждой зоны покрытий, который оценивали по формуле:

$$\varphi = \frac{A_{о.ф.}}{A} \cdot 100\% \text{.....(1).}$$

Для проведения исследования магнитных свойств диффузионных боридных покрытий использовался оригинальный компьютеризированный магнитно – измерительный комплекс, оснащенный приставным магнитным устройством, предназначенным для определения магнитных характеристик изделий из ферромагнитных материалов. Определяли следующие магнитные характеристики: коэрцитивную силу (H_c, А/см), значение остаточной магнитной индукции (В, мТ) и индукции в максимальном поле (B_{max}, мТ), дифференциальную магнитную проницаемость (μ_d). Электросопротивление измеряли с помощью микроомметра Б33-010-2.

Для оценки стойкости боридных покрытий к растрескиванию проведены испытания на термоциклирование при постоянно действующей растягивающей нагрузке 193 Н. Схема специализированного экспериментального стенда для проведений испытаний на термоциклирования приведена на рисунке 2.



1– образец; 2 – устройство для подвески образца; 3 – наборный груз; 4 – оптический пирометр Луч; 5 – датчик, для определения удлинения образца; 6 – двухкоординатный самописец Н307

Рисунок 2 – Установка для термоциклирования:

Режим термоциклирования – нагрев до 1000, 1100 и 1200 °С, на воздухе, в азоте и водороде. Длительность цикла составляла 120 с (60 с нагрев и 60 с охлаждение). В процессе термоциклирования проводилась фотосъемка образцов в конце каждого цикла нагрева и охлаждения. Диффузионную стабильность покрытия определяли по изменению толщины покрытий вблизи головок образцов после нагревов до 1200 °С при термоциклировании в восстановительной атмосфере.

Износостойкость покрытий оценивали по результатам воздействия на образцы полусферического индентора из твердого сплава ВК9, совершающего возвратно-поступательное движение по поверхности со средней скоростью 0,006 м/с с нагрузками 196, 392 и 588 Н. Кроме того, проводили испытания на машине трения СМТ-I по схемам нагружения «вал-втулка» и «вал-пластина» (Рисунок 3). При использовании схемы «вал-пластина» вал изготавливали из легированной закаленной стали марки 40Х, диффузионному борированию подвергали материал неподвижных пластин. При испытаниях по схеме «вал-втулка» борировали вал, а неподвижная втулка была изготовлена из закаленной стали 40Х.

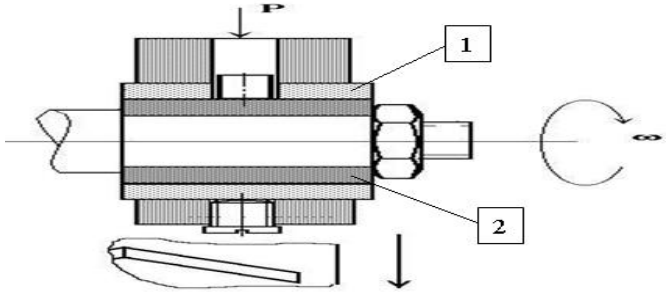


Рисунок 3 – Испытательная машина СМТ – 1: 1 - пластина (втулка), 2 –вал.

Третья глава посвящена исследованию структуры, химического и фазового составов, микромеханических и электромагнитных свойств диффузионных боридных покрытий на сталях после ХТО по одному режиму – нагрев до температуры 900 °С и выдержка 6 часов. Покрытия на исследованных сталях отличаются по строению, химическому и фазовому составу, что объясняется различной диффузионной подвижностью бора в углеродистых и легированных сталях, а также образованием не только боридов железа, но и боридов легирующих элементов.

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), основу покрытия составляет борид Fe_2B (светлые иглы Рисунок 4 а). На штамповых сталях 4Х5МФС и 7ХМФС боридные иглы фазы Fe_2B скругляются. Фазы FeB и Fe_2B содержат хром в количествах, близких его содержанию в стали-основе, т.е. по сути являются легированными боридами (Fe,Cr)B и $(Fe,Cr)_2B$. Переходная зона представляет механическую смесь борированного феррита, в котором содержание бора плавно убывает до нуля, и глобулярных частиц боридов хрома, вольфрама, молибдена и титана (Рисунок 4 б, в). Легирующие элементы стали тормозят процесс насыщения бором – при одинаковых режимах насыщения на стали 12Х18Н10Т формируется покрытие меньшей толщины по сравнению с малоуглеродистой сталью Ст3 и штамповыми сталями. В покрытии образуются бориды железа, легированные хромом и никелем (Fe,Cr,Ni)B и $(Fe,Cr,Ni)_2B$ эти бориды не имеют выраженного игольчатого строения, как на углеродистой или штамповых сталях, граница между покрытием и сталью ровная. На границах аустенитного зерна под покрытием наблюдаются мелкие бориды хрома, идентифицированные как Cr_5B_3, которые образуются по границам аустенитного зерна в основе на глубине до 100 мкм (Рисунок 4 г). Бориды Ti_2B_5 и Ti_2B равномерно распределены в узкой (до 30 мкм) прослойке на границе покрытия с основой. На сталях У8 и ШХ15 диффузионная подвижность бора понижена в связи с высоким содержанием углерода, поэтому борированный слой состоит в основном из борида FeB, узкой зоны борида Fe_2B, под которой расположен слой перлита с избыточным цементитом (Рисунок 4 д, е).

Результаты исследований показали, что хром, обладая атомным радиусом близким по значению атомному радиусу железа, входит в состав образующихся боридов железа. Кремний не растворяется в боридах железа и оттесняется в процессе ХТО на границу с основой, легирует феррит и снижает значение микротвердости, образуя «демпфирующую» прослойку кремнистого феррита. Никель может легировать бориды железа до концентрации не более 4 мас. %, при более высоком содержании его в основе, например в стали 12Х18Н10Т, он, как углерод и кремний, оттесняется на границу с основой, тормозя рост покрытия и способствуя повышению в нем концентрации бора за счет увеличения количества боридов МВ в покрытиях (Таблица 1). Титан, вольфрам, ванадий, молибден, ниобий не входят в состав боридов железа и подобно углероду, кремнию и никелю, оттесняются на границу с основой, образуя дисперсные бориды.

