

НОВЫЙ СПОСОБ ДИФфуЗИОННОГО ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКОГО УПРОЧНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ

**А.М. Гурьев, Б.Д. Лыгденов, С.Г. Иванов, О.А. Власова,
Е.А. Кошелева, М. А. Гурьев, С. А. Земляков**

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,
г. Барнаул, Россия

Химико-термическая обработка (ХТО) является одним из эффективных и широко применяемых в промышленности методов повышения надежности и долговечности ответственных деталей машин, инструмента и технологической оснастки.

Под химико-термической обработкой понимают нагрев и выдержку металлических (а в ряде случаев и неметаллических) материалов при высоких температурах и химически активных средах (твердых, жидких или газообразных), в результате чего изменяются химический состав, структура и свойства поверхностных слоев.

В подавляющем большинстве случаев химико-термическую обработку проводят с целью обогащения поверхностных слоев изделий определенными элементами (металлическими или неметаллическими) из внешней среды. Но иногда химико-термическую обработку проводят и с прямо противоположной целью - с целью удаления из сплава тех или иных элементов (чаще всего примесей). ХТО применяют с целью:

- поверхностного упрочнения металлов и сплавов (повышает твердость, износостойкость, усталостную и коррозионноусталостную прочность, сопротивление кавитации и т.д.);

- повышение сопротивления химической и электрохимической коррозии в различных агрессивных средах при комнатной и повышенных температурах (повышает окислостойкость, кислотостойкость, устойчивость против атмосферной коррозии, коррозии в средах химической, пищевой промышленности, в средах органических и минеральных удобрений, консервантов кормов и т.д.);

- придания изделиям требуемых физических свойств (электрических, магнитных, тепловых и т.д.);

- придания изделиям соответствующего декоративного вида (преимущественно с целью окрашивания изделий в различные цвета);

- облегчения технологических операций обработки металлов (давлением, резанием и др.)

По сравнению с другими методами поверхностной обработки металлов (дробеструйный наклеп, накатка роликами, индукционная, газопламенная и электролитная закалка, лазерная обработка и т.д.) химико-термическая обработка имеет ряд существенных преимуществ (хотя часто уступает им в производительности):

1. Химико-термической обработке можно подвергать детали любых размеров и конфигураций. При других методах поверхностного упрочнения, например, при накатке роликами или закалке ТВЧ, размеры и особенно форма играют исключительно важную роль. Как правило, детали сложной конфигурации подвергать поверхностному упрочнению этими методами весьма сложно или вообще невозможно.

2. При химико-термической обработке достигается гораздо большее различие в свойствах сердцевины и поверхностных слоев, чем при других методах поверхностной обработки. Это обусловлено тем, что при механических и термических методах поверхностного упрочнения изменяется только строение (структура) поверхностных слоев, а при химико-термической обработке кроме того изменяются (причем весьма существенно) и их химический состав.

3. Основная опасность, реальная при всех термических методах поверхностного упрочнения - перегрев поверхности, при химико-термической обработке или отсутствует, или может быть устранен последующей термообработкой.

Требуемые свойства поверхностных слоев могут формироваться как в процессе химико-термической обработки (азотирование, хромирование, борирование и др.), так и при последующей термообработке (цементации, нитроцементации).

Необходимые механические свойства сердцевине придают обычной термической обработкой. В случае низкотемпературных процессов насыщения (азотирование, цинкование, цианирование и т.д.) термическую

обработку сердцевин проводят перед насыщением, а в случае высокотемпературных процессов (цементации, хромирования, силицирования и др.) - после насыщения.

В зависимости от природы насыщающего поверхность элемента различают следующие процессы химико-термической обработки: азотирование - насыщение азотом, цементация - насыщение углеродом, нитроцементация (цианирование) - насыщение азотом и углеродом одновременно, алитирование - насыщение алюминием, хромирование - насыщение хромом, борирование - насыщение бором, силицирование - насыщение кремнием, хромоалитирование и хромосилицирование - насыщение соответственно бором и алюминием, хромом и алюминием, хромом и кремнием и т.д. Здесь перечислены лишь процессы химико-термической обработки, достаточно изученные и нашедшие промышленное применение.

