

№ 0-755

*На правах рукописи*

**РАХМАТОВ Мурад**

**ТЕРМОДИФФУЗИОННОЕ БОРИРОВАНИЕ  
ГАЗО-ТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ  
СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА**

02.00.04 – ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук



**ДУШАНБЕ – 2006**

Работа выполнена на кафедре «Материаловедение, металлургические машины и оборудование» Таджикского технического университета и в лаборатории «Коррозионностойкие материалы» Института химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан

**Научный руководитель:** доктор технических наук, доцент  
**Азизов Рустам Очильдиевич**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук  
**Абулхаев Владимир Джалолович**


кандидат технических наук  
**Обидов Фатхулло Убайдович**

**Ведущая организация:** Таджикский аграрный университет, кафедра  
«Технология конструкционных материалов»

Защита состоится «15» марта 2006 г. в 12<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.01 при Институте химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2, E-mail: [gulchera@list.ru](mailto:gulchera@list.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан.

Автореферат разослан « 13 » февраля 2006 г.

**Ученый секретарь**  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук  Касымова Г.Ф.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Проблемы надежности и долговечности деталей машин и механизмов могут быть успешно решены путем создания новых высокоэффективных технологических процессов и композиционных материалов. Наиболее универсальным методом изготовления композиционных материалов являются способы нанесения покрытий. Нанесение покрытий означает не просто повышение или улучшение эксплуатационных характеристик изделия, а создание, по существу, принципиально новой композиции, обладающей не суммой характеристик материалов основы и покрытия, а качественно иными свойствами, которые позволяют изменить конструкцию детали или узла и значительно повысить производительность машин при увеличении их надежности. Нанесение покрытий дает возможность наиболее рационально и рентабельно использовать материалы, упростить в ряде случаев технологию изготовления деталей, конструкций и механизмов, заменить дорогостоящие и редкие металлы менее дефицитными материалами без снижения, а в большинстве случаев с повышением их работоспособности.

Одним из перспективных методов упрочнения и восстановления деталей машин является метод газо-термического напыления (ГТН) покрытий. Газо-термические способы нанесения покрытий обладают высокой производительностью, дают возможность наносить слои из разнообразных материалов и различной толщины с заданными поверхностными свойствами, которые необходимы для развития современного машиностроения, электротехники и электроники, химического машиностроения и других областей новой техники.

Вместе с тем основными сдерживающими факторами, определяющими масштабы внедрения и работоспособность газо-термических покрытий, являются их низкая прочность сцепления с основой, пористость и относительно высокая стоимость используемых материалов. Вследствие этого, на практике нашли применение комбинированные способы нанесения покрытий.

Однако целенаправленным исследованиям, посвященным разработке и созданию комбинированных упрочняющих технологий методами газо-термического напыления и химико-термической обработки, а также изучению влияния последней на прочностные и эксплуатационные свойства рабочих поверхностей, в литературе уделе-

но недостаточное внимание. Поэтому решение названных вопросов является актуальным, имеющим научное и практическое значение.

**Целью настоящей работы** является разработка эффективных комбинированных процессов формирования и упрочнения газотермических покрытий из композиционных материалов, образующихся при термодиффузионном насыщении напыленных слоев в боросодержащих порошковых смесях.

Для реализации цели поставлены следующие задачи:

- обосновать и выбрать методы термодиффузионного насыщения газотермических покрытий в условиях соблюдения основных требований к показателям технологичности, экологичности и экономической целесообразности процессов упрочнения и восстановления деталей машин общего машиностроительного профиля;

- установить основные факторы, влияющие на толщину формирующейся диффузионной зоны в зависимости от различного химического состава напыляемого покрытия и насыщающих сред с оптимизацией величины образующихся слоев;

- установить влияние режимов термодиффузионного насыщения газотермических покрытий на железной основе, на их структуру и свойства, а также на прочностные характеристики материала подложки;

- изучить эксплуатационные свойства композиционных покрытий, получаемых по комбинированной технологии и восстанавливаемых изделий;

- разработать новые композиции газотермических покрытий и технологические процессы формирования многослойных износостойких покрытий с повышенной прочностью сцепления и внедрить их в производство.

**Научная новизна работы состоит в:**

- разработке высокопрочных композиционных покрытий по комбинированной технологии, включающей газотермическое напыление и борирование покрытий из сплавов на железной основе, в частности низкоуглеродистой стали;

- выявлении факторов, влияющих на формирование диффузионных слоев композиционного покрытия, определяющих снижение дефектности межфазных границ и активацию процесса химического взаимодействия контактирующих материалов;

- решении оптимизационной задачи по определению толщины про-

межуточного слоя многослойного покрытия, влияющего на повышение физико-механических и эксплуатационных характеристик разработанных покрытий;

- разработке математической модели теплопередачи в системе «покрытие-подложка» с определением теплофизических свойств бинарной системы.

**Практическая значимость работы** заключается в разработке новой комбинированной технологии, состоящей из процессов газотермического напыления формообразующего покрытия и последующей химико-термической обработки в металлотермических порошковых смесях, содержащих соединения бора. При этом, в качестве рабочего слоя используются покрытия из недорогих низкоуглеродистых сталей, что обеспечивает возможность использования разработанной технологии практически во многих отраслях промышленности: машиностроении, металлургии, химическом и ремонтном производствах.

В результате повышения срока службы деталей, экономии материальных, энергетических и трудовых ресурсов суммарный экономический эффект от внедрения выполненных разработок на АО «Ремонтно-экскаваторный завод» за период 2000-2004 гг. составил 5072 долл. США.

Основные результаты работы и методики исследований внедрены в учебный процесс на Механико-технологическом факультете Таджикского технического Университета по дисциплинам «Технология конструктивных материалов» и «Технология и оборудование для нанесения защитных покрытий».

**Основные положения диссертации, выносимые на защиту:**

- концепция создания высокопрочных композиционных покрытий из низкоуглеродистых сталей, основанная на комбинировании экономичных методов газотермического напыления и химико-термической обработки в порошковых металлотермических смесях, содержащих соединения бора;

- механизм формирования боридного слоя на ГТН покрытиях из сплавов на основе железа;

- расчетный метод оптимизации толщины диффузионных слоев;

- методики и результаты экспериментальных исследований прочности сцепления, износостойкости и жаростойкости композиционных покрытий.

