# ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УЛК 669.14:539.42

# ВЛИЯНИЕ СОСТАВА АТМОСФЕРЫ НА МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ БОРИДНОГО ПОКРЫТИЯ НА ШТАМПОВОЙ СТАЛИ ПРИ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИИ

© 2020 г. Н. Б. Пугачева<sup>а</sup>, Т. М. Быкова<sup>а, \*</sup>, Л. М. Замараев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт машиноведения УрО РАН, ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, 620049 Россия
\*e-mail: tatiana\_8801@mail.ru
Поступила в редакцию 07.11.2019 г.
После доработки 27.01.2020 г.
Принята к публикации 28.01.2020 г.

Исследованы состояние поверхности и структура диффузионного боридного покрытия на штамповой стали после термоциклирования при постоянно действующей нагрузке 193 Н в атмосферах водорода, азота и воздуха. Показано, что на воздухе деградация боридного покрытия происходит за счет развития окислительных процессов под покрытием на границе со сталью-основой. В атмосферах воздуха и азота при термоциклировании происходит растрескивание боридного покрытия с образованием квазипериодических трещин, повреждающих только слой боридов и не проникающих в сталь. Термоциклирование в восстановительной и инертной атмосферах приводит к повышению значений микротвердости и модуля упругости покрытия за счет диффузии азота и водорода в бориды (Fe, Cr)<sub>2</sub>B.

*Ключевые слова:* покрытие, бориды, термоциклирование, микроструктура, микротвердость, микроиндентирование

**DOI:** 10.31857/S001532302006011X

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Диффузионные боридные покрытия в течение нескольких десятилетий успешно используются для защиты поверхностей тяжелонагруженных деталей, эксплуатируемых в условиях воздействия истирающих нагрузок при циклически меняющихся температурах [1-4]. Это обусловлено специфической электронной структурой и, как следствие этого, особыми свойствами боридов железа, образующихся на поверхности стали после диффузионного борирования, - достаточно высокой электропроводностью и теплопроводностью [5]. Для боридов железа характерен металлический тип связи с образованием единой энергетической зоны проводимости перекрывающимися орбиталями металла и бора [6], хотя связи В-В являются ковалентными. Формирование боридов железа на поверхности стали в результате диффузионного насыщения позволяет получать твердость до 2500  $HV_{0.05}$  [1, 2, 7]. Кроме этого, высокая химическая стойкость боридов в различных агрессивных средах, а также металлоподобность этих химических соединений позволяет использовать борирование для деталей, эксплуатируемых в окислительных средах и при повышенных температурах, в том числе в условиях термоциклирования [4, 8]. Многообразие методов нанесения таких покрытий дает возможность выбирать оптимальную технологию для конкретных условий эксплуатации деталей [8, 9]. Строение, свойства и механизмы разрушения диффузионных боридных покрытий во многом определяются химическим составом материала основы [10—14], поэтому появляется дополнительная возможность изменять свойства покрытия за счет химического состава стали.

Поскольку главным преимуществом боридных покрытий является их высокая разгаростойкость, особый интерес представляют исследования механизмов разрушения поверхностных слоев при термоциклировании. Следует ожидать, что при замене окислительной атмосферы на восстановительную будет происходить смена механизма разрушения боридного покрытия. Выполненные ранее исследования особенностей разрушения боридного покрытия на малоуглеродистой стали показали [15], что при термоциклировании на воздухе разрушение покрытия определяется скоростью проникновения кислорода через покрытие на границу со сталью и ее окислением. В отсутствии окислителя бориды железа прочно связаны между собой и с основой, способны выдерживать значительные пластические деформации при термоциклировании до температуры 1200°C. При термодиффузионном борировании сталей, содержащих хром,

Таблица 1. Химический состав исследуемой стали, мас. %

Марка стали	С	Cr	Mo	Si	Mn	Ni	Fe	P	S
4Х5МФС	0.37	4.80	1.20	0.90	0.30	0.20	Основа	0.01	0.01

появляется возможность уменьшить влияние окислительных процессов на деградацию покрытия.

