*В. А. Тельдеков¹, Л. М. Гуревич²***СТРУКТУРА И СВОЙСТВА БОРИДНЫХ И КАРБОБОРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ,
ФОРМИРУЮЩИХСЯ В РАСПЛАВАХ СОЛЕЙ БОРА И УГЛЕРОДА**¹ ОАО «ВНИИТМАШ», Волгоград,² Волгоградский государственный технический университет

e-mail: mv@vstu.ru

Получены качественные диффузионные слои при обработке сталей 40Х, 20ХН3А, 25ХГТ в расплаве на основе буры при 950 °С и длительности от 3 до 5 часов. Определен состав расплава, необходимый для одно-временного насыщения стали бором и углеродом. Проведены сравнительные испытания теплостойкости и коррозионной стойкости полученных диффузионных покрытий. Наилучшие теплостойкость и сопротивляемость коррозии при длительных испытаниях в 10 %-ном растворе HCl имели диффузионные слои на основе боридов железа. Коррозионная стойкость закаленной цементированной стали 25ХГТ уступает боридным слоям в 5–10 раз.

Ключевые слова: борирование, сталь, расплав, диффузия, бориды, микроструктура, микротвердость, коррозионная стойкость.

*V. A. Teldekov¹, L. M. Gurevich²***STRUCTURE AND PROPERTIES OF BORID AND CARBORBORIDE
COATINGS FORMED IN MELTS OF BORON AND CARBON SALTS**¹ ОАО «VNIITMASH», Volgograd,² Volgograd State Technical University

Qualitative diffusion layers were obtained by boroning steels 40Cr, 20CrNi3, 25CrMnTi at 950 °C for 3 to 5 hours in a melt based on borax. The melt composition is determined for the simultaneous diffusion of boron and carbon into steel. Comparative tests of heat resistance and corrosion resistance of the obtained diffusion coatings are carried out. Diffusion layers based on iron borides had the best corrosion resistance during long-term tests in a 10 % HCl solution. Corrosion resistance of hardened cemented steel 25CrMnTi is 5–10 times lower than that of boride layers.

Keywords: boronation, steel, melt, diffusion, borides, microstructure, microhardness, corrosion resistance.

Большинство преждевременных отказов деталей машин и инструментов связано с износом или повреждением рабочих поверхностей при трении. Одним из наиболее часто используемых методов повышения износостойкости стали является диффузионное насыщение поверхностного слоя химическими элементами, образующими высокотвердые карбиды, бориды или нитриды [1, 2]. Однако при этом повышение износостойкости обычно сопровождается повышением хрупкости и, следовательно, увеличением вероятности трещинообразования и питтинга в поверхностных слоях. Поэтому актуальными являются исследования, посвященные выбору технологических параметров формирования таких слоев, в том числе при использовании расплавов для многокомпонентного насыщения стали, обеспечивающих возможность получения благоприятного сочетания твердости и пластичности диффузионного слоя. Насыщение в расплавленных средах отличается простотой используемого оборудования, высокой производительностью, хорошей воспроизводимостью результатов, удовлетворительным состоянием поверхности обрабатываемых деталей. В качестве насыщающих сред при жидком борировании используют расплавы на основе боратов щелочных металлов (обычно бура – десятиводный тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), в которые добавляют электрохимические восстановители: ферромарганец, силикокальций, карбид бора, карбид кремния и др. [2, 3].

Целью настоящей работы являлось исследование кинетики образования, структуры и свойств боридных и карбоборидных покрытий, формирующихся на поверхности низко и среднеуглеродистых легированных сталей в расплавах солей бора и углерода.

Исследование технологических параметров насыщения стали бором и углеродом в жидкой среде проводилось с использованием расплава технической буры и других технологических материалов: карбида кремния, карбида бора, древесноугольного карбюризатора, кальцинированной соды.

Насыщению подвергали призматические образцы сталей 40Х, 25ХГТ, 20ХН3А, а также образцы из сталей 25ХГТ и 20ХН3А после газовой цементации на толщину слоя 1,4–1,5 мм. Обработка образцов проводилась в шахтной лабораторной печи СШОЛ 1.1,6/12-МЗ, а также в специальной печи-ванне с объемом расплава

