

## Глава 19. ИСКРОБЕЗОПАСНЫЕ ТЕРМОДИФфуЗИОННЫЕ СЛОИ НА СТАЛЯХ

Константинов В.М., Дашкевич В.Г., Ситкевич М.В.

*Белорусский национальный технический университет*

*г. Минск, Беларусь, E-mail: NIL\_USI@bntu.by*

### **Аннотация**

Приведены результаты экспериментальных исследований влияния состава термодиффузионных слоев на основе бора или с его участием на искрообразование при фрикционном взаимодействии. Показано, что термодиффузионные слои на основе бора в сочетании с такими элементами как кремний, алюминий и хром обеспечивают высокие показатели стойкости к искрообразованию. Высказана гипотеза, что это может являться следствием образования более плотных оксидов элементов, которые тормозят диффузионный перенос кислорода при горении в процессе фрикционного взаимодействия.

Определены составы порошковых насыщающих смесей для получения диффузионных слоев с минимальным количеством дефектов, отвечающих требованиям технологичности и низкому уровню искрообразования при фрикционном взаимодействии. Приведены результаты исследований структуры полученных диффузионных слоев.

Представлены конструктивные решения по разработке модульной установки комплексных испытаний на искрообразование в условиях одиночных и чередующихся ударов. Предложена шкала искрообразования, характеризующая основные варианты образования искр. Отличительная особенность шкалы – привязка к площади искрообразования, выявленной в процессе видеосъемки, что позволяет проводить количественную оценку процесса.

### **Введение**

Существует большое количество отраслей материального производства, где необходимо использование искробезопасных материалов: химическая промышленность, нефтепереработка и т.д. Требования по использованию искробезопасных материалов вытекают обычно из требований к помещениям или производственным зданиям, где производится тот или иной небезопасный продукт, а уже в этих требованиях отражается необходимость использования соответствующих материалов, например, которые полностью или частично исключают образование искр при фрикционном взаимодействии. Остроту проблемы искробезопасности подтверждают недавние чрезвычайные происшествия на различных взрывоопасных производствах (цементный завод провинции Цинхай в Китае, Скидельский сахарный комбинат и др.).

В настоящее время в отечественной и международной практике используется достаточно большое количество искробезопасных материалов. В таблице 1 приведены группы таких материалов. Решение о выборе материала является достаточно субъективным, поскольку отсутствуют системные исследования и сравнительные испытания представителей всех групп материалов. Существующие работы не дают полноценной картины [1–3].

Как правило, практикуется использование алюминиевых и медных сплавов. Алюминиевые сплавы сравнительно дешевы, легки и технологичны. Медные – более надежны. Возможность искрообразования при истирании алюминия и допустимость его использования во взрывоопасных помещениях были неоднократно исследованы и установлена его высокая надежность [3]. Однако, исследователи отмечают [3,4], что опасен фрикционный контакт алюминия со оксидами железа. Возможно образование термитов, это приводит к разогреванию контактирующих поверхностей до 3000 °С. В целом, из-за возможной экзотермической реакции, для алюминия опасен любой материал являющийся сильным окислителем.

Диапазон твердости таких материалов даже в отдельной группе очень широкий. Если рассматривать бронзы то, например, в литом состоянии, а также после горячей деформации, некоторые марки бериллиевых бронз имеют достаточно низкую

твердость, около 120–150 НВ. Только после проведения закалки и старения материал приобретает твердость 350–400 НВ.

Структурное состояние сплавов разнообразное, как правило, это гетерогенная структура подчиненная правилу Шарпи, т.е. состоит из твердых частиц (фаз), распределенных в пластичной матрице, которая должна обладать рядом дополнительных характеристик – повышенной теплопроводностью и способностью окисляться с образованием защитной оксидной пленки.

Таблица 1 – Искробезопасные материалы [1–5]

Тип материала/сплава/покрытия		Марка материала/сплава
Сплавы на медной основе	Бронза	БрБ2, БрБ2,5, БрБНТ1,7, БрБНТ1,9, БрАЖНМ, БрАЖНМц 9-4-4-1, ВБ1, ВБ2, Ampcoloy 45 (США, Ampcometal), MZW (Италия, Metalminotti) и др.
	Латунь	Л63, Л70 и др.
Сплавы на алюминиевой основе*		Д16, АК6 и др.
Сплавы на никелевой основе		ХН65ВМТЮ и др.
Сплавы на титановой основе		ВТ5, ВТ5-1 ( $\alpha$ -сплавы) и др.
Стали нержавеющей (коррозионностойкие)		08Х18Н12Т, 08Х18Н10Т, 12Х18Н12Т и др.
Пластмассы	Слоистые пластики	ПТК, ПТ
	Фторполимеры	Фторопласт-4Д, фторопласт-4
Покрытия	Гальванические**	Меднение, никелирование

\*ограничение содержания магния до 5% мас.

\*\* толщина 30...50 мкм

Одним из вариантов получения материалов стойких к искрообразованию является нанесение покрытий, в том числе покрытий диффузионного типа. Известно, что диффузионные борированные слои, получаемые на конструкционных и инструментальных сталях обладают высокой твердостью, износостойкостью, являются одними из наиболее стойких в условиях граничного трения [6]. В дополнении к этому, рассматривая потенциал термодиффузионной обработки, можно отметить перспективность применения вместе с бором таких элементов как алюминий, хром и кремний, которые при окислении образуют плотные и непроницаемые оксиды  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $SiO_2$  к уже существующей оксидной пленке  $Fe_2O_3$ . Однако в данном случае необходим поиск оптимального состава насыщающих сред, температурно-временных параметров обработки и исследование особенностей искрообразования получаемых термодиффузионных слоев.

### Методы испытаний

Оценка некоторых эксплуатационных свойств термодиффузионных слоев и покрытий часто сопряжена с большими трудностями. Отсутствие общепризнанных научно-обоснованных методов испытаний приводит к произвольному использованию качественных методов, и в конечном счете, к достаточно субъективным выводам.

Отметим, что устройств для испытания твердых материалов на искрообразование в теории достаточно много [3]: установки копрового типа; установки обстрела, для испытания материалов, работающая в режиме одиночного соударения при больших скоростях относительного перемещения; маятниковый копер для испытания материалов, работающих в режиме одиночных скользящих соударений; установка для испытания материалов, работающих в режиме непрерывного трения; установка для испытания материалов, работающих в режиме быстрочередующихся ударов.

