

УДК 621.785:621.793

Ю. А. Микаэлян

АНАЛИЗ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ БОРИРОВАНИЯ

Аналіз існуючих способів борювання показав, що з точки зору надійності отримання високоміцних зносостійких покриттів сталевих деталей та простоти реалізації в умовах машинобудівних підприємств, є безелектролізне рідинне борювання в розплавах боратних шлаків у "твердо-рідкій присипці" або псевдоорідненому шарі. Розроблений новий склад насичуючого шлаку і режим хіміко-термічної обробки, який включає борювання при температурі 950 °С протягом 40 хв., що дозволяє гарантовано одержати достатньо глибокий і суцільний боридний шар на поверхні сталей.

Ключові слова: борювання, поверхнєве зміцнення, синтетичні шлаки, боридний шар.

Введение

Улучшение качества продукции машиностроения в значительной мере определяется надежностью и долговечностью деталей современной техники. Особенно это важно для узлов трения, так как 80% отказов машин и механизмов происходит в результате поверхностного разрушения трущихся деталей, работающих в экстремальных условиях (высокие скорости скольжения, большие удельные нагрузки, высокие температуры, вибрация и т. д.). Для работы в таких условиях требуются материалы с высоким комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств. Эффективным решением этой проблемы является научно обоснованный подбор материалов трущихся (комплиментарных) пар с необходимым уровнем триботехнических характеристик. Такие свойства можно обеспечить различными методами поверхностного упрочнения, в частности, с помощью получения износостойких борсодержащих покрытий на поверхности деталей. В значительной мере повысить свойства поверхностных слоев позволяет насыщение их одновременно с бором такими элементами, как углерод, азот, алюминий, кремний, фосфор, сера, титан, ванадий, хром, магний, молибден, вольфрам и др. В настоящее время для поверхностного упрочнения используются такие многокомпонентные покрытия, как боросилицирование, борохромирование, алюмоборосилицирование и ряд других [1–5]. Однако широкое внедрение борсодержащих покрытий с высокими эксплуатационными свойствами сдерживается отсутствием систематизированных исследований по достаточно надежной и легко реализуемой технологии их получения.

Анализ способов борирования

В основе классификации разработанных и применяемых в настоящее время процессов борирования лежит агрегатное состояние насыщающей среды при химико-термической обработке (ХТО). В соответствии с этим классификационным признаком можно выделить три основных метода борирования: в твердых, жидких и газообразных средах [6–12] (рис. 1).

Из основных способов борирования в порошках наиболее перспективными для промышленного использования являются борирование в герметизируемых контейнерах и борирование в защитных средах.

Из жидкостных способов борирования наибольший практический интерес представляют борирование электролизное и жидкостное (безэлектролизное) в расплавах на основе солей или оксидов бора.

Нашло применение и борирование в обмазках (пастах). Различают борирование в условиях скоростного электронагрева, медленного (обычного печного) нагрева и борирование в энерговыделяющих пастах. Наибольшее использование находят первые два способа.

