

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ДИФФУЗИОННОГО СЛОЯ ФЕРРИТО-ПЕРЛИТНОЙ СТАЛИ ПРИ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИИ ВО ВРЕМЯ БОРИРОВАНИЯ

А.М. Гурьев\*, Э.В. Козлов, Л.Н. Игнатенко, Н.А. Попова

*Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
\*Алтайский государственный технический университет им. И.И.Ползунова  
e-mail: kozlov@mail.tomsknet.ru*

Исследовали структуру и процессы диффузионного борирования ферритно-перлитной стали 10 в условиях термоциклирования. Исследования проводили методами оптической и электронной дифракционной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Установлено, что истинная картина структуры поверхностно борированного материала более сложная, чем предполагалось в ранее описанных исследованиях. Установлено, что переходную зону следует называть карбоборидной.

Исследования показали, что термоциклирование во время борирования значительно ускоряют кинетику процесса. Установлено, что диффузия по границам зерен является главным механизмом карбоборирования за исключением наружного слоя, где решающим фактором является реакционная диффузия. Показано послойное строение карбоборированного материала и выявлена физическая причина образования такой структуры. Установлено, что в процессе карбоборирования происходит образование борированного перлита, изучена его структура и роль миграции границ в его образовании.

Диффузионное насыщение поверхности стали обычно производят при высокотемпературной изотермической выдержке с полной перекристаллизацией в аустенитное состояние [1]. Это приводит к перегреву – структура и механические свойства стали, кроме твердости и износостойкости, ухудшаются. Недостатками процессов традиционной ХТО являются также их высокая энергоёмкость и продолжительность.

Процесс насыщения металла различными элементами состоит из трёх этапов: диссоциация молекул с образованием активных атомов, способных диффундировать в металл; адсорбция, т.е. присоединение и удержание поверхностью свободных активных атомов; диффузия – проникновение насыщающего элемента вглубь материала. Интенсификация ХТО возможна путём воздействия на указанные явления. На скорость диффузии, кроме температуры и легированности, влияют следующие параметры: размер аустенитного зерна (чем мельче зерно, тем быстрее протекает насыщение), наличие дефектов кристаллического строения (чем выше плотность дефектов, тем быстрее диффундирует насыщающий элемент), наличие градиента концентрации насыщающего элемента [2, 3]. Последнее создаётся нестационарностью и неоднородностью температурного поля. И чем выше отклонения от положения термодинамического равновесия, тем выше градиент концентрации и, следовательно, выше скорость распространения насыщающего элемента. В сталях, например, градиент концентрации углерода при изотермической цементации всегда направлен вглубь металла. И он постоянный при таком процессе. Скорость насыщения здесь определяется температурой и коэффициентом

диффузии. Но при изменении температуры (охлаждении) поверхностные слои изделия охлаждаются быстрее, чем внутренние. Следовательно, в этом слое охлаждаемый аустенит будет менее способен растворять углерод. Зато более глубокие слои с более высокой температурой будут более склонны к растворению углерода. Таким образом, образуется мощный стимул массопереноса углерода из более "холодных" поверхностных слоёв в более "горячую" сердцевину. Аналогичным способом активизируются и другие процессы насыщения (азотирование, нитроцементация, борирование).

Известно [4-11], что ХТО сталей при некоторых циклически изменяющихся температурных режимах более эффективна, чем при постоянной температуре насыщения.

Основные недостатки традиционных способов ХТО во многом устраняются при совмещении этого процесса с ТЦО. Во-первых, те структурные изменения, которые получаются в результате ТЦО, как предварительной ТО перед обычной ХТО, представляется достаточно перспективным. Во-вторых, проведение ХТО в температурном режиме ТЦО является наиболее эффективным методом интенсификации химического насыщения поверхности деталей при одновременном улучшении их качества [5-10]. В-третьих, использование ТЦО после ХТО в одном технологическом процессе исправляет перегрев (крупнозернистость) и другие дефекты структуры, получаемые обычно при высокотемпературной ХТО [4,11].

В настоящей работе исследовали структуру и процессы диффузионного борирования ферритно-перлитной стали 10 в условиях термоциклирования. Было исследовано 6 слоев с различным расстоянием от борированной поверхности. Это позволило иметь детальную картину протекающих в ходе борирования процессов.

Борирование проводили из обмазки (состав:  $B_4C$ -150 г, графит-28 г,  $NaF$ -8г, бентонит-14г), нанесенной на поверхность цилиндрических образцов (длина -30мм, диаметр-15 мм) по двум схемам. В первом случае проводили борирование при температуре 980 °С с выдержкой в течение 2 часов и (традиционный метод – образец А). Во втором случае схема обработки состояла из трех термоциклов 980  $\leftrightarrow$  730°С (термоциклирование). Время циклирования составляло 2 часа.