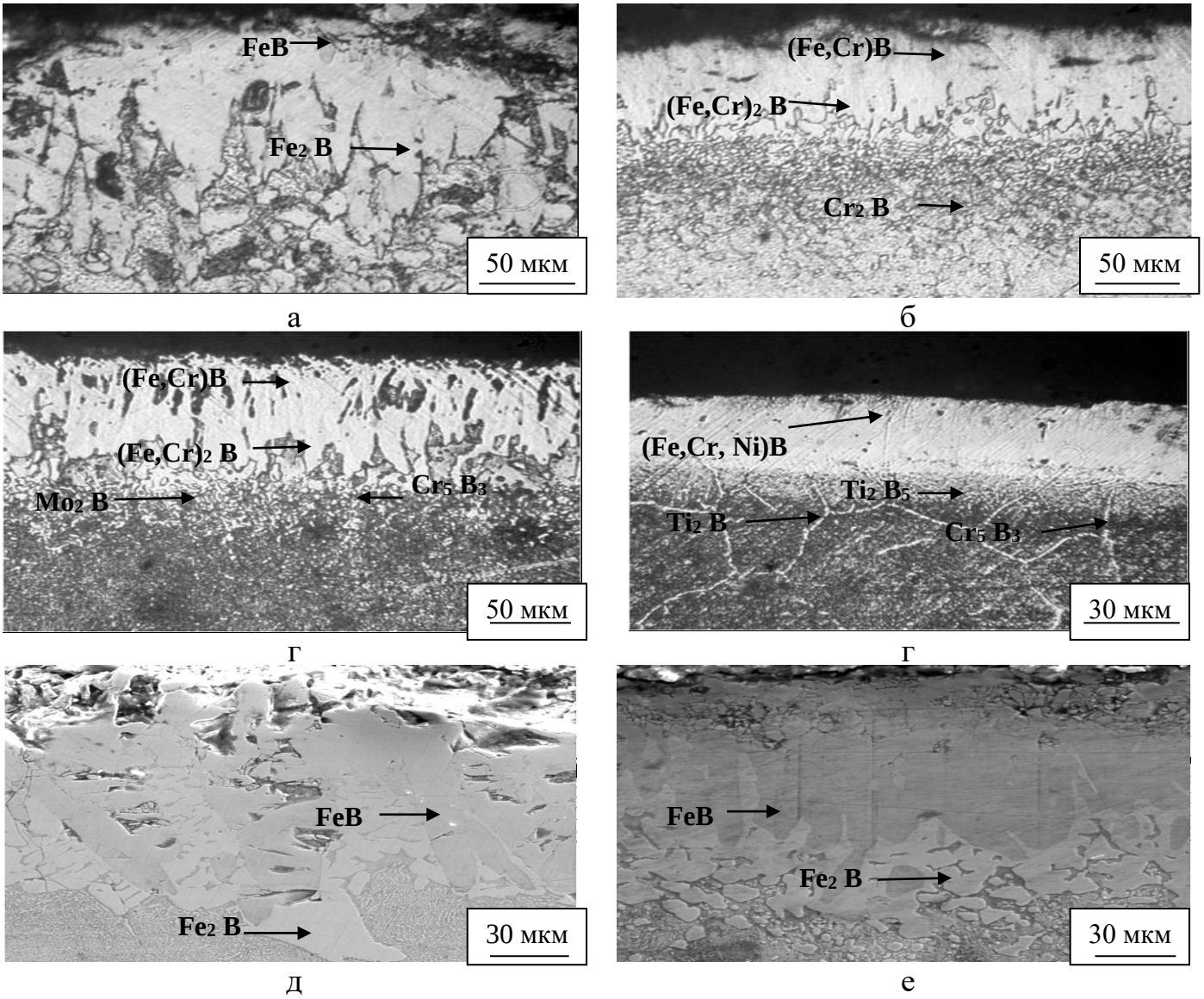


Рисунок 4 – Микроструктура боридных покрытий:
а – сталь марки Ст3; б – 4Х5МФС; в – 7ХМФС; г – 12Х18Н10Т;
д – У8; е – ШХ15.

Таким образом, при диффузионном борировании сталей формируются градиентные покрытия, состоящие из трех последовательно расположенных слоев, отличающихся друг от друга химическим и фазовым составами и свойствами, которые определяются химическим составом стали-основы. Внешний слой покрытия (1) состоит из боридов МВ, под ним слой (2) из боридов M_2B, и слой (3) на границе со сталью-основой, состоящий их перлита (Ст3) или перлита с избыточным цементитом (У8 и ШХ15), либо из твердого раствора бора и кремния в феррите с частицами боридов Cr_2B, Mo_2B, V_2B, Cr_5B_3 на стали 4Х5МФС и 7ХМФС, на стали 12Х18Н10Т слой состоит из аустенита с повышенным содержанием никеля и частиц боридов Ti_2B, Ti_2B_5, Cr_5B_3 Схематичное строение градиентных боридных покрытий изображено на рисунке 5.

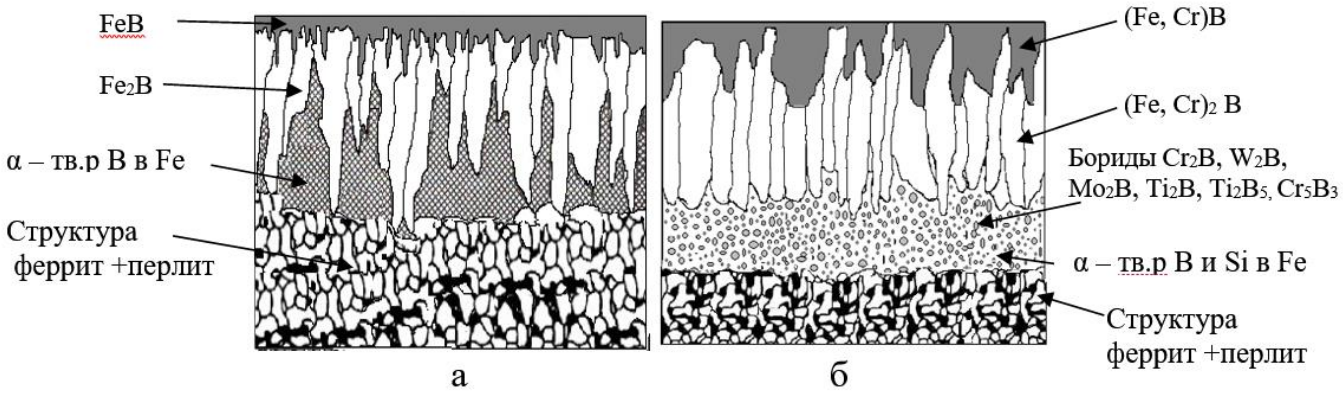


Рисунок 5 – Схема градиентных боридных покрытий:
а – на стали марки Ст3; б – на стали 4Х5МФС

Градиетность боридных покрытий определяется характером распределения бора после диффузионного насыщения. Химические элементы основы либо растворяются в образующихся при ХТО боридах железа (Cr и Ni), либо оттесняются на границу с основой (Si, Ti, Mo, V, Ni) – рисунок 6 а. В соответствие с химическим и фазовым составом разных слоев покрытия меняются их свойства (Рисунок 6 б): микротвердость (HV), контактный модуль упругости (E), условный показатель пластичности (φ).