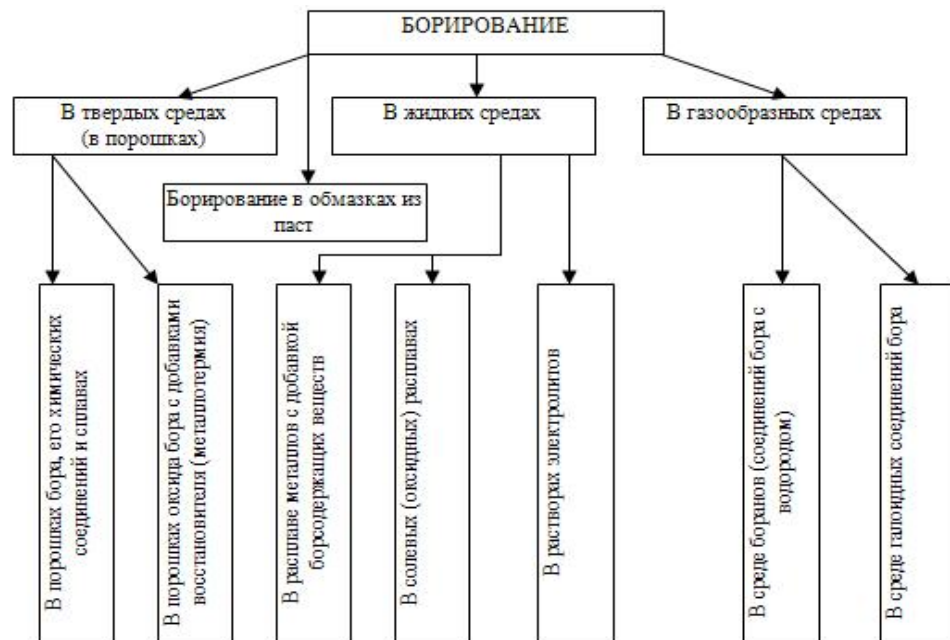


Рис. 1. Классификация способов борирования [7]

Сравнительная оценка способов борирования

В настоящее время не существует метода борирования, который бы по своим технико-экономическим показателям значительно превосходил все остальные. Каждый из методов борирования имеет достоинства и недостатки. Выбор метода должен проводиться с учетом характера обрабатываемых изделий, условий их работы, объема производства и т. д.

При сравнительной оценке существующих методов борирования в первую очередь необходимо учитывать их технологические достоинства и недостатки, производительность (скорость насыщения) и стоимость (экономическую эффективность). Кроме того, необходимо иметь в виду неизбежное различие фазового состава покрытий, а следовательно, и свойств боридных слоев.

С точки зрения технологической простоты наиболее выигрышным является жидкостное борирование. Для проведения этого процесса не требуется специальное оборудование — процесс осуществляется в обычных печах-ваннах. Насыщение проводится в расплавленной буре с добавкой восстановителя: бора, силикоциркония, кремния, силикомарганца, карбида бора, карбида кремния и др.

Однако расплавы, применяемые при жидкостном борировании, как правило, имеют повышенную по сравнению с чистой бурой вязкость, что приводит к заметному уносу расплава с обрабатываемыми деталями. Это один из главных недостатков указанного способа борирования.

Второй нерешенной до конца проблемой жидкостного борирования является необходимость очистки борированных изделий от остатков расплава и их повторное использование. Этому вопросу не уделялось достаточного внимания.

Электролизное борирование нашло более широкое промышленное применение. Оно высокопроизводительно, результаты хорошо воспроизводимы, качество получаемых боридных слоев высокое и т. д. Однако для осуществления этого способа насыщения необходима специальная энергоемкая установка. Насыщающей средой при электролизном борировании обычно является расплавленная бура. Чистая бура более агрессивна по отношению к материалам, из которых изготавливаются тигли, чем расплавы, используемые для жидкостного борирования. Стойкость тиглей может быть повышена применением катодной защиты, но это заметно усложняет и удорожает установку для электролизного борирования. Электролизное борирование может быть рекомендовано в массовом производстве для деталей сравнительно простой конфигурации.

Борирование в порошкообразных смесях получает все большее промышленное применение. Однако это обусловлено не столько достоинствами этой технологии, сколько нерешенными проблемами и технологическими недоработками других методов борирования.

В аппаратном оформлении процесс насыщения из порошков достаточно прост, но культура производства остается низкой, а трудоемкость высокой.

Насыщению можно подвергать изделия любой конфигурации. Качество боридных слоев, полученных насыщением из порошков (чистота поверхности и сплошность), ниже качества диффузионных слоев, полученных другими методами борирования.

На наш взгляд, наиболее перспективным направлением является разработка промышленной технологии борирования в твердо-жидкой засыпке порошкообразными смесями (синтетическими шлаками) на основе борсодержащих веществ.

В существующем технологическом варианте борирование в порошкообразных смесях можно рекомендовать для упрочнения изделий сложной формы, если они после борирования не подвергаются термической обработке, так как коробление и деформация при этом методе борирования минимальная.

При необходимости упрочнения крупногабаритных изделий или совмещения борирования с термической обработкой целесообразно использование насыщения из паст. Производительность основных способов борирования в первом приближении может быть оценена по скорости формирования боридного слоя при одинаковых условиях насыщения. Скорость формирования боридного слоя при электролизном борировании примерно вдвое больше, чем при жидкостном, и втрое больше скорости насыщения из твердой фазы.