Целью данной работы являлось исследование механизмов разрушения диффузионного боридного покрытия на стали 4X5МФС в условиях термоциклирования в атмосферах азота, водорода и на воздухе.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве основы для термодиффузионного борирования была выбрана сталь марки 4X5МФС, которая широко используется для штампов, прессовых вставок при горячем деформировании конструкционных сталей и цветных сплавов, а также пресс-форм литья под давлением цветных сплавов. Химический состав стали приведен в табл. 1.

Боридные покрытия наносили термодиффузионным способом в контейнерах с порошковой смесью карбида бора с галоидным активатором. Процесс термодиффузионного борирования проводили при температуре 900°С с выдержкой 6 ч. После завершения выдержки контейнер охлаждали в печи до комнатной температуры. В результате получали покрытия толщиной 100 мкм.

Микроструктуру покрытия исследовали методами оптической металлографии (микроскоп Neophot 21), растровой электронной микроскопии (микроскоп TESCAN VEGA II XMU). Микроренттеноспектральный анализ выполняли с помощью волнодисперсионной и энергодисперсионной приставок фирмы OXFORD.

Фазовый состав покрытия определяли на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-700 в монохроматизированном  $K_{\alpha}$ -излучении хромового анола.

Термоциклирование образцов с покрытием проводили на специализированном испытательном стенде, схема которого и подробное описание устройства приведены в работе [15]. Режим термоциклирования — нагрев до 1000 и 1100°С в атмосферах азота, водорода или на воздухе при постоянно действующей нагрузке 193 Н. Длительность цикла составляла 120 с (60 с нагрев и 60 с охлаждение). В процессе термоциклирования проводилась фотосъемка образцов в конце каждого цикла нагрева и охлаждения. В экспериментах использовались стандартные цилиндрические образцы типа IV для проведения испытаний на растяжение по ГОСТ 1497-84 с длиной рабочей части 25 мм и диаметром 5 мм.

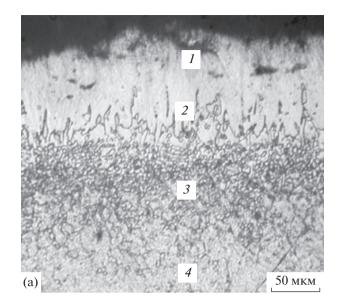
Микромеханические свойства покрытия были исследованы на инструментированном микротвердомере FISHERSCOPE 2000хут с системой кинетического микроиндентирования, что позволило определить значения микротвердости, модуля Юнга, показателя пластичности ( $\phi$ ) и ползучести ( $C_{IT}$ ) [16, 17]. Типичная диаграмма нагружения приведена в работе [13].

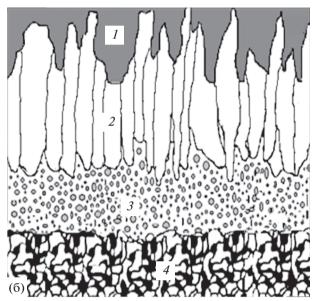
# РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Диффузионное боридное покрытие на стали  $4X5M\Phi C$  представляет собой трехслойную композицию: внешний слой состоит из боридов FeB в виде вытянутых зерен (на рис. 1а они имеют серую окраску), микротвердость этой зоны составляет  $1550~HV_{0.05}$ , содержание бора — 18~мас.~% (рис. 2). Поскольку твердость внешнего слоя боридов (Fe,Cr)B высока, он обладает повышенной хрупкостью.

Основу покрытия составляет борид Fe<sub>2</sub>B (светлые иглы на рис. 1а), микротвердость этой зоны 1300  $HV_{0.05}$ , содержание бора 13 мас. %. Хром, обладая атомным радиусом близким по значению атомному радиусу железа, входит в состав образующихся боридов железа в количествах, близких его содержанию в стали-основе, т.е. по сути образуются легированные бориды (Fe,Cr)B и (Fe,Cr) $_2$ B. Переходная диффузионная зона на границе покрытия со сталью-основой представляет собой механическую смесь феррита, в котором содержание бора плавно убывает от 5 мас. % до нуля (рис. 1а), и глобулярных частиц боридов Cr<sub>2</sub>B, Mo<sub>2</sub>B, V<sub>2</sub>B (далее по тексту  $M_2B$ ). Микротвердость этой зоны так же, как и содержание бора, плавно меняется по ширине и в среднем составляет  $600~HV_{0.05}$ . Общая схема строения покрытия приведена на рис. 1б.