Исследования проводили методами оптической и электронной дифракционной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Металлографические исследования выполняли на микроскопе МИМ-10 при рабочих увеличениях 100 и 380 крат. Электронно-микроскопические исследования проведены на электронном микроскопе ЭМ-125К с использованием гониометрической приставки и при ускоряющем напряжении 125 кВ. Идентификация фазового состава и определение размеров и объемной доли выделений проводилось по изображениям, подтвержденным микродифракционными картинками и темнопольными изображениями, полученными в соответствующих рефлексах.

Съемки рентгенограмм проводили на дифрактометре ДРОН-1,5 в монохроматическом  $Fe-K_{\alpha}$  излучении с автоматической записью на диаграммную ленту.

Для просмотра в оптическом микроскопе шлифы готовили методами химического и электрохимического травления. Химическое травление позволило выявить борированные слои, электрохимическое – их структуру. Химическое травление проводили в 4%-ом растворе азотной кислоты в воде. Электрохимическое травление – 90%  $H_2O$  + 10%  $HCl$  при температуре 20°С.

Для приготовления фольг для просмотра в электронном микроскопе из образцов на различных глубинах вырезали тонкие пластинки толщиной 0,2 - 0,3 мм на электроискровом станке. Режим вырезки был подобран таким образом, что не вносил дополнительной деформации и, следовательно, не влиял на структуру образца. Фольги полировались электролитически. Состав электролита: пересыщенный раствор ортофосфорной кислоты хромовым ангидридом. Температура электролита при приготовлении фольг составляла 30-50°С.

По снимкам, полученным в оптическом и электронном микроскопах, измеряли следующие параметры: средние размеры зерен; размеры, плотность и объемные доли выделений; скалярная плотность дислокаций, амплитуда кривизны-кручения решетки. Определение средних размеров зерен ( $D$ ) проводилось методом случайных секущих по микрошлифам [12]. Границы зерен вытравливали электролитически. Средний размер зерен в объеме материала определяли исходя из средних размеров зерен, измеренных по микрошлифам [13]:

$$\bar{D} = 0,5\pi(\bar{d}^{-1})^{-1},$$

где  $\bar{d}$  - средний размер зерна, определенный по микрошлифу:

$$\bar{d}^{-1} = N^{-1} \sum_{i=1}^N d_i^{-1},$$

где  $N$  - число измерений,  $d_i$  - текущий размер зерна на микрошлифе.

### Определение скалярной плотности дислокаций.

Скалярная плотность дислокаций измерялась методом секущих с поправкой на невидимость дислокаций [14]. В качестве испытательной линии использовалась прямоугольная сетка. Тогда скалярную плотность дислокаций на электронно-микроскопической микрофотографии можно определить по формуле:

$$\rho = \frac{M}{t} \left( \frac{n_1}{l_1} + \frac{n_2}{l_2} \right),$$

где  $M$  - увеличение микрофотографии,  $n_1$  и  $n_2$  - число пересечений дислокациями соответственно горизонтальных и вертикальных линий,  $l_1$  и  $l_2$  - суммарная длина горизонтальных и вертикальных линий.

### Определение амплитуды кривизны - кручения решетки $\chi$ .

Величина:

$$\chi = \frac{\partial \varphi}{\partial \ell}$$

определялась путем смещения экстинкционного контура шириной  $\ell$  на величину  $\nabla \ell$  при контролируемом угле наклона фольги ( $\Delta\varphi$ ) в колонне микроскопа с помощью гониометра. При этом желательно, чтобы вектор действующего отражения  $\vec{g}$  был перпендикулярен оси наклона гониометра (ОНГ). В противном случае требуется пересчет, т.к. плоскость действующего отражения уже не будет содержать ось наклона гониометра. Необходимо отметить, что участок фольги, на котором проводится измерение, не должен содержать на пути перемещения контура границ раздела или разориентировки, т.е. изгиб фольги должен быть непрерывным. Специальными опытами установлено, что ширина контура в величинах разориентировок для ГЦК сплавов на основе никеля, меди и железа [17] и мартенситных сталей [18] составляет  $1^\circ$ . Это означает, что при повороте гониометра на величину  $\Delta\varphi \approx 1^\circ$  изгибный экстинкционный контур смещается на расстояние, равное своей ширине, т.е.  $\nabla \ell \approx \ell$  (при этом должно выполняться условие  $\vec{g} \perp \text{ОНГ}$ ). Эта величина ( $\Delta\varphi \approx 1^\circ$ ) в сочетании с шириной контура  $\ell$  позволяет определить градиент разориентировки:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \ell} = 1,7 \cdot 10^8 \cdot \frac{1}{\ell} \left[ \frac{\text{рад}}{\text{см}} \right].$$

Исследования показали, что фазовый состав обоих образцов одинаков (см. таблицу). Видно, что термоциклирование (образец Ац) привело к увеличению боридной зоны. Это особенно хорошо заметно при применении химического травления: боридная зона в термоциклированном образце более плотная, иглы более разветвленные. Толщина боридной зоны в среднем по образцу составила – 100мкм (в образце А она равнялась 70мкм).