Наиболее простой способ оценки искрообразования – искровая проба. Она предназначена для определения марки стали (конструкционная, инструментальная или быстрорежущая). Принадлежность стали к определенной марке определяется

этим способом достаточно точно, но оценку искрообразования она позволяет сделать лишь приблизительной. Тем не менее, за счет своей универсальности и простоты, отсутствия необходимости применения специального оборудования вполне применима, прежде всего, для предварительной качественной оценки искрообразования.

По длине искр, форме, их окраске, количеству и характеру звездочек судят о процентном содержании в сплаве углерода и присутствии в нем вольфрама, марганца и других элементов. Количество и плотность звездообразных разветвлений дают специалисту возможность определить примерное содержание углерода в стали. Цвет искр зависит также от марки стали и постепенно изменяется от темно-желтого у малоуглеродистой стали до светло-желтого у инструментальной стали [7].

В Республике Беларусь для анализа фрикционного искрообразования используется СТБ 11.05.04-2007. По стандарту испытания проводятся на специальной испытательной установке. Основу установки составляет реакционный сосуд, представляющий собой вертикально расположенный цилиндр вместимостью около 30 литров, изготовленный из нержавеющей стали и рассчитанный на рабочее давление 1 МПа. В реакционном сосуде, в присутствии горючего газа, происходит фрикционное взаимодействие исследуемой пары трения [8,9]. Проводятся также испытания материалов по ГОСТ 12.1.044-89 «ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения». Они идентичны с СТБ 11.05.04-2007 по характеру испытаний и особенностям установок.

На основе уже известных решений в области исследований фрикционной безопасности [3,10–12] и с целью проведения полноценных лабораторных испытаний образцов была сконструирована установка (испытательный модуль), позволяющая проводить исследования процесса искрообразования по трем различным схемам. Склонность материала или покрытия к искрообразованию определяется в этом случае при непрерывном трении об абразив, а также в условиях фрикционного взаимодействия металл – металл (рис.1).

Установка состоит из двигателя с системой управления, с одной стороны которого размещается модуль для оценки искрообразования при непрерывном трении об абразив, а именно, абразивный круг, специальное устройство с электромагнитом, система прижатия образца к кругу через упругий элемент (пружину) и система управления. С другой стороны расположен модуль моделирующий контакт металл-металл, т.е. это, в одном случае, стальной диск и исследуемый металлический образец (образец с диффузионным слоем). Образец через устройство прижима постоянно находится в контакте с диском. Поскольку диск имеет лыски, то при вращении происходит «выбивание» искры из поверхности исследуемого образца. В другом случае, на специальный диск через оправку закрепляется плоский образец, в этом случае моделируется одиночный удар. Стенд оснащается камерой видео- и фотофиксации процесса искрообразования.

Разработанная установка (испытательный модуль) обеспечивает возможность испытания образцов с различной формой контактирующих поверхностей, при этом максимальная скорость фрикционного взаимодействия может достигать 80 м/с, т.е. реализуются условия испытания для всех классов фрикционного взаимодействия [8].

Для описания процесса искрообразования использовалась специальная балльная шкала (табл.2). Такой подход в оценке позволяет получить более высокую степень объективности анализа процесса искрообразования, процесс ранжирования различного рода диффузионных слоев и покрытий по отношению к возможному искрообразованию при фрикционном взаимодействии становится более обоснованным. Основная особенность применяемой балльной шкалы является ее «привязка» к площади искрообразования, которая фиксируется фото и видеосъемкой.

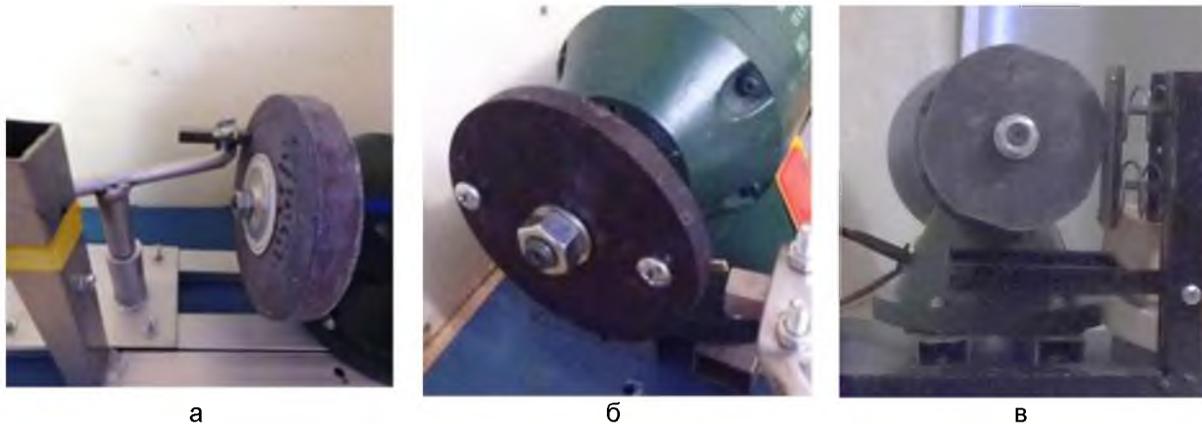


Рисунок 1 – Внешний вид испытательного модуля в случае испытаний на искрообразование при непрерывном трении об абразив (а), в условиях одиночного удара (б), в условиях чередующихся ударов (в)

Для определения балла искрообразования анализу подвергается фотоснимок из видеоряда с максимальной площадью искрообразования за первые 3 сек трения. Далее программно определяется количество пикселей выделенной области фотоснимка и производится расчет площади искрообразования.

Таблица 2 – Балльная шкала искрообразования

Балл искрообразования и краткое описание процесса	Характерный вид пучка искр	Площадь*, мм <sup>2</sup>	Фото
4 активное искрообразование	Яркие и длинные искры в форме язычков, как правило, расщепленные на конце, высокая яркость в зоне сгорания	>1000	
3 умеренное искрообразование	Короткий яркий пучок искр с небольшим количеством длинных искр, со звездочками или без них, слаборазветвлённые искры. Яркость в зоне сгорания высокая	500 – 1000	
2 низкое искрообразование	Умеренно яркое свечение, короткий пучок искр, мало звездообразных разветвлений	500 – 100	
1 очень низкое искрообразование	Короткий темный пучок искр, более светлый в зоне сгорания, очень мало звездообразных разветвлений или их отсутствие	<100	
0 отсутствие искр	Очень короткий темный пучок искр или их отсутствие	<20	-

\*- общая площадь регистрируемой зоны 520 см<sup>2</sup>

Для установления площади искрообразования обработка изображения может проводиться в графическом редакторе. Целью такой обработки является определение количества пикселей занимаемых искрами и выполняется, например в программе Adobe Photoshop с использованием функции «гистограмма» (рис.2).



