УДК 621.793.6

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-4-239-69-75

*В. А. Тельдеков¹, Л. М. Гуревич²***СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ФОРМИРУЮЩИХСЯ В РАСПЛАВАХ
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ БОРИДНЫХ И КАРБИДНЫХ ПОКРЫТИЙ**¹ ОАО «ВНИИТМАШ», Волгоград² Волгоградский государственный технический университет

e-mail: mv@vstu.ru

Получены качественные многокомпонентные диффузионные боридные и карбидные слои при обработке сталей 40Х, 20ХН3А и цементованной стали 25ХГТ в расплавах на основе буры и добавок ферросплавов при 950 °С и длительности от 3 до 6 часов. В качестве легирующих элементов использованы хром, ванадий и титан. Проведены сравнительные испытания теплостойкости и коррозионной стойкости полученных диффузионных покрытий. Наибольшую величину теплостойкости имели образцы с карбидными покрытиями Cr+V и Cr+V+Ti. Наилучшую сопротивляемость коррозии при длительных испытаниях в 10 %-ном растворе HCl показали образцы с диффузионным слоем на основе боридов железа и легирующих элементов.

Ключевые слова: сталь, расплав, диффузия, бориды, карбиды, хром, ванадий, титан, микроструктура, микротвердость, коррозионная стойкость.

*V. A. Teldekov¹, L. M. Gurevich²***STRUCTURE AND PROPERTIES MULTICOMPONENT BORIDE
AND CARBIDE COATINGS FORMED IN MELTS**¹ ОАО «VNIITMASH», Volgograd² Volgograd State Technical University

High-quality multicomponent diffusion boride and carbide layers on steel 40Cr and 25CrMnTi cemented steel were obtained by processing from 3 to 6 hours at 950 °C in melts. The melts contained borax and ferroalloy additives. Chrome, vanadium and titanium were alloying elements. Comparative tests of heat resistance and corrosion resistance of diffusion coatings are carried out. Samples with carbide coatings Cr + V and Cr + V + Ti had the highest heat resistance. Samples with a diffusion layer based on iron borides and alloying elements showed the best corrosion resistance during long-term tests in a 10% HCl solution.

Keywords: steel, melt, diffusion, borides, carbides, chromium, vanadium, titanium, microstructure, microhardness, corrosion resistance.

Повышение стойкости деталей машин и инструмента за счет диффузионного насыщения поверхности металлов и сплавов различными химическими элементами является актуальной задачей современного материаловедения. Широкое промышленное применение получили традиционные процессы насыщения: азотирование, цементация, нитроцементация, цианирование, борирование, в ходе которых происходит насыщение одним или двумя элементами (углерод, азот, бор). Наиболее эффективные антикоррозионные, эрозионностойкие, жаростойкие и т. д. многокомпонентные диффузионные слои еще не нашли сколько-нибудь широкого промышленного применения [1, 2]. Особенности кинетики одновременного многокомпонентного диффузионного насыщения стали обусловлены, главным образом, характером взаимодействия между насыщающими эле-

ментами, а также между ними и насыщаемым сплавом. При этом возможно образование твердых растворов с ограниченной и неограниченной области гомогенности химических соединений, а также отсутствие какого-либо взаимодействия между отдельными элементами. Считается, что для получения наиболее износостойких покрытий следует отдавать предпочтение диффузионным слоям со структурой металлоподобных соединений, которые формируются в двух случаях:

один из элементов диффузантов является исходным металлом, а другой неметаллом (углерод, азот, бор, кремний);

оба насыщающих элементов к взаимодействию неспособны, а результат обработки зависит от взаимодействия каждого из них с основным элементом (углерод-азот, углерод-бор, бор-кремний и другие).

В первом случае образуется диффузионный слой, характерный для насыщения стали одним элементом, а другой растворяется в образовавшихся избыточных фазах. Примерами такого характера формирования диффузионного слоя может служить насыщение сплавов железа Cr и B, Mo и V, W и B, Ti и B, Nb и B. Все это объясняет результаты многих исследований, когда при борировании углерод оттесняется вглубь слоя за зону боридов, а многие легирующие элементы (Cr, W, Ti, Mo, V), не образуя собственных боридов, входят в состав боридов железа и способствуют повышению их твердости.