Кремний не растворяется в боридах железа и оттесняется в процессе химико-термической обработки (ХТО) на границу с основой, легирует феррит и снижает значение микротвердости, как было показано ранее [13, 14], образуя прослойку кремнистого феррита. При среднем содержании кремния в стали-основе на уровне  $\sim$ 0.8 мас. % после борирования концентрация этого элемента в довольно узкой (20—25 мкм) прослойке на границе с покрытием достигает 3.5 мас. %. Ванадий и молибден не входят в состав боридов железа и подобно углероду, кремнию и никелю, оттесняются на границу с основой, образуя дисперсные бориды  $M_2$ B (см. рис. 2).

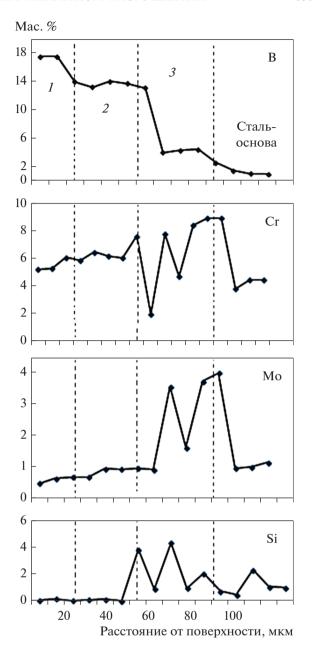




**Рис. 1.** Микроструктура боридного покрытия на стали 4X5МФС: а — металлографический шлиф после травления, б — схема структуры покрытия; I — зона (Fe,Cr)B, 2 — зона (Fe,Cr) $_2$ B, 3 — диффузионная зона, 4 — сталь-основа.

Образование относительно мягкой прослойки кремнистого феррита на границе "покрытие—основа" может играть роль своеобразного демпфера, тормозящего возникновение и рост трещин при больших контактных нагрузках, характерных для штампов горячего деформирования [8].

Результаты термоциклирования приведены в табл. 2. Очевидно, что температура максимального нагрева и атмосфера оказывают влияние на степень повреждения покрытия. При термоциклировании в атмосфере воздуха происходит диффузионное проникновение кислорода к основе



**Рис. 2.** Распределение элементов по толщине боридного покрытия; зоны 1, 2, 3 соответствуют рис. 1.

по линейным границам зерен боридов железа, имеющих вытянутую форму и расположенных перпендикулярно поверхности образцов.

Уже после 5-го цикла в центральной части образцов происходит образование поверхностных трещин, расположенных перпендикулярно приложенной нагрузке (рис. 3а), которые повреждают внешнюю зону боридов (Fe,Cr)В. При увеличении количества циклов появляются дополнительные трещины перпендикулярные первичным (рис. 3б). В результате растрескивания покрытие разбивается на множество фрагментов. При даль-

№	Температура, °С	Атмосфера	Количество циклов до появления первой трещины в покрытии	Количество циклов до массивного растрескивания покрытия	Количество циклов до разрушения образца	
1		Воздух	2	50	100	
2	1000	Азот	2	30	_*	
3	3	Водород	8	35	_*	
4		Воздух	2	4	37	
5	1100	Азот	13	30	_*	
6		Водород	2	5	13	

**Таблица 2.** Результаты испытаний на термоциклирование образцов стали 4X5MФС с боридным покрытием

нейшем увеличении продолжительности испытаний происходит углубление уже образовавшихся трещин на всю глубину покрытия и его отслаивание (рис. 3в).