но недостаточное внимание. Поэтому решение названных вопросов является актуальным, имеющим научное и практическое значение.

**Целью настоящей работы** является разработка эффективных комбинированных процессов формирования и упрочнения газотермических покрытий из композиционных материалов, образующихся при термодиффузионном насыщении напыленных слоев в боросодержащих порошковых смесях.

Для реализации цели поставлены следующие задачи:

- обосновать и выбрать методы термодиффузионного насыщения газотермических покрытий в условиях соблюдения основных требований к показателям технологичности, экологичности и экономической целесообразности процессов упрочнения и восстановления деталей машин общего машиностроительного профиля;

- установить основные факторы, влияющие на толщину формирующейся диффузионной зоны в зависимости от различного химического состава напыляемого покрытия и насыщающих сред с оптимизацией величины образующихся слоев;

- установить влияние режимов термодиффузионного насыщения газотермических покрытий на железной основе, на их структуру и свойства, а также на прочностные характеристики материала подложки;

- изучить эксплуатационные свойства композиционных покрытий, получаемых по комбинированной технологии и восстанавливаемых изделий;

- разработать новые композиции газотермических покрытий и технологические процессы формирования многослойных износостойких покрытий с повышенной прочностью сцепления и внедрить их в производство.

**Научная новизна работы состоит в:**

- разработке высокопрочных композиционных покрытий по комбинированной технологии, включающей газотермическое напыление и борирование покрытий из сплавов на железной основе, в частности низкоуглеродистой стали;

- выявлении факторов, влияющих на формирование диффузионных слоев композиционного покрытия, определяющих снижение дефектности межфазных границ и активацию процесса химического взаимодействия контактирующих материалов;

- решении оптимизационной задачи по определению толщины про-

межуточного слоя многослойного покрытия, влияющего на повышение физико-механических и эксплуатационных характеристик разработанных покрытий;

- разработке математической модели теплопередачи в системе «покрытие-подложка» с определением теплофизических свойств бинарной системы.

**Практическая значимость работы** заключается в разработке новой комбинированной технологии, состоящей из процессов газотермического напыления формообразующего покрытия и последующей химико-термической обработки в металлотермических порошковых смесях, содержащих соединения бора. При этом, в качестве рабочего слоя используются покрытия из недорогих низкоуглеродистых сталей, что обеспечивает возможность использования разработанной технологии практически во многих отраслях промышленности: машиностроении, металлургии, химическом и ремонтном производствах.

В результате повышения срока службы деталей, экономии материальных, энергетических и трудовых ресурсов суммарный экономический эффект от внедрения выполненных разработок на АООТ «Ремонтно-экскаваторный завод» за период 2000-2004 гг. составил 5072 долл. США.

Основные результаты работы и методики исследований внедрены в учебный процесс на Механико-технологическом факультете Таджикского технического Университета по дисциплинам «Технология конструкционных материалов» и «Технология и оборудование для нанесения защитных покрытий».

**Основные положения диссертации, выносимые на защиту:**

- концепция создания высокопрочных композиционных покрытий из низкоуглеродистых сталей, основанная на комбинировании экономичных методов газотермического напыления и химико-термической обработки в порошковых металлотермических смесях, содержащих соединения бора;

- механизм формирования боридного слоя на ГТН покрытиях из сплавов на основе железа;

- расчетный метод оптимизации толщины диффузионных слоев;

- методики и результаты экспериментальных исследований прочности сцепления, износостойкости и жаростойкости композиционных покрытий.



**Апробация работы.** Основные положения диссертации обсуждались на Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы горно-металлургического комплекса Казахстана» (КарГТУ-Караганда, 2003г.); Межвузовской научно-технической конференции «Достижения в области металлургии и машиностроения Республики Таджикистан» (ТТУ-Душанбе, 2004г.); Республиканской научно - практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке» (ТТУ-Душанбе, 2005г.).

**Публикации.** По результатам исследований опубликовано 4 научных статей и 2 тезиса докладов.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, трех глав, выводов, списка используемых источников, приложений. Работа изложена на 117 страницах компьютерного набора, включает 22 таблицы, 38 рисунков и 79 наименований библиографических ссылок.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность рассматриваемых задач; раскрыта структура диссертации; представлены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** описаны теоретические и прикладные аспекты упрочнения газо-термических покрытий методами термодиффузионного насыщения. Рассмотрены современные методы представления о механизме связи напыляемого покрытия с основным материалом. Приведены данные химико-термической обработки газо-термических покрытий, концепция создания высокопрочных композиционных покрытий на железной основе. В главе также описаны методы расчета равновесного состава многокомпонентных гетерофазных систем.

**Во второй главе** обоснован выбор материалов внешнего слоя покрытия и составы порошковых насыщающих сред, а также приведены методики исследования композиционных покрытий, описаны используемые аппаратура и оборудование. Приведены результаты экспериментальных исследований структур и фазовый состав борированных ГТН покрытий. Рассмотрены механизм формирования боридного слоя и метод расчета толщины диффузионных слоев.

**В третьей главе** обобщены результаты экспериментальных и теоретических исследований процессов термодиффузионного упрочнения газо-термических покрытий. На основе этого установлены основные технологические принципы получения композиционных покрытий из низкоуглеродистых сталей с требуемыми свойствами.

### Глава 1. Теоретические и прикладные аспекты упрочнения газо - термических покрытий методами термодиффузионного насыщения

**В данной главе** приведен обзор современных достижений в области повышения эффективности формирования газо-термических покрытий, показаны пути повышения их работоспособности и надежности.

На основании анализа исследовательских работ в области технологий упрочнения поверхностей деталей машин методами химико - термической обработки установлены основные закономерности и отличия механизмов формирования диффузионных слоев на компактных и порошковых материалах. Показано, что при формировании диффузионных слоев на газо - термических покрытиях имеется ряд особенностей, которые могут способствовать более быстрому и эффективному насыщению внешнего слоя покрытия легирующими элементами.

Установлено, что применение метода термодиффузионного насыщения, который является одновременно отжигом, способствует процессам диффузии в переходной зоне. Это обеспечивается как технологией диффузионного насыщения, так и строением самого композиционного покрытия, имеющего пластичный промежуточный слой. Толщина данного слоя, в котором проходят процессы восстановления, может регулироваться параметрами технологического процесса насыщения, а именно временем и температурой обработки.