Технология совместного насыщения стали бором и некоторыми легирующими элементами (Al, Si, V, Mo, Cr, Ti) в настоящее время достаточно проработана и позволяет достигать повышения механических и служебных свойств диффузионного слоя по сравнению с борированием. Однако при борировании и борованадировании наилучшие результаты достигаются при использовании последовательного метода насыщения, что усложняет технологию упрочнения деталей [3].

Химико-термическая обработка с поверхностным насыщением стали одним или несколькими карбидообразующими легирующими элементами может производиться для формирования на поверхности обрабатываемых изделий структуры на основе карбидов легирующих элементов с повышенным уровнем механических свойств, конструктивной прочности и повышенной износостойкостью. При этом наибольшая эффективность упрочнения достигается при обработке высокоуглеродистых сталей, способных к образованию карбидов легирующих элементов. Такой принцип упрочнения реализуется при насыщении сталей хромом, ванадием, титаном, молибденом. Вместе с тем считается, что в диффузионном слое целесообразно получать более сложные карбидные фазы, представляющие собой твердые растворы двух и более переходных металлов. В этом случае их твердость, а также износостойкость, в соответствии с закономерностями Курнакова, должны быть экстремальными. Подобные результаты можно ожидать при совместном насыщении стали Cr+V, Cr+Ti.

Целью настоящей работы являлось исследование кинетики образования, структуры и свойств многокомпонентных боридных и карбидных покрытий, формирующихся на поверхности легированных сталей в расплавах на основе буры, содержащих карбидообразующие металлы.

Нанесение многокомпонентных боридных и карбидных покрытий на призматические образцы легированных сталей проводилось аналогично [4]. Металлографический анализ проводили на поперечных шлифах после травления нителом 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 Cr-излучении. Микрохрупкость диффузионных слоев оценивали по пятибалльной шкале с применением известной методики [5]. 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. Определение износостойкости при трении скольжения со смазкой по схеме «ролик-колодка» проводился с использованием машины трения СМЦ-2.

Экспериментальная проработка технологических условий формирования диффузионного слоя при насыщении стали бором, углеродом и легирующими элементами проводилась с использованием расплава состава А (50 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 10 % NaCl + 25 % B_4C + 15 % Na_2CO_3). Исследовали возможность одновременного насыщения стали бором (бором+углеродом) и другими элементами в расплаве на основе состава А по схемам (B+Cr), (B+V), (B+Cr+Ti), (B+Cr+V), (B+Cr+Ti+V). В отличие от известных данных по борохромированию в качестве хромосодержащего компонента использовали феррохром [1], а соотношение Cr и Ti в расплаве принимали как 2:1 согласно рекомендациям [6].

Экспериментальная проработка большого количества вариантов химико-термической обработки показала, что наилучшие результаты упрочнения реализуются при добавке в расплав состава А 2–4 % Cr или 2–4 % V и других условиях, показанных в табл. 1.

При необходимости использования тройных композиций могут быть использованы добавки 4 % Cr + 4 % V или 4 % Cr + 2 % V. Более сложное легирование диффузионного слоя достигается в случае дополнительно ввода в расплав для борирования 4 % Cr, 4 % V и 2 % Ti одновременно.

Таблица 1

**Параметры обработки и характеристика упрочненного слоя
(температура 950 °С, время насыщения 3 ч)**

Марка стали	Схема насыщения	Толщина, мм		Максимальная микротвердость, ГПа
		общая	сплошных боридов	
40Х	В+Cr	0,138	0,100	16,0-17,0
20ХН3А	В+Cr	0,126	0,084	16,0-17,0
20ХН3А цементованная	В+Cr	0,086	0,080	16,0-17,0
40Х	В+V	0,136	0,096	17,0
20ХН3А	В+V	0,126	0,080	17,0
20ХН3А цементованная	В+V	0,084	0,076	17,0
40Х	В+Cr+V	0,130	0,090	17,0
20ХН3А	В+Cr+V	0,120	0,080	17,0
25ХГТ цементованная	В+Cr+V	0,090	0,074	17,0
40Х	В+Cr+Ti	0,128	0,088	17,0
20ХН3А	В+Cr+Ti	0,118	0,080	17,0
25ХГТ цементованная	В+Cr+Ti	0,088	0,074	17,0
40Х	В+Cr+V+Ti	0,120	0,086	17,0
25ХГТ	В+Cr+V+Ti	0,106	0,078	17,0
25ХГТ цементованная	В+Cr+V+Ti	0,080	0,074	17,0

Анализ качества диффузионных слоев показал, что при насыщении стали бором и хромом, а также бором и ванадием общая толщина сохраняется на прежнем уровне (табл. 1). Далее по мере увеличения количества компонентов рабочего состава ванны общая толщина слоя несколько снижается, что соответствует данным других авторов о влиянии легирующих элементов на толщину боридного слоя.