Однако широкое промышленное применение получили лишь традиционные процессы насыщения: азотирование, цементация, нитроцементация, цианирование. Цинкование, алитирование, борирование, хромирование, силицирование применяют значительно в меньшей мере. Наиболее эффективные антикоррозионные, эрозионностойкие, жаростойкие и т.д. многокомпонентные диффузионные слои еще не нашли сколько-нибудь широкого промышленного применения. В то же время, именно новым и, как правило, многокомпонентным диффузионным слоям принадлежит будущее. С одной стороны это обусловлено все возрастающим дефицитом специальных сталей и сплавов; в другой - тем, что традиционные процессы химико-термической обработки уже не обеспечивают тех требований к свойствам, которые предъявляются промышленностью к изделиям, работающим в особо трудных (экстремальных) условиях эксплуатации.

На практике в подавляющем большинстве случаев ХТО подвергают сплавы на основе железа (стали и чугуны), реже - сплавы на основе тугоплавких металлов, твердые сплавы и еще реже сплавы цветных металлов, хотя практически все металлы могут образовывать слои с подавляющим большинством элементов периодической системы Д.И. Менделеева.

Только в двойных системах 53 металла (исключая 14 лантаноидов и 13 актиноидов) образуют с другими элементами 2500 химических объединений и более 3300 твердых растворов.

Если к этому добавить возможность насыщения каждого металла двумя, тремя и более элементами одновременно, то количество возможных процессов ХТО становится

огромным, а свойства диффузионных слоев практически неисчерпаемыми.

На практике же используются в настоящее время (даже учитывая лишь экспериментальные разработки) несколько десятков процессов диффузионного насыщения.

Например, железо и железоуглеродистые сплавы образуют диффузионные слои со всеми элементами периодической системы за исключением: элементов 1 А группы (Na, K и, очевидно, Li, Cs, Rb, Fr), 2 А группы (Mg, Ca, Sr, Ba, и, возможно Pa), некоторых элементов 1-5 группы (Ag, Hg, Tl, Pb, Bi) и элементов 8 В группы (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn). Следовательно, из 54 возможных процессов однокомпонентного насыщения в настоящее время изучено 18, а всего, включая 2-х и 3-х компонентное насыщение, около 50, т.е. ничтожная часть теоретически возможного суммарного количества процессов одно-, двух- и трехкомпонентного насыщения. Причем далеко не все из них получили промышленное применение.

Не существует в настоящее время и четко сформулированной общей теории химико-термической обработки, позволяющей количественно интерпретировать результаты насыщения (фазовый состав, структуру и свойства слоя). Исходя из известных исходных технологических предпосылок (состава насыщающей среды и обрабатываемого сплава, давления в реакционном пространстве, температуры, времени процесса и т.д.) следует, что этот весьма перспективный метод поверхностного упрочнения нуждается в серьезных систематических исследованиях как теоретического, так и прикладного характера.

Исходя из изложенного выше, можно утверждать, что широкое промышленное внедрение, особенно новых высокоэффективных процессов химико-термической обработки является важной народнохозяйственной задачей.

Высокая износостойкость - это основное свойство, ради которого проводят борирование металлов и сплавов. Износостойкость борированной стали 45 в условиях сухого трения-скольжения выше в 4-6 раз износостойкости цементированных, 1,5-3 раза нитроцементированных, в 3-8 раз цианированных, в 2 раза хромосилицированных, в 4 раза закаленной низкоотпущенной стали 45 [1].

В настоящее время накоплен большой опыт промышленного использования борирования. Борирование повышает долговечность: пальцев и втулок гусениц трактора и других гусеничных машин в 5-17 раз, втулок буровых и грязевых насосов - в 3-4 раза, дисков трубы турбобура - 4-5 раз, пальцев черпаковой цепи

земснаряда – в 6-7 раз, деталей металлургического оборудования – в 3-5 раз, матриц и пуансонов штампов холодной штамповки – в 2-13 раз, деталей штампов горячей штамповки – в 1,5-3 раза, деталей прессформ литья под давлением алюминиевых сплавов – в 2-15 раз, деталей прессформ фарфорофаянсового производства – в 2-3 раза, ножей для холодной резки металлов – в 3-4 раза, деталей технологической оснастки – в 1,5-5 раз и т.д. [1].

