

Н. А. Уськова, Г. А. Баглюк, А. В. Бездорожев*

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ Fe—Ti—B—C ПОКРЫТИЙ НА ПОРИСТЫХ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВАХ

Изучено влияние активирующих добавок на структуру, свойства и адгезионные свойства наносимых покрытий $B_4C + FeTi$ на материал $Fe(0,45—1,5\%)C$. После насыщения образцов при температуре 1150 °С уменьшается средний размер зерна и увеличиваются адгезионные свойства покрытий.

Ключевые слова: покрытия, бортитанирование, карбид бора, активатор, адгезия, микротвердость.

Введение

Известно, что одним из наиболее перспективных методов поверхностного упрочнения деталей машин является нанесение износостойких покрытий порошковых псевдосплавов на основе системы Fe—C.

Наибольшую сложность при исследовании природы адгезионной способности компонентов разной природы по-прежнему представляет изучение закономерностей, управляющих образованием (на атомно-электронном подуровне микроструктуры) “изоморфных смесей” с участием адсорбированных по поверхности порошковых частиц атомов насыщающих и примесных элементов. Как известно, это обуславливает образование первичных адгезионных слоев [1—11]. Согласно схеме уровней структурной организации (рис. 1), за адгезионную способность компонентов на субмикроруровне ответственны процессы, протекающие за счет химической адгезии между фазовыми составляющими контактирующих поверхностей.

Цель работы — исследование влияния факторов на адгезионную способность срачиваемых слоев в процессе насыщения химическими элементами из веществ активаторов $NH_4Cl + NaCl$ и AlF_3 порошковой смеси, содержащей $B_4C—FeTi$.

В процессе фазообразования и сокристаллизации при спекании большую роль играют все процессы, протекающие одновременно на всех структурных уровнях твердофазного состояния, обусловленные как атомной когезией примесей, так и адгезионными свойствами всех порошковых частиц (рис. 1). Поскольку уровни структурной организации твердого состояния отражают иерархическую соподчиненность переходов от одного типа фаз к другим, начиная от электронной и атомной подсистем до субмикроруровня и появления наноструктурных образований, а затем до макросостояния, это позволяет наблюдать за признаками усиления адгезии (рис. 2).

* Н. А. Уськова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины; Г. А. Баглюк — доктор технических наук, зам. директора по науке, там же; А. В. Бездорожев — аспирант, там же.

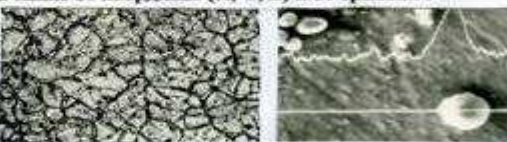



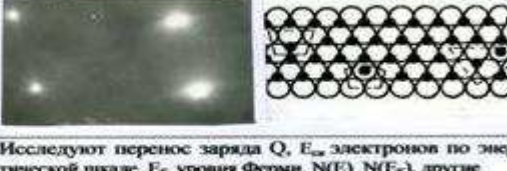
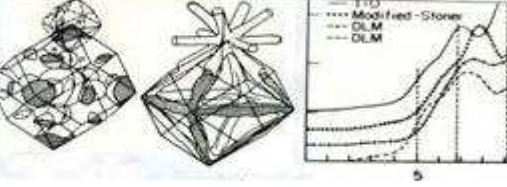
<p>I</p> <p>Макроуровень ($10^6 - 10^2$ м)</p> <p>Зерна первичной кристаллизации, макродефекты, отливки, сегрегации, частицы</p>	<p>Исследуют зависимость свойств от T, P, V, M, E, ρ, μ а также от координат (X, Y, Z) и от времени t</p> 
<p>II</p> <p>Макроуровень ($10^5 - 10^3$ м)</p> <p>Зерна вторичной кристаллизации, границы зерен, их морфология</p>	<p>Микроструктуру исследуют как функцию локальных значений P, V, M, E, N, ρ, μ</p> 
<p>III</p> <p>Субмикроруровень ($10^8 - 10^7$ м)</p> <p>Блоки, двойники, выделения, крупные нанокристаллы (1000-100 нм)</p>	<p>Изменения анализируют как функции от величин локальных $\rho, v, m, e, n, \mu, \text{ЭО}, K_{\Sigma}, \Sigma_m$</p> 
<p>IV</p> <p>Мезоуровень ($10^9 - 10^{10}$ м)</p> <p>Дислокации, дефекты упаковки, мелкие нанокристаллы ($10 \pm 0,1$ нм)</p>	<p>Исследуют функциональную связь $K_{\Sigma}, \Sigma_m, m, E_{\text{св}}, n, \mu$</p> 
<p>V</p> <p>Атомная подсистема ($10^{11} - 10^{12}$ м)</p> <p>Элементарные ячейки, д. у., д. х. л., кластеры</p>	<p>Исследуют сопоставимость атомных характеристик $R, S_{\text{св}}, \Omega, \text{ЭО}$ и $K_{\Sigma}, \Sigma_m, m, n, \mu$ всех компонентов</p> 
<p>VI</p> <p>Электронная подсистема ($10^{12} - 10^{15}$ м)</p> <p>Поверхности Ферми, валентные полосы, электронные уровни, другие</p>	<p>Исследуют перенос заряда $Q, E_{\text{св}}$ электронов по энергетической шкале, E_F, уровни Ферми, $N(E), N(E_F)$, другие</p> 