250 на 350 мм. Основной расплав служила техническая бура ГОСТ 8429–77, а количество и состав других технологических составляющих выбирались в соответствии с назначением процесса. Длительность обработки образцов составляла 1, 3 или 5 часов при температуре 950 и 1050 °С. Все дополнительные компоненты вводились в расплав в просушенном виде небольшими порциями с последующим перемешиванием. Образцы перед загрузкой подогревались над зеркалом ванны до температуры не менее 150 °С. После окончания режима обработки образцы извлекали из расплава и охлаждали на спокойном воздухе. Оценку качества упрочнения проводили по исследованию толщины, твердости, микроструктуры и фазового состава диффузионного слоя. Дополнительно для боридного слоя оценивалась толщина сплошного слоя боридов. Металлографический анализ проводили на поперечных шлифах после травления нителем при увеличениях $\times 100$ и $\times 400$. Микротвердость слоя определяли на поперечных и поверхностных шлифах с помощью твердомера ПМТ-3 при нагрузке 0,5 Н. Фазовый состав диффузионных слоев определяли рентгеноструктурным анализом на дифрактометре ДРОН-3 в $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении. Микрохрупкость диффузионных слоев оценивали по пятибалльной шкале с применением известной методики [4]. Испытание теплостойкости диффузионных слоев проводили путем сравнительного измерения микротвердости после отпуска при температурах 200, 350, 500 и 650 °С. Коррозионную стойкость покрытий оценивали после обработки 10 %-ным раствором соляной кислоты в течение 65 ч. при комнатной температуре.

Исследование технологических условий формирования диффузионного слоя при насыщении стали бором в расплаве проводилось с использованием известного состава, содержащего 70 % буры и 30 % карбида бора (состав А). Обработка образцов из стали 40Х, 20ХН3А и предварительно цементированной стали 20ХН3А при 950 °С показали (табл. 1) возможность получения равномерного насыщения по всем граням. ХТО в течение 1 часа приводила к образованию борированного слоя небольшой толщины, а максимальная твердость слоя на всех исследуемых сталях не превышала 17 ГПа. В определенном с помощью рентгеноструктурного анализа фазовом составе слоя представлен преимущественно борид Fe_2B .

Таблица 1

**Параметры обработки и характеристика борированного слоя
при насыщении в расплаве состава А**

Марка стали	Температура t , °C	Время τ , ч	Толщина слоя, мм		Фазовый состав
			общая	сплошных боридов	
40X	950	1	0,06	0,025	Fe_2B
		3	0,14	0,108	$FeB+Fe_2B$
		5	0,18	0,148	$FeB+Fe_2B$
		10	0,26	0,200	$FeB+Fe_2B$
20ХН3А		1	0,050	0,034	Fe_2B
		3	0,130	0,090	$FeB+Fe_2B$
		5	0,152	0,10	$FeB+Fe_2B$
		10	0,248	0,18	$FeB+Fe_2B$
20ХН3А после цементации	950	1	0,04	0,024	Fe_2B
		3	0,100	0,086	$FeB+Fe_2B$
		5	0,124	0,090	$FeB+Fe_2B$
		10	0,186	0,14	$FeB+Fe_2B$

Увеличение длительности обработки до 3 и более часов вызывало значительный рост толщины боридного слоя, максимальная величина которого достигалась на стали 40X. Твердость диффузионного слоя возрастала до 20–21,5 ГПа, что соответствует твердости моноборида железа FeB. Рентгеноструктурным анализом установлено образование слоя двухфазного строения Fe_2B+FeB . Микроструктура боридного слоя при обработке стали в расплаве соответст-

вует традиционной и представляет собой обогащенную зону боридов железа игольчатого строения (рис. 1). Поверхностная зона состоит из плотного слоя сросшихся боридов FeB, а подповерхностная зона из Fe_2B . Это подтверждается характером распределения твердости по толщине слоя, где поверхностная зона имеет твердость более 20 ГПа, а подповерхностная – около 16 ГПа, что соответствует твердости FeB (рис. 2).

а

б

Рис. 1. Микроструктура борированных слоев ($\times 400 \times 0,5$), полученных в расплаве состава А при 950 °C в течение 3 (а) и 5 ч (б)

Рис. 2. Изменение твердости по толщине борированного слоя у стали 40X в зависимости от длительности насыщения в расплаве состава А при 950 °С в течение: 1 – 1 ч; 2 – 3 ч; 3 – 5 ч; 4 – 10 ч

Повышение температуры обработки до 1050 °С не изменило выявленных характеристика боридного слоя за исключением толщины (общая толщина слоя при длительности насыщения 1, 3 и 5 ч возрастала не менее, чем на 30 %), а максимальная твердость сохранялась в тех же пределах и соответствовала фазовому составу полученных слоев. Сравнение зависимости значений толщин боридного слоя, полученных при температурах 950 и 1050 °С (рис. 3), от длительности обработки показывает хорошую корреляцию полученных данных с уравнением $x = K\sqrt{t}$ [1].