Т а б л и ц а. Сравнение фазового состава слоев борированной стали 10 в обр. А и Ац в различных зонах образца по данным рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии

№ слоя	Глубина слоя	Фазовый состав		Зона образца
		Образец А (ХТО)	Образец Ац (ХТЦО)	
I	Поверхность образца	$\alpha + B_4C + Fe_2B + FeB + Fe_3(C,B) + Fe_{23}(C,B)_6$		Боридная зона
II	100-150	$\alpha + Fe_3(C,B) + Fe_{23}(C,B)_6$	$\alpha + Fe_3(C,B) + Fe_{23}(C,B)_6$	Переходная зона
III	200-250	$\alpha + Fe_3(C,B) + Fe_{23}(C,B)_6$	$\alpha + Fe_3(C,B) + Fe_{23}(C,B)_6$	
IV	350	$\alpha + Fe_3(C,B) + Fe_{23}(C,B)_6$	$\alpha + Fe_3(C,B) + Fe_{23}(C,B)_6$	
V	500	$\alpha + Fe_3C + Fe_3(C,B) + Fe_{23}(C,B)_6$	$\alpha + Fe_3(C,B) + Fe_{23}(C,B)_6$	
VI	2,5мм	$\alpha + Fe_3C + Fe_{23}(C,B)_6$	$\alpha + Fe_3C + Fe_3(C,B) + Fe_{23}(C,B)_6$	Основной металл
	6,5 мм (центр образца)	$\alpha + Fe_3C + Fe_{23}(C,B)_6$	$\alpha + Fe_3C + Fe_{23}(C,B)_6$	

Электролитическое травление тонкой структуры термоциклированного образца также выявило некоторые различия. Так, плотность малоугловых границ, образованных в переходной зоне в результате диффузии бора и вытеснения углерода с поверхности образца оказалась выше. Глубина переходного слоя возросла до 1,5 (в образце А она составляла 1 мм). Однако наиболее интенсивные изменения происходят, как и в образце А, в переходной зоне до глубины 500мкм.

Было установлено, что *истинная картина структуры поверхностно борированного материала более сложная, чем предполагалось в ранее описанных исследованиях.*

Установлено, что, во-первых, переходную зону следует называть *карбоборидной*. Фазовый состав внутри всей карбоборидной (переходной) зоны не меняется. Однако механизм формирования в различных ее участках (слоях) различен. По нашему мнению карбоборидная зона должна быть разделена, в свою очередь, на четыре зоны (слоя). А именно:

- 1) слой, который формируется объемной диффузией бора;
- 2) слой, где вклады от объемной диффузии бора и диффузии бора по границам, вновь образованным в ходе борирования материала, соизмеримы;
- 3) слой, где диффузия бора идет преимущественно по вновь созданным границам;
- 4) слой, где диффузия бора идет практически только по старым границам (границам зерен).

Опираясь на эту классификацию, зоны (или слои) в образце А распределяются следующим образом:

I слой – боридный слой. Толщина его в среднем составляет 70 мкм;

II слой – 70 - 150 мкм (сформированный объемной диффузией);

III слой – 150 - 300 мкм (вклады объемной диффузии и по вновь образованным границам соизмеримы);

IV слой – 300 - 550 мкм (диффузия по вновь созданным границам);

V слой – 550 - 900 мкм (диффузия по старым границам);

VI слой – 0,9 - 6,5 мм (основной металл).

Отметим, что эта классификация, вполне возможно, не является окончательной и подлежит дальнейшему уточнению, а может быть, и некоторому дополнению.

Термоциклирование привело и к существенным качественным изменениям в структуре стали. Качественные изменения внутренней структуры переходной зоны представлены в таблице.

Видно, что термоциклирование привело к существенным изменениям в структуре материала. Бор более активно проникает при термоциклировании на большую глубину в больших количествах. В частности, фазовый состав слоя VI (глубина 2,5 мм) в обр. А содержит один карбоборид железа  $Fe_{23}(C,B)_6$ , в то время как в обр. А<sub>ц</sub> присутствуют два карбоборида –  $Fe_3(C,B)$  и  $Fe_{23}(C,B)_6$ . Чистого (не борированного) цементита даже на глубине 2,5 мм в обр. А<sub>ц</sub> нет, в то время как в обр. А он начал появляться с пятого слоя (на глубине 500 мкм). Кроме того, о более активной диффузии бора в объем материала в случае обработки по режиму обр. А<sub>ц</sub> свидетельствует несколько повышенная суммарная плотность границ зерен, как исходных, так и возникающих в процессе борирования с термоциклированием. Эти границы служат основными каналами проникновения бора вглубь материала. С этим же связана значительно более развитая фрагментированная структура, возникшая в режиме обр. А<sub>ц</sub>.