Рис. 1. Уровни структурной организации твердофазного состояния и их характерные признаки (из работы Л. Н. Гришичиной [4])

Fig. 1. The structure organization levels for the solid state and signes of them (from [4])

Контрольные параметры: T — температура макросистемы; P — давление в системе; V, M, E — объем, масса и полная энергия системы; G, F — свободные энергии Гиббса и Гельмгольца; N — число частиц; ρ — плотность; μ — химический потенциал; t — время процесса; p — локальное давление в микрообъеме; v — локальный объем; m — масса; e — локальное значение энергии; n — число частиц в микрообъеме; ЭО (E_n) — электроотрицательность; K_{Σ} — энергодинамический потенциал [4]; Σ_m — атомная энергоемкость [4]; $E_{\text{св}}$ — энергия связи валентных электронов; Q — заряд на атоме; E_F — энергия уровня Ферми; $N(E)$ — полная плотность электронных состояний; $N(E_F)$ — плотность электронных состояний на уровне Ферми.

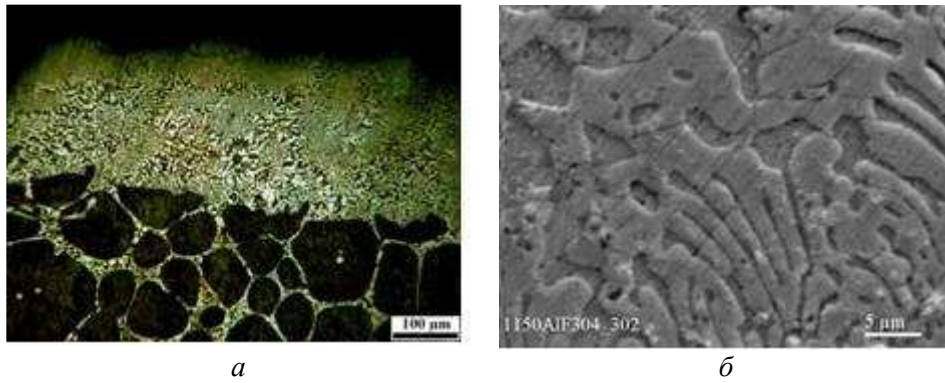


Рис. 2. Морфология бортитанированного покрытия: *a* — переходная зона; *б* — поверхность

Fig. 2. Morphology of B—Ti coatings: *a* — diffusion zone; *b* — surface

Известно, что одним из основных факторов, определяющих адгезию покрытия к основе, является способность атомов компонентов к химическому взаимодействию с атомной решеткой поверхности основы материала. Наиболее высокую адгезионную прочность можно достичь, комбинируя факторы химической адгезии и условий для формирования эвтектических составляющих в системе Fe—Ti—B—C, обеспечивающих наилучшую атомную когезию и формирующих на атомном уровне переходной слой между покрытием и основой. С этой целью при создании конструкционных материалов и изделий успешно может применяться метод диффузионного бортитанирования, что существенно повышает химическую стойкость, механическую прочность и износостойкость [5—11]. Диффузионное бортитанирование спеченных деталей не только повышает их износостойкость и коррозионную стойкость, но и вызывает значительное упрочнение материала в целом. Это достигается благодаря пористости спрессованных при 700 МПа железографитовых материалов, которая позволяет проводить насыщение бора и титана на большую глубину по сравнению с компактными материалами.