Рисунок 2 – Выделение области искрообразования и определение количества пикселей занимаемых искрами в графическом редакторе с помощью функции «гистограмма»

Определение площади искрообразования проводится вычитанием из общей площади снимка площади не участвующей в искрообразовании:

$$S_{\text{искр}} = (N_{\text{сум}} - N_{\text{ч.ц.}}) S_{\text{pixel}} \quad (1)$$

где  $S_{\text{искр}}$  – площадь искрообразования, мм<sup>2</sup>;

$N_{\text{сум}}$  – общее количество пикселей на снимке;

$N_{\text{ч.ц.}}$  – количество пикселей черного цвета (площадь не участвующая в искрообразовании);

$S_{\text{pixel}}$  – площадь одного пикселя.

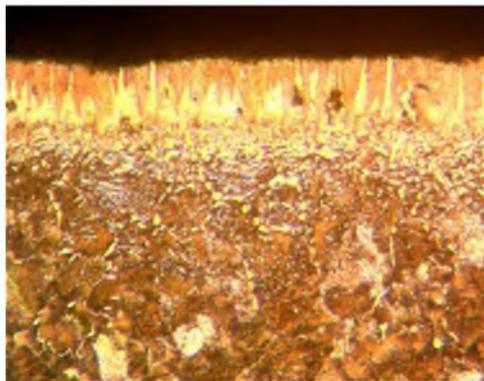
Для получения термодиффузионных слоев использовались порошковые среды – наиболее старый и хорошо исследованный диффузионный источник. Порошковая смесь представляла собой порошок карбида бора В<sub>4</sub>С, ГОСТ 5744-85, активатора (аммоний хлористый – NH<sub>4</sub>Cl, ГОСТ 2210-73), инертного наполнителя (окись алюминия – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ГОСТ 8136-85), а также в зависимости от разновидности термодиффузионной обработки порошок алюминия марки ПА-2 ГОСТ 5494, порошок металлического хрома Х99 ГОСТ 5905-2004 и порошок ферросилиция ФС65 ГОСТ 1415-93. Борирование в порошковых смесях, содержащих указанные компоненты, проводился при печном нагреве в герметичном контейнере с плавким затвором.

### Результаты экспериментов и их обсуждение

Технология термодиффузионного поверхностного легирования бором применима во многих отраслях промышленности, где речь идет, прежде всего, об абразивном изнашивании поверхностей деталей машин. К ним можно отнести сельское хозяйство, производство строительных материалов, машиностроение и др. Диффузионные борированные слои, получаемые на конструкционных и инструментальных сталях обладают высокой твердостью и износостойкостью и являются одними из наиболее стойких в условиях граничного трения. Малоизученным является характеристика искробезопасности термодиффузионных слоев, в частности полученных после термодиффузионного борирования.

Известно, что традиционно получаемые борированные слои на стали могут быть компактными и некомпактными, однофазными (Fe<sub>2</sub>B) и двухфазными (Fe<sub>2</sub>B+FeB) (рис.3), но независимо от этого диффузионный слой, состоит из зоны боридов и переходной зоны в виде твердого раствора бора в α-железе [6,13]. Кроме этого, двухфазные боридные слои на стали всегда состоят из боридов Fe<sub>2</sub>B и FeB независимо от химического состава стали. Однофазное борирование проводят, как правило, при температурах ниже 900 °С, двухфазное – при температурах выше 900...920 °С.

Рассматривая потенциал термодиффузионной обработки, мы указывали на эффективность применения вместе с бором как минимум трех элементов, которые в силу своих особенностей повышают эффективность диффузионных слоев именно в направлении искробезопасности. Если анализировать элементы по способности к окислению, то на первом месте будет алюминий, затем хром и кремний. Таким образом, в состав оксидных пленок бора В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при процессах окисления добавляются оксиды Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> которые достаточно плотные и непроницаемые, а также имеют высокую температуру плавления. Состав оксидных пленок может изменяться за счет взаимодействия оксидов между собой.



основа сталь 9ХС, ×250

Рисунок 3 – Микроструктура двухфазного боридного слоя

Отметим, что по сравнению с боридными однокомпонентными слоями двухкомпонентные слои при одних и тех же условиях обработки имеют меньшую толщину в полтора-два раза [14,15]. Это обусловлено характером взаимодействия сразу нескольких элементов и характерно для порошковых смесей.

#### Механизм окисления борсодержащих диффузионных слоев

Снижение искрообразования и количества искр с высокой температурой по нашему мнению происходит в основном по причине образования при нагревании на воздухе борного ангидрида  $B_2O_3$  с низкой температурой плавления (около  $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [16]. Характерным также является высокая скорость образования такой оксидной пленки, поэтому при большом отношении площади поверхности к объему частицы, скорость разогревания частицы идет медленно, что приводит, во-первых к значительной потере тепла в окружающую среду посредством конвекции, во-вторых к появлению на поверхности оксидной пленки значительной толщины. Предполагаемый механизм окисления и горения частичек боридов представлен на рисунке 4.

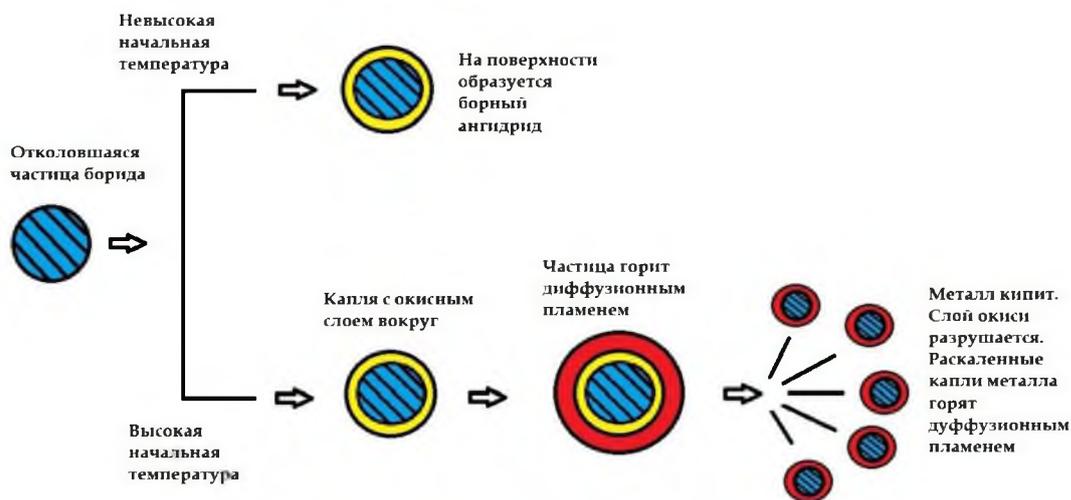


Рисунок 4 – Окисление частиц боридных диффузионных слоев, образующихся при трении и соударении

Рассматриваемый механизм окисления и горения частичек боридов, образовавшихся при фрикционном взаимодействии, устанавливает появление диффузионного пламени лишь для высокой начальной температуры. Такие условия перехода механической энергии в тепловую характерны для очень сильных ударов.