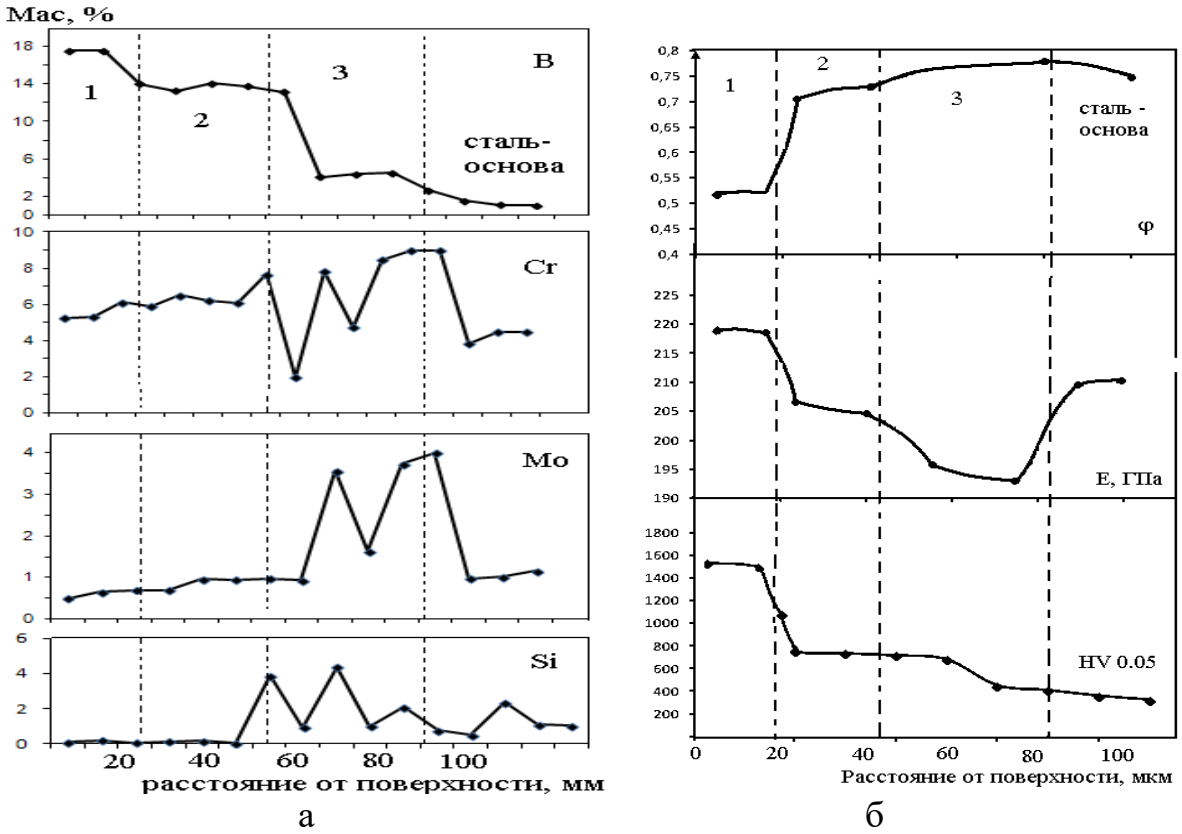


Рисунок 6 – Градиентное распределение свойств диффузионного боридного покрытия на стали 4Х5МФС: а – распределение химических элементов по толщине боридного покрытия; б – распределение микротвердости, условного запаса пластичности φ и модуля упругости E

Таблица 1 - Параметры боридных покрытий на исследованных сталях

Марка стали	Толщина, мкм	MB/M_2B	HV 0,05			Фазовый состав
			Зона MB	Зона M_2B	Переходная зона	
Ст3	100	0,22	1600	1200	400	FeB, Fe_2B
У8	100	2,2	1300	800	300	FeB, Fe_2B
4Х5МФС	100	1	1550	1300	600	(Fe,Cr)B, $(Fe,Cr)_2B$, Cr_2B V_2B, Mo_2B
7ХМФС	100	2,03	1800	1400	600	(Fe,Cr)B, V_2B, Mo_2B, Cr_5B_3
55Х6В3СМФ	100	1,2	1800	1450	500	(Fe,Cr)B, $(Fe,Cr)_2B$
ШХ15	100	2,03	900	700	300	(Fe,Cr)B, $(Fe,Cr)_2B$
12Х18Н10Т	60	2,3	2000	1600	600	(Fe,Cr,Ni)B, Ti_2B_5, Ti_2B, Cr_5B_3

По результатам кинетического микроиндентирования каждой зоны покрытий получены значения модуля Юнга для каждой зоны боридного покрытия и были построены диаграммы нагружения (P – h), где P – нагрузка на индентор, мН, а h – глубина внедрения индентора, мкм. Анализ диаграмм нагружения позволил определить условный показатель пластичности (φ) каждой зоны покрытия, который характеризует способность материала формировать отпечаток определенной глубины после снятия нагрузки при индентировании. Говоря о максимальном значении, φ подразумевается максимальная глубина остаточного отпечатка после индентирования зоны покрытия.

Легирование элементами основы повлияло на значение φ. Сталь марки Ст3 характеризуется максимальными значениями этого показателя (94 %) по сравнению с другими исследованными сталями, т.е. при одинаковой нагрузке глубина внедрения индентора наибольшая (Рисунок 7 а). Переходная зона боридного покрытия на стали 4Х5МФС характеризуется максимальными значениями φ, чуть ниже этот показатель на сталях марок 12Х18Н10Т, 55Х6В3МФС и Ст3, заметно ниже - на стали 7ХМФС (Рисунок 7 б, Таблица 2). Основная рабочая зона покрытий – зона боридов M_2B более пластична на стали марки 4Х5МФС, затем 55Х6В3СМФ, Ст3, 7ХМФС и 12Х18Н10Т (Рисунок 7 в, Таблица 2). Внешняя зона боридов MB характеризуется наибольшим значением φ на стали 55Х6В3СМФ по сравнению с другими сталями (Рисунок 7 г). Таким образом, сравнивая значения показателя φ зон покрытий на исследованных сталях, можно ожидать наибольшую износостойкость покрытий на сталях 4Х5МФС и 55Х6В3СМФ, т.к. в них можно ожидать уменьшение или полное исключение вероятности образования сколов и микротрещин при интенсивном трибологическом нагружении.