Поскольку бура является дешевым насыщающим веществом, электролизное борирование оказалось не только самым производительным, но и достаточно экономичным способом борирования. Жидкостное борирование в расплаве буры с карбидом бора в этом отношении уступает электролизному. Однако его стоимость можно существенно снизить путем замены (полной или частичной) карбида бора более дешевыми восстановителями. Кроме того, следует иметь в виду возможность интенсификации процесса соответствующим подбором состава расплава и различными механическими и физическими методами, например перемешиванием расплава, воздействием ультразвуковых колебаний и т. д.

Экономическая эффективность порошкового борирования определяется кратностью использования смеси и используемым борсодержащим веществом. Стоимость обработки порошковым методом, как правило, выше, чем жидкостным. В этом отношении особого внимания заслуживает металлотермический способ борирования как наиболее экономичный из всех порошковых способов.

В последнее время разработаны новые методы диффузионного термодиффузионного борирования поверхности стальных изделий с одновременным введением титана и хрома [13]. Для интенсификации насыщения и пластифицирования диффузионного слоя используют комплексное диффузионное насыщение бором совместно с другими элементами (медь, никель, хром в псевдооживленном слое) [14].

В то же время все более широкое применение находят способы жидкостного безэлектролизного борирования в синтетических боратных шлаках. Бораты — соли боратных (полиборатных) кислот, из которых наиболее известна бура. К важнейшим боратам относятся: бура, кернит ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), улексит ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), инвоит ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$) и калиборит ($\text{KMg}_2\text{B}_{11}\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Тяжелые металлы образуют основные бораты переменного состава вследствие изомерфизма. Большинство двухвалентных металлов образуют с боратами щелочных металлов и аммония двойные бораты ($\text{K}_2\text{CdB}_{12}\text{O}_{20} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Температура плавления боратов от 600 до 1700 °С. Наиболее высокие температуры плавления (1550—1660 °С) у ортоборатов редкоземельных металлов. Бораты получают из водных растворов действием борной кислоты на основания, двойным обменом между растворами солей двухвалентных металлов и буры, действием борной кислоты на низшие бораты.

Жидкостное безэлектролизное борирование в синтетических боратных шлаках наиболее перспективно с точки зрения экономичности и сравнительной простоты, однако широкое применение этого метода в промышленности сдерживается недостаточной изученностью механизма диффузионного насыщения в процессе борирования, совместного влияния нескольких элементов на толщину и свойства получаемого при этом покрытия.

Из-за простоты реализации на промышленных предприятиях и достаточно высококачественных покрытий, не менее перспективным является способ борирования в псевдооживленном слое или твердо-жидкой присыпке порошками боратных шлаков.

Разработка способов борирования в боратных шлаках

В настоящее время широкое применение нашли синтетические шлаки [15, 16], предназначенные для защиты поверхности стальных изделий при нагреве под закалку и нормализацию на основе борного ангидрида с добавками окислов натрия, калия и лития. Их отличительным преимуществом является то, что они не разлагаются при длительных циклических нагревах, не взаимодействуют в рабочем интервале температур от 780 до 1150 °С с материалом стального тигля, не выделяют коррозионных или токсических паров. В отличие от соляных ванн, шлаковые ванны не реагируют на попадание в них воды. Поверхность деталей при нагреве и выдержке в шлаковых расплавах не окисляется и не обезуглераживается. Расплавы синтетических шлаков хорошо смачивают металл: тонкая пленка шлака защищает поверхность стальных деталей от окисления. Наличие в шлаке окислов натрия, калия и лития обуславливает появление в расплаве щелочных боратов, типа MeBO_2 , Me_3BO_3 , $\text{Me}_2\text{B}_2\text{O}_4$, $\text{Me}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и т. д., а их термодиссо-

циация может быть использована для получения на поверхности борированного слоя [17].