При насыщении стали бором и хромом микроструктура слоя мало отличается от строения боридного слоя [4], а с увеличением количества насыщающих компонентов «игольчатость» диффузионного слоя снижается. В микроструктуре просматриваются лишь отдельные слабо-развитые иглы борида FeB. Максимальная твердость упрочненного слоя при насыщении стали бором и легирующими элементами по всем исследованным вариантам находилась на уровне 17 ГПа, это подтверждает что основой слоя является борид железа Fe₂B. Более высокую твердость слоя по сравнению с Fe₂B можно объяснить присутствием в бориде Fe₂B легирующих элементов (хром, ванадий, титан) и образованием в этом случае боридов типа (Fe,Cr)₂B, (Fe,V)₂B. Близость параметров кристаллической решетки легированных боридов указанного типа

к параметрам решетки Fe₂B усложнила возможность их достоверного выявления при использовании рентгеноструктурного анализа.

Следует отметить высокую пластичность упрочненного слоя (микрохрупкость не более 1 балла по пятибалльной шкале при всех указанных в таблице режимах насыщения).

При отработке процесса получения карбидных покрытий за счет поверхностного насыщения стали легирующими карбидообразующими элементами, исследования проводили с применением расплава буры технической и добавок различных компонентов в виде ферросплавов. Экспериментальная проработка технологических условий насыщения образцов показала возможность формирования качественных покрытий при обработке в жидкой ванне расплава с температурой 950 °С. Поверхностное насыщение стали хромом, ванадием или титаном может быть достигнуто в расплаве буры с добавками 2-3% Cr, V или Ti соответственно (таблица). При этом формируется диффузионный слой различной толщины (от 6 до 16 микрометров) с достаточно высокой твердостью (от 17 ГПа) при насыщении цементованной стали 25ХГТ хромом, до 34 ГПа при насыщении ванадием (таблица).

Таблица 2

Параметры обработки и характеристика карбидного слоя при насыщении карбидообразующими элементами в расплаве буры и ферросплавов (температура 950 °С)

Марка стали	Время обработки, ч	Насыщающие элементы	Толщина слоя карбидов, мкм	Максимальная микротвердость, ГПа	Фазовый состав
25ХГТ цементованная	3	Cr	16,0	17,0	Cr_7C_3
25ХГТ цементованная	3	V	12,0	34,00	VC
25ХГТ цементованная	3	Ti	6,0	22,0	TiC
25ХГТ цементованная	3	Cr+V	12,0	26,7-34,0	Cr_7C_3 + VC
25ХГТ цементованная	3	Cr+Ti	12,0	22,1-25,5	Cr_7C_3
25ХГТ цементованная	3	Cr+V+Ti	12,0	33,8-34,0	Cr_7C_3 + VC
40Х	3	Cr+V+Ti	6,0	24,1	Cr_7C_3 + VC
25ХГТ цементованная	6	Cr+V+Ti	20,0	25,6	Cr_7C_3 + VC
40Х	6	Cr+V+Ti	10,0	22,1	Cr_7C_3 + VC

Микроструктура таких покрытий (рис. 1) представляет собой структурно обособленные поверхностные слои, имеющие хорошее сцепление с основным металлом. Рентгеноструктурный анализ полученных слоев подтвердил присутствие карбидных соединений типа Cr_7C_3 и VC. Полученные результаты по твердости и фазовому составу покрытий полностью согласуются с известными данными, полученными при насыщении в порошковых смесях правда и в нашем

случае формирования слоя при диффузии титана проходила медленнее, чем для других элементов.

При насыщении стали двумя компонентами (Cr+V) или (Cr+Ti) выявлены технологические условия обработки (температура, длительность и состав ванны) для получения качественных слоев с высокой твердостью (табл. 2). По данным рентгеноструктурного анализа в этом случае формируются диффузионные покрытия на основе карбидов хрома и ванадия.