Систематизация ранее выполненных другими авторами исследований и их анализ позволили обосновать необходимость развития теоретических и технологических основ упрочнения газо - термических покрытий из низкоуглеродистых сталей методами термодиффузионного насыщения, в частности, борированием, а также сформулировать цель и задачи работы.

## Глава 2. Исследования структуры, фазового состава и кинетики роста диффузионного слоя композиционных покрытий

**Методика исследований.** Исследование проводилось на образцах размерами 30x30x5 мм, изготовленных из листового проката стали Ст. 3. Образцы, перед нанесением газо-термического покрытия, подвергались струйно-абразивной обработке с целью активации поверхностного слоя и придания ему определенной шероховатости.

Покрытия из низкоуглеродистой стали Св-08 и легированной 40X13 в виде проволоки диаметром  $d = 2$  мм наносились электродуговой металлизацией на установке ADM-8 (пр-во ИНДМАШ НАНБ), а также газопламенным напылением. Скорость подачи проволоки составила 0,4 м/мин, расход воздуха 60 м<sup>3</sup>/ч, расход газа (пропан-бутан) 0,011 кг/ч. Покрытия наносились толщиной 0,6÷0,7 мм. Далее напыленные покрытия шлифовались до толщины 0,5 мм. Пористость покрытий регулировалась режимами и дистанцией напыления. После напыления пористость газо-термических покрытий составляла 5-20%. Пористость определяли на полуавтоматическом анализаторе изображения МОР-АМОЗ.

Термодиффузионное борирование производили в порошковых средах (табл. 1). Охлаждение образцов после термодиффузионного упрочнения осуществлялось с контейнером до комнатной температуры.

Таблица 1

**Составы порошковых смесей для легирования газо-термических покрытий**

№ варианта	Способ обработки	Содержание элементов, % массы							Активаторы (% от общей массы)
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni	Al	ZrO <sub>2</sub>	Fe	
1	Однофазное борирование	8	9	23	10	22	3	25	1% NH <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>
2	Двухфазное борирование	25	15	25	5	27	3	--	0,5% NH <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> 0,5% AlF <sub>3</sub>

Микроструктуру композиционных покрытий изучали на шлифах вырезанных в плоскости торцов образцов, что позволило изучить не только структуру покрытия, но и переходные зоны соединения

«внешний слой покрытия (ВСП) - промежуточный слой - основной металл». Изучение шлифов проводилось на металлографическом микроскопе «Unimet», при увеличениях  $\times 100 \dots 800$ . Для выявления структуры композиционных покрытий и подложки шлифы травились 3%-ным спиртовым раствором азотной кислоты.

Для дюрOMETрических измерений использован микротвердомер «Micromet-II», (нагрузка 0,49 Н). Фазовые и структурные превращения в модифицированных слоях покрытий исследовались с помощью дифрактометра ДРОН-3,0 в монохроматизированном СоKa излучении. Для фазового анализа использовалась стандартная картотека PDF.

С целью изучения кинетики формирования диффузионного борированного слоя на газо-термических покрытиях режимы насыщения варьировали в пределах 1070-1170 К, а продолжительность насыщения от 2 до 6 часов.

Расплавленные частицы, транспортируемые высокоскоростной струей ( $v \geq 1500$  м/с) воздуха и продуктов горения при электродуговой металлизации, в процессе столкновения с поверхностью подложки расплющиваются и перемешиваются. В результате формируется специфическая волнистая микроструктура с остаточной пористостью.

В газопламенных покрытиях скорость полета частиц расплава существенно меньше ( $\approx 100$  м/сек) и сформированные покрытия отличаются большим размером напыленных частиц и меньшей расплющенностью. Кроме этого покрытия, полученные газопламенным напылением, менее плотные и содержат большое количество пор (пористость покрытий составляет  $\cong 10$  об.%). Твердость напыленных слоев составляет HV = 1900 и 2000 МПа для покрытий из сталей Св-08 и 40X13, соответственно. Фазовый состав ГТН покрытий из сталей Св-08:  $\alpha$ -фаза, оксиды FeO и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. При этом в покрытие содержание оксида FeO существенно превышает содержание Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. В покрытие из стали 40X13 содержатся:  $\alpha$ -фаза,  $\gamma$ -фаза, оксиды FeO и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. В то же время присущие процессу газопламенного напыления относительно более низкая температура расплавленных частиц и их больший размер приводит к меньшему выгоранию в них легирующих элементов и окислению по сравнению с электродуговой металлизацией. Данные рентгенофазового анализа, также, свидетельствуют о более низкой концентрации продуктов окисления в покрытиях, полученных газопламенным напылением.

Результаты исследования фазового состава свидетельствуют о существенном влиянии режима напыления на структуру и свойства слоя.

Отличительной особенностью напыленных слоев из стали 40X13 является присутствие в них значительных количеств остаточного аустенита (до 20-30об.%). Обычное содержание остаточного аустенита в закаленной стали 40X13 не превышает 3-5об.%. Однако газо-термическое напыление относится к процессам получения материала в условиях сверхбыстрой закалки из жидкого состояния, которые характеризуются формированием устойчивых метастабильных фаз, расширением области растворимости в твердом состоянии и измельчением элементов структуры. Именно в подобных термокинетических условиях формируются исследуемые покрытия.

Борирование покрытия из стали Св-08 сопровождается образованием глубоких диффузионных слоев, толщиной до 300-350 мкм и микротвердостью поверхности 14,5-16,5 ГПа. Распределение микротвердости по глубине борированного слоя приведено на рис. 1.