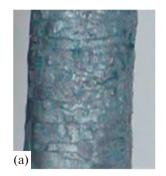
При анализе поверхности образцов наблюдали "разрыхление" покрытия вблизи головок (рис. 4а). Образование пустот между зернами боридов (Fe,Cr)В увеличивает количество поступающего в покрытие кислорода, который, попадая на границу со сталью, окисляет ее. Первоначально на границе "сталь—покрытие" образуется оксид  $Cr_2O_3$ , а по мере увеличения количества циклов и оксид FeO, которые "выталкивают" бориды (Fe,Cr) $_2$ B, разворачивая иглы вдоль поверхности образцов и разрывая связи между ними и основой (рис. 4б). Следует отметить, что по мере увеличения количества циклов, т.е. длительности пребывания образцов при максимальной температуре, наблюдали рост и вытягивание зерен (Fe,Cr) $_2$ B (рис. 4б).

Фазовый рентгеноструктурный анализ и анализ химического состава покрытия после 37 циклов испытаний на воздухе с температурой нагрева  $1100^{\circ}$ С показали, что в нем сохранились только бориды (Fe,Cr)<sub>2</sub>B. Содержание бора после испытаний во внешней зоне покрытия уменьшилось до 10 мас. %. Очевидно, это связано как с отслаи-

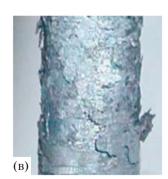
ванием внешней зоны боридов (Fe,Cr)В во время термоциклирования, так и со встречной диффузией бора из внешнего слоя покрытия в основу и железа из стали к поверхности образцов, что способствует увеличению толщины слоя боридов (Fe,Cr)<sub>2</sub>В. На поверхности зафиксирован слой оксидов  $Cr_2O_3$ . Толщина покрытия после испытаний составила 60 мкм.

Схематично механизм разрушения боридного покрытия при термоциклировании на воздухе приведен на рис. 5.

При термоциклировании в нейтральной атмосфере азота и восстановительной атмосфере водорода наблюдали множественное растрескивание боридного покрытия уже после первых циклов испытаний. Однако характер расположения трещин после испытаний в азоте и водороде отличается. В атмосфере азота в покрытие первоначально формируются параллельные трещины, расположенные под углом примерно 45° к направлению приложенной нагрузки (рис. 6а). В отличие от испытаний в воздушной атмосфере, покрытие сохранилось на поверхности образцов вплоть до его массивного растрескивания после 30 циклов. С увеличением количества циклов происходит образование более тонких вторичных тре-

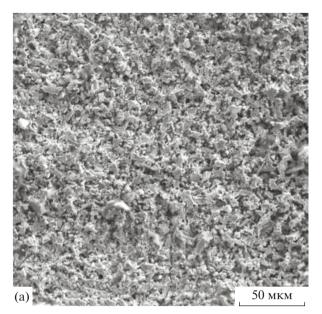


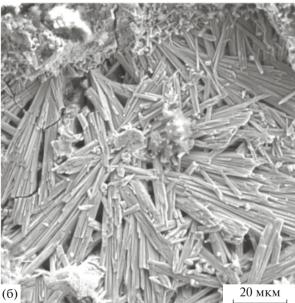




**Рис. 3.** Поверхность образцов с боридным покрытием после термоциклирования на воздухе: a- после 5-го цикла; b- после 10-го цикла; b- после 30-го цикла.

<sup>\* —</sup> образцы не доводили до разрушения.





**Рис. 4.** Рельеф поверхности образца с покрытием после 37 циклов испытаний с нагревами до  $1100^{\circ}$ C: а — разрыхление слоя (Fe,Cr)B вблизи головки образца; б — разворот вытянутых зерен (Fe,Cr)<sub>2</sub>B на расстоянии 1.5-2.0 мм от головки образца.