Обсуждение полученных результатов

Существуют различные способы диффузионного насыщения бором и титаном, однако наиболее простым и экономичным считается контактный метод. Важную роль для формирования диффузионного слоя и адгезионной способности играет выбор не только активатора процесса насыщения поверхности основы, но и примесных элементов, участвующих в формировании кластерных составляющих, которые обеспечивают прочную адгезию между твердофазными частицами по механизму образования атомно-молекулярной структуры срастания в порошковом псевдосплаве. В табл. 1 представлены результаты исследования методом микрозондового анализа качественного примесного состава.

Известно, что для диффузионного поверхностного насыщения твердофазных частиц на основе железа с насыщающими элементами Ti, B

и другими широко используется активатор NH_4Cl . В нашей работе применили двойной активатор ($\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl}$). Кроме того, разработан комплекс технологических приемов для получения боротитанированных покрытий, не содержащих хлориды титана, в качестве активатора использовано фторсодержащее соединение AlF_3 .

Образцы вместе с насыщающей засыпкой, состоящей из порошка карбида бора, ферротитана, оксида алюминия и активатора, загружали в контейнер с плавким затвором, помещали в печь, нагретую до 1100—1150 °С и выдерживали в течение 2—6 ч [5]. Боротитанирование совмещали со спеканием. Для подвергнутых боротитанированию материалов определяли плотность, адгезионные свойства, сплошность диффузионного слоя, его толщину, исследовали микроструктуру, микротвердость полученных покрытий. Активация полезных атомно-изоморфных процессов замещения атомов основных элементов атомами насыщающих и примесных, как известно, начинается с глубинного процесса — перераспределения внешних валентных электронов в атомах переходных металлов, которые отвечают за эффекты атомной когезии и межслоевой адгезии. Поскольку порошковые материалы обладают пористостью, особо важным является активация процессов адсорбции примесей по объемам *пор* разных размеров. Так, принято считать, что добавка $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl}$ ”усиливает“ процесс, а активатор AlF_3 при размоле и механосинтезе в твердофазном состоянии обеспечивает не только молекулярную диффузию легирующих атомов, но и облегчает переход атомов галогенов (F, Cl, I), стабилизирующих механизм атомно-молекулярной адгезии, в межчастичные просветы и в поры атомной решетки материала. Установлено, что примеси в гетерофазной эвтектической системе на основе $\text{V}_4\text{C} + \text{FeTi}$ способствуют адгезии покрытия к основе по механизму атомно-молекулярного взаимодействия. По данным металлографических исследований, такие элементы, как F, Cl, Y, I, могут образовывать топологически связанные кластеры дефектов химической природы, прорастающие из покрытия в основу. В результате коллективного эффекта и послойного формирования новых слоев возникают условия, при которых возможно получение покрытий с высокой адгезией к матричной основе материала.

Т а б л и ц а 1. Фрагмент распечатки качественного микрозондового анализа примесного состава материала основы (Superprobe-733)

Table 1. Part of quality microanalyser of an admixture contents (Superprobe-733)

EL	WL	CNT	INTENS.	EL	WL	CNT	INTENS.
Y	6,45	122	*****	Fe	1,94	11604	*****+++++
Si	7,13	104	*****	Cr	2,29	17	*****+
Al	8,34	64	*****+	Ti	2,75	7	****+
I	3,15	3,15	*****	Cl	4,73	10	*****
Cu	13,34	11	****+	F	18,32	2	**
Ca	3,36	24	*****+	S	5,37	7	****+

В результате комплексных исследований первичных трибонагрузок, микротвердости, металлографии поверхности и химической микро-неоднородности установлено, что покрытия обладают хорошей прочностью на истирание, поскольку содержат бориды и карбиды сложного стехиометрического состава на основе железа и титана.