Рис. 3. Влияние параметров обработки на общую толщину борированного слоя при насыщении в расплаве состава А при 950 °С:

1 и 4 – сталь 40X; 2 и 5 – сталь 20ХН3А; 3 и 6 – сталь 20ХН3А после цементации; 1, 2, 3 – 950 °С; 4, 5, 6 – 1050 °С

Это свидетельствует о возможности получения в расплаве использованного состава качественных боридных слоев двухфазного строения с достаточной толщиной и твердостью. Вместе с тем оказалось, что образующееся покрытие, имеет высокую микрохрупкость, достигающую 4 баллов, что может служить причиной снижения эксплуатационных свойств.

Исследование возможности одновременного насыщения стали бором и углеродом в расплаве проводилось первоначально на основе базового состава расплава состава А с добавкой древесноугольного карбюризатора. Однако после обработки при 950 °С в течение 3 ч микроструктура, толщина и микро твердость (20,7 ГПа) диффузионного слоя не отличались от обычного боридного слоя. Анализ фазового состава диффузионного слоя, проведенного на основании расшифровки дифрактограмм, показал присутствие бориды железа и карбоборида на базе цементита $Fe_3(C,B)$.

Новый состав расплава для исследования технология совместного насыщения стали бором и углеродом выбирался с учетом имеющихся результатов исследований других авторов, где для выполнения жидкостной цементации деталей успешно опробован расплав состава 76-83% Na_2CO_3 , 11-14 % $NaCl$ и 6-10 % SiC . Карбид кремния служит основным углеродсодержащим компонентом, а присутствие соды способствует выделению атомарного углерода по реакции

В связи с этим были опробованы расплавы ряда составов, содержащих дополнительно $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, B_4C , NaCl , Na_2CO_3 , и SiC . Оценка качества диффузионных слоев в образцах показала, что наиболее приемлемым составом расплава может служить 50–52 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ +8–10 % NaCl + 15 % Na_2CO_3 + 20–22 % B_4C 5–6 % SiC (состав Б). Образующиеся при использовании такого расплава слои сходны по микроструктуре с результатами борирования в расплаве состава А, имеют максимальную твердость в пределах 14,4–15,6 ГПа, что свидетельствует об отсутствии в слое высокообористой фазы FeB . Это подтверждается и результатами рентгеноструктурного анализа, по которому фазовый состав слоя включает борид Fe_2B и карбоборид $\text{Fe}_3(\text{C},\text{B})$. Отсутствие боридов FeB в слое обусловлено как наличием карбида кремния в составе расплава [5], так и повышением содержания углерода в стали [6].

В качестве положительного фактора следует отметить снижение микрохрупкости диффузионного слоя, которая не превышает первого балла, что объясняется отсутствием в структуре высокотвердой фазы FeB . Вместе с тем, общая толщина бороцементированного слоя почти на 30 % меньше, чем борированного в расплаве состава А при тех же условиях обработки, а вязкость расплава с добавкой карбида кремния заметно выше, чем без него. Это приводит к большому выносу расплава на образцах и необходимости частой коррекции состава ванны.

С учетом литературных данных [7] о возможности реализации процесса бороцементации

в расплавах солей, содержащих 60 % нейтральных солей и 40 % ($\text{B}_4\text{C}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ в различных соотношениях) исследовали качество диффузионного слоя образцов после насыщения в расплавах, не содержащих SiC . Принятый ранее за основу состав А расплава корректировали по содержанию B_4C и Na_2CO_3 , наилучшие результаты насыщения были получены при использовании расплава состава В (50 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 10 % NaCl + 25 % B_4C + 15 % Na_2CO_3 , где видимо реализовывалось взаимодействие компонентов по следующим реакциям:

Результаты анализа качества диффузионного слоя образцов, обработанных в расплаве состава В, показали, что общая толщина слоя близка к значениям, полученным при борировании в расплаве буры и карбида бора (табл. 2). Однако максимальная твердость слоя заметно ниже и соответствует твердости Fe_2B . В микроструктуре диффузионного слоя кроме боридов Fe_2B выявлялись отдельные иглы FeB , хотя это и не отразилось на уровне общей твердости. Рентгеноструктурный анализ показал присутствие Fe_2B и слабых линий FeB . Диффузионный слой отличался низкой микрохрупкостью (не более 1 балла), а присутствие небольшого количества FeB должно способствовать повышению износостойкости диффузионного слоя. Расплав имел хорошую жидкотекучесть и незначительное налипание на поверхность обрабатываемых образцов.