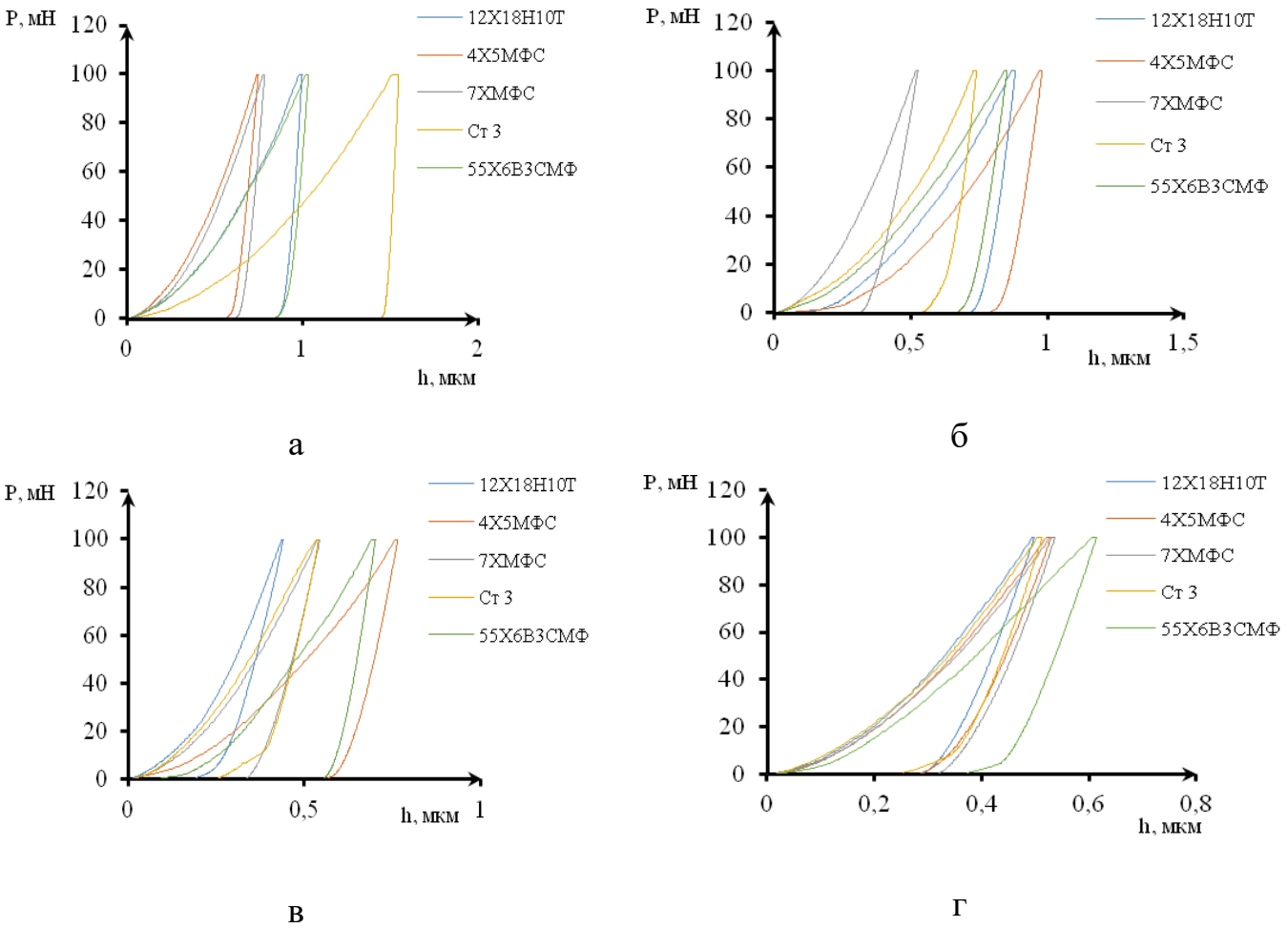


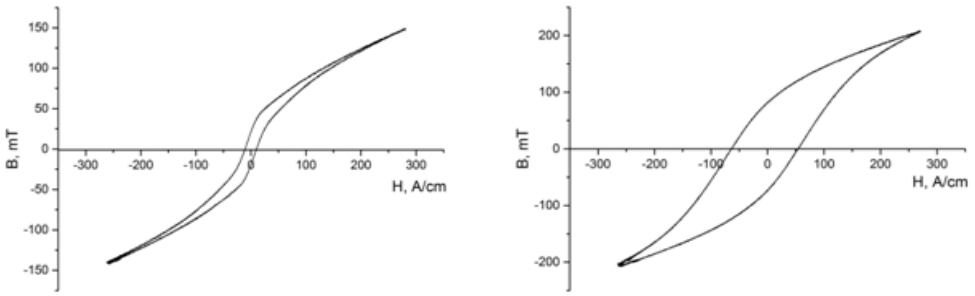
Рисунок 7 – Результаты микроиндентирования разных зон боридных покрытий: а – основа; б – переходная зона; в – зона M_2B; г – зона МВ

Значения контактного модуля упругости всех зон покрытия на стали 12Х18Н10Т намного превышают соответствующие значения на других сталях, что может отрицательно сказаться на поведении покрытия при термическом и механическом нагружении. Наименьшие различия значений Е между зонами покрытия отмечены в на стали 4Х5МФС, что является предпочтительным при эксплуатации деталей, а максимальные - на стали 7ХМФС (Таблица 2).

Таблица 2 – Изменение значений модуля упругости (Е) и запаса пластичности (φ) каждой зоны боридных покрытий

Марка стали	Е, ГПа/ φ,%			
	зона МВ	зона M_2B	переходная зона	основа
Ст3	245/ 53	206/ 59	195/ 74	189/ 94
4Х5МФС	219/ 55	205/ 73	193/ 79	212/ 75
12Х18Н10Т	302/ 52	256/ 44	225/ 78	226/ 86
7ХМФС	258/ 56	198/ 57	169/ 56	224/ 77
55Х6В3СМФ	263/57	212/67	198/77	212/68

При нанесении диффузионных покрытий на детали всегда встает вопрос о возможности проведения неразрушающего контроля толщины получаемых покрытий. Для определения параметров неразрушающего контроля толщины боридных покрытий были выполнены исследования электромагнитных свойств образцов из стали 4Х5МФС без покрытия и с покрытиями разной толщины (50,100,150 и 200 мкм). Показано, что при нанесении боридного покрытия характер и параметры петли гистерезиса существенно меняются (Рисунок 8). При анализе полученных зависимостей определялись точки максимумов дифференциальной магнитной проницаемости и их значения. Коэрцитивная сила после борирования значительно возросла (с 9 А/см до 50 – 55 А/см). В области сильных полей заметно увеличение максимальной магнитной индукции. Остаточная индукция после борирования также возросла (с 27 мТ до 75 мТ).



а б

Рисунок 8 – Петли магнитного гистерезиса образцов из стали 4Х5МФС:
а – без покрытия, б – покрытие 100 мкм

Эти изменения также отразились и на дифференциальной магнитной проницаемости (μ_d) образцов и на удельном электросопротивлении (ρ) образцов с боридным покрытием (Рисунок 9). Средние значения максимальной дифференциальной магнитной проницаемости убывают при увеличении толщины боридного слоя до 100 мкм. Значения удельного электросопротивления монотонно возрастают с увеличением толщины боридного покрытия.

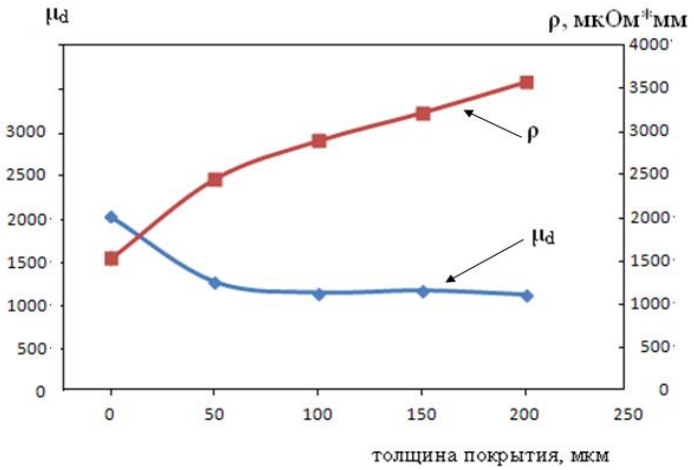


Рисунок 9 – Максимальные значения дифференциальной магнитной проницаемости и удельного электросопротивления образцов из стали 4Х5МФС с различной толщиной покрытия

В качестве параметра неразрушающего контроля толщины боридных покрытий может быть использовано значение удельного электросопротивления, значения максимальной магнитной проницаемости можно использовать для контроля наличия боридного покрытия толщиной не менее 100 мкм, что актуально при контроле степени износа борированного слоя в процессе эксплуатации деталей для решения вопроса о продлении ресурса.