Микроструктуру покрытий и матричной основы материала исследовали с помощью микроскопа МИМ-8М; микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 Н; микрозондовый анализ покрытий, переходных зон и основы материала проводили на анализаторе Superprobe-733.

Составы и свойства полученного боротитанированного слоя приведены в табл. 2. С учетом влияния примесных элементов нами при исследованиях учитывалось, что такие характеристики прочности, как микротвердость H_{μ} и модули упругости, а также объемного сжатия, являются функциями атомных характеристик и сил атомного сцепления (когезии) в атомной решетке многокомпонентной структуры. К примеру, микротвердость H_{μ} рассчитывали по формуле

$$H_{\mu} = f(z_1, z_2)/d^m,$$

где H_{μ} — твердость по Моосу; z — заряд ионов; d — параметр решетки.

Локальную дефектность решетки, на которой формируются фазы срастания, определяют по формуле $\delta = \Delta R^{i-j}/R^j$, где R — атомные радиусы i и j компонентов. Более того, регулирование конкретного фазового состава и адгезионной способности на основе структур срастания в порошковом псевдосплаве контролируется процессом *ионсорбции* из потоков всех атомов примесей и из порошковых добавок.

На рис. 3 схематически показана соподчиненность процессов захвата твердыми фазами атомов химических элементов, адсорбированных из лигатуры и мигрирующих в объеме примесных атомов. На уровне атомной подсистемы характеристиками, которые определяют процесс адсорбции примесей и формирование центров срастания, являются атомные радиусы и электроотрицательность E_n .

Следует подчеркнуть, что добавки галогенсодержащих твердофазных активаторов $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl}$ и AlF_3 позволяют за счёт процесса стабилизации кластеров дефектов химической природы и участия в так называемом “*примесь-атмосферном*” механизме формирования дислокаций увеличивать прочность топологически связанной структуры срастания (рис. 4). Модельные представления о механизме первичного “слипания” и последующего сращивания твердофазных частиц, решётки в которых развёрнуты “под углом”, дает рис. 4 [6]. Следует подчеркнуть, что угол разворота атомных решеток срастающихся частиц во многом зависит от относительных различий размеров атомов (например,

$$\frac{R_i - R_j}{R_j} = \frac{\Delta R}{R}$$

по критерию Гольдшмидта) контактирующих поверхностей и от величины поверхностной энергии.



Рис. 3. Схема захвата твердыми фазами мигрирующих атомов

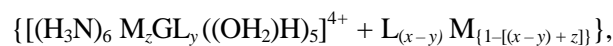
Fig. 3. Capture circuit of migrating atoms by solid phases

Т а б л и ц а 2. Составы и свойства поверхностного слоя комплексных покрытий, содержащих В и Ti (1150 °С, 4 ч)

Table 2. Compositions and properties of the complex coatings surface layer containing B and Ti (1150 °C, 4 h)

Состав, % (мас.)	Активатор, % (мас.)	Материал	Толщина слоя, мкм	Микротвердость, ГПа		
				слой	переходная зона	основа
61B ₄ C 20FeTi	5AlF ₃	Fe + 0,8% C	100	10—11	10	9
14Al ₂ O ₃		Fe + 1,5% C	250	10—11	10	9
61B ₄ C— 19,18FeTi	1,22NaCl 0,91NH ₄ Cl	Fe + 0,45% C	327	17—18	12—13	9—10
		Fe + 0,8% C	350	18—19	12—13	9—10
6,1Al ₂ O ₃ 11,59Na ₂ B ₄ O ₇		Fe + 1,5% C	380	23—24	4—5	2—3

Из табл. 3 и приведенной далее формулы примесно-насыщенных д. х. п. следует, что йодидная и фторидная технологии, при которых поставляются атомы галогенов, в частности йода I и фтора F, через процесс кластерообразования типа КПЗ [4] создают внутрирешеточные напряжения (и, значит, упрочняют атомную решетку) за счет более коротких, чем в металле, донорно-акцепторных связей между атомными группировками в кластере [4]:



где M, L — d-металлы; G (I, F) — галогены; x, y, z — содержание.