Это далеко неполный перечень изделий, которые можно упрочнять борированием, свидетельствует о широких возможностях и перспективности широкого промышленного использования этого процесса химико-термической обработки (ХТО).

Диффузионное насыщение поверхности сталей и сплавов чаще всего проводят при высокотемпературной изотермической или изотермически-ступенчатой выдержке с полной перекристаллизацией стали в аустенитное состояние. Это приводит к перегреву – структура и механические свойства, кроме твердости и износостойкости, ухудшаются. Недостатками процессов традиционной ХТО являются также их высокая энергоёмкость и продолжительность.

Указанные недостатки можно устранить при диффузионном насыщении поверхности сплава в режиме циклического изменения температуры - термоциклирования (ТЦО) [2-3]. Известен целый ряд способов предварительной термоциклической обработки [2], но выбор режимов ТЦО до сих пор ведется эмпирическим путем. Недостатками этих способов является то, что повышение прочности не сопровождается необходимым высоким уровнем пластичности стали, а также то, что все известные способы достаточно трудоемки и длительны.

Противоречивое понимание взаимного влияния различных параметров термоциклирования (температура в цикле, скорости нагрева и охлаждения, количество циклов, время выдержки и др.) создало предпосылки для применения широкого спектра способов ТЦО, отличающихся не только принципом воздействия, но и самое главное, различающихся до 20-50 раз энергозатратами для получения необходимого результата. Поэтому необходимо дальнейшее, более глубокое изучение известных и разработка новых оптимальных способов термоциклического упрочнения.

Ранее нами исследованы и описаны основные закономерности и механизмы борирования ферритоперлитных сталей [3-6]. Показано, что циклический нагрев и охлаждение значительно ускоряют кинетику процесса ХТО железоуглеродистых сплавов. Установлено, что термоциклирование при борировании приводит к увеличению толщины слоя до 80% на углеродистых сталях, с увеличением степени легированности эффект снижается с 70% (литая сталь 5ХНМ) до 20% (сталь Х12М). С увеличением содержания углерода в стали снижается глубина борированного слоя, как после изотермического высокотемпературного борирования, так и после термоциклического борирования (см. табл. 1).

Установлено, что формирующиеся в ходе борирования 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.

Таблица 1 - Влияние вида теплового воздействия при насыщении сталей бором на толщину диффузионного слоя

Марка стали	Глубина борированного слоя, мкм (по микротвердости)	
	Изотермическое борирование (ХТО)	Термоциклическое борирование (ХТЦО)
10	75	130
45	68	120
У8	65	100
У10А	60	100
5ХНМ литая	95	160
Х12М	50	60

Процесс борирования реализуется независимо от режима однократного нагрева или термоциклирования семью механизмами: реакционной диффузией по межфазным границам; диффузией по новым границам зерен;

диффузией по старым границам зерен; диффузией вместе с мигрирующими границами; диффузией по субграницам; диффузией по дислокациям; диффузией в бездефектном объеме материала.

НОВЫЙ СПОСОБ ДИФфуЗИОННОГО ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКОГО УПРОЧНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ

В режиме термоциклирования эти механизмы, действуют наиболее эффективно, но типы механизмов при смене режима обработки материала практически не меняются. Для каждого слоя в табл. 2 обозначен основной механизм (буквой А). Вторичные механизмы, влияние которых заметно, но меньше влияния основного механизма, обозначены буквой Б, и, наконец, механизмы, которые действуют, но мало влияют на процесс, обозначены В.

Установлено, что диффузия по границам зерен является главным механизмом карбоборирования за исключением наружного

слоя, где решающим фактором является реакционная диффузия.