В работе были выполнены исследования процессов борирования в специально подготовленных смесях, в которых в качестве источника активного бора были выбраны бура, карбид бора, окись бора и бор аморфный. В качестве активаторов процесса, разжижающих расплавы насыщающих сред и способных образовывать сложные ионные комплексы, ускоряющие и интенсифицирующие образование поверхностных боридных слоев, были опробованы добавки в разных сочетаниях. Наиболее перспективной из исследованных, на наш взгляд, является смесь следующего состава: 25% KBF_4 + 25% B_2O_3 + 25% Na_2CO_3 + 25 Ваморф.

Для установления закономерностей роста боридной зоны в исследуемых шлаках образцы размером $10 \times 10 \times 50$ из стали 45 обрабатывали по следующим режимам: выдержка при температурах 850, 900, 950 и 1000 °С в течение 5, 15, 25, 40 и 300 мин. При этом было два варианта получения насыщающей среды: борирование в порошках боратных шлаков и борирование в твердо-жидкой за- сыпке.

Анализ микроструктуры обработанных образцов показал, что поверхностный слой состоит из боридов, образовавшихся в результате реактивной диффузии и подслоя, имеющего структуру распада бористого аустенита (в результате атомной диффузии). В свою очередь, боридный слой состоит из композиции двух боридов Fe–B, содержащий около 16% B весовых или 50% атомных и гемиборид железа 8,89% весовых или 34% атомных (рис. 2). Они ориентированы перпендикулярно поверхности и имеют игольчатую границу раздела FeB–Fe₂B и Fe₂B-перлит.

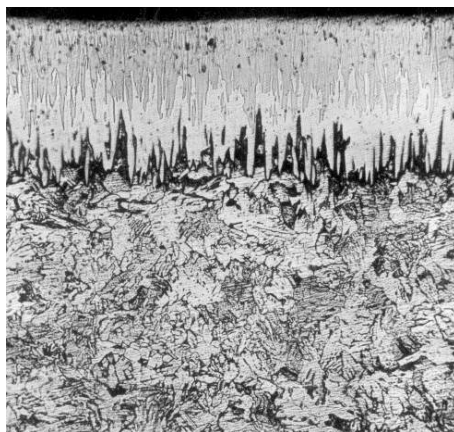


Рис. 2. Микроструктура боридного слоя, содержащего иглы FeB и Fe₂B, $\times 400$.

Максимальная толщина боридного слоя наблюдается после обработки при 1000 °С и составляет 100 мкм.

В качестве показателя эффективности насыщения была выбрана величина боридного слоя, которая оценивалась коэффициентом сплошности $k = l_v/l_k$, — отношением длины боридного участка в сечении шлифа к общей длине отрезка.

Выполненный сравнительный анализ топографии боридных слоев, полученных по различным режимам (табл. 1) показал, что после обработки стали 45 при 860 °С в течение 10 мин. в любом варианте сплошной слой боридов отсутствовал вообще ($k = 0$).

Бориды, сформировавшиеся отдельными группами, во время работы на поверхности скалываются и образуют абразивную среду в месте контакта трущейся пары, что существенно интенсифицирует износ.

Сплошной боридный слой образуется после обработки стали 45 в течение 20 мин. при температуре 860 °С. В этом случае коэффициент сплошности боридного слоя $k = 1$. При этом полуширина слоя смыкания составила 30 мкм. Изучение морфологии боридного слоя, выросшего в исследуемых образцах, позволяет уточнить механизм образования и роста сплошного слоя.

Отдельные “островки” боридов начинают образовываться по границам блоков и зерен. Причем, скорость роста вглубь поверхности значительно превышает скорость роста по двум другим взаимоперпендикулярным направлениям, то есть скорость роста $v_x \ll v_z$. Поэтому значительное время боридный слой имеет прерывистый характер. Когда же происходит смыкания отдельных боридных участков сплошной слой имеет уже значительную величину.

Установлено, что глубина слоя растет с повышением температуры. Однако, несмотря на более высокие показатели толщины боридного слоя после обработки при 1000 °С, чем при 950 °С, более предпочтительной, на наш взгляд, является именно последняя температура ХТО, так как при этом процессы окисления значительно менее интенсивны, и боридный слой отличается более высокой сплошностью и равномерностью.