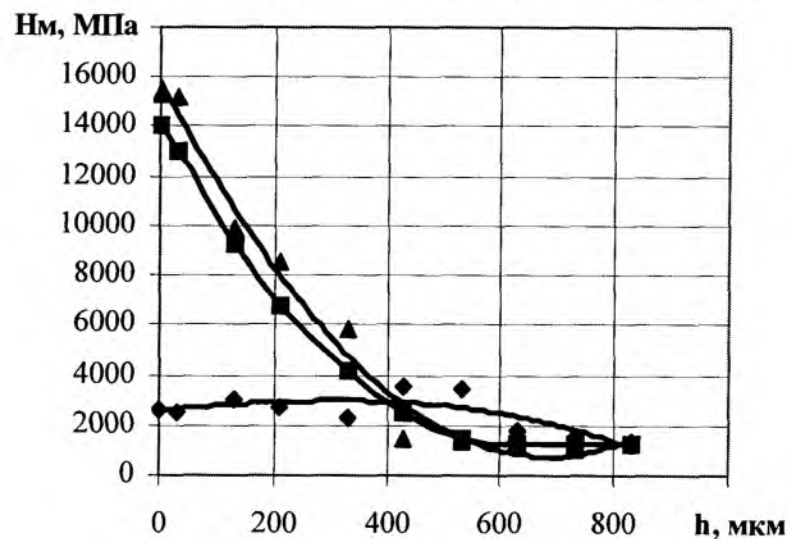
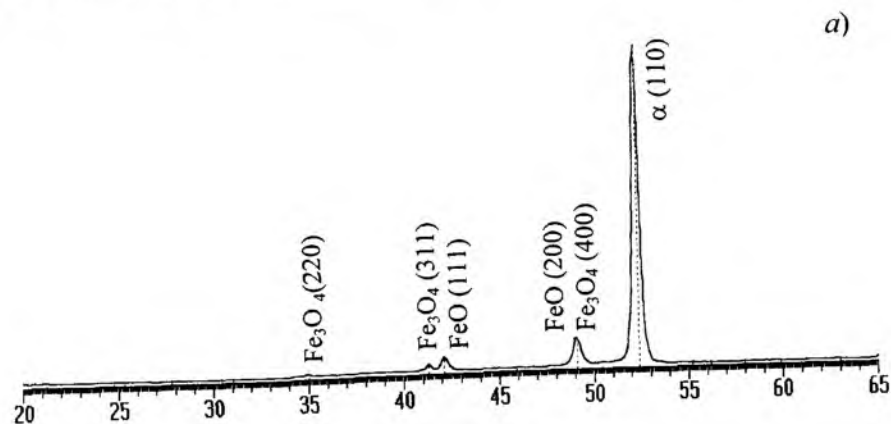


Рис. 1. Микротвердость покрытий из стали Св-08 по толщине слоя:  
 ◆ - исходное состояние; ■ - однофазное борирование;  
 ▲ - двухфазное борирование.

Модифицированное бором покрытие имеет многослойную структуру, включающую в себя две боридные зоны и зону диффузионной пористости. Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что в поверхностном слое толщиной 30-50 мкм и имею-

щем микротвердость 14500-16000 МПа, преимущественно образуются бориды железа FeB (рис. 2). В этой зоне отсутствуют границы между напыленными частицами, а также прослойки оксидов, что свидетельствует о восстановлении оксидов железа в процессе химико-термической обработки. Вторая боридная зона, распространяется на глубину до 300 мкм и имеет микротвердость 8500-9000 МПа. Основными фазами, присутствующими в этой зоне, являются Fe<sub>2</sub>B и α-Fe. Границы и прослойки между напыленными частицами во второй зоне становятся тоньше, чем в исходном состоянии, т.е. до химико-термической обработки. Вместе с тем оксиды в диффузионной зоне не обнаруживаются. Зона диффузионной пористости имеет толщину 50-80 мкм. Образование зоны пористости, вероятно связано с различием коэффициентов диффузии железа в покрытии и в боридных фазах. При этом из-за высокой энергии межатомных связей в бориде FeB и Fe<sub>2</sub>B коэффициент диффузии железа в этих соединениях существенно ниже, чем в газо-термическом покрытии. В результате на границе диффузионной зоны создается преимущественный поток атомов железа из нижележащих слоев покрытия (донорной зоны) в обогащенную бором диффузионную зону и последняя достраивается новыми атомными плоскостями боридов. При этом в донорной зоне покрытия образуется высокая концентрация вакансий. Встречный диффузионный поток атомов бора с поверхности обеспечивается вакансиями, генерируемыми несплошностями и порами, присутствующими в борированных слоях покрытия. В результате в зоне диффузии бора происходит растворение несплошностей и пор, а в донорной зоне покрытия избыточные вакансии объединяются в поры.





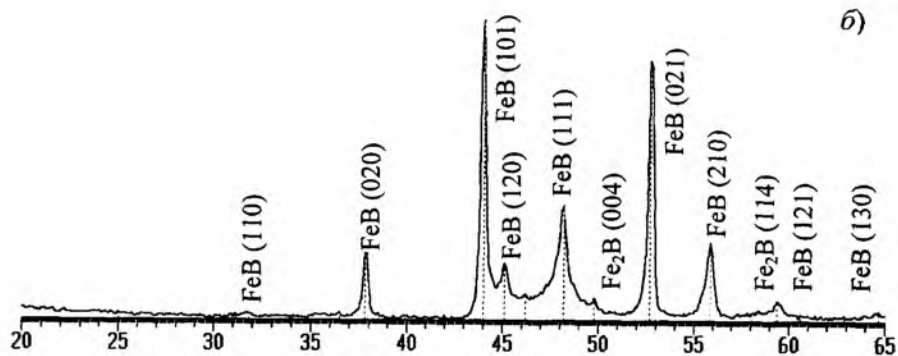


Рис. 2. Рентгенограмма фазового состава напыленных покрытий из стали Св-08:  
а – исходное состояние (газопламенное напыление);  
б – борированное

В процессе формирования слоя, с начала насыщения и до момента образования сплошного слоя боридов, под ним успевает образоваться весьма развитая переходная зона, которая представляет собой твердый раствор бора в ГТН стали и по толщине превосходит боридную зону. Возможность образования карбоборидов зависит преимущественно от температуры насыщения и исходной концентрации углерода в стали. Это свидетельствует о том, что обнаруженные закономерности обусловлены не столько кинетикой самого борирования, сколько особенностями перераспределения углерода в процессе формирования боридного слоя.

Как и при любом другом методе ХТО стали, при борировании с повышением температуры и увеличением времени насыщения толщина модифицированного слоя плавно увеличивается (рис. 3 и 4). На первом этапе термодиффузионного насыщения скорость формирования слоя больше чем в последующем, поэтому увеличение толщины модифицированного слоя по времени насыщения является нецелесообразным. Предпочтительнее регулировать получение заданной толщины диффузионного слоя изменением температуры, а не времени насыщения.