Как уже отмечалось, перспективным направлением расширения функциональных возможностей боридных слоев является процесс совместного насыщения сталей

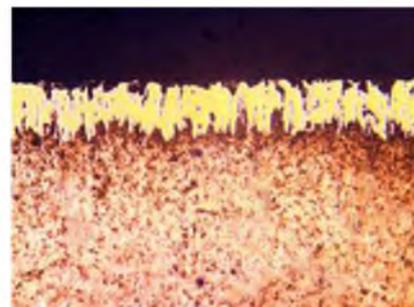
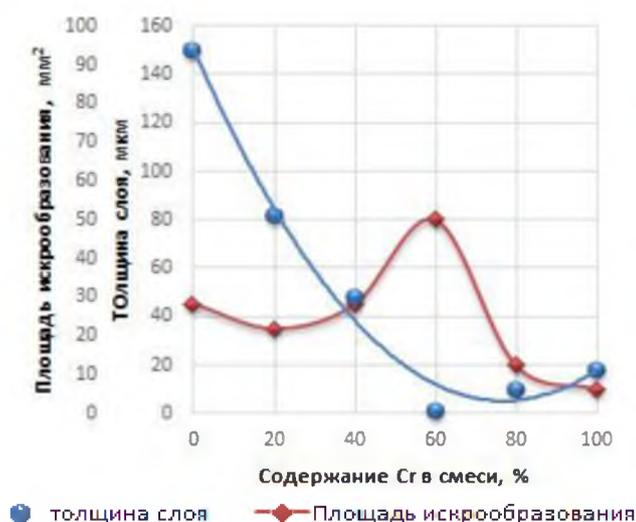
бором и другими элементами, в частности, алюминием, хромом, кремнием. Рассмотрим эти варианты двухкомпонентного насыщения.

### Борохромирование

При борохромировании в порошковых смесях образуются химические соединения  $\text{Cr}_2\text{B}$  и  $\text{CrB}$ , снижающие их активность. Ситуация может быть и другой, например работы, посвященные насыщению из паст [17] свидетельствуют, что при определенном оптимальном содержании феррохрома (до 2 %) толщина борохромированного слоя может быть больше в сравнении с борированным.

Рекомендуемая рецептура насыщающих сред и режимы обработки для многокомпонентного насыщения, приводимые в литературе, колеблются в широких пределах и их практическое использование без дополнительных исследований невозможно. Необходимо также отметить ограниченность области оптимизации составов только вопросами стойкости в тех или иных условиях, в нашем случае важным является искробезопасность.

Для диффузионного насыщения предлагается ряд смесей составы, которых хорошо зарекомендовали себя для получения защитных покрытий и широко используются, в том числе и борохромлирующие [14]. В исследуемой смеси на основе карбида бора определяли оптимальное количество добавки Cr, чтобы сохранялась толщина диффузионного слоя, и снижалось искрообразование (рис. 5). Полученные данные по толщине диффузионного слоя дополняли данными по искрообразованию в условиях фрикционного контакта с абразивным кругом.



б)  $\times 200$

а)

Рисунок 5 – Влияние содержания хрома в смеси ( $\text{B}_4\text{C} + \text{Cr} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ) на толщину борохромированного слоя ( $900^\circ\text{C}$ ; 3 ч), площадь искрообразования (а) и микроструктура борохромированного образца (б)

Таким образом, оптимальным содержанием хрома в смеси обеспечивающей получение диффузионного слоя наибольшей толщины и с низким баллом искрообразования (площадью искрообразования) следует считать 20 % мас.

Микроструктуры после борохромирования традиционно игольчатая, слой имеет четко выраженные границы, сплошной, без трещин. Толщина диффузионного слоя после 3 ч обработки при температуре  $900\dots 950^\circ\text{C}$  составляет примерно 80 мкм. Распределение микротвердости согласуется с предполагаемым фазовым составом. Микротвердость колеблется от 24 ГПа до 14 ГПа, что соответствует микротвердости фаз  $(\text{Fe}, \text{Cr})\text{B}$  и  $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{B}$ , соответственно. Количество высокобористой фазы  $(\text{Fe}, \text{Cr})\text{B}$  в зависимости от времени выдержки достигает 60 %.

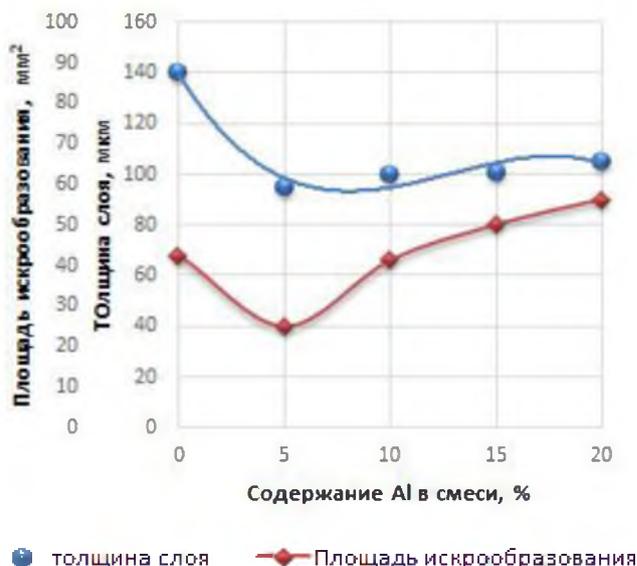
### Бороалитирование

Многими авторами отмечается изменение активности насыщающей среды при введении второго и третьего элемента. Для борирования, например, при введении

алюминия 5 и более % возможно резкое изменение характера взаимодействия компонентов [17].