Настоящие исследования показали, что термоциклирование во время борирования значительно ускоряют кинетику процесса. Установлено, что диффузия по границам зерен является главным механизмом карбоборирования за исключением наружного слоя, где решающим фактором является реакционная диффузия. Показано послойное строение карбоборированного материала и выявлена физическая причина образования такой структуры. Установлено, что формирующиеся в ходе карбоборирования новые границы зерен и субзерен выполняют тройную роль. Во-первых, они служат основным каналом насыщения атомами бора и углерода основных глубинных слоев. Во-вторых, на них локализована большая часть карбоборидов. В-третьих, на них расположена значительная часть атомов бора и углерода, еще не образовавшихся карбоборидов. Установлено, что в процессе карбоборирования происходит образование борированного перлита, изучена его структура и роль миграции границ в его образовании.

### Список литературы

1. Ворошнин Л.Г., Ляхович Л.С. Борирование стали. М.: Металлургия, 1978. - 239 с.
2. Федюкин В.К., Смагоринский М.Е. Термоциклическая обработка металлов и деталей машин. – Л.: Машиностроение. Ленинградское отделение, 1989. – 255 с.
3. Николаев Е.Н., Микляев П.Г. Термическая обработка металлов токами высокой частоты. М.: Высшая школа, 1984. - 207 с.
4. Симочкин В.В. Термоциклическая обработка конструкционных сталей после высокотемпературных технологических нагревов: Автореф. дисс. канд. техн. наук. Л., 1985. 19 с.

5. Забелин С.Ф. Общие закономерности формирования цементованного слоя сталей при термоциклическом режиме насыщения. // МиТОМ.-1998.-№ 2. – С. 2 – 6.
6. Заболеев-Зотов С.В., Семёнов С.Т., Клышников С.Т. О некоторых особенностях массопереноса при химико-термоциклической обработке // МиТОМ.-1987.- № 5.- С. 38 – 41.
7. Костылева Л.В., Ильинский В.А., Локтюшин В.А. Влияние нестационарного температурного режима нитроцементации на насыщение стали азотом и углеродом // МиТОМ.-1984.-№4.- С. 5 – 8.
8. Бондарь Б.С. Влияние термоциклирования при борировании на ударную вязкость углеродистых сталей.// Химико-терм. обраб. металлов и сплавов. Минск, 1977. С. 185 – 186.
9. Гурьев А.М., Ворошнин Л.Г. Борирование в условиях циклического изменения температуры // Международная научно-техническая конференция: Отделочно-упрочняющая технология в машиностроении: Тезисы докладов - Минск, 1994. - С. 100.
10. Гурьев А.М., Жданов А.Н. Ворошнин Л.Г. Высокоэффективная технология диффузионного упрочнения штампового инструмента // Тез. докл. Международной научно-технической Российско-Германской конференции "Пластическая и термическая обработка современных металлических материалов" 17-19 мая 1995 г. – Санкт-Петербург. 1995. - С. 109.
11. Помельникова А.С., Перетягтько В.Н., Шипко М.Н. Зависимость структурных особенностей стали 4Х5МФС от режимов химико-термоциклической обработки// Известия вузов. Черная металлургия.- 2000. -№2. -С.59
12. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. – М.: Металлургия, 1970. – 376с.
13. Чернявский К.С. Стереология в металловедении. – М.: Металлургия, 1977. – 280с.
14. Хирш П., Хови А., Николсон Р. и др. Электронная микроскопия тонких кристаллов. – М.: Мир, 1968. – 574с.
15. Конева Н.А., Лычагин Д.В., Теплякова Л.А. и др. Полосовая субструктура в ГЦК-однофазных сплавах // Дисклинации и ротационная деформация твердых тел. – Л.: ФТИ, 1988. – С.103-113.
16. Теплякова Л.А., Игнатенко Л.Н., Касаткина Н.Ф. и др. Закономерности пластической деформации стали со структурой отпущенного мартенсита // Пластическая деформация сплавов. Структурно-неоднородные материалы.- Томск: ТГУ, 1987. – С.26-51.
17. Конева Н.А., Лычагин Д.В., Теплякова Л.А., Козлов Э.В. Развороты кристаллической решетки и стадии пластической деформации // Экспериментальное исследование и теоретическое описание дисклинаций.–Л.: ФТИ, 1984.– С.161-164.
18. Конева Н.А., Лычагин Д.В., Жуковский С.П. и др. Эволюция дислокационной структуры и стадии пластического течения поликристаллического железо-никелевого сплава // ФММ. – 1985. – Т.60, N1. – С.171-179.