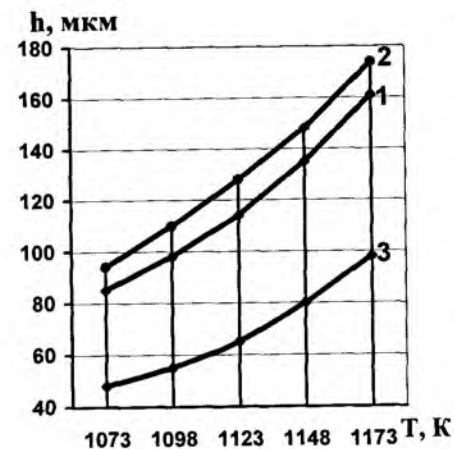


Рис. 3. Зависимость толщины боридного слоя на ГТН покрытиях от температуры насыщения: 1,2 – одно- и двухфазное борирование напыленной стали Св-08; 3 – монолитная сталь 10

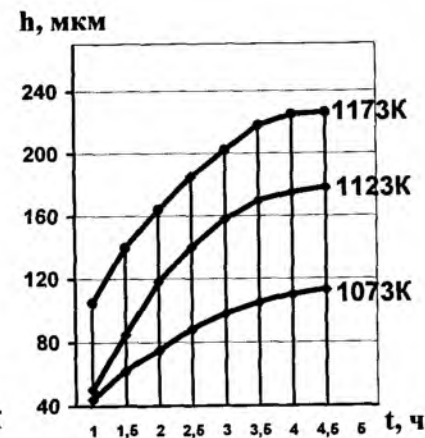


Рис. 4. Зависимость толщины боридного слоя от времени насыщения (двухфазное борирование)

Процесс насыщения образцов исследовался при температурах 1073, 1123 и 1173 К. В течение первого часа кинетические кривые (рис. 3) характеризуются значительными скоростями образования боридного слоя и почти линейной зависимостью толщины от времени. По мере увеличения толщины насыщенного слоя кривые плавно переходят на параболу. Формирующийся боридный слой на начальных стадиях процесса, по видимому, связан с образованием FeB.

Результаты рентгенофазного исследования образцов после различного борирования свидетельствуют о том, что фазовый состав боридных слоев коррелирует с химическим составом насыщающих порошковых смесей.

Истинную скорость процесса насыщения стальных образцов бором находили путем графического анализа кривой зависимости толщины боридного слоя от времени (t). С этой целью к нескольким точкам на кривой проводили касательные. Далее, по тангенсу угла наклона определяли истинную величину скорости насыщения ( $v_{н.с.}$ ):

$$v_{н.с.} = tg\varphi = cd/bd, \quad \text{мкм/ч,}$$



Величина энергии активации вычислялась по тангенсу угла наклона прямой зависимости  $lgK-1/T$  по формуле:

$$Q_{ак} = 2,3Rtg\alpha = 2,3R(cd/bd),$$

где:  $R$  – газовая постоянная;

$\alpha$  – угол наклона касательной линии.

Кинетические и энергетические параметры процесса насыщения образцов бором представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Кинетические и энергетические параметры процесса насыщения ГТН покрытий**

Материал	Температура борирования, К	Истинная скорость насыщения ( $v_{н.с.}$ ), мкм/ч	Кажущаяся энергия активации (Q), кДж/моль	Энергия Гиббса (G), Дж
Сталь 10 монолитная подложка	1073	12	95,6	-
	1123	18		-
	1173	30		-
ГТН покрытие Св-08	1073	20	69,5	-8,8135
	1123	29		-9,4955
	1173	40		-1,0191

Основной задачей при исследовании структур напылённых покрытий явилось изучение кинетики образования диффузных слоев на поверхности газо-термических покрытий, влияющих на их защитные свойства.

Структура напыленного покрытия из стали Св-08, не прошедшего какой-либо дополнительной упрочняющей обработки, имеет классический вид (рис. 5а) и представляет собой частицы расплющенной формы с оксидными пленками и отдельными непроварами по периферии. Переходная зона не имеет области взаимодействия напыленных частиц с основным металлом. Покрытие имеет небольшие характерные закрытые поры.



Рис. 5. Микроструктура ГТН покрытий (x100):  
а – напыленное покрытие в исходном состоянии;  
б, в – одно- и двухфазное борирование

Структура напыленного покрытия, прошедшего термо- диффузионное однофазное борирование, приведена на рис. 5б. Во внешнем слое покрытия образован не травящийся слой толщиной примерно 120...140 мкм, имеющий характерный для процесса борирования игольчатое строение. Далее имеет место слой без четких границ между напыленными частицами, обусловленный восстановлением оксидных пленок в процессе термодиффузионного насыщения. Наблюдается непрореагированный слой покрытия толщиной 180...250 мкм. Поры в верхнем и нижнем слое основного покрытия имеют различия в размерах и форме, что указывает на определенный механизм диффузии при термической выдержке напыленного покрытия в порошковой насыщающей среде.

Напылённое покрытие, упрочненное двухфазным борированием (рис. 5в), имеет более плотную структуру, чем исходное. Особенность данного покрытия - наличие относительно крупных пор и глубокая полоса переходной зоны (около 80-90 мкм).

С целью изучения влияния пористости напыленных покрытий на кинетику роста диффузионных слоев в работе проведены эксперименты по определению данной зависимости. На рис. 6 представлены микроструктуры ГТН покрытий с различной пористостью. Пористость определялась на полуавтоматическом анализаторе изображения по фотографиям микроструктур исследуемых покрытий.