Таблица 2

Параметры обработки и характеристика упрочненного слоя, полученного в расплаве состава В

Марка стали	Режим ХТО		Толщина, мм		Максимальная микротвердость, МПа
	t, °C	τ, ч	общая	сплошных боридов	
40X	950	3	0,138	0,100	15,6
20ХН3А	950	3	0,126	0,090	15,6
40X	950	5	0,168	0,12	15,6

Для сравнительной оценки теплостойкости и коррозионной стойкости покрытий были изготовлены образцы, прошедшие борирование при 950 °C в течение 3 ч в расплавах составов А и В. Оценка теплостойкости производилась путем измерения микротвердости борированных и цементированных образцов после отпуска при температурах от 200 до 650 °C. Анализ результатов оценки твердости покрытия (рис. 4) пока-

зал, что наибольшую величину теплостойкости имеют образцы с борированными слоями, полученными в расплаве 70 % буры и 30 % B_4C (состав А). Закаленная цементированная сталь 25ХГТ и быстрорежущая сталь Р6М5 показали в этих условиях существенное снижение исходной твердости и минимальную твердость после завершения всей серии отпусков.

Рис. 4. Изменение твердости поверхности образцов после отпуска при различных температурах:
1 и 2 – сталь 40Х, борирование в расплавах составов А и В; 3 – сталь Р6М5 (закалка и двойной отпуск); 4 – сталь 25ХГТ (цементация, закалка и низкий отпуск)

Результаты оценки коррозионной стойкости покрытий в соответствии с ГОСТ 9905–82 в 10 %-ном растворе соляной кислоты показали

различные сопротивляемость диффузионных покрытий воздействию агрессивной среды (табл. 3).

Таблица 3

Результат коррозионных испытаний в 10 %-ном HCl образцов, обработанных по различным режимам

Марка стали	Вид обработки	Время испытаний, ч	Удельная потеря массы за время испытаний, г/м ²
40Х	борирование, состав А	65	59,4
40Х	борирование, состав В	65	24,4
40Х	улучшение	65	599
25ХГТ	цементация, закалка и низкий отпуск	65	218

Наивысшую коррозионную стойкость показали однофазные боридные покрытия, полученные в расплаве состава В, формирующиеся в процессе поверхностного насыщения бором и углеродом. Удельная потеря массы у цементованной закаленной стали 25ХГТ и улучшенной стали 40Х выше в 5-10 раз, чем у боридных покрытий. Полученный результат показывает целесообразность использования боридных слоев с целью повышения коррозионной стойкости.

Выводы

1. Установлено, что при обработке конструкционных сталей 40Х, 20ХН3А, 25ХГТ в расплаве на основе буры с добавлением необходи-

мых компонентов при 950 °C и длительности от 3 до 5 часов возможно формирование качественных диффузионных слоев. Выявлен необходимый качественный и количественный состав расплава для одновременного насыщения стали бором и углеродом.

2. Проведены сравнительные испытания теплостойкости и коррозионной стойкости полученных диффузионных покрытий. Минимальная снижение твердости после отпуска при температурах 200, 350, 500 и 650 °C показали диффузионные слои на базе боридов железа. При длительных испытаниях в 10 %-ном растворе HCl наилучшая сопротивляемость коррозии наблюдалась у образцов с диффузионным слоем на основе боридов железа, которая зна-

чительно превышала коррозионную стойкость закаленной цементированной стали 25ХГТ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Интенсификация процессов химико-термической обработки сталей / Л. Г. Петрова, В. А. Александров, П. Е. Демин, А. С. Сергеева. – М. : МАДИ, 2019. – 164 с.
2. Диффузионные покрытия сталей и сплавов / А. М. Гурьев, С. Г. Иванов, И. А. Гармаева. – Барнаул, НИЦ «Системы управления», 2013. – 221 с.
3. *Ворошнин, Л. Г.* Борирование промышленных сталей и чугунов / Л. Г. Ворошнин. – Минск : Беларусь, 1981. – 205 с.

4. *Глазов, В. М.* Микротвердость металлов и полупроводников / В. М. Глазов, В. Н. Вигдорович. – М. : Металлургия, 1969. – 224 с.

5. *Ляхович, Л. С.* Многокомпонентные диффузионные покрытия / Л. С. Ляхович, Л. Г. Ворошнин, Г. Г. Панич, Э. Д. Щербаков. – Минск : Наука и техника, 1974. – 288 с.

6. *Борисенок, Г. В.* Химико-термическая обработка металлов и сплавов : справочник / Г. В. Борисенок, Л. А. Васильев, Л. Г. Ворошнин. – М. : Металлургия, 1981. – 424 с.

7. *Hosokawa K.* Borocarburiing of Fe and Steel Immersed in a Hot Bath Containing B 4 C and BaO // Journal of the Japan Institute of Metals. – 1976. – Т. 40. – №. 1. – С. 57–61.