

## **ДИФфуЗИОННОЕ БОРИРОВАНИЕ – ПЕРСПЕКТИВНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ В ПОВЕРХНОСТНОМ УПРОЧНЕНИИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СТАЛИ И СПЛАВОВ**

**А. М. Гурьев<sup>1</sup>, А. Д. Грешилов<sup>1, 2</sup>, Б. Д. Лыгденов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова,  
г. Барнаул, Россия

<sup>2</sup>Восточно-Сибирский государственный технологический университет,  
г. Улан-Удэ, Россия

Под химико-термической обработкой (ХТО) понимают нагрев и выдержку материалов при высоких температурах в химически активных средах, в результате чего изменяются состав, структура и свойства поверхностных слоев материала.

ХТО применяют для:

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

– повышения 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.);

Требуемые свойства поверхностных слоев могут формироваться как в процессе самой химико-термической обработки, так и при последующей термообработке. Также последующей или сопутствующей термообработкой придают необходимые механические свойства сердцевине детали. Следует также особо подчеркнуть, что химико-термической обработкой изделиям можно придать такой комплекс эксплуатационных свойств, достижение которых объемным легированием или невозможно, или экономически невыгодно. На практике в подавляющем большинстве случаев ХТО подвергают сплавы на основе железа (стали и чугуны), реже – сплавы на основе тугоплавких металлов, иногда – твердосплавы и керамики, еще реже – сплавы цветных металлов и почти никогда – композиты, пластмассы. Хотя практически все металлы могут образовывать слои

с подавляющим большинством элементов периодической системы. Например, железо и железобитеродистые сплавы образуют диффузионные слои со всеми элементами периодической системы за исключением: щелочных (Na, K и т. д.), щелочноземельных (Mg, Ca, Ba и т. д.), некоторых благородных металлов (Hg, Ag, Au, Pt, и т. д.), благородных газов (He, Ne и т. д.) и актиноидов (U, Th и т. д.). Из почти трех тысяч возможных процессов однокомпонентного насыщения в настоящее время изучено 18, а всего, включая многокомпонентное насыщение, около 50.

По сравнению с другими методами поверхностной обработки металлов (дробеструйный наклеп, накатка роликами, индукционная, электролитная и газопламенная закалка, лазерная обработка, напыление покрытий, и др.) химико-термическая обработка имеет ряд преимуществ:

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

При химико-термической обработке достигается гораздо большее различие в свойствах сердцевины и поверхностных слоев, чем при других видах поверхностной термической обработки. Это обусловлено тем, что при механических и термических методах упрочнения поверхности изменяется только строение (структура) поверхностных слоев, а при химико-термической обработке, кроме того, изменяется их химический состав, что существенно расширяет область варьирования физико-механических свойств.

Основная опасность, реальная при всех термических видах поверхностного упрочне-

## ДИФфуЗИОННОЕ БОРИРОВАНИЕ – ПЕРСПЕКТИВНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ В ПОВЕРХНОСТНОМ УПРОЧНЕНИИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СТАЛИ И СПЛАВОВ

ния – перегрев поверхности, при химико-термической обработке или отсутствует, или может быть устранен последующей либо сопутствующей термообработкой.

Следует также подчеркнуть, что независимо от способа насыщения, ХТО должна быть дополнена конечной термообработкой (в случае высокотемпературных процессов). Химико-термическая обработка, изменяя состав, структуру, а следовательно, и свойства поверхностных слоев материалов, является эффективным способом повышения долговечности деталей машин и инструмента, работающих в условиях различного износа, при высоких температурно-силовых воздействиях.