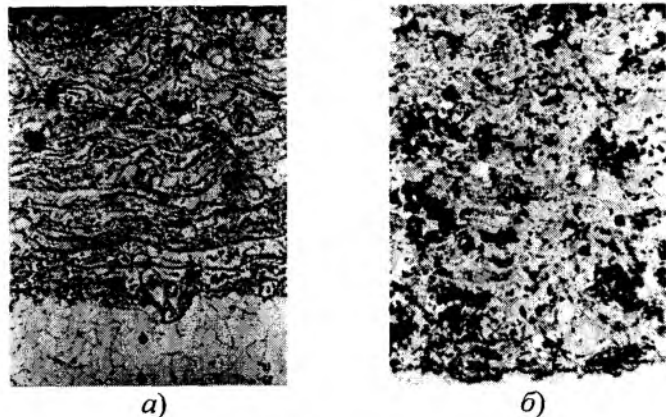


Рис. 6. Микроструктура ГТН покрытий с пористостью 7% (а) и 22% (б) (x100)

Сопоставление микроструктур показало, что напыленные покрытия до и после термодиффузионного насыщения имеют различную пористость, т.е. после насыщения общая пористость значительно уменьшается, что очевидно объясняется эффектом «залечивания» пор за счет прохождения процессов диффузии при химико-термической обработке.

Насыщение сплавов на основе железа элементами резко отличающимися по своей природе от материала подложки приводит к частичному «залечиванию» трещин (открытых пор), так как формирование диффузионных слоев на поверхности напыленных покрытий, имеющих поры сопровождается увеличением объема, поэтому площадь сечения канала открытых пор в процессе химико-термической обработки уменьшается. Это со временем затрудняет попадание насыщающей среды в глубь изделия. В процессе насыщения материал из проницаемого может перейти в полупроницаемый или даже непроницаемый класс. Естественно, что чем быстрее это произойдет, тем меньшим будет эффект ускорения роста слоя на напыленном материале по сравнению с компактным.

Изложенное выше хорошо согласуется с экспериментальными данными по влиянию пористости газо-термических покрытий на глубину диффузионного слоя при насыщении бором (рис. 7). Так при сопоставимых режимах насыщения с увеличением пористости от 5 до 20% возрастает глубина диффузионного слоя при борировании на 30-

40%. В результате термодиффузионного насыщения изменяется структура композиционного покрытия, характер распределения пор, состав покрытия, а следовательно его адгезия к основному материалу.



Рис. 7. Зависимость глубины диффузионного слоя от пористости напыленного покрытия

При этом характер распределения пор изменяется следующим образом: под влиянием высокой температуры и продолжительной выдержки имеющиеся в покрытии микродефекты диффундируют к поверхности покрытия и «уходят» из него. Одновременно с этим процессом протекают еще 3 процесса: коагуляция пор, дополнительное спекание покрытия и залечивание пор вследствие диффузии насыщаемыми элементами покрытия и образование диффузионного слоя.

После термодиффузионного насыщения композиционное покрытие можно условно разделить на следующие зоны (начиная от поверхности образца): зона полного залечивания пор, зона частичного залечивания пор (сквозное насыщение элементом - диффузантом), зона поверхностного насыщения частиц покрытия.

Перечисленные выше причины ускорения диффузии в напыленных покрытиях облегчают объемную диффузию и способствуют более плавному изменению концентрации по глубине слоя и оказывают решающее влияние на кинетику формирования и строения диффузионной области.

Таким образом, на основании результатов исследований струк-

туры и фазового состава можно сделать вывод о достаточно высоком влиянии пористости напыленных покрытий на кинетику роста диффузионных слоев. При этом решающую роль играют температурно-временные факторы процесса насыщения.

### Глава 3. Исследование эксплуатационных свойств композиционных покрытий

Для испытаний на прочность сцепления модифицированных покрытий с основным металлом использован штифт, состоящий из съемного элемента (шар диаметром 4 мм) и охватывающей обоймы, изготовленной из стали 20. Перед нанесением покрытия охватывающая обойма подвергалась струйно-абразивной обработке и уже в сборе размещалась на специальной оправке вместе с образцами для металлографического исследования. Испытания на прочность сцепления производили на разрывной машине «Instron-1195» (Англия). Величина усилия регистрировалась с погрешностью  $\pm 0,5$  %. При этом скорость перемещения штифта относительно охватывающей обоймы составляла 0,5 мм/мин.

Результаты экспериментальных исследований на прочность сцепления ГТН покрытий с основой приведены в табл. 3. Из результатов таблицы следует, что термодиффузионное модифицирование ГТН покрытий повышает прочность сцепления напыленных покрытий с основой в 1,8-2 раза. При этом на величину прочности сцепления большое влияние оказывает толщина промежуточного слоя, которая в свою очередь зависит от режимов насыщения ГТН покрытий в порошковых смесях.

Таблица 3

#### Прочность сцепления композиционных покрытий с подложкой

Параметры разрушения	Метод модифицирования ВСП	
	напыленное покрытие Св-08	двухфазное борирование
вид разрушения	адгезионное	когезионное
место разрушения	переходная зона	по покрытию
прочность сцепления, МПа	20 – 25	42 - 45

тия с исходной микротвердостью  $H_m = 2,1-2,3$  ГПа формируется упрочненный слой толщиной  $\approx 120-150$  мкм и микротвердостью  $H_m = 14,0 \div 16,0$  ГПа. Основными фазами, содержащимися в слое, являются FeV с орторомбической решеткой и Fe<sub>2</sub>V с тетрагональной. Исследование износостойкости борированного покрытия показало, что модифицирование поверхностного слоя бором приводит к существенному повышению износостойкости покрытия. Повышение износостойкости боросодержащих слоев ( $I_h=10^{-9}$ ) по сравнению с вариантом напыления покрытий без химико-термической обработки ( $I_h=38 \cdot 10^{-9}$ ) обусловлено, прежде всего, присутствием в составе обработанного покрытия твердых фаз FeV и Fe<sub>2</sub>V. Вместе с тем, названные бориды в процессе изнашивания выкрашиваются, что отрицательно сказывается на триботехнических свойствах трущихся поверхностей, в частности, на коэффициенте трения. При этом коэффициент трения борированных покрытий находился в пределах  $f=1,1 \div 1,2$ , тогда как для покрытий без химико-термической обработки он составил  $f=0,8 \div 0,9$ . В то же время прямой зависимости между количеством боридов и скоростью изнашивания не наблюдалось.

Сравнительные данные по износостойкости исследуемых покрытий в условиях абразивного изнашивания показали, что стойкость однофазных боридных покрытий примерно в 1,5 раза меньше, чем двухфазных боридных покрытий. По сравнению с закаленной сталью 45 (эталонный образец), однофазное борирование повышает износостойкость напыленного покрытия из стали Св-08 в 2-2,5 раз, а двухфазное – в 3-3,5 раза. Обладая большей пластичностью, однофазные боридные слои менее чувствительны к напряжениям, возникающим при абразивном изнашивании. Из приведенных данных следует, что в условиях хрупкого разрушения износостойкость однофазных боридных слоев больше, чем двухфазных.