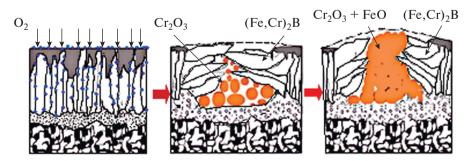
щин в покрытии перпендикулярно первичным трещинам (рис. 6б). На поверхности формируется складчатый рельеф, развивающийся по двум вза-имно перпендикулярным направлениям. Внутри "клеток" очевидно, действуют сжимающие напряжения, и покрытие полностью сохраняется.

Причиной растрескивания покрытия может быть, прежде всего, малая пластичность боридов по сравнению с основой. Трещины повреждают только слой игольчатых боридов железа и тормозятся на границе с переходной диффузионной зоной, не проникая в сталь-основу (рис. 6в). Это очевидно связано с высокой пластичностью кремнистого феррита в переходной зоне.

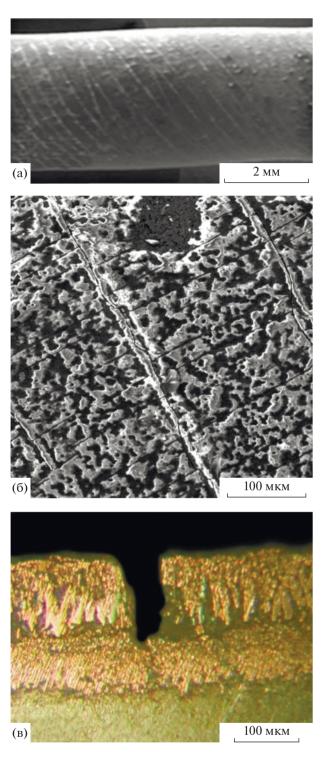
На поверхности образцов после испытаний в атмосфере водорода наблюдали растрескивание с образованием сплошных трещин по диаметру и вдоль образца. Пространственное расположение трещин можно охарактеризовать как квазипериодическое (рис. 7а). С увеличением температуры нагрева до 1100°С частота трещин увеличилась, размер ячеек с неповрежденным покрытием уменьшился (рис. 7б).

При термоциклировании в атмосферах азота и водорода в большей мере по сравнению с испытаниями на воздухе проявляется диффузионное взаимодействие покрытия со сталью-основой. В результате толщина покрытия увеличилась до 150 мкм, при этом доля слоя боридов (Fe,Cr)2В возросла, увеличилась и толщина переходной зоны на границе со сталью до 50 мкм. Интегральная концентрация бора по толщине покрытия после испытаний уменьшилась до 12 мас. %. После термоциклирования в боридном покрытии возникают остаточные напряжения сжатия вследствие различий коэффициентов термического расширения стали и покрытия, что сказалось на увеличении значений микротвердости (табл. 3, рис. 8).

Сталь 4X5МФС после борирования характеризуется феррито-перлитной структурой с содержанием феррита около 5 об. %, поэтому при охлаждении на воздухе после термоциклирования происходит закалка, сопровождающаяся образо-

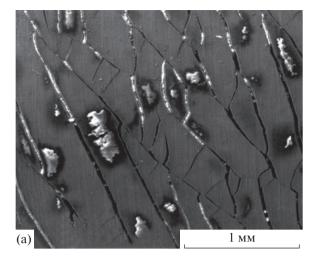


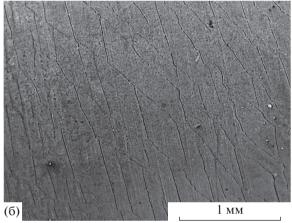
**Рис. 5.** Схема разрушения диффузионного боридного покрытия при термоциклировании под нагрузкой в воздушной атмосфере.



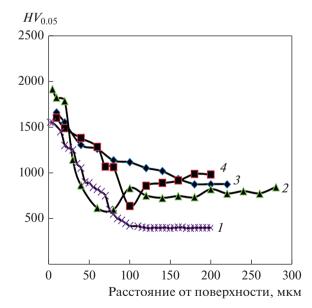
**Рис. 6.** Поверхность образцов с боридным покрытием после 30 циклов испытаний в азоте с температурой нагрева  $1100^{\circ}$ C: а — внешний вид, б — рельеф поверхности на расстоянии 1.5-2.0 мм от головки образца; в — микроструктура боридного покрытия.