Таблица 1

Характеристика структуры боридных слоев на поверхности стали 45

№№ п/п	860 °С			950 °С		
	τ, мин			τ, мин		
	10	20	30	10	20	30
1	Отсутствие боридов	Отдельные иглы Fe ₂ B	Слой Fe ₂ B, появление следов FeB	Отдельные иглы Fe ₂ B	Слой Fe ₂ B, появление следов FeB	Сплошной слой Fe ₂ B, иглы FeB
2	Отдельные иглы Fe ₂ B	Слой Fe ₂ B	Слой Fe ₂ B, иглы FeB	Рядом стоящие иглы Fe ₂ B, иглы FeB	Слой Fe ₂ B, рядом стоящие иглы FeB	Сплошной слой Fe ₂ B, рядом стоящие иглы FeB
3	Отдельные иглы Fe ₂ B	Рядом стоящие иглы Fe ₂ B, отдельные иглы FeB	Слой Fe ₂ B, рядом стоящие иглы FeB	Иглы Fe ₂ B, иглы FeB	Сплошной слой Fe ₂ B, иглы FeB	Сплошной слой Fe ₂ B, слой игл FeB
4	Рядом стоящие иглы Fe ₂ B	Сплошной слой Fe ₂ B, отдельные иглы FeB	Сплошной слой Fe ₂ B, рядом стоящие иглы FeB	Рядом стоящие иглы Fe ₂ B	Сплошной слой Fe ₂ B, рядом стоящие иглы FeB	Сплошной слой Fe ₂ B, слой игл FeB
5	Отсутствие боридов	Иглы Fe ₂ B	Рядом стоящие иглы Fe ₂ B	Отдельные иглы Fe ₂ B	Рядом стоящие иглы Fe ₂ B, иглы FeB	Сплошной слой Fe ₂ B, иглы FeB

Анализ микротвердости образцов по глубине показал, что после обработки стали в расплавах разработанных боратных шлаков по исследованным режимам показатели микротвердости структурных составляющих не уступают аналогичным показателям, полученным другими исследователями и справочным значениям, что свидетельствует о достаточно высокой адгезии боридного слоя с матрицей.

Сравнение полученных результатов по насыщению в синтетическом шлаке с известными на сегодняшний день показателями, в частности, показателями жидкостного борирования, показывают несомненное преимущество разрабо-

танного состава как по стойкости полученного боридного слоя, так и по технико-экономическим показателям. Кроме этого, несомненным преимуществом разработанной технологии является простота ее реализации в условиях термических цехов машиностроительных предприятий, не требующей значительных дополнительных капиталовложений и энергозатрат.

Выводы

Анализ современного состояния методов борирования свидетельствует о том, что перспективным способом получения износостойких боридных покрытий на стальных деталях из-за своей простоты и экономичности является безэлектролизное жидкостное борирование в расплавах боратных шлаков в «твердо-жидкой присыпке» или псевдоожигенном слое.

Проведенные исследования позволили разработать новый состав насыщающего шлака состава 25% KBF_4 + 25% B_2O_3 + 25% Na_2CO_3 + 25% $\text{B}_{\text{аморф.}}$, использование которого при проведении химико-термической обработки позволяет получать достаточно глубокий сплошной борированный слой; при этом общее время обработки, а, следовательно, и энергозатраты сокращаются.

Установлен оптимальный режим химико-термической обработки, включающий борирование при температуре 950 °С в течение 40 мин., который позволяет получить качественный боридный слой на поверхности стальных подложек.

Анализ существующих способов борирования показал, что с точки зрения надежности получения высокопрочных износостойких покрытий стальных деталей и простоты реализации в условиях машиностроительных предприятий, есть безэлектролизное жидкостное борирование в расплавах боратных шлаков в "твердо-жидкой присыпке" или псевдоожигенном слое. Разработан новый состав насыщающего шлака и режим химико-термической обработки, включающий борирование при температуре 950 °С в течении 40 мин., который позволяет гарантировано получить достаточно глубокий и сплошной боридный слой на поверхности сталей.

Ключевые слова: борирование, поверхностное упрочнение, синтетические шлаки, боридный слой.