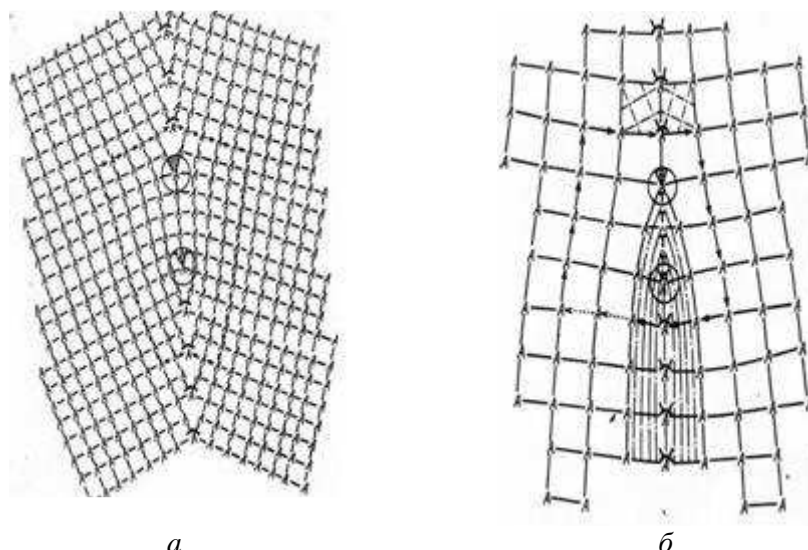


Рис. 4. Решетка совпадающих углов и структура срастания (а) и область дефектных узлов и дислокации на границе (б)

Fig. 4. Lattice matching angles and intergrowth structure (a) and defective units region and dislocations zone at the boundary (b)

Т а б л и ц а 3. Характеристики активности элементов относительно железа, углерода и бора

Table 3. Characteristics of elements activity relative to iron, carbon and boron

Система	dE_n/dR	Система	dE_n/dR
Ti → (Fe)	-1,350(+)	Ti → (C)	+1,811(+)
Si → (Fe)	-0,315(+)	Si → (C)	+0,966(+)
H → (Fe)	-0,589(+)	H → (C)	+2,638(+)
I → (Fe)	-0,648(+)	I → (C)	+0,168(+)
Y → (Fe)	-0,846(+)	Y → (C)	+0,209(+)
P → (Fe)	-1,481(+)	C → (B)	-5,010(+)
N → (Fe)	-3,577(+)	Ti → (B)	+1,158(+)
O → (Fe)	-8,207(+)	Fe → (B)	+1,412(+)
B → (Fe)	-2,044(-)	Al → (B)	+1,013(+)

Установлено, что признаки д. х. п. для бинарных систем на основе *d*-металлов проявляются на всех уровнях структурной организации твердых растворов переходных металлов, поэтому технологам желательно располагать теоретическим прогнозом возможного примесного влияния на механоактивацию поверхностно-активных центров, как важного условия механосинтеза.

В результате исследований выявлено, что наличие признаков легкоплавкой эвтектики состава Fe—В в материале обеспечивает

формирование жидкой фазы благодаря высокой ионной подвижности элементов, развивавшейся при 1100 °С. Дальнейшее повышение температуры до 1150 °С сопровождалось образованием первичных кристаллов преимущественно равноосной формы. Впоследствии в структуре наблюдалось значительное измельчение зерна покрытия и металлической основы, то есть происходило упрочнение за счет роста числа гетерогенных центров кристаллизации, роль которых выполняли примесные элементы и тугоплавкие соединения карбидов. Для пластинчатой эвтектики установлена зависимость между скоростью роста R и межпластиночным расстоянием Δ : $\Delta 2R = A$, где A — параметр, зависящий от типа сплава.