ванием мартенсита и повышением значений микротвердости основы под покрытием. Показатели пластичности  $C_{IT}$  и  $\phi$  после термоциклиро-





**Рис. 7.** Поверхность образцов с боридным покрытием после термоциклирования в атмосфере водорода:  $a-1000^{\circ}\text{C}$ , 30 циклов;  $6-1100^{\circ}\text{C}$ , 13 циклов.



**Рис. 8.** Распределение микротвердости по глубине диффузионного слоя на стали  $4X5M\Phi C$ : 1 — после XTO, 2 — после термоциклирования до  $1100^{\circ}C$  в атмосфере азота, 3 — в воздушной атмосфере, 4 — в атмосфере водорода.

Режимы	$HV_{0.05}$								
	(Fe,Cr)B	(Fe,Cr) <sub>2</sub> B	перех. зона	основа	Е, ГПа	h <sub>max</sub> , MKM	$C_{IT}$	φ, %	$E_{\rm упр}$ , ГПа
После XTO	1550	1300	550	395	210	0.53	_	65	171
Термоц. на воздухе	1660	1260	932	875	190	0.45	0.04	58	172
Термоц. в азоте	1910	1700	731	840	241	0.47	0.86	68	213
Термоц. в водороде	1600	1280	630	980	260	0.44	1.53	67	235

Таблица 3. Результаты микроиндентирования боридного покрытия при разных режимах испытаний.

вания увеличиваются, что обусловлено снижением содержания бора в покрытии и увеличением объемной доли боридов (Fe,Cr) $_2$ B, характеризующихся некоторым запасом пластичности, как было показано ранее [14].

Увеличение модуля упругости  $E_{\rm упр}$  после термоциклирования в азоте и в водороде, скорее всего, обусловлено диффузионным проникновением некоторого количества атомов этих элементов в кристаллическую решетку боридов (Fe,Cr)<sub>2</sub>B, что усиливает ковалентную составляющую межатомной связи в кристаллической решетке.

Полученные закономерности изменения микромеханических свойств в дальнейшем следует учитывать в расчете напряженно-деформированного состояния штампов и моделирования процессов развития трещин термоусталости.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термоциклирование образцов из стали 4X5МФС с боридным покрытием на специализированном стенде при постоянно действующей растягивающей нагрузке 193 Н в атмосферах воздуха, азота или водорода показало, что в поверхностном слое одновременно происходят несколько процессов: во-первых, образование периодически распределенных поперечных трещин на поверхности образцов из-за различий деформаций, возникающих в основе и покрытии; во-вторых, взаимодействие поверхности с окружающей атмосферой (воздухом, азотом и водородом); втретьих, диффузионное взаимодействие покрытия с основой.

При всех использованных атмосферах разрушение боридного покрытия начинается с образования параллельно расположенных периодических или квазипериодических трещин на поверхности. В воздушной атмосфере происходит быстрое проникновение кислорода на границу "сталь—покрытие" по границам вытянутых зерен боридов, расположенных перпендикулярно поверхности образова, а также по образовавшимся трещинам. Образовавшиеся на границе со сталью оксиды  $Cr_2O_3$  и FeO увеличиваются в объеме и оттесняют зерна боридов в покрытии и разворачивают их па-

раллельно поверхности образцов. При этом нарушается связь между основой и покрытием, образовавшиеся в результате растрескивания ячейки отслаиваются от поверхности образцов.

В инертной и восстановительной атмосферах в большей степени проявляется диффузионное взаимодействие стали-основы с покрытием. Толщина покрытия увеличилась от 100 до 150 мкм, а переходной зоны на границе со сталью – от 25 до 50 мкм за счет встречной диффузии бора из покрытия в сталь и железа из основы в покрытие. В атмосфере азота в покрытии образуются регулярные сплошные трещины в виде правильной сетки, а в атмосфере водорода – квазипериодические хаотично расположенные трешины. С увеличением температуры нагрева от 1000 до 1100°C частота трещин увеличилась, размер ячеек с неповрежденным покрытием уменьшился. Трещины повреждают только слой боридов и гасятся в переходной зоне кремнистого феррита.