Таким образом, установлено, что абразивная износостойкость диффузионных слоев на газо-термических покрытиях должна полностью определяться их строением и фазовым составом, а последние зависят от технологических параметров термодиффузионного насыщения.

На основании результатов испытаний композиционных покрытий предложен механизм изнашивания, основанный на том, что в



тончайших поверхностных слоях происходит интенсивная и направленная деформация, а в прилегающих слоях имеет место волновой процесс распространения упругих деформаций, связанный с относительным перемещением микрообъемов трущегося покрытия. Указанные объемы, при перемещении, взаимодействуя по границе раздела с прилегающим слоем, имеющим относительно низкий модуль упругости и демпфируют в нем. При этом энергия, приложенная к поверхности трущегося тела поглощается, в результате чего износостойкость повышается.

Способность ГТН покрытий противостоять высокотемпературной газовой коррозии является важным свойством, которое необходимо как при работе ряда деталей в условиях высоких температур и окислительных сред (теплоэнергетика, металлургия и др.), так и при нагреве напыленных деталей под термическую обработку.

Исследование жаростойкости модифицированных ГТН покрытий осуществляли при температурах от 870 до 1120 К в воздушной атмосфере муфельной печи. Для испытаний были изготовлены цилиндрические образцы диаметром 10 мм и высотой 20 мм, на боковую поверхность которых были нанесены композиционные покрытия. По результатам испытаний строились кинетические зависимости изменения массы образцов с покрытиями. Долговечность оксидных пленок на исследуемых композиционных покрытиях (как и на незащищенной подложке) считали продолжительность испытания до момента обнаружения у образцов потери массы.

Рассмотрение первичных кинетических зависимостей (рис. 8) показывает, что процесс жаростойкости исследуемых покрытий и основного материала протекает стабильно и с небольшой скоростью на начальном этапе (при относительно низких температурах). Затем начинается процесс повреждения защитных пленок, их частичное отслаивание от поверхности образцов. После этого оксидные пленки начинают разрушаться интенсивно, происходит потеря массы образцов и скорость их коррозии резко возрастает. Зависимость жаростойкости исследуемых покрытий от продолжительности испытаний, как правило, подчиняется параболическому закону.

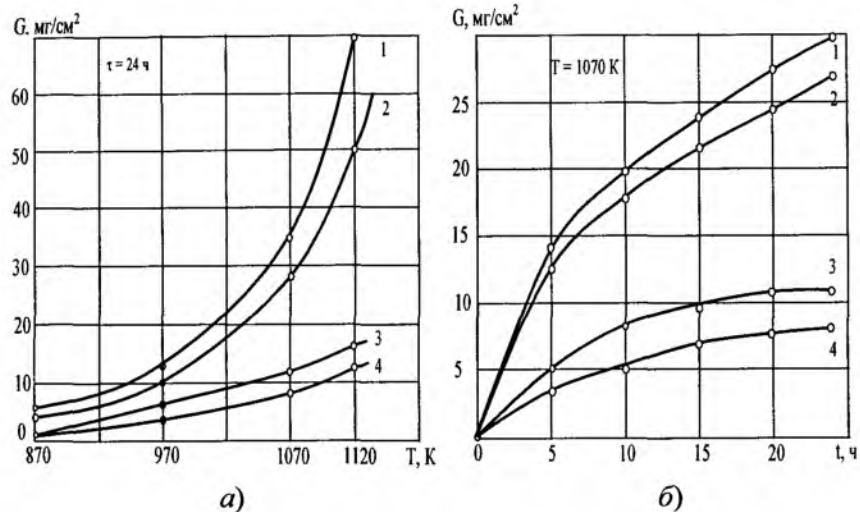


Рис. 8. Кинетика окисления образцов при испытании на жаростойкость от температуры (а) и времени (б):  
1,2 – компактная сталь 08 и 45 соответственно;  
3,4 – покрытие из стали Св-08 после одно- и двухфазного борирования, соответственно

Установлено, что борированные ГТН покрытия из низкоуглеродистых сталей превосходят по окислительной стойкости (до температур 1120 К), аналогичные по марке стали в 5-6 раз. Это обеспечивается за счет образования на поверхности упрочненных композиционных покрытий сплошной защитной пленки.

В работе, также, изучались защитные свойства упрочненных ГТН покрытий в 3%-ном растворе NaCl. Исследование зависимости потенциала коррозии образцов от времени показали, что с прохождением времени потенциалы образцов смещаются в отрицательную область (табл. 4).

При этом потенциалы поверхности материала покрытий становятся более положительными, что свидетельствует об улучшении пассивационных свойств исследуемых образцов.

**Скорость коррозии композиционных покрытий,  
нанесенных различными способами**

№ образца	Способ нанесения покрытия	Материал покрытия	Вид насыщения	Скорость коррозии	
				К <sub>корр.</sub> , А/м <sup>2</sup>	К <sub>корр.</sub> , Г/м <sup>2</sup> час
1	Без покрытия	Сталь 10	Без насыщения	0,0089	0,00610
2	Электро-дуговое	Св-08	Без насыщения	0,0069	0,00476
3	Электро-дуговое	Св-08	однофазное борирование	0,0072	0,00497
4	Газо-пламенное	Св-08	двухфазное борирование	0,0070	0,00483

Насыщение напыленных покрытий из низкоуглеродистой стали бором приводит к уменьшению плотности тока коррозии и соответственно к снижению скорости коррозии образцов (табл. 4). При борировании плотность тока коррозии достигает 0,0047...0,0049 А/м<sup>2</sup>. Термодиффузионное насыщение бором дает возможность улучшить критические параметры настолько, что покрытие приобретает способность самопроизвольно переходить в пассивное состояние за счет пассивирующего действия тех окислительных компонентов, которые присутствуют в агрессивной среде в естественных условиях.