В четвертой главе приведены результаты испытаний на термоциклирование без приложения внешней нагрузки в воздушной атмосфере с максимальной температурой цикла 900°С и испытания на термоциклирование с постоянно действующей растягивающей нагрузкой в атмосферах азота, водорода и на воздухе.

При испытаниях на термоциклирование без приложения внешней нагрузки на углеродистой стали иглы боридов Fe_2B в покрытии выталкивались оксидами железа. На стали 7ХМФС наблюдали растрескивание боридного покрытия во взаимно перпендикулярных направлениях. В большей степени покрытие сохранилось на стали 4Х5МФС, что связано с некоторым запасом пластичности (максимальными значениями показателя φ) слоя боридов $(Fe,Cr)_2B$, установленном при микроиндентировании. На аустенитной стали покрытие состоит практически только из фазы МВ, существенно отличающейся от стали-основы по значениям коэффициента термического линейного расширения, поэтому при термоциклировании происходит отслаивание покрытия.

Термоциклирование на специализированном стенде при постоянно действующей растягивающей нагрузке 193 Н в атмосферах воздуха, азота и водорода образцов с покрытиями из сталей Ст3 и 4Х5МФС показало, что в поверхностном слое одновременно происходят несколько процессов: во-первых, образование периодически распределенных поперечных трещин на поверхности образцов из-за различий деформаций основы и покрытий; во-вторых, взаимодействие поверхности с окружающей атмосферой (воздухом, азотом и водородом); в-третьих, диффузионное взаимодействие покрытия с основой.

При термоциклировании в воздушной атмосфере образцов из стали Ст3 преобладает процесс окисления, который проявляется в проникновении кислорода по линейным межзеренным границам боридов в покрытии в сталь-основу (Рисунок 10). Методами фазового рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализов установлено, что на границе «сталь-покрытие» образуется смесь оксидов FeO и Fe_2O_3, «выталкивающих» бориды железа.

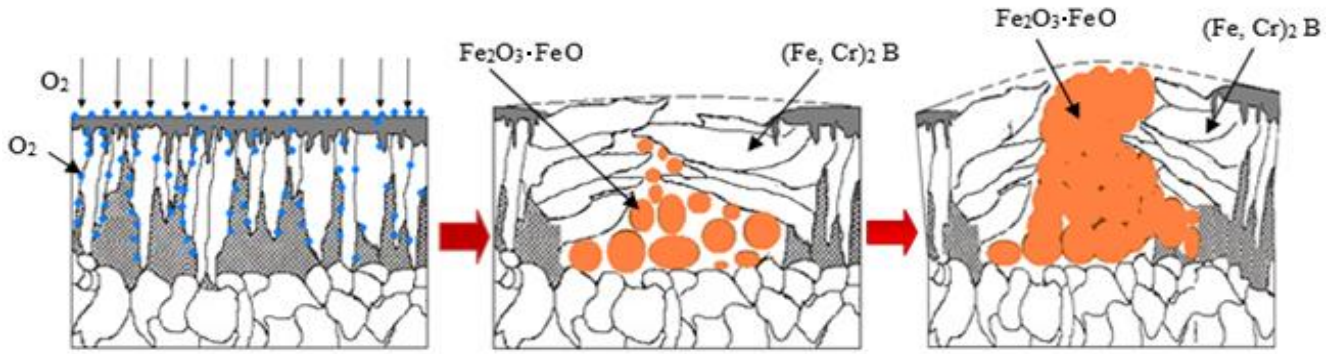
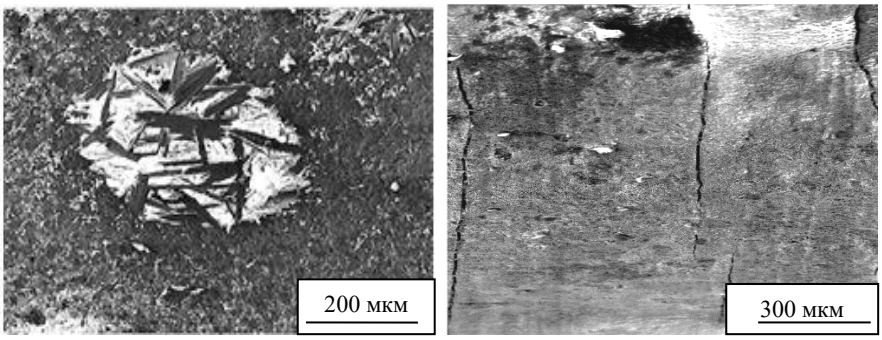


Рисунок 10 – Схема разрушения диффузионного боридного покрытия на образцах из стали марки Ст3 при термоциклировании под нагрузкой в воздушной атмосфере

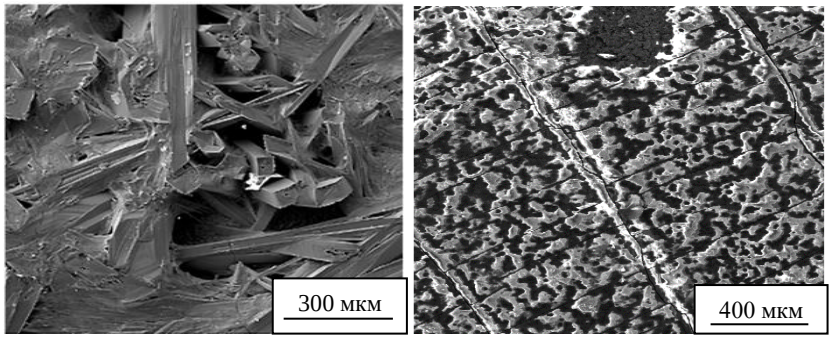
В результате на поверхности образцов образуются множественные «пузыри» и «вспучивания» покрытия (Рисунок 11 а), которые с увеличением длительности испытаний приводят к отслаиванию борированного слоя и окислению основы. На образцах из стали 4Х5МФС в этих условиях образуется тонкая защитная пленка оксида Cr_2O_3, поэтому разрушение покрытия происходит только за счет образования квазипериодических трещин на поверхности (Рисунок 11 б).



а б

Рисунок 11 – Характер разрушения диффузионных боридных покрытий при термоциклировании 1000 °С на воздухе: а – на Ст3, б – на стали 4Х5МФС

При термоциклировании в атмосфере азота происходит проникновение азота через боридное покрытие в сталь-основу, при этом увеличивается объем слоя стали-основы под покрытием, что оказывает расклинивающее воздействие на зерна боридов. На поверхности образцов из углеродистой стали Ст3 наблюдали массовый разворот игл боридов вдоль поверхности, а на участках образования квазипериодических прерывистых трещин – диффузионный рост игл боридов (Рисунок 12 а). На штамповой стали 4Х5МФС в таких же условиях испытаний наблюдали множественные квазипериодические сплошные трещины: более широкие первичные трещины расположены под углом 45 градусов к оси образца, перпендикулярно им – более тонкие вторичные (Рисунок 12 б).