Необходимо отметить, что для практических целей целесообразным представляется использование только добавки до 10...15 % мас. Al, поскольку при количестве 20 % мас. и более структура слоя соответствует алитированному слою, так как диффузия бора подавляется. Установлено, что алюминий активно воздействует на формирование подборидной фазы, количество цементита (бороцементита) значительно увеличивается.

Оптимальное количество алюминия, которое обеспечивает наибольшую толщину слоя и низкий бал искрообразования, для рассматриваемого случая составит 5 % мас. (рис.6).



а)



б) ×500

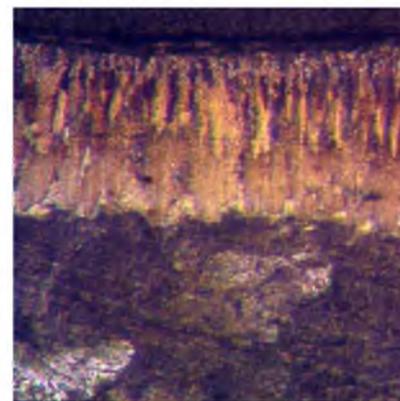
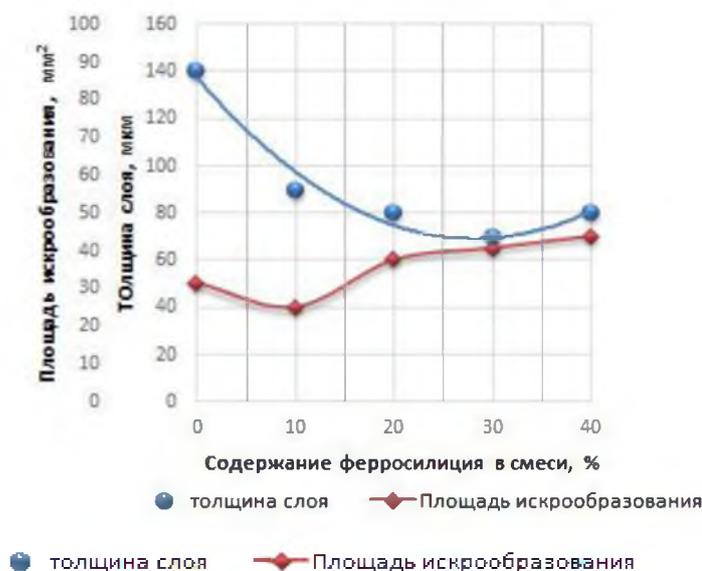
Рисунок 6 – Влияние содержания алюминия в смеси ( $B_4C+Al_2O_3+Al+NH_4Cl$ ) на толщину бороалитированного слоя ( $900\text{ }^\circ\text{C}$ ; 3 ч), площадь искрообразования (а) и микроструктура бороалитированного образца (б)

Общая толщина диффузионного слоя после 3 часов обработки при температуре  $900\text{ }^\circ\text{C}$  составляет примерно 100 мкм. В небольшом количестве на границе раздела слой – основа присутствуют включения бороцементита, которые в исследуемом диапазоне времени обработки, сплошного слоя не образуют и имеют грубые выделения вытянутой формы, располагающиеся по границам бывших больших аустенитных зерен.

Введение алюминия дополнительно обоснованно снижением окислительных процессов в смеси и на поверхности образца, особенно на первоначальном этапе, когда идет прогрев контейнера с насыщающей смесью. В этом случае идет интенсивное связывание алюминием кислорода в окислы, что благоприятно сказывается на кинетике насыщения и качестве диффузионных слоев [6, 18, 19].

### Боросилицирование

Для боросилицирования в зависимости от содержания в смеси того или иного компонента при одновременном насыщении могут идти процессы преимущественно насыщения бором или кремнием. Процесс боросилицирования проводили из смеси порошка карбида бора, ферросилиция и оксида алюминия (рис.7). В результате оптимальное количество добавки ферросилиция составит 10 % мас.



б) ×1000

а)

Рисунок 7 – Влияние содержания ферросилиция в смеси ( $B_4C + Al_2O_3 + FC65 + NH_4Cl$ ) на толщину боросилицированного слоя ( $900\text{ }^\circ\text{C}$ ; 3 ч), площадь искрообразования (а) и микроструктура боросилицированного образца (б)

Диффузионный слой при проведении преимущественно борирования представляет собой структуру вытянутых боридов игольчатой формы. На микроструктуре углеродистой стали У8 (рисунок 7, б) выявляется как низкобористая фаза  $Fe_2B$ , так и высокобористая  $FeB$ . Высокобористая фаза  $FeB$  появляется при времени обработки более 2...2,5 ч. Структура слоя практически не отличается от борированной. Микротвердость слоя изменяется от 20 ГПа до 13 ГПа, что соответствует микротвердости фаз  $(Fe, Si)B$  и  $(Fe, Si)_2B$ .

#### Характеристика искрообразования различных термодиффузионных боросодержащих слоев полученных из порошковых сред

Разработка составов искробезопасных материалов для конкретных условий эксплуатации обуславливает необходимость проведения испытаний по искрообразованию.

Ниже представлена характеристика образцов при испытаниях на фрикционную искробезопасность, полученная на разработанном испытательном модуле по схеме непрерывного трения об абразив (табл.3).

Таблица 3 – Характеристика образцов для испытаний на искробезопасность

Номер образца	Материал/ вид ХТО	Ориентировочная твердость	Толщина диффузионного слоя, мм	Балл искрообразования
\1	3	4	5	
\1	Сталь 45	HV 250	-	4
\2	Борирование однофазное	HV 1600	0,15	1
\3	Борирование двухфазное, 2 ч	HV 1800	0,8	1
\4	Борирование двухфазное, 4 ч	HV 1800	0,14	1
\5	Борохромирование	HV 2000	0,08	1
\6	Бороалитирование	HV 1800	0,10	0
\7	Боросилицирование	HV 1800	0,09	0

В качестве результатов испытаний также приведены фотографии искрообразования образцов из стали без покрытия (рис.8,а) и после бороалитирования (рис.8,б), при одинаковых условиях проведения испытаний. По представленным

результатам можно сделать вывод, что легирование поверхности борсодержащим комплексом обеспечивает крайне низкий уровень искрообразования.

Из вариантов двухкомпонентного насыщения на основе бора наиболее эффективным показало себя бороалитирование и боросилицирование из-за практически отсутствия искр при испытаниях.