Борирование и другие методы однокомпонентного диффузионного насыщения металлами и неметаллами (цементация, азотирование, хромирование и т.д.) получили наибольшее распространение в промышленности. Многокомпонентное же насыщение практически не используется, не смотря на то, что многокомпонентные диффузионные слои позволяют комбинировать свойства однокомпонентных, и, следовательно, позволяет в большей степени повысить эксплуатационные качества инструмента и деталей машин.

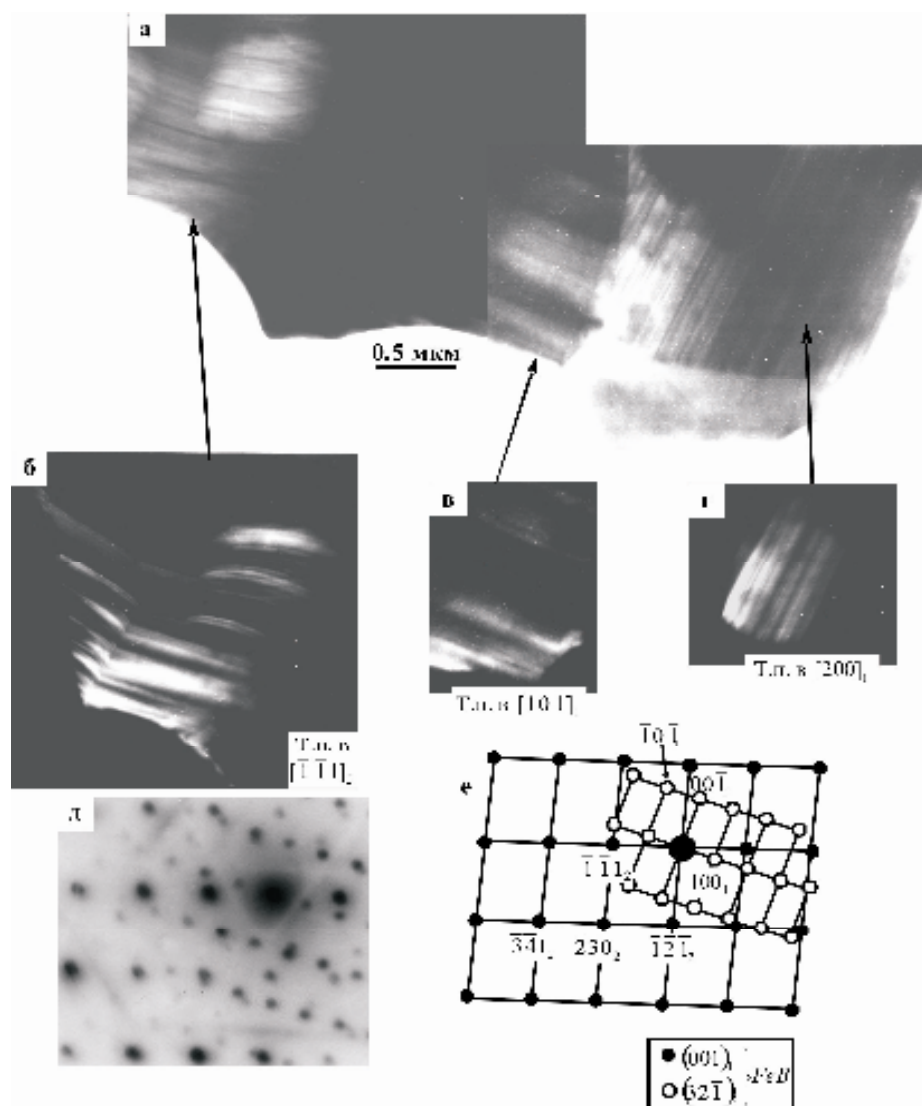


Рисунок 1 - Тонкая структура борированной стали 45. Изображение получено на поверхности образца (слой I): а – светлопольное изображение; б-г – темнопольные изображения, полученные в указанных рефлексах; д – микродифракционная картина; е – её индцированная схема (содержит рефлексы, принадлежащие плоскостям борида FeB $(001)_1$ и $(32\bar{1})_2$)