а б

Рисунок 12 – Характер разрушения диффузионных боридных покрытий при термоциклирование стали в азоте при 1200 °С: а – Ст 3, б – 4Х5МФС

При термоциклировании в восстановительной атмосфере (в водороде) на Ст3 разрушение покрытия происходит путем квазипериодического прерывистого растрескивания, переходящего в стохастически разветвленное при больших

степенях деформации в области шейки (Рисунок 13 а, б). Пластическая деформация образца в шейке составила 98 %. На стали 4Х5МФС разрушение покрытия носит характер квазипериодического растрескивания с образованием сплошных трещин по диаметру и вдоль образца, пластическая деформация составила всего 21 % (Рисунок 13 в, г).

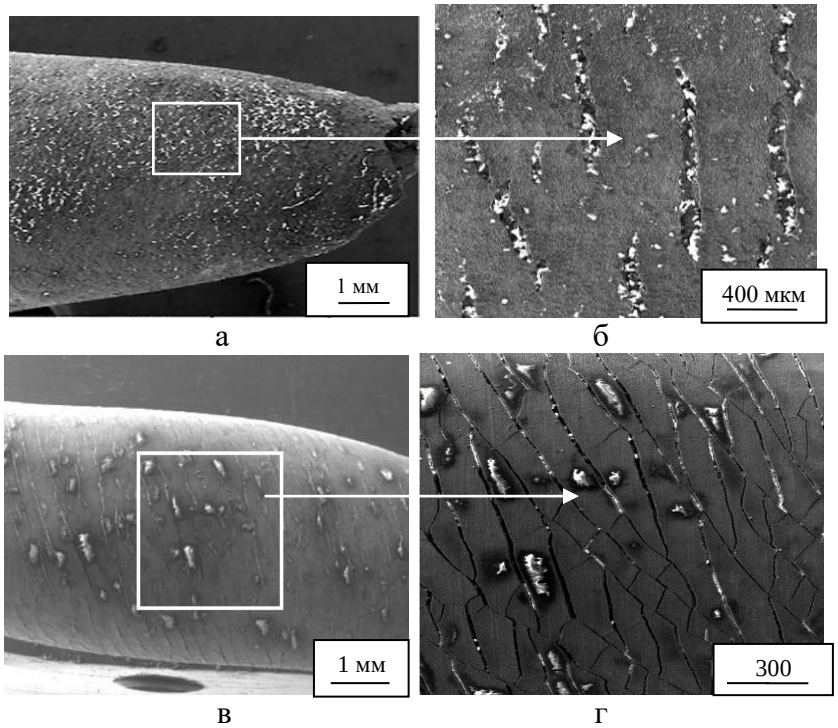


Рисунок 13 – Рельеф поверхности после термоциклирования при 1000 °С в водороде: а, б – на Ст3; в, г – на стали 4Х5МФС

Таким образом, разрушение борированного слоя при термоциклировании во многом определяется окислительными процессами, происходящими на поверхности. С этой точки зрения долговечность покрытия на сталях, содержащих не менее 5 мас. % хрома, существенно выше за счет образования защитного окисла Cr_2O_3.

Диффузионную стабильность покрытий, т.е. степень диффузионного взаимодействия с основой, оценивали по изменению их толщины и химического состава после термоциклирования в водороде, чтобы исключить влияние окислительных процессов при нагревах до максимальной температуры 1200 °С. На образцах из Ст3 происходит оплавление покрытия в центральной части образца, боковая поверхность гладкая, зеркальная. Как известно, температура плавления борида Fe_2B стехиометрического состава составляет 1410 °С, однако в соответствие с диаграммой «Fe – B» при концентрации бора менее 10 масс. % оплавление может происходить при более низких температурах, вплоть до 1177 °С с образованием эвтектики «γ-Fe–Fe_2B». Отдельные зерна Fe_2B или их скопления проникают в основу на глубину до 1 мм, они окружены перлитно-ферритной основой и не представляют собой сплошное покрытие. Эффективная толщина покрытия уменьшилась до 50 мкм.

На образцах из стали 4Х5МФС не происходит глубокого проникновения бора в основу. Образование на границе с основой боридов молибдена и ванадия в

покрытии на стали 4Х5МФС оказало барьерное действие при его диффузионном взаимодействии с основой. После 13 циклов толщина покрытия увеличилась до 200 мкм, отмечено увеличение доли борида $(Fe,Cr)_2B$ в покрытии и диффузия бора по границам зерен под покрытием. Покрытие сохраняет свою сплошность и обеспечивает упрочнение всей поверхности.

В пятой главе приведены исследования влияния химического состава стали-основы на трибологические свойства диффузионных боридных покрытий, в том числе на механизмы их деградации. Износостойкость покрытий оценивали по результатам воздействия на образцы индентором из твердого сплава ВК9 и в процессе фрикционных испытаний по схемам «вал – пластина» и «вал – втулка» при нагрузках от 196 до 1274 Н.

При испытаниях индентором из твердого сплава ВК9 характер повреждения борированных слоев на исследованных сталях существенно отличается. При малых нагрузках (196 Н) минимальный износ характерен для покрытия на штамповой стали 7ХМФС, а максимальный – на углеродистой стали Ст3, что определяется значениями твердости этих покрытий. При исследовании рельефа поверхности износа образцов из стали 7ХМФС была обнаружена магистральная трещина в центре дорожки (Рисунок 14), которая при увеличении нагрузки на индентор облегчила выкрашивание покрытия. Появление этой трещины, скорее всего, обусловлено образованием избыточного цементита при формировании покрытия за счет оттеснения углерода из поверхностных слоев. Как и следовало ожидать, с увеличением нагрузки износ покрытий на всех исследованных сталях возрастает. При этом линейный износ боридного покрытия при нагрузке 392 Н и 588 Н на стали 4Х5МФС минимален по сравнению с другими сталями (Таблица 3). Наблюдали пластическое формоизменение зерен $(Fe,Cr)_2B$ под действием индентора, что согласуются с данными, полученными при микроиндентировании покрытий, а именно, с установленным максимальным значением показателя φ для покрытия на стали 4Х5МФС.