По данным наших исследований, уплотнение покрытия обусловлено хорошей текучестью образующихся в слое фаз Fe (В, Ti), заполняющих открытые поры наносимого материала. А также при увеличении температуры до 1150 °С, очевидно, достигалось лучшее растворение крупных частиц. Таким образом, допустимо считать, что за счет перегрева частиц насыщаемой смеси $V_4C-FeTi$ на железной подложке с содержанием углерода от 0,45—0,8 до 1,5% можно получать мелкозернистые покрытия с незначительной (порядка 1—3%) пористостью. Исследования микроструктуры покрытий (при содержании углерода 0,45—0,8%), полученных при температуре 1150 °С (с активатором $NH_4Cl + NaCl$), показали, что они имеют слоистую морфологию. Микротвердость таких покрытий достигала 18—19 ГПа, а в переходной зоне — ~12—13 ГПа (рис. 5).

При спекании в присутствии жидкой фазы в образцах с более высоким содержанием углерода (до 1,5%) наблюдалась коагуляция упрочняющих частиц в покрытиях, а микротвердость покрытия составляла 23—24 ГПа.

При добавке активатора AlF_3 в насыщающую смесь $V_4C + FeTi$ микроструктура покрытий при температуре 1150 °С изменялась и содержала эвтектические образования пластинчатого вида с очень мелкими выделениями карбидов титана и микротвердостью покрытий 11 ГПа.

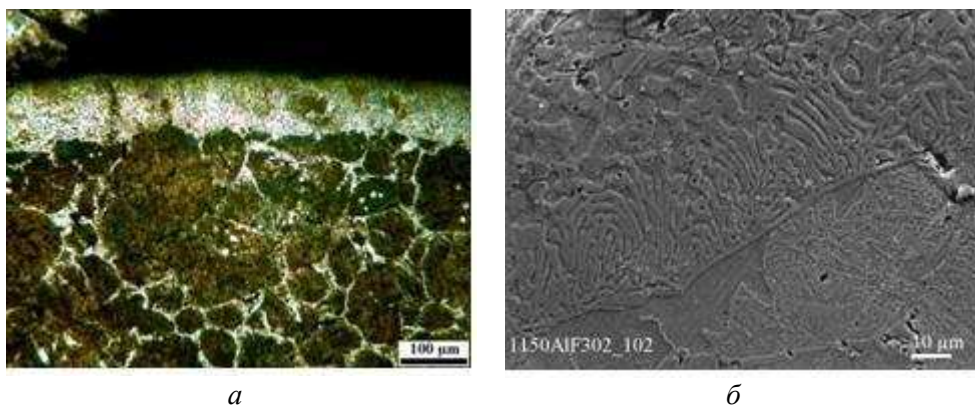


Рис. 5. Морфология Ti—V покрытий на поверхности подложки Fe + 0,8% С: *a* — оптическое изображение; *б* — микрозондовое изображение

Fig. 5. Morphology of Ti—V coatings on surface substrate Fe + 0,8% C: *a* — optical image; *b* — microanalyser image

Эвтектика в основе материала (микротвердость 9 ГПа) имела вид тонкой сетки по границам зерен твердого раствора, тогда как переходная зона представляла собой легированный твердый раствор на основе железа. В процессе микрозондовых исследований (Superprobe-733) установлено, что прочность материала в направлении покрытие—переходная зона—основа зависит от адгезионных характеристик твердой фазы, промежуточной зоны и основы (порошковой системы). Анализ полученных данных позволил заключить, что исследуемые образцы обладают высоким уровнем свойств благодаря сложному структурному составу покрытия, распределению легирующих элементов и типу “уравновешенной” микроструктуры. Такой эффект можно объяснить проращением фазовых составляющих в основу на молекулярном уровне.

Благодаря более высокой микротвердости и пластичности адгезионные свойства наших покрытий уже по предварительным данным не уступают покрытиям из никелевого порошка ПГ-10Н-01 и его аналогов.

Выводы

При исследовании влияния степени дифференцирования структурных составляющих покрытия на износостойкость авторами установлено, что уменьшение толщины карбидных и перлитных микрообластей до 1—2 мкм позволяет увеличить износостойкость покрытий в 1,3 раза.