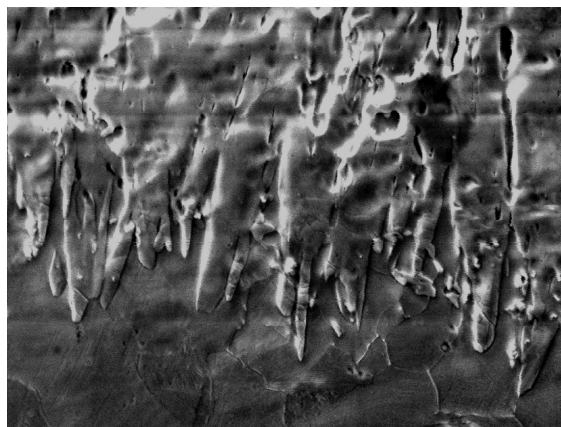


Рисунок 2 - Структура борированного слоя сталь 45, полученная методом РЭМ, – столбчатые кристаллы бориды FeB

Таблица 2 - Влияние механизмов диффузии в процессе карбоборирования

Номер слоя	Расстояние от поверхности образца	Виды диффузии						
		Реакционная по межфаз. границам	По новым границам	По старым границам	Вместе с мигрирующими границами	По субграницам	По дислокациям	В объеме материала
1	Поверхность	А	-	-	В	-	-	В
2	125мкм	-	Б	В	Б	-	В	Б
3	225мкм	-	А	В	Б	В	В	Б
4	350мкм	-	А	В	Б	В	В	А
5	500мкм	-	А	В	Б	В	В	Б
6	2,5 мм	-	-	А	В	-	В	-
Центр образца	6,5 мм	-	-	-	-	-	-	В

В настоящей работе также исследованы структуры диффузионных слоев сталей, полученные в условиях изотермического насыщения и в условиях, когда насыщение велось при циклическом изменении температуры. Проводили диффузионное боротитанирование в смеси, содержащей в качестве насыщающих компонентов диборид титана и карбид бора. В результате были получены диффузионные слои толщиной 50–60 мкм. При повышении температуры насыщения образуются более плотные слои с лучшими характеристиками.

Проведены экспериментальные исследования по боротитанированию и борохромированию при циклически изменяющихся температурах. Оба процесса проводили при температуре 950°C, время цикла при ХТЦО – 30 мин. Для боротитанирования было выбрано количество циклов, равное четырем, для борохромирования – шести. Установлено, что

толщина полученных диффузионных слоев не уступает изотермическим слоям, полученным при той же температуре и времени выдержки 4 часа при боротитанировании и 6 часов при борохромировании соответственно.

Зависимость толщины слоя от режима насыщения и микроструктура стали 30Х после борохромирования показаны на рисунке 3.

Полученные слои исследовали по микротвердости на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 50г. Толщина полученных слоев измерялась на металлографическом микроскопе. Рисунок 4, на примере литой инструментальной стали 5ХНМ, дает наглядное представление о распределении микротвердости упрочненного борированием слоя.

Добавка хрома в состав обмазки для борирования позволяет на 7–10% ускорить процесс насыщения и на 10–15% увеличить толщину диффузионного слоя.