Таблица 3 – Глубина дорожки износа различных сталей после испытаний индентором из сплава ВК9

Марка стали	Нагрузка, Н		
	196	392	588
	Глубина дорожки износа, мкм		
Ст3	100	220	330
4Х5МФС	69,79	90	110
7ХМФС	21,32	130	140
12Х18Н10Т	64,28	100	280

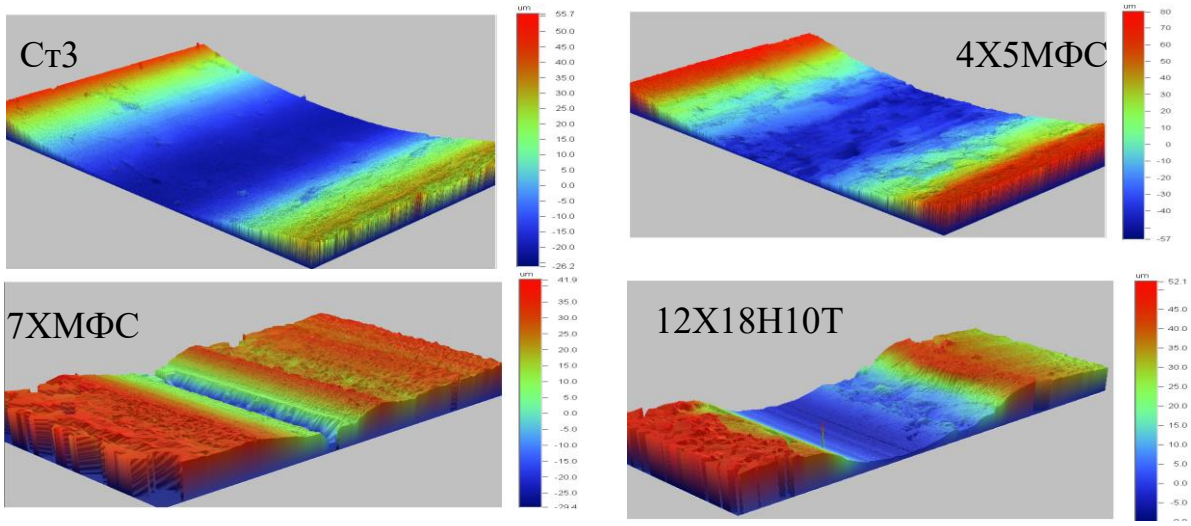
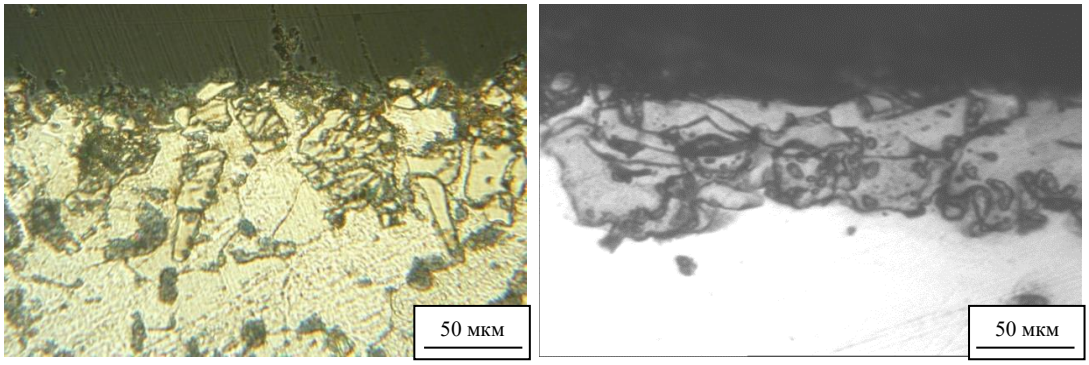


Рисунок 14 – Рельеф дорожки износа боридных покрытий после испытаний по схеме «палец – пластина» при нагрузке 196 Н.

При испытаниях по схеме «вал – пластина» в образующейся дорожке износа наблюдали пластическую деформацию и фрагментацию зерен боридов $(Fe,Cr)_2B$. После закалки образца с боридным покрытием стойкость к износу увеличилась - глубина дорожки закаленного образца при тех же режимах испытания уменьшается в 2 раза. Это связано с образованием мартенсита и увеличением твердости стали-основы под покрытием.



а б

Рисунок 15 – Структура покрытия после испытаний при 196 Н со скоростью вращения вала 2 м/с: а - на стали Ст3; б - на стали 4Х5МФС

Эксплуатационные испытания диффузионных боридных покрытий проводили на штампе для холодного деформирования из стали 4Х5МФС при деформировании слоистых композиционных материалов «сталь 12Х18Н10Т - сталь 20 - сталь 12Х18Н10Т», полученных путем прокатки или сварки взрывом. В процессе испытаний композитов на штамп оказывались многократные статические нагрузки до 10 т. Диффузионное боридное покрытие начальной толщиной 150 мкм выдержало многократные нагружения композитов, планируется дальнейшее использование штампа. На поверхности штампа наблюдали пластическую деформацию боридов железа, аналогичную наблюдаемой при испытаниях

индентором из сплава ВК9 и по схеме «вал – пластина» в дорожках износа. Также были проведены стендовые испытания диффузионного боридного покрытия на деталях пары трения «вал-втулка» и режущем инструменте в условиях АО «Уральский завод транспортного машиностроения» (г. Екатеринбург). В ходе испытаний на вал действовали статические нагрузки до 15 т. Показано, что нанесение диффузионных боридных покрытий увеличило срок эксплуатации деталей не менее чем в 3 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что легирующие элементы стали - основы определяют кинетику формирования, химический и фазовый состав и свойства диффузионных боридных покрытий. На сталях после борирования формируются градиентные покрытия, состоящие не менее чем из 3-х слоев, отличающихся по составу и свойствам.
2. Показано, что оптимальными свойствами обладают покрытия на сталях, содержащих не менее 5 масс.% хрома, что проявилось в увеличении значений условного показателя пластичности φ, выравнивании значений контактного модуля упругости E между слоями покрытия, повышении стойкости к окислению за счет формирования пленки Cr_2O_3 и при формоизменении покрытий во время испытаний износостойкости.
3. Кремний оказывает положительное влияние на защитные свойства покрытий за счет образования демпфирующей прослойки кремнистого феррита на границе между покрытием и сталью-основой.
4. Установлены зависимости электромагнитных характеристик образцов из стали 4Х5МС от толщины боридных покрытий:
   - значения удельного электросопротивления образцов повышается при увеличении толщины боридных покрытий, что позволяет использовать этот показатель для контроля толщины упрочненного слоя;
   - при нанесении боридного покрытия коэрцитивная сила увеличивается в 6 раз, максимальная магнитная индукция в 1,5 раза, остаточная индукция в 3,5 раза, однако при увеличении толщины покрытий более 100 мкм эти показатели практически не меняются;
   - значения максимумов дифференциальной магнитной проницаемости существенно уменьшаются в интервале толщин покрытий 0 – 100 мкм, что позволяет контролировать наличие покрытия толщиной до 100 мкм.
5. Разрушение боридных покрытий при термоциклировании определяются стойкостью стали к высокотемпературному окислению и типом образующегося оксида. Бориды железа в покрытии обладают достаточно высокой жаростойкостью, но игольчатое строение их зерен определяет быстрое проникновение кислорода на границу «сталь – покрытие», где и образуются рыхлые объемные оксиды FeO и Fe_2O_3, выталкивающие иглы боридов в покрытии. Такого не наблюдается при образовании оксида Cr_2O_3 на сталях с содержанием хрома не менее 5 мас.%.

6. При термоциклировании в восстановительной атмосфере стойкость боридных покрытий к растрескиванию определяется характеристиками пластичности стали – основы. На пластичных сталях, таких как Ст3, разрушение покрытия происходит путем квазипериодического прерывистого растрескивания, переходящего в стохастически разветвленное при больших степенях деформации в области шейки (до 98 %). На малопластичных сталях, таких как сталь 4Х5МФС, разрушение покрытия носит характер квазипериодического растрескивания с образованием сплошных трещин по диаметру и вдоль образца (деформация в шейке 21 %).