а)



б)

а – сталь 45 без покрытия; б – после бороалитирования  
Рисунок 8 – Искрообразование исследуемых образцов

#### **Боросилицированные искробезопасные термодиффузионные слои, полученные в обмазках**

Дальнейшим направлением расширения технологических возможностей разработанных смесей является научно обоснованное применение дополнительных наполнителей, работа с активаторами которая в свою очередь реализуется не только в порошковых смесях, но и в обмазках.

Борированные диффузионные слои, состоящие из высокотвердых фаз FeB и Fe<sub>2</sub>B, обеспечивая высокие показатели износостойкости и стойкости к искрообразованию, из-за повышенной хрупкости боридных фаз (особенно FeB) могут сколоться под воздействием динамических нагрузок, что является отрицательным фактором при их использовании как искробезопасные материалы. Снизить хрупкость боридных диффузионных слоев можно за счет структурного регулирования при двухкомпонентном диффузионном насыщении поверхностных слоев стальных деталей бором и кремнием, когда среди высокотвердых хрупких боридов в структуре появляются относительно мягкие силициды железа или алюминиды железа.

В работе представлены результаты исследований образцов ряда сталей после борирования и боросилицирования при температурах 900–1000 °С в обмазках, в которых присутствовал комплекс компонентов, обеспечивающий надежное удержание обмазки при химико-термической обработке (ХТО) даже на вертикальных поверхностях и хорошее отделение ее от упрочняемых поверхностей после ХТО. Поставщиком активных атомов бора карбида бора, поставщиками атомов кремния – компоненты на основе SiO<sub>2</sub> и SiC, в качестве газогенерирующего активатора использовался фтористый натрий.

Типовые структурные изменения в зависимости от параметров ХТО, существенно сказывающиеся на свойствах, четко проявляются на примере сталей 45, У9, X, 9X.

При насыщении в течение 1 часа в борировующей смеси при 900 °С на сталях 45 и У9 формируются слои толщиной 67 и 60 мкм соответственно. При насыщении в течение 1 часа в борировующей обмазке, формируются диффузионные слои практически такой же толщины (уменьшение толщины не превышает 3–5 мкм). Увеличение времени насыщения до 5 часов дает увеличение толщины борированного слоя до 140 и 130 мкм при насыщении в смеси соответственно на сталях 45 и У9, а при ХТО в борировующей обмазке толщина слоя уменьшается до 130 и 120 мкм соответственно. Борированные слои, полученные как в порошковых смесях, так и в обмазках имеют характерное игольчатое строение (рис.9,а).



Рисунок 9 – Микроструктуры стали У9 после борирования 900 °С, 4 часа (а) и боросилицирования, 1000 °С, 4 часа (б)

Боросилицирование образцов сталей 45 и У9 при температуре 900 °С приводит к формированию диффузионных слоев, которые по толщине заметно меньше, чем борированные. По микроструктуре боросилицированные слои, полученные при 900 °С, похожи на борированные, они имеют игольчатое строение, но иглы несколько более узкие, чем в случае борирования и между ними просматривается небольшая доля включений других фаз.

В отличие от борированных слоев в структуре боросилицированных слоев рентгеноструктурным анализом не обнаружено фазы FeB. Увеличение температуры боросилицирования не столь заметно влияет на толщину диффузионных слоев, как в случае борирования. Результаты исследований показывают, что если при температуре 900 °С за 4 часа на стали 45 образуются боросилицированные слои толщиной порядка 90 мкм, то при 950 °С за это время они образуют 105 мкм, а при 1000 °С – 130 мкм. На стали У9 толщина диффузионных слоев несколько меньше, чем на стали 45, но тоже с увеличением температуры с 900 °С до 1000 °С резкого роста толщины боросилицированных слоев не наблюдается, что можно связать с изменением характера диффузионного насыщения двумя элементами (бором и кремнием) при увеличении температуры ХТО. При увеличении температуры в поверхностный слой диффундирует наряду с бором повышенная доля атомов кремния, что приводит к появлению в структуре диффузионных слоев значительной доли силицидных фаз (рисунок 8, б), причем такое строение присуще как после боросилицирования стали 45, так и ряда других углеродистых и низколегированных сталей (У9, X, X9).

Структурные изменения, имеющие место в результате борирования и боросилицирования при различных параметрах ХТО, существенно сказываются на показателях микротвердости и микрохрупкости диффузионных слоев. На рисунке 10 приведены результаты исследований микротвердости образцов сталей 45, У9, X, X9 после ХТО при температуре 900 °С в течение 4-х часов.

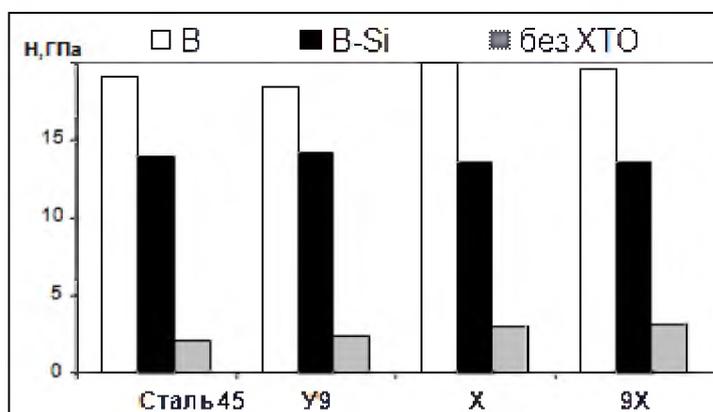


Рисунок 10 – Влияние ХТО на микротвердость поверхностных слоёв, полученных при T=900 °С, t=4 часа.

Результаты исследований микротвердости образцов сталей 45, У8, Х, 9Х после ХТО при температуре 1000 °С в течение 4-х часов приведены на рисунке 11.