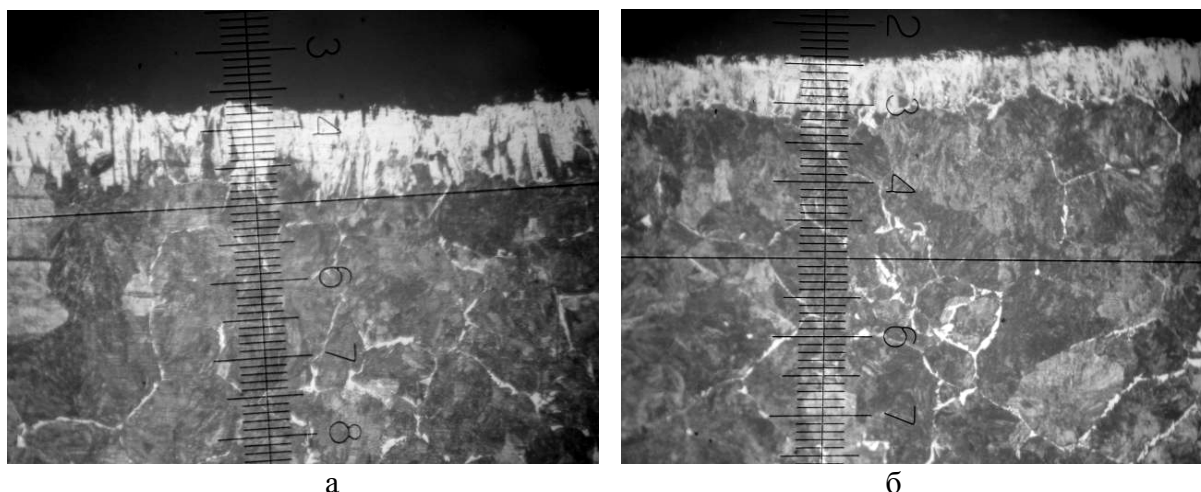


Рисунок 3 - Толщина диффузионного слоя на стали 30Х в зависимости от способа насыщения: а – изотермическая ХТО, 950°С, 6 ч; б – ХТЦО, 950°С, 3ч. Цена деления шкалы – 10 мкм

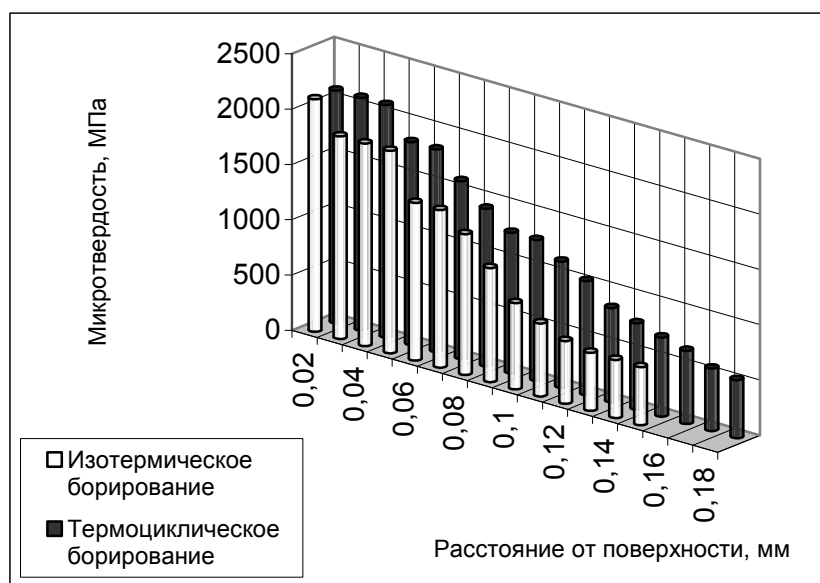


Рисунок 4 - Распределение микротвердости борированного слоя литой стали 5ХНМ

Установлено, что ТЦО приводит к благоприятным изменениям структуры и повышению таких критичных для работоспособности параметров, как пластичность и ударная вязкость материала. ТЦО позволяет избежать обязательного для высокотемпературных способов насыщения роста зерна сердцевин, повышает сцепляемость диффузионного слоя с подложкой и ударную вязкость обрабатываемого металла.

Исследования показали, что применение термоциклирования в процессе насыщения позволило более чем в 2 раза сократить время процесса насыщения, то есть ХТЦО по-

зволяет получить упрочнённый диффузионный слой необходимой толщины за более короткое время, а новые, разработанные нами способы ХТО и ХТЦО, позволяют реализовывать их на стандартном оборудовании любого термического цеха или участка.

Положительным моментом ХТЦО также является получение более однородных по физико-химическим свойствам слоев, что повышает их износостойкость (рис. 5). Так как меньшая их твердость компенсируется более высокой пластичностью, а, следовательно, большей устойчивостью к ударным нагрузкам.