7. Деградация боридных покрытий при интенсивном трибологическом воздействии в условиях проведенных испытаний происходит не за счет микросколов, а путем пластического формоизменения и фрагментации зерен боридов железа, выглаживания поверхности сопряжения.

8. При выборе сталей для изготовления деталей, эксплуатируемых в условиях интенсивного трибологического нагружения, следует отдавать предпочтение сталям содержащим не более 0,6 мас. % углерода, хрома - не менее 5 мас. %, кремния – не менее 1 мас. %, молибдена, вольфрама, ванадия - не менее 0,5 мас. %. При этом после диффузионного борирования гарантировано формирование гетерофазных градиентных покрытий с содержанием хрома в боридах железа не менее 5 мас. % во внешних зонах и прослойкой кремнистого феррита на границе с основой, содержащей не менее 2 мас. % кремния, с равномерно расположенными дисперсными глобулярными частицами боридов хрома, молибдена, вольфрама и ванадия.

9. Полученные новые сведения о физико – механических свойствах боридов железа в составе диффузионных покрытий позволили расширить область их применения. Если ранее считалось, что диффузионное борирование целесообразно применять для штампового инструмента, эксплуатируемого в условиях трения при термоциклировании, то результаты исследования данной работы обосновывают возможность использования данного способа ХТО для эксплуатации при климатических температурах, например для режущего инструмента или штампов холодного деформирования.

10. Результаты работы используются при чтении курса лекций и проведении лабораторных работ по дисциплинам «Технология материалов и покрытий» для бакалавров по направлению подготовки 150 100. 62 и «Химико-термическая обработка и покрытия» для магистров по направлению подготовки 150 100. 68 УрФУ им. Первого президента России Б.Н. Ельцина.

11. Разработана технологическая инструкция процесса диффузионного борирования трибологической пары и режущего инструмента для АО «Уральский завод транспортного машиностроения» (г. Екатеринбург). Нанесение боридных покрытий на детали позволили повысить срок эксплуатации не менее чем в 3 раза.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК:

1. Гурченко (Быкова) Т.М. Особенности разрушения диффузионного боридного покрытия на малоуглеродистой стали в условиях термоциклирования под нагрузкой / Н.Б. Пугачева, Л.М. Замараев, Е.Б. Трушина, Т.М. Гурченко (Быкова), А.Н. Замятин // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2011. – № 3. – С. 24 – 30. (0,8 п.л./0,16 п.л.)
2. Быкова Т.М. Влияние состава основы на структуру и свойства диффузионных боридных покрытий / Н.Б. Пугачева, Т.М. Быкова, А.Н. Замятин // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2013. – № 4. – С. 3 – 7. (0,8 п.л./0,26 п.л.)
3. Быкова Т.М. Влияние элементов основы на состав и свойства диффузионных боридных покрытий / Н.Б. Пугачева, Т.М. Быкова // Обработка металлов. – 2014.– № 1(62). – С. 46 – 53. (1 п.л./0,5п.л.)
4. Быкова Т.М. Исследование трибологических свойств боридов железа в составе диффузионных покрытий / Н.Б. Пугачева, Е.Б. Трушина, Т.М. Быкова // Трение и износ. – 2014. – № 6. – С. 643–651. (0,6 п.л./0,2 п.л.)

Другие публикации:

1. Гурченко (Быкова) Т.М. Структура и свойства диффузионных боридных покрытий / Н.Б. Пугачева, Т.М. Гурченко (Быкова), А.Н. Замятин // Тезисы докладов Уральской школы металловедов – термистов. – Пермь: Изд-во ПГТУ, 2010. – С. 67. (0,06 п.л./0,02п.л.)
2. Гурченко (Быкова) Т.М. Влияние газовой атмосферы на характер разрушения диффузионных боридных покрытий при термоциклировании под нагрузкой / Н.Б. Пугачева, С.В. Смирнов, Л.М. Замараев, А.Н. Замятин, Т.М. Гурченко (Быкова), Е.Б. Трушина, Н.П. Антенорова // Сборник трудов XIX Петербургских чтений по проблемам прочности, посвященных 130-летию со дня рождения академика АН УССР Н.Н. Давиденкова. – Санкт-Петербург: Изд-во СПб, 2010. – С. 61-64. (0,07п.л./ 0,01п.л.)
3. Гурченко (Быкова) Т.М. Влияние фазового состава боридных покрытий на характер разрушения при термоциклировании под нагрузкой / Н.Б. Пугачева, Т.М. Гурченко (Быкова), А.Н. Замятин // Сборник трудов XIX Петербургских чтений по проблемам прочности, посвященных 130-летию со дня рождения академика АН УССР Н.Н. Давиденкова. – Санкт-Петербург: Изд-во СПб, 2010. – С. 65-67. (0,07п.л./0,02 п.л.)
4. Быкова Т.М. Исследование влияния термомеханического воздействия на структуру и свойства диффузионных боридных покрытий / Н.Б. Пугачева, Т.М. Быкова // Сборник докладов IV Международной конференции материалов и наноматериалов DFMN. – М.: МИСиС, 2011. – С.87-88. (0,06п.л./0,03 п.л.)

5. Быкова Т.М. Влияние химического состава основы на физико-механические свойства диффузионных боридных покрытий/ Н.Б. Пугачева, Л.М. Замараев, Т.М. Быкова // Тезисы докладов Международной конференции по физической мезомеханике, компьютерному конструированию и разработке новых материалов. Томск: ИФПМ СО РАН, 2011. – С.294 – 296. (0,08п.л./0,02 п.л.)

6. Быкова Т.М. Влияние термомеханического воздействия на структуру и свойства диффузионных боридных покрытий / Н.Б. Пугачева, А.Н. Замятин, Т.М. Быкова // Инновации в материаловедении и металлургии: материалы I Международной интерактивной научно-практической конференции: в 2-х частях. – Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2012. – Ч. I. – С.51 – 55. (0,05п.л./0,016 п.л.)

7. Быкова Т.М. Свойства боридов железа в составе диффузионного боридного покрытия при термоциклировании / Н.Б. Пугачева, Е.Б. Трушина, Т.М. Быкова // Инновации в материаловедении и металлургии: материалы II Международной интерактивной научно-практической конференции. – Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2012. – С.140–143. (0,08п.л./0,02 п.л.)

8. Быкова Т.М. Опыт использования диффузионных боридных покрытий при интенсивном контактном нагружении / Н.Б. Пугачева, Т.М. Быкова // Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций: тезисы докладов VIII Российской научно-технической конференции. – Екатеринбург, 2014. – С. 70. (0,07 п.л./0,035 п.л.)

9. Быкова Т.М. Строение и свойства градиентных боридных покрытий на сталях / Н.Б. Пугачева, Т.М. Быкова // Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций: тезисы докладов X Международной конференции. – Екатеринбург, 2016. – С. 210 – 211. (0,075п.л./0,0375 п.л.)