С точки зрения теории атомно-изоморфных замещений, исследуемый микромеханизм кластерообразования управляет стабилизацией структур срастания, а такие примеси, как фтор, хлор, йод, иттрий, и примеси переходных *d*-металлов с благоприятными параметрами замещения по позициям структуры способствуют уменьшению пористости и усилению адгезии к основе.

Указанное подтверждается нашими исследованиями: введение активатора AlF_3 и насыщение при температуре 1150 °С способствуют получению особо прочной фазы $(\text{TiC—Fe}_3\text{C})\text{—Fe}(\text{B, Ti})$, обладающей высокой адгезионной способностью при высоких пластических и прочностных характеристиках.

Авторы выражают признательность кандидату физико-математических наук Л. Н. Грицишиной за участие в обсуждении материалов данной работы.

РЕЗЮМЕ. Застосовано метод дифузійного нанесення боротитанованих покриттів на підкладку Fe—C із застосуванням активатора AlF_3 . Отримано евтектичні покриття з товщиною карбідних та перлітних мікрообластей до 1—2 мкм та досягнуто посилення адгезії покриття до основи. Показано, що міжфазні границі поділу в досліджених покриттях формуються за розчинно-дифузійним механізмом. Зроблений висновок підтверджено микромеханізмом кластероутворення, а також нашими дослідженнями. Визначено структуру, микротвердість, пористість та адгезійну здатність покриттів.

Ключові слова: покриття, боротитанування, карбід бору, активатор, адгезія, микротвердість.

1. *Мацевитый В. Н.* Физико-технические аспекты адгезии твердых тел / В. Н. Мацевитый, И. Б. Казак, К. В. Вакуленко // К.: Наук. думка, 2010. — 253 с.
2. *Третьяков Ю. Д.* Твердофазные реакции. — М.: Химия, 1978. — 360 с.
3. *Скороход В. В.* Химические процессы и технологии порошковых материалов / В. В. Скороход, Ю. М. Солонин, И. В. Уварова // К.: Наук. думка, 1990. — 246 с.
4. *Грицишина Л. Н.* Примесная инженерия и механоактивация примесных центров порошковых систем // Электронная микроскопия и прочность материалов. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2009. — Вып. 16. — С. 149—153.
5. *Масальский Т.* Диаграммы бинарных сплавов. — Нью-Йорк, 1992. — Т. 1, 2.
6. *Атомная структура границ зерен:* сб. науч. статей. — М.: Наука, 1993. — 190 с.
7. *Уськова Н. А.* К проблеме компенсационного изоморфизма компонентов при формировании структур срастания между фазами эвтектических плазменно-напыленных покрытий / Н. А. Уськова, Л. Н. Грицишина, Г. А. Баглюк // Электронная микроскопия и прочность материалов. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2007. — Вып. 14. — С. 99—107.
8. *Францевич И. Н.* Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов / И. Н. Францевич, Ф. Ф. Воронов, С. А. Бакута // К.: Наук. думка, 1982.
9. *Уськова Н. А.* Особенности формирования структуры покрытий и ее влияние на физико-механические свойства // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 1997. — Вып. 33. — С. 113—117.
10. *Derjaguin B. V.* Powder in industry comprising paper // Symposium, organized by the Surface Activity Group. — London: Soc. of Chem. Industry. — 1961. — No. 14. — P. 102.
11. *Баглюк Г. А.* Применение параметров локальной когезии для интерпретации материаловедческих эффектов в порошковых материалах / Г. А. Баглюк, Л. Н. Грицишина, С. Г. Пятачук // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 2007. — Вып. 40. — С. 33—45.

Поступила 12.11.12

Uskova N. A., Baglyuk G. A., Bezdorozhev A. V.

Specific features of structure formation and adhesion properties of Fe—Ti—B—C coatings on porous iron alloys

The effect of activating additives on the structure, properties and adhesion properties of the Fe—Ti—B—C coatings to the material Fe (0,45—1,5%) were investigated. The average grain size decreases and the adhesion properties of the coating increases after saturation of samples at 1150 °C.

Keywords: *coatings, a boron-titanium coatings, activator, adhesion, microhardness.*