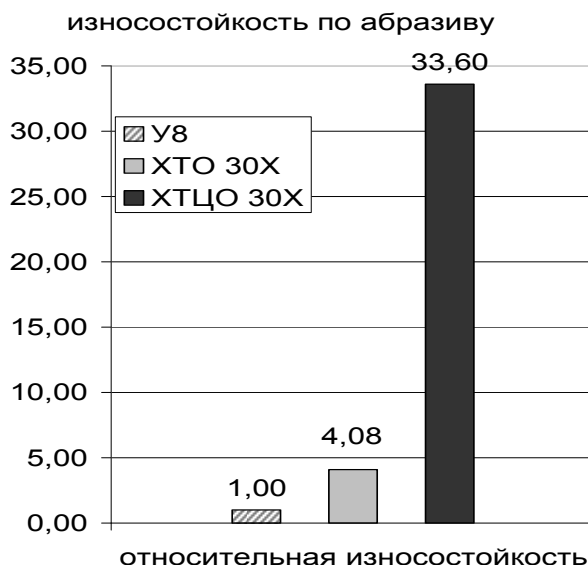


Рисунок 5 - Относительная износостойкость борохромированной по различным (ХТО и ХТЦО) режимам стали 30Х в сравнении с закаленной сталью У8А

Использование ТЦО и ХТО в одном технологическом процессе исправляет перегрев (крупнозернистость) и другие дефекты структуры, получаемые обычно при высокотемпературной ХТО. При термоциклировании с многократными фазовыми превращениями происходит образование избыточных дефектов кристаллического строения – повышается плотность дислокаций и концентрация вакансий. При этом наиболее интенсивно это происходит на первых 3-5 термоциклах; в дальнейшем наблюдается стабилизация уровня дефектов, что подтверждают данные рентгеноструктурного анализа термоциклированных сталей. Следовательно, образование при ТЦО дополнительных границ раздела (увеличение величины межфазных и межзеренных поверхностей) и повышение плотности дефектов кристаллического строения способствуют интенсификации процесса диффузионного насыщения стали – увеличению толщины диффузионного слоя.

Циклический нагрев и охлаждение в интервале температур 600–1000°C с выдержкой от 1 мин. до 1ч и количестве циклов от 3 до 20 значительно (в 1,5–2 раза) ускоряют кинетику процесса ХТО железуглеродистых сплавов.

Новые способы ХТО и ХТЦО совмещены с закалкой в последнем цикле, последующий отпуск дает необходимую твердость, как «сердцевины», так и поверхности детали, т.е. формирует окончательные свойства изделия. Разработанная технология упрочнения сталей защищена патентами Российской Федерации на изобретение.

Следует отметить, что в связи с все увеличивающимся дефицитом высоколегированных инструментальных материалов, жаропрочных сплавов и нержавеющей сталей роль ХТО будет с каждым годом возрастать. Это обусловлено как возможностью замены этих высоколегированных материалов, менее дефицитными низко- и среднелегированными в сочетании с ХТО, так и увеличением срока их эксплуатации за счет диффузионного насыщения различными элементами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ворошнин Л.Г., Ляхович Л.С. Боромирование 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. Гурьев А.М., Козлов Э.В., Игнатенко Л.Н., Попова Н.А. Физические основы термоциклического бороирования. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2000. - 216 с., ил.
4. Гурьев А.М., Лыгденев Б.Д. // Изв. Вузов. Физика №11. - 2000.- Т.43.- С. 269 - 270.
5. Transition zone forming by different diffusion techniques in borating process of ferrite - pearlite steels under the thermocyclic conditions A.M. Guriev, E.V. Kozlov, B.D. Lygdenov // Фундаментальные проблемы современного материаловедения, №2.- 2004.- С.54 - 60.
6. Гурьев А.М., Лыгденев Б.Д., Иванов С.Г. и др. Диффузионное термоциклическое упрочнение поверхности стальных изделий бором, титаном и хромом // Фундаментальные проблемы современного материаловедения- №1.- 2007. -С. 30 - 35.