The analysis of existent methods of boronizing showed that from point of reliability of receipt of high-strong wearproof coverages of steel details and simplicity of realization in the conditions of machine-building enterprises, there is no electrolysis liquid boronizing in fusions of boriding slags in "firmly-liquid powder" or fluidized-bed layer. A new composition of satiating slag and mode of chemico-thermal treatment is developed, including boronizing at a temperature 950 °C during 40 min., that allows it is assured to get a deep enough and continuous boron layer on the surface of steels.

Keywords: boronizing, superficial consolidating, synthetic slags, boron layer.

1. *Бородин И. Н.* Упрочнение деталей композиционными покрытиями. – М.: Машиностроение, 1982. – 141 с.
2. *Пермяков В. Г.* Влияние циркония, ванадия и титана на кинетику роста и микротвердость борированного слоя / В. Г. Пермяков и др. // Защитные покрытия на металлах. – 1975. – № 9. – С. 57–61.
3. *Труш И. Х.* Термостойкость борированного слоя железа, легированного ванадием / И. Х. Труш, Б. С. Кирчев, И. Р. Атанасова. – МиТОМ. – 1974, № 10.
4. *Дудко Д. А.* Новые износостойкие наплавочные композиционные сплавы / Д. А. Дудко, В. И. Зеленин, И. В. Нетеса и др. // Износостойкие наплавочные материалы на основе тугоплавких соединений. – К.: Наук. думка, 1977. – С. 3–5.
5. *Лоскутов В. Ф.* Многокомпонентные покрытия на сталях / В. Ф. Лоскутов, В. Г. Хижняк, А. В. Бякова, Е. М. Гриненко // Защит. покрытия на металлах. – К.: Наук. думка, 1985. – Вып. 19. – С. 46–47.
6. *Ляхович Л. С.* Борирование стали / Л. С. Ляхович, Л. Г. Воронин. – М.: Metallurgia, 1967. – 119 с.
7. *Лабунец В. Ф.* Износостойкие боридные покрытия. – М.: Metallurgia, 1973. – 135 с.
8. *Ворошин Л. Г.* Борирование промышленных сталей и чугунов: справ. пособие. – Мн.: Беларусь, 1981. – 205 с.
9. *Глухов В. П.* Боридные покрытия на железе и сталях. – К.: Наук. думка, 1970. – 208 с.
10. *Носовский И. Г.* Износостойкость детонационных покрытий из легированных порошков при сухом трении скольжения / И. Г. Носовский, В. В. Щепетов, Л. Ф. Котляренко, В. Х. Кадыров // Порошковая металлургия. – 1983. – № 9. – С. 62–65.
11. *Ионная имплантация* / Под ред. Дж. К. Хирвонена. – М.: Metallurgia, 1985. – 392 с.
12. *Лашко Н. Ф.* Исследование по жаропрочным сплавам / Н. Ф. Лашко. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 127 с.
13. *Гурьев А. М. и др.* Новые методы диффузионного термоциклического упрочнения поверхности стальных изделий бромом совместно с титаном и хромом / Гурьев А. М. и др. // Усп. совр. естествознания – 2007. – № 10. – С. 3–8.
14. *Баладин Ю. А.* Кинетика борирования инструментальных сталей в виброкипящем слое // Известия Челябинского научного центра, 2003. – Вып. 1 (18).
15. *Фрумин Е. И.* Нагрев стали в синтетических шлаках. – М.: Техника, 1973. – 132 с.
16. *Жлуктенко Е. И.* Применение синтетических шлаков АН-ШТ1, АН-ШТ2 в качестве электролита при электролизном борировании / Е. И. Жлуктенко и др. // Металлургическая и горнорудная промышленность. – Промінь, 1977, № 4. – С. 35.
17. *Микаэлян Ю. А.* Влияние процессов борирования на структуру и свойства низко- и среднеуглеродистых сталей / Ю. А. Микаэлян, Т. С. Хохлова, И. М. Спиридонова, С. А. Божко // Вісник Кременчуцького державного політехнічного університету ім. М. Остроградського. – № 6/2008, Ч. 1. – С. 55–58.