Рис. 1. Микроструктура упрочненного слоя в стали 25ХГТ после цементации и насыщения карбидообразующим элементом при 950 °С в течение 3 ч ($\times 400$):
а – насыщение хромом; б – хромом и титаном

Опробование комплексного насыщения стали тремя компонентами (Cr+V+Ti) показало, что качественные диффузионные покрытия на основе карбидов хрома, ванадия и титана могут быть получены при обработке в расплаве буры с присадками около 2% хрома, ванадия и титана. Микроструктура этих покрытий имеет строения аналогичное ранее полученным карбидным слоям, при этом толщина и твердость слоя на стали 40Х заметно ниже, чем для цементованной стали 25ХГТ. Увеличение длительности обработки до 6 ч способствует повышению толщины слоя более чем на 50 %. По результатам рентгеноструктурного анализа фазовый состав диффузионного слоя в этом случае отвечает карбидам хрома, ванадия и титана. Полученные данные при трехкомпонентном насыщении подтверждают практическую возможность получения высокотвердых покрытий в результате комплексного насыщения стали легирующими элементами из жидких сред. Такие покрытия имеют высокую пластичность (микрочужесткость не более 1 балла) в сочетании с высокой твердостью, а расплав имеет высокую жидкотекучесть и легко смывается с поверхности обработанных образцов.

Диффузионные слои на основе боридов железа и легирующих элементов обладают повышенной твердостью, износостойкостью и коррозионной стойкостью, а в ряде случаев и жаростойкостью. Аналогичные свойства показывают покрытия на основе карбидов легирующих элементов, что делает предпочтительным их применение для деталей и инструментов, работающих в условиях износа, высоких

температур и агрессивных сред. В связи с этим проводились сравнительные испытания образцов после различных схем химико-термической обработки на теплостойкость коррозионную стойкость, износостойкость. Оценка теплостойкости проводилась измерением микротвердости образцов после последовательной серии отпусков анализируемого образца при температурах от 200 до 650 °С. Режимы химико-термической обработки образцов, подвергнутых испытаниям теплостойкости и коррозионной стойкости, представлены в таблице.

Анализ результатов оценки твердости диффузионных покрытий дополнительно отпущенных образцов (рис. 2) показал, что наибольшее значение твердости (величину теплостойкости) имеют образцы с карбидными покрытиями Cr+V и Cr+V+Ti. На втором месте стоят борированные слои на основе боридов железа и легирующих элементов. Обычные слои на основе боридов железа FeB, Fe₂B имеют наименьшую для исследования диффузионных покрытий твердость. Закаленные цементованная и быстрорежущая стали показали в этих условиях незначительное снижение твердости и минимальную твердость после завершения всей серии отпусков.

Полученные данные позволяют предполагать, что получаемые в процессе хромирования структуры, содержащие карбиды или бориды легирующих элементов, способствуют сохранению высокой твердости при дополнительных нагревах вплоть до 650 °С. Вероятно, такая схема упрочнения наиболее пригодна для деталей машин и инструментов, работающих в условиях износа и высоких температур.

Рис. 2. Оценка величины теплостойкости карбидных слоев на стали 45Х при различных температурах отпуска:
1 – насыщение Cr+V; 2 – Cr+V+Ti; 3 – B; 4 – B+V

Коррозионная стойкость покрытий выявлялась в соответствии с ГОСТ Р 9.905-2007 в 10 %-ном растворе HCl. Результаты оценки показали различную сопротивляемость диффузионных покрытий воздействию агрессивной среды. Коррозионная стойкость (потеря массы образца на единицу площади в единицу времени) также различна (рисунок). Наивысшую коррозионную стойкость показали образцы после поверхностного комплексного насыщения В, Cr, V и Ti. Близкую к ним коррозионную

стойкость имеет покрытие на основе бора, хрома и ванадия. Коррозионная стойкость покрытий на основе карбидов легирующих элементов несколько ниже, а цементованной закаленной стали 25ХГТ и улучшенной стали 40Х – минимальная относительно всех испытанных образцов. Полученные результаты показывают целесообразность дополнительного насыщения борированных слоев легирующими элементами с целью повышения коррозионной стойкости.