Для анализа факторов, определяющих теплопроводность покрытий, рассматривалась модельная структура, представляющая собой упорядоченную систему замкнутых пор равного объема, элементарная ячейка которой имеет форму параллелепипеда и образована пересечением двух изотермических плоскостей, перпендикулярных тепловому потоку, и четырех адиабатических плоскостей, параллельных потоку. Для данного типа структур связь эффективной теплопроводности  $\lambda'$  со свойствами компонентов системы устанавливалась соотношением:

$$\lambda' = \lambda_1 \left(1 - \frac{P}{K_x}\right) + \frac{\lambda_2 P}{K_x [K_x + (\lambda_2/\lambda_1)(1 - K_x)]}, \quad (1)$$

где  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  – теплопроводность вещества матрицы и пор соответственно;  $P$  – объемная концентрация пор (степень пористости);  $K_x$  – линейная концентрация пор в направлении теплового потока.

Теплопроводность  $\lambda_2$  в порах, заполненных лучепрозрачным

газом, приближенно оценивается по формуле:

$$\lambda_2 = \lambda_r [1 + B/(P\bar{\sigma})] + 4\sigma\varepsilon_{np} \cdot GT^3\bar{\sigma} + \lambda_r \cdot Nu \quad (2)$$

Здесь  $\lambda_r$  – теплопроводность газа в ограниченном объеме;  $B$  – параметр, учитывающий температурный скачок на границе газ-поверхность, равный температуре проводимого эксперимента;  $P$  – фактическое давление газа-наполнителя;  $\bar{\sigma}$  – средний размер пор в направлении теплового потока;  $\sigma$  – постоянная Стефана-Больцмана;  $\varepsilon_{np}$  – приведенный коэффициент излучения;  $G$  – геометрический фактор;  $T$  – среднеобъемная температура;  $Nu$  – критерий Нуссельта, который определяется формулой:

$$Nu = (\alpha h)/\lambda, \quad (3)$$

где  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи, Вт/м<sup>2</sup>К;  $h$  – толщина слоя, мкм.

Для количественной оценки проводимости компонентов системы выбирали покрытие с матрицей на Fe-основе. Задавались следующие параметры:  $P=0,05-0,15$ ;  $K_x=0,1-0,3$ ;  $\bar{\sigma}=5-10$  мкм; насыщаемый элемент – бор; газ-наполнитель – воздух при  $P=0,1$  МПа. При этом эффективная теплоемкость композиционных покрытий в диапазоне пористости 1-20% от теплоемкости газа-наполнителя практически не зависит.

Сравнительный анализ показал, что в рассмотренном интервале температур ( $T=873-1123$ К) теплофизические параметры покрытий на железной основе, вычисленные по уравнениям предложенной модели, достаточно хорошо согласуются с результатами практических данных.

Таким образом, разработанные композиционные покрытия могут с успехом использоваться в условиях интенсивного изнашивания и в агрессивных средах. Полученные в работе данные, по теплофизическим свойствам анизотропных пористых материалов, могут быть использованы при выполнении теплотехнических расчетов композиционных материалов, в частности, газо-термических покрытий.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что рост диффузионных борированных слоев на ГТН покрытиях зависит от температуры и времени обработки, а также концентрации насыщающей среды и подчиняется классическим законам химико-термической обработки.
2. Исследовано строение и фазовый состав покрытий из низкоуглеродистой стали Св-08 и легированной 40Х13, полученных с использованием способов газо-термического напыления. Показано, что легирующие элементы препятствуют росту толщины диффузионного слоя, в частности хром и углерод снижают скорость роста до 40-60%.
3. Изучен механизм формирования боридного слоя и установлено, что в процессе термодиффузионного борирования ГТН-покрытий значительно снижается дефектность межфазных границ (на 30-35%), приводящая к увеличению фактической площади контакта и активации процесса химического взаимодействия контактирующих материалов с образованием боридов FeB и Fe<sub>2</sub>B. Истинная скорость насыщения имеет порядок 12÷40 мкм/ч, а величина кажущейся энергии активации процесса насыщения составляет 69,5-95,6 кДж/моль.
4. Выполнены расчеты по оптимизации толщины промежуточного слоя, устанавливающие оптимальную толщину искомой величины в интервале 0,30÷0,45 от общей толщины композиционного покрытия и определяющие повышение прочности сцепления покрытий в 1,8-2 раз.
5. Разработана математическая модель теплопередачи в системе «покрытие-подложка», позволяющая рассчитать теплопроводность, теплоемкость и температуропроводность бинарной системы в диапазоне температур 1073-1173К.
6. Совокупность результатов теоретических и экспериментальных исследований послужили основой для разработки новой комбинированной технологии термодиффузионного борирования напыленных покрытий из низкоуглеродистых сталей, обладающих повышенной твердостью (14-17 ГПа) и износостойкостью. Суммарный экономический эффект от внедрения разработанной технологии на АОТ «Ремонтно - экскаваторный завод» составил 5072 долл. США.

## Основные результаты диссертации отражены в следующих публикациях:

1. Ивашко В.С., Сафаров М.М., Азизов Р.О., Рахматов М.Р. Расчет теплофизических свойств анизотропных пористых материалов. // Известия Белорусской Инженерной Академии. Машиностроение. 2003, №2(16), С. 12-14.
2. Азизов Р.О., Хаитов А.Ш., Рахматов М.Р. Упрочнение газо-термических покрытий из низкоуглеродистой стали бором. // Материалы Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы горно-металлургического комплекса Казахстана». КарГТУ, Караганда, 2003, С. 132-133.
3. Рахматов М., Караев П. Восстановление изношенных деталей методом газопламенного напыления. // Материалы Межвузовской научно - технической конференции «Достижения в области металлургии и машиностроения Республики Таджикистан». ТТУ, Душанбе, 2004, С. 39-41.
4. Рахматов М.Р., Назаров Х.М. Восстановление деталей машин композиционными газо-термическими покрытиями. // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке». ТТУ, Душанбе, 2005, С. 114-115.
5. Азизов Р.О., Хаитов А.Ш., Рахматов М.Р. Исследование жаростойкости газо-термических покрытий, упроченных химико-термической обработкой. // Душанбе, Вестник Национального Университета, 2004, №4, С. 143-144.
6. Рахматов М.Р., Азизов Р.О., Ганиев И.Н., Назаров Х.М. Особенности формирования диффузионных покрытий в боросодержащих металлотермических смесях. // Доклады АН РТ, 2005, том XL, №1-2, С. 127-133.