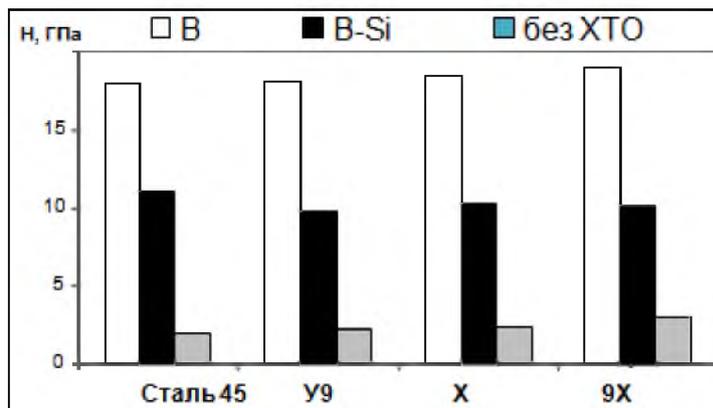


Рисунок 11 – Влияние ХТО на микротвердость поверхностных слоёв, полученных при  $T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$   $t=4$  часа

Наиболее высокие показатели микротвердости имеют место в случае борирования сталей при 900 °С. Причем высокая микротвердость поверхности (18–20 ГПа) отмечается как в случае борирования в обмазках, так и порошковых смесях. Следует отметить, что такая твердость характерна находящейся вблизи поверхности фазе FeB, которая образуется в борированных слоях как при температуре 900°С, так при более высоких температурах. Под слоем фазы FeB располагается зона фазы Fe<sub>2</sub>B, твердость которой несколько ниже – на уровне 13–14 ГПа. В случае боросилицирования при температуре 900°С микротвердость поверхности как раз и соответствует микротвердости фазы Fe<sub>2</sub>B и находится на уровне 13–14 ГПа. При этом ХТО как в обмазках, так и порошковых смесях в негерметизируемых контейнерах дает практически аналогичные результаты.

Повышение температуры боросилицирования до 1000 °С, как отмечалось выше, приводит к появлению в структуре диффузионного слоя значительной доли силицидных фаз (по данным рентгеноструктурного анализа наряду с Fe<sub>2</sub>B присутствует α'-фаза (твердый раствор на базе соединения Fe<sub>3</sub>Si), микротвердость которой значительно ниже, чем у фазы Fe<sub>2</sub>B. Средняя микротвердость поверхности после боросилицирования при 1000 °С находится на уровне 10–11 ГПа, что заметно ниже, чем в случае борирования (18–20 ГПа) и боросилицирования при температуре 900 °С (13–14 ГПа), но существенно выше, чем твердость поверхности без ХТО – всего 2–2,5 ГПа.

Изменение структурного состояния боросилицированных слоев по сравнению с борированными очень заметно сказывается на их микрохрупкости и косвенно, на склонность к искрообразованию. Определение микрохрупкости диффузионных слоев проводилось с использованием прибора ПМТ-3. Микрохрупкость оценивалась по напряжению скола  $G$  диффузионноупрочненной поверхности (чем ниже напряжение скола, тем выше хрупкость), которое зависит от  $L$  (минимальное расстояние от центра отпечатка алмазной пирамиды до края образца при нагрузке  $P$ ) [20]:

$$G = 0,17P / (2L^2 + LC), \quad (2)$$

где  $C$  – длина диагонали отпечатка алмазной пирамиды.

Так, наиболее твердая поверхностная зона из фазы FeB боридного слоя обладает и наиболее высокой хрупкостью (минимальный уровень напряжения скола). В случае боросилицирования при температуре 900 °С при снижении микротвердости всего на 20–25 % (до уровня 13–14 ГПа, что характерно фазе Fe<sub>2</sub>B) напряжение скола увеличивается в 3–3,5 раза (рис. 12), что свидетельствует о значительном повышении сопротивлению хрупкому разрушению диффузионноупрочненных поверхностей деталей при их работе в условиях динамических воздействий в процессе изнашивания.

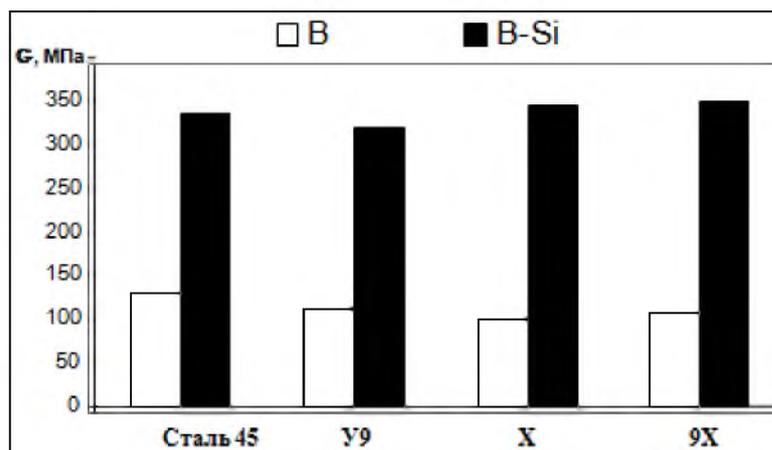


Рисунок 12 – Влияние ХТО на микрохрупкость поверхностных слоёв, полученных при температуре 900 °С за 4 часа

Если получать боросилицированные детали при температуре ХТО 1000 °С, то при относительно высокой микротвердости (10–11 ГПа), сопротивление сколу увеличивается в 5–5,5 раз по сравнению с борированными слоями и примерно в 2 раза по сравнению с боросилицированными слоями полученными при температуре 900 °С (рис.13).

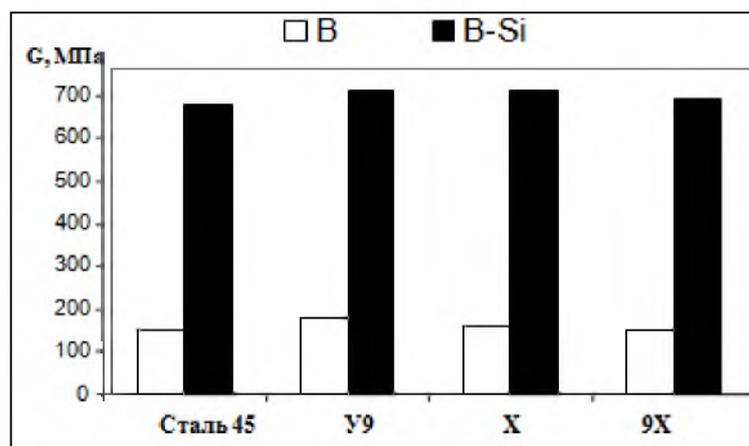


Рисунок 13 – Влияние ХТО на микрохрупкость поверхностных слоёв, полученных при температуре 1000 °С за 4 часа

Таким образом, изменяя параметры ХТО можно получать отличающиеся по структуре диффузионные слои с различным соотношением фаз FeB, Fe<sub>2</sub>B, Fe<sub>3</sub>Si, что в значительной степени влияет на сопротивление хрупкому разрушению поверхностных слоев деталей, эксплуатирующихся в реальных условиях в парах трения при периодических или постоянных ударных воздействиях. Причем использование боросилицирования заметно более эффективно по сравнению с борированием.