Таблица 3

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

Марка стали	Насыщающие элементы	Время испытаний, ч	Удельная потеря массы за время испытаний, г/м ²
40Х	В+Cr	65	63,5
	В+V		30,2
	В+Cr+V		17,2
	В+Cr+Ti		35,2
	В+Cr+V+Ti		16,7
25ХГТ цементация	Cr+Ti	65	31,1
	Cr+V+Ti		47,0

Процесс изнашивания контактирующих тел характеризуется постепенным разрушением поверхности с последующим изменением размеров и формы тела. Считается что решающее влияние на износостойкость деталей машин и инструментов оказывает состояние рабочей поверхности (твердость, микроструктура, шероховатость). Оценка сравнительной износостойкости проводилась на цементованной стали 25ХГТ (толщина слоя 1,4–1,5 мм), стали 40Х после насыщения бором и легирующими элементами (Cr, V, Ti) на толщине слоев 118 мкм

и твердость 17 ГПа, а также стали 25ХГТ после насыщения Cr, V, Ti с толщиной слоя 10 мкм и твердостью 34 ГПа. Процесс трения скольжения со смазкой по схеме «ролик-колодка, из упрочненной по указанным выше вариантам стали» дала возможность получить количественные показатели износостойкости (ширина и глубина лунки износа в зависимости от времени испытаний, а также интенсивность изнашивания полученных диффузионных слоев в зависимости от среднего давления в зоне трения (рис. 3).

Рис. 3. Зависимость ширины изношенной лунки a плоских образцов с различными вариантами покрытия от продолжительности испытания τ (нагрузка 120 Н): 1 – цементация стали 25ХГТ на глубину 1,4–1,5 мм; 2 – сталь 40Х, борирование с насыщением Cr+V+Ti (118 мкм); 3 – сталь 25ХГТ после цементации и насыщения Cr+V+Ti (10 мкм)

Сопrotивляемость износу образцов с диффузионным слоем на основе карбидов легирующих элементов значительно выше, чем у других исследованных вариантов упрочнения. Так время работы карбидного слоя до образования лунки износа шириной 0,8 мм составляет 32 ч, а для остальных образцов 4–6 ч, при этом глубина лунки износа карбидного слоя составляют лишь 3 микрометра, что достигается на цементованном и борированном слоях за 3,5–6 ч.

Количественные данные по интенсивности изнашивания образцов (рисунок) показывают, что в условиях трения скольжения со смазкой для деталей машин, работающих с постоянным контактом при повышенных давлениях до 30 МПа, наибольшую износостойкость имеют диффузионные слои на основе карбидов легирующих элементов.

Выводы

1. Установлено, что минимальное снижение твердости после отпусков при температурах 200–650 °С в течение 1,5 ч показали диффузионные слои на базе боридов железа и легирующих элементов. Максимальные значения твердости после отпуска при всех указанных температурах имеют покрытия на базе карбидов легирующих элементов, затем следуют диффузионные слои на базе боридов железа и легирующих элементов.

2. При длительных испытаниях в 10 %-ном растворе HCl наилучшую сопротивляемость коррозии показали образцы с диффузионным

слоем на основе боридов железа и легирующих элементов. Коррозионная стойкость карбидных покрытий несколько ниже, но превышает стойкость простых боридных слоев и закаленной инструментальной стали 25ХГТ.

3. Сравнительная оценка износостойкости закаленной инструментальной стали 25ХГТ и диффузионных слоев на основе боридов железа и легирующих элементов, карбидов легирующих элементов в условиях трения скольжения со смазкой показала существенное преимущество карбидных покрытий при комплексном насыщении стали хромом, ванадием и титаном.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *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.
2. Диффузионные покрытия сталей и сплавов / А. М. Гурьев, С. Г. Иванов, И. А. Гармаева. – Барнаул, НИЦ «Системы управления». – 2013. – 221 с.
3. *Глухов, В. П.* Боридные покрытия на железе и сталях / В. П. Глухов. – Киев : Наукова думка, 1970. – 208 с.
4. *Тельдеков, В. А.* Структура и свойства боридных и карбоборидных покрытий, формирующихся в расплавах солей бора и углерода / В. А. Тельдеков, Л. М. Гуревич // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2020. – С. 80–86.
5. *Глазов, В. М.* Микротвердость металлов и полупроводников / В. М. Глазов, В. Н. Вигдорович. – М. : Металлургия, 1969. – 224 с.
6. *Косс, Е. В.* Борохромоалитирование стали 45 / Е. В. Косс, И. М. Шевченко, И. И. Андрищенко // Одесский политехнический институт. – Одесса, 1988. – 11 с.