Сравнение данных микроиндентирования боридного покрытия после термоциклирования в различных атмосферах показало, что в восстановительной и инертной атмосферах возросли значения микотвердости и  $E_{\rm ynp}$ , что может быть связано с диффузией азота и водорода в бориды.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП "Пластометрия" ИМАШ УрО РАН в соответствие с государственным заданием по теме № АААА-A18-118020790145-0.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Лахтин Ю.М., Арзамасов Б.Н.* Химико-термическая обработка металлов. М.: Металлургия, 1985. 256 с
- 2. *Лабунец В.Ф., Ворошнин Л.Г., Киндарчук М.В.* Износостойкие боридные покрытия. Киев: Техника, 1989. 253 с.
- 3. Загуляева С.В., Денисюк А.К., Макашова Л.С. Борирование и разгаростойкость стали и чугуна // Металловедение и термическая обработка металлов. 1999. № 11. С. 21–23.
- 4. *Гурьев А.М., Ворошинин Л.Г., Лыгденов Б.Д.* Термоциклирование и химико-термическое упрочнение инструментальных сталей // Ползуновский вестник. 2005. С. 36—43.

- Гольдимидт Х. Дж. Сплавы внедрения. В 2-х томах. Том 1 / Пер. с англ. С.Н. Горина и Б.А. Клыпина под ред. Чеботарева Н.Т. М.: Изд-во "Мир", 1971. 424 с.
- 6. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справ. изд. / Под ред. Косолаповой Т.Я. М.: Металлургия, 1986. 928 с.
- 7. *Чернов Я.Б., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И.* Борирование сталей в ионных растворах. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 224 с.
- 8. *Гузанов Б.Н., Косицын С.В., Пугачева Н.Б.* Упрочняющие защитные покрытия в машиностроении. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 244 с.
- 9. *Колубаев А.В. Тарасов С.Ю., Трусова Г.В.* Структура и свойства однофазных боридных покрытий // Изв. вузов. Черная металлургия. 1994. № 7. С. 49—51.
- 10. *Тарасов С.Ю., Трусова Г.В., Колубаев А.В.* Структурные особенности боридных покрытий триботехнического назначения // Металловедение и термическая обработка. 1995. № 6. С. 35—38.
- Кеддам М., Кулька М. Численное моделирование интегральным методом Гудмена кинетики роста поверхностного слоя боридов FeB и Fe<sub>2</sub>B на образцах из стали марки AISI D2 // ФММ. № 9. С. 893—902.
- 12. *Кеддам М., Кулька М., Макух Н.* Моделирование кинетики роста поверхностного боридного слоя в

- процессе диффузионного отжига // ФММ. № 10. С. 983-991.
- 13. *Пугачева Н.Б., Быкова Т.М., Трушина Е.Б.* Влияние состава-основы на структуру и свойства диффузионных боридных покрытий // Упрочняющие технологии и покрытия. 2013. № 4. С. 3—7.
- 14. *Пугачева Н.Б.*, *Трушина Е.Б.*, *Быкова Т.М*. Исследование трибологических свойств боридов железа в составе диффузионных покрытий // Трение и износ. 2014. Т. 35. № 6. С. 708—715.
- 15. Пугачева, Н.Б., Замараев Л.М., Трушина Е.Б., Замятин А.Н., Гурченко Т.М. Особенности разрушения диффузионного боридного покрытия на углеродистой стали в условиях термоциклирования под нагрузкой // Упрочняющие технологии и покрытия. 2011. № 3. С. 24—30.
- 16. ГОСТ Р 8.748—2011 (ИСО 14577—1: 2002). Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. М.: Стандартинформ, 2012. 32 с.
- 17. *Мильман Ю.В. Чугунова С.И., Гончарова И.В.* Пластичность, определяемая методом индентирования, и теоретическая пластичность материалов // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2009. Т. 73. № 9. С. 1282—1289.