Химико-термическую обработку с использованием обмазок наиболее рационально применять для повышения стойкости различных видов крупногабаритной оснастки, упрочнить которую другими методами весьма затруднительно. Особого внимания заслуживает инструмент для горячего объемного деформирования, который эксплуатируется в тяжелых температурно-силовых условиях и поэтому быстро выходит из строя. При этом химико-термическая обработка особенно заметно влияет на стойкость штампов горячего деформирования в том случае, если основной причиной их выбраковки является изнашивание элементов рабочих поверхностей. В результате создания на гравюре такого типа инструмента высокотвердых покрытий стойкость горячештампового инструмента можно существенно увеличить. Как показывают производственные испытания прессовых штампов, изготовленных из полутеплостойких сталей 5ХНМ, 4ХСМФ, наиболее целесообразно применение таких видов диффузионного упрочнения, как борохромирование и боросилицирование. При этом наряду с повышением износостойкости отмечается уменьшение смятия поверхностного слоя за счет того, что под высокотвердым диффузионным покрытием формируется обогащенная легирующими элементами диффузионная переходная зона, обладающая повышенной теплостойкостью.

В ряде случаев для повышения долговечности инструмента достаточно увеличить износостойкость лишь отдельного элемента – гравюры, лимитирующего ресурс работы штампа в целом.

Например, при совершенствовании технологии гибки титановых оковок, предложена технология горячей гибки [1–7]. Для обеспечения горячей гибки оковок необходимо обеспечить нагрев заготовки до температур 550–

700 °С. Применение горячей гибки позволяет исключить операцию термостабилизации.

Одним из наиболее приемлемых методов нагрева заготовок из титановых сплавов является радиационный нагрев с применением галогеновых ламп инфракрасного излучения.

Преимущество радиационного нагрева:

- высокие скорости нагрева;
- отсутствие необходимости разогрева установки перед началом эксплуатации;
- возможность проведения нагрева заготовки непосредственно в рабочем пространстве штампа.

Применение радиационного метода нагрева, для горячей гибки оковок из титановых сплавов позволяет:

- снизить вероятность окисления и появления газо-насыщенного слоя;
- исключить из технологического процесса гибки операцию термостабилизации;
- повысить производительность и снизить стоимость изготовления деталей.

Но, при этом, возникает проблема с износостойкостью рабочей поверхности матрицы. Из-за высокого перепада температур в рабочей зоне, образуется окалина, которая в процессе штамповки наносит микроповреждения поверхности матрицы. Это в конечном итоге, приводит к катастрофическому износу рабочей поверхности матрицы.

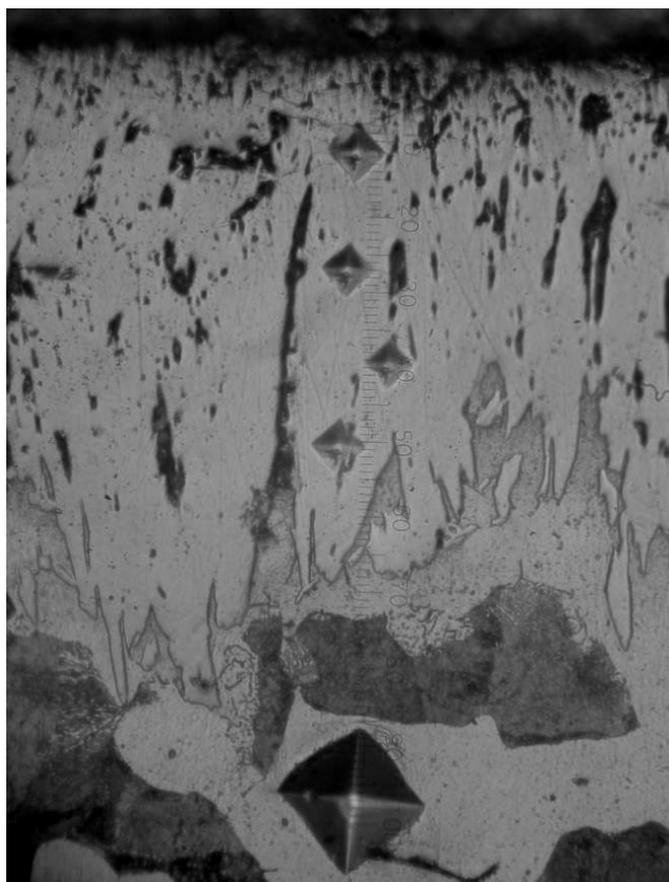
Нами предложена технология упрочнения рабочей поверхности штампа методом химико-термической обработки [8–10]. Наиболее подходящим способом является диффузионное насыщение поверхности, бором.