Практика эксплуатации деталей, упрочненных высокотвердыми боридными фазами показывает, что наиболее эффективная толщина боросилицированных слоев 70–100 мкм. Исследования показывают, что на исследуемых углеродистых и низколегированных сталях при температуре ХТО 950 °С боросилицированные слои указанной толщины формируются за 3–4 часа.

Как видно из приведенных данных в результате боросилицирования существенно повышаются показатели твердости, износостойкости и сопротивления скалыванию диффузионных поверхностных слоев стальных деталей при высокой стойкости к искрообразованию.

### Заключение

Искробезопасность материалов и покрытий в условиях современных производств приобретает особое значение. Одним из перспективных путей снижения искрообразования на стальных изделиях является формирование термодиффузионных слоев на основе бора.

Показано, что двухкомпонентное насыщение, насыщение в системах на основе бора – эффективное технологическое решение для создания искробезопасных слоев на стали. Установлены составы порошковых смесей для получения комплексных термодиффузионных борсодержащих слоев обладающих высокими показателями искробезопасности при фрикционном взаимодействии. Предложена шкала искрообразования, характеризующая основные варианты ее проявления. Отличительная особенность шкалы – привязка к расчетной величине площади искрообразования выявленной на фотоснимке, что позволяет более объективно проводить оценку процесса и характеризовать испытываемые варианты материалов и слоев. Для оценки искробезопасности материалов и защитных покрытий разработана оригинальная установка, которая обеспечивает возможность испытания образцов по трем различным схемам (испытания для оценки искрообразования при непрерывном трении об абразив; испытания в условиях чередующихся ударов; испытания в условиях одиночного удара), с различной формой контактирующих поверхностей, при этом реализуя условия испытания для всех возможных классов фрикционного взаимодействия.

Применение разработанных термодиффузионных слоев на стальных изделиях позволит уменьшить затраты на цветные металлы при обеспечении необходимой искробезопасности.

### Список литературы:

1. Бондарь В. А. Взрывобезопасность электрических разрядов и фрикционных искр / В. А. Бондарь, В. Н. Веревкин, А. И. Гескин, В. С. Кравченко, А. Е. Погорельский. Под ред. В. С. Кравченко и В. А. Бондаря – М.: «Недра», 1976. – 304 с.
2. Средства предотвращения воспламенения метана фрикционными искрами при работе горных машин / Н.Г. Кочерга, В.П. Коптиков А.К. – М.: Недра, 1991. – 287 с.
3. Розловский А.И. Основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами парами/ А.И. Розловский. – М.: Химия, 1980. – 376 с.
4. Хоботько, В.И. Противопожарная безопасность и защита на предприятиях нефтяной промышленности. Справочник. / В.И. Хоботько, Р.Я. Эстрин, М.М. Сулейманов. – М.: Недра, 1982. – 284 с.
5. Вилюнов, В.Н. К теории искрового воспламенения/ Вилюнов В.Н. // Докл. АН СССР. 1973.Т.208, № 1.С. 66-69.
6. Минкевич, А.Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов / А.Н. Минкевич. – М.: Машиностроение, 1965. – 491 с.
7. Королёв, В.А. Справочник инструментальщика / Справочник инструментальщика / В.А. Королёв, П.М. Зотов, Л.С. Марголин/ – Мн.: Беларусь, 1976. – 416 с.
8. Система стандартов пожарной безопасности. Пожарная безопасность технологических процессов. Методы контроля фрикционной искробезопасности: СТБ 11.05.04-2007 – Введ. с 18.06.2007. – Минск: госстандарт Республики Беларусь 2007. – 17 с.
9. Ботвенко, Д.В. Разработка методики оценки и классификации фрикционной опасности горных пород: диссертация кандидата технических наук / Ботвенко Д.В. – г. Кемерово. – 2004г. – 357 с.
10. Шебеко, Ю.Н. Методика оценки искробезопасности материалов / д-р техн. наук, проф. Ю.Н. Шебеко, канд. техн. наук, ст. науч. сотр. В.Ю. Навценя, д-р техн. наук, ст. науч. сотр. С.Н. Копылов и др; УДК 614.841.12. – г. Москва. – 2000. – 40 с.

11. Липин, Ю.И. Влияние запыленности воздуха на фрикционное воспламенение пылеметановоздушной смеси / Липин, Ю.И. // Вопросы безопасности горных работ на угольных предприятиях: сборник научных трудов №1 / ВостНИИ. - Кемерово, 1993. – 136 с.
12. Охапкин, А. Ю. Разработка методики оценки взрывобезопасности нагретых тел малого размера в бинарных и многокомпонентных взрывоопасных смесях рудничной атмосферы: диссертация кандидата технических наук / Охапкин А. Ю. – г. Москва. – 2002. – 370 с.
13. Крукович, М.Г. Пластичность борированных слоев / М.Г. Крукович, Б.А. Прусаков, И.Г. Сизов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 384 с.
14. Филоненко, Б.А. Комплексные диффузионные покрытия. – М. : Машиностроение, 1981. – 136 с.
15. Земсков, Г.В. Многокомпонентное диффузионное насыщение металлов и сплавов / Г.В. Земсков, Р.Л. Коган. – М. : Металлургия, 1978. – 208 с.
16. Волков, А.И. Большой химический справочник / А.И. Волков, Н.М. Жарский. – Мн. : Современная школа, 2005. – 608 с.
17. Алиев, А.Л. Борирование из паст: Монография / А.Л. Алиев, Л.Г. Ворошнин. - Астраханский гос. техн. университет. – Астрахань. – Изд-во АГТУ, 2006. – 288 с.
18. Ворошнин, Л.Г. Теория и практика получения защитных покрытий с помощью ХТО / Л.Г. Ворошнин, Ф.И. Пантелеенко, В.М. Константинов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Минск.: ФТИ; Новополоцк: ПГУ, 2001 – 148 с.
19. Ситкевич, М.В. Бельский, Е.И. Совмещенные процессы химико-термической обработки с использованием обмазок / М.В. Ситкевич, Е.И. Бельский. – Мн. : Выш. шк., 1987. – 156 с.
20. Григоров П.К., Катханов Б.Б. Методика определения хрупкости борированного слоя.- В кн.: Повышение надежности и долговечности деталей машин. Ростов- на- Дону, 1972, вып. 16, с.97-98.