Исследования показывают, что на литой штамповой стали типа 5ХНМ формируется диффузионный слой толщиной 50–70 мкм, в течение 3 часов выдержки при температуре 950 °С. При термической обработке, обмазка (паста) легко отделяется и не требуется очистка фигуры штампа. Стойкость штампов изготовленных по такой технологии повышается в 2,1–2,5 раза.

Любая борированная поверхность, как правило, состоит из двух зон: 1) зона боридов (однофазная и двухфазная) и 2) переходная зона. Боридная зона в двухфазных боридных слоях независимо от химического состава стали представлена боридами FeB и Fe<sub>2</sub>B. Борид FeB располагается в верхнем слое, а Fe<sub>2</sub>B – под ним. Однофазные боридные слои состоят из фазы Fe<sub>2</sub>B. Изучению строения переходной зоны посвящены ранее опубликованные наши работы [12–19], где детально исследован фазовый состав и дефектное строение всех выделенных слоев.



а



б

Рисунок 1 – Распределение микротвердости диффузионного слоя после борирования в образке на стали 5ХНМ (а);  $t = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\tau = 3$  часа; толщина диффузионного слоя составляет 70 мкм,  $\times 200$ ; б - структура борированной стали 45 ( $\times 400$ )

## ДИФфуЗИОННОЕ БОРИРОВАНИЕ – ПЕРСПЕКТИВНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ В ПОВЕРХНОСТНОМ УПРОЧНЕНИИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СТАЛИ И СПЛАВОВ

Поверхностная структура в исследуемых сталях фактически формируется тремя химическими элементами: железом, бором и углеродом. Железо является основным элементом, бор – основным легирующим элементом на поверхности, углерод присутствует в количестве, введенном в стали.

В результате проведенных исследований установлено следующее:

1. В любой точке образца присутствуют зерна феррита разной степени легированности.
2. Присутствует пластинчатый перлит в виде зерен или прослоек по границам зерен феррита. Перлит представляет собой чередование параллельных пластин феррита и карбида железа.
3. Карбоцементит (борный цементит)  $Fe_3(C,B)$ , в котором часть углерода замещена бором. Присутствует борированный цементит в основном в переходной зоне.
4. Карбоборид  $Fe_{23}(C,B)_6$  располагается в теле зерна феррита на дислокациях.
5. Карбид бора  $B_4C$  присутствует в стали только на поверхности диффузионного слоя.
6. Борид железа  $Fe_2B$  – представляют собой иглообразные формы (рисунок 1).
7. Борид железа  $FeB$  – присутствуют в боридном слое в виде частиц округлой формы.

Как отмечено выше, диффузия атомов бора идет по дефектам кристаллического строения и реализуется семью механизмами (таблица 1), бориды  $FeB$ , которые представляют собой крупные кристаллы и составляют основу слоя, являются бездефектными (рисунок 2), поэтому слой I – это бездефектный слой.

В слое II, помимо боридов  $FeB$  и  $Fe_2B$  присутствует  $\alpha$ -фаза, обладающая дефектной (дислокационной) структурой (рисунок 3, а, б). Скалярная плотность дислокаций

(измерения выполнены методом секущих [11]) в этом слое достаточно велика и составляет величину  $\sim 4,5 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$  (таблица 2). По мере удаления от борированной поверхности плотность дислокаций в стали 5ХНВ возрастает с выходом на насыщение (таблица 2, рисунок 4). Такая же зависимость наблюдается в стали 45 и в других исследуемых сталях (таблица 2). Вид дислокационной структуры стали 45 представлен на рисунке 5.

Можно констатировать, что борирование формирует своеобразный особый вариант дислокационной структуры по слоям. В слое I, и в слое II почти так же, крупные бориды железа бездефектны. В  $\alpha$ -фазе дислокации всегда присутствуют, и их скалярная плотность дислокаций увеличивается при удалении от борированного слоя. Соответствующий рост скалярной плотности дислокаций ( $\rho$ ) с удалением от борированной поверхности ( $X$ ) представлен на рисунке 6. Совершенно очевидно, что зависимость  $\rho = f(X)$  представляет собой зависимость, обратную зависимости  $C_B = f(X)$ . Этому можно дать объяснение. Наиболее равновесная структура – это бориды железа. Они практически не напряжены и не генерируют дислокации. Поскольку бор не растворяется в кристаллической решетке  $\alpha$ -фазы, он осаждается на дефектах кристаллического строения – дислокациях, границах зерен и может оказаться даже в вакансиях. Растворенные таким образом атомы бора создают внутренние напряжения и генерируют дислокации. Другое место локализации атомов бора – мелкие частицы карбоборидов  $Fe_3(C,B)$  и  $Fe_{23}(C,B)_6$ . Рост этих частиц создает внутренние напряжения и генерирует дислокации. Поэтому зависимости  $C_B = f(X)$  и  $\rho = f(X)$  прямо противоположные (рисунок 4).

Таблица 1 – Механизмы диффузии в процессе борирования стали

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	125 мкм	-	Б	В	Б	-	В	Б
3	225 мкм	-	А	В	Б	В	В	Б
4	350 мкм	-	А	В	Б	В	В	А
5	500 мкм	-	А	В	Б	В	В	Б
6	2,5 мм	-	-	А	В	-	В	-
Центр образца	6,5 мм	-	-	-	-	-	-	В

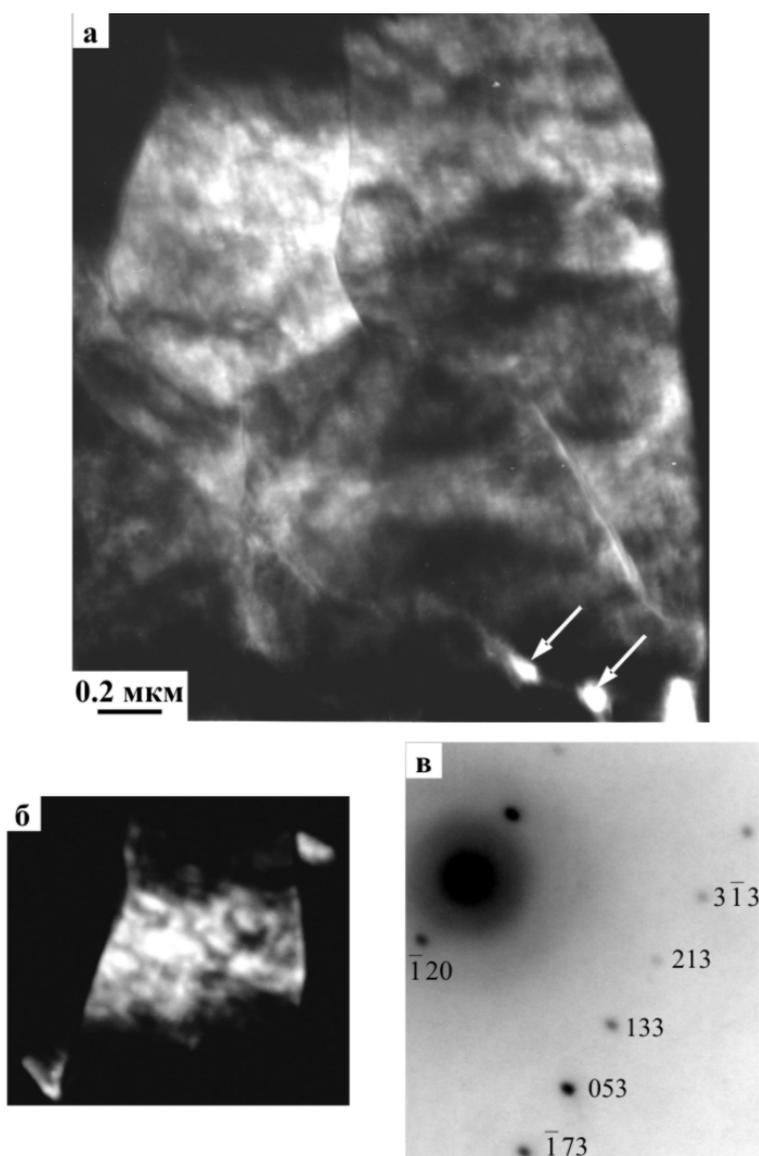


Рисунок 2 – Тонкая структура борированной стали 5ХНВ. Изображение получено на расстоянии 10–20 мкм от поверхности образца (слой I): а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение, полученное в рефлексе  $[\bar{1}20] FeB$ ; в – микродифракционная картина, полученная с участка (а), содержит только рефлексы, принадлежащие плоскости  $(63\bar{5}) FeB$ . Белыми стрелками отмечены частицы борида  $Fe_2B$ , расположенные на границах кристаллов  $FeB$ .

Таблица 2 – Количественные параметры структуры (данные ПЭМ)

Слой (мкм)		Сталь 5ХНВ		Сталь 20Л		Сталь 45		Сталь 55	
		$\rho \cdot 10^{-14},$ м <sup>-2</sup>	$\chi,$ см <sup>-1</sup>						
Борированный слой	I	Бездислокационный слой							
	II	4.4	870	Измерения не проводились					
Промежуточный слой	III	5.6	0	3.2	0	2.8		1.6	260
Слой основного металла	IV	Нет слоя						3.8	300

ДИФФУЗИОННОЕ БОРИРОВАНИЕ – ПЕРСПЕКТИВНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ  
В ПОВЕРХНОСТНОМ УПРОЧНЕНИИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СТАЛИ И СПЛАВОВ

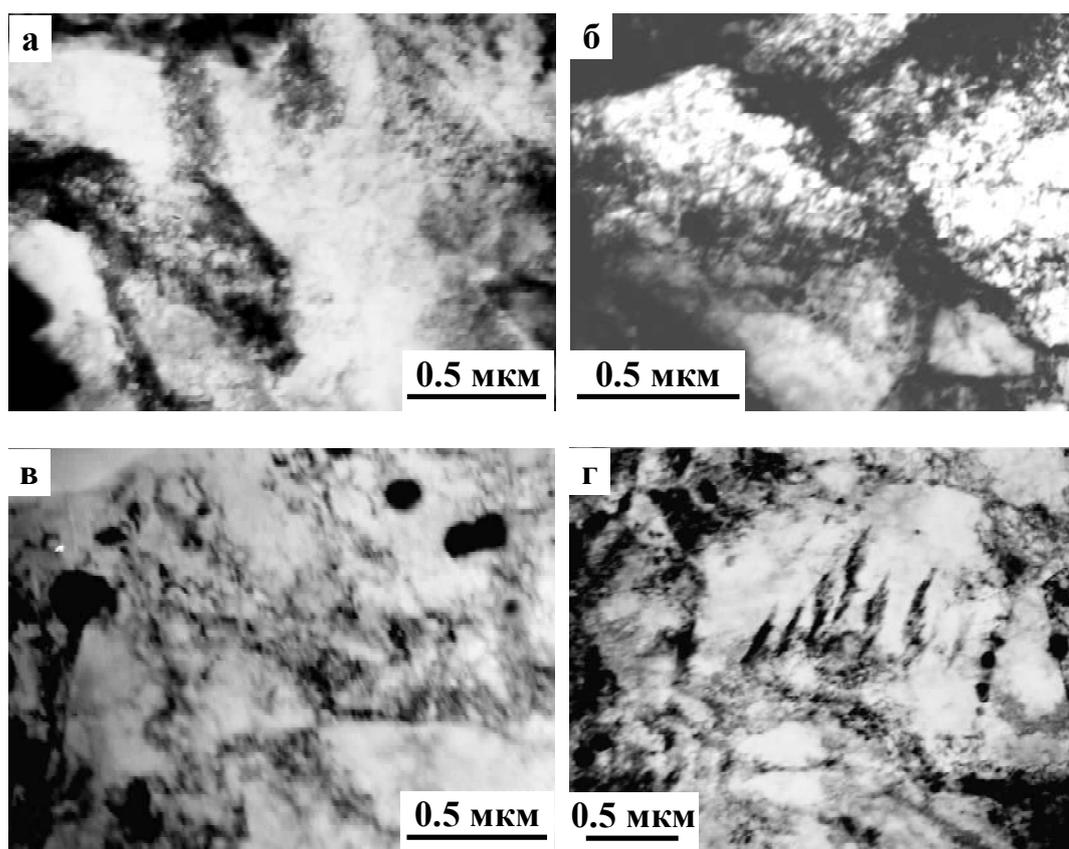


Рисунок 3 – Дислокационная структура борированной стали 5XNB на разных расстояниях от поверхности борирования: а – 60 мкм, б – 80 мкм, в – 150 мкм, г – 820 мкм (а, б – слой I, в – слой II)

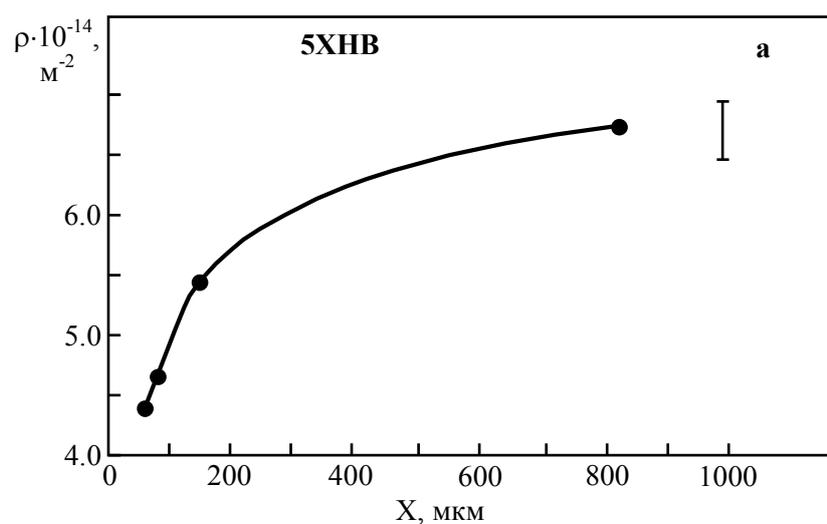


Рисунок 4 – Изменение средней скалярной плотности дислокаций ( $\rho$ ) по мере удаления от борированной поверхности ( $X$ )

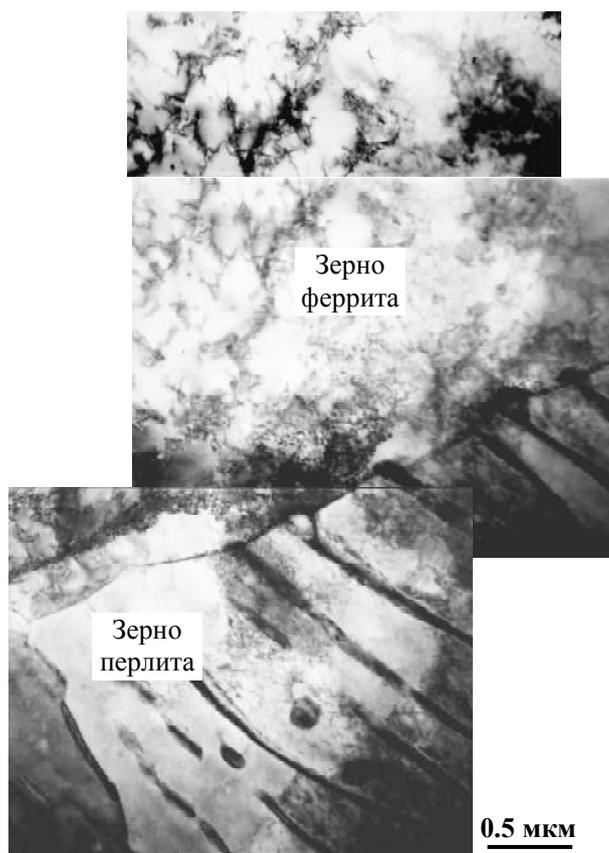


Рисунок 5 – Дислокационная структура борированной стали 45 на расстоянии 1,4 мм от поверхности борирования – стык двух зерен: ферритного и перлитного

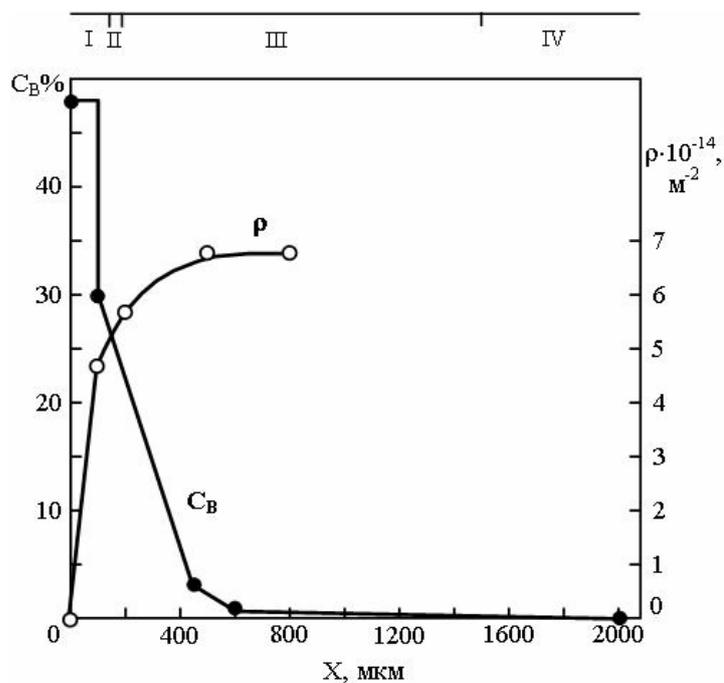


Рисунок 6 – Изменение концентрации бора ( $C_B$ ) и скалярной плотности дислокаций ( $\rho$ ) по мере удаления от борированной поверхности ( $X$ ). Римскими цифрами отмечены границы слоев

## ДИФфуЗИОННОЕ БОРИРОВАНИЕ – ПЕРСПЕКТИВНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ В ПОВЕРХНОСТНОМ УПРОЧНЕНИИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СТАЛИ И СПЛАВОВ

Были исследованы структуры диффузионных слоев, полученных насыщением сталей в условиях, когда существовали возможности образования больших количеств, как карбидов, так и интерметаллидов.

Установлено, что во всех исследованных сталях по мере удаления от поверхности борирования концентрация атомов бора уменьшается, в то время как плотность дефектов кристаллической решетки возрастает. Это связано с удалением от равновесной структуры по мере удаления от борированной поверхности.

Установлено, что влияние содержания углерода в стали неоднозначно:

а) в качественных конструкционных сталях, увеличение содержания углерода препятствует диффузии бора в глубь металла;

б) большее содержание углерода в стали легированной хромом приводит к сильному увеличению микротвердости диффузионного слоя.

3. Исследованы и описаны основные закономерности и механизмы борирования феррито-перлитной стали. В результате проведенных исследований установлено следующее:

а) В любой точке образца присутствуют зерна феррита разной степени легированности.

б) Присутствует пластинчатый перлит в виде зерен или прослоек по границам зерен феррита. Перлит представляет собой чередование параллельных пластин феррита и карбида железа.

в) Карбоцементит (борный цементит)  $Fe_3(C,B)$ , в котором часть углерода замещена бором. Присутствует борированный цементит в основном в переходной зоне.

г) Карбоборид  $Fe_{23}(C,B)_6$  располагается в теле зерна феррита на дислокациях.

д) Карбид бора  $B_4C$  присутствует в стали только на поверхности диффузионного слоя.

е) Борид железа  $Fe_2B$  – представляют собой иглообразные формы (рисунок 1).

ж) Борид железа  $FeB$  – присутствуют в боридном слое в виде частиц округлой формы.

Детальное исследование тонкой структуры борированных слоев на сталях различного химического состава (сталь 10, сталь 20Л, сталь 45, сталь 55, сталь У8А, сталь 5ХНВ и др.), их фазового состава и плотности дефектов показало, что вне зависимости от типа стали формируется 4 основных слоя. Первый слой почти полностью состоит из бориды железа  $FeB$ . В небольших количествах присутствуют бориды  $Fe_2B$  и в отдельных случаях  $Fe_3B$ . Во втором слое бориды железа не занимают весь объем, наряду с ними присутствует  $\alpha$ -фаза и карбобориды  $Fe_3(C,B)$  и  $Fe_{23}(C,B)_6$ . Третий слой содержит остатки боридов железа. Бор в этом слое расположен, в основном, в карбоборидах. Четвертый слой сохраняет исходную структуру упрочняемой стали.

Независимо от состава насыщающей смеси двухфазный боридный слой ( $FeB + Fe_2B$ ) образуется при  $940^\circ C$ , а однофазный слой ( $Fe_2B$ ) – при  $900^\circ C$ . Борирование при  $920^\circ C$  приводит к образованию высокобористой фазы  $FeB$  лишь на отдельных участках бориды  $Fe_2B$ .

В тройной системе  $Fe-C-B$  в зависимости от концентрации углерода и бора может возникнуть как тройной твердый раствор бора и углерода в железе, так и тройные химические соединения этих элементов – карбобориды. С ростом температуры борирования относительное увеличение концентрации углерода в пограничном слое падает. Поэтому возникновению карбоборидов железа способствует понижение температуры процесса насыщения и повышение начального содержания углерода в стали. Карбобориды, кристаллизующиеся на бориды, ориентированы относительно последних и имеют своеобразное строение.

В результате получается сложная структура поверхностного слоя, состоящая из разных фаз. А именно: а) - борид и перлит, б) - борид, бороцементит и перлит. В доэвтектидных сталях присутствует еще и феррит. При последующей закалке структура бориды и бороцементита не изменится, а вместо перлита образуется мартенсит.

Таким образом, показано, что переходная зона представляет собой сложную многофазную градиентную структуру, а не твердый раствор бора в  $\alpha$ -железе, как это указано в некоторых литературных источниках. Ее глубина и состав определяют характер распределения остаточных напряжений, прочность связи боридного слоя с основным металлом, склонность его к хрупкому разрушению, условия образования и развития усталостных трещин, возможность продавливания слоя и пр. Поэтому при выборе стали и режима борирования необходимо учитывать влияние структуры переходной зоны.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грешилов А. Д., Лыгденов Б. Д., Мотошкин Э. Э., Гурьев А. М. Разработка технологии гибки противоабразивных оковок // Ползуновский альманах. 2006. № 3 С. 12-15.
2. Галкин В. В., Белкин А. С., Карташов А. А. Оценка ресурса пластичности тонколистового тита-

- нового сплава ОТ4-1 при горячей формовке // Кузнечно-штамповое производство. 2001. № 12. С. 13-16.
3. Горячая штамповка и прессование титановых сплавов. Л. А. Никольский, С. З. Зиглин, В. В. Бойцов и др. - М.: Машиностроение, 1975 г. - 280 с.
4. Грешилов А. Д., Даширабданов В. Д., Анчилоев Н. Н., Попов А. Г. Тепловые деформации матрицы при штамповке титановых сплавов // Фундаментальные проблемы современного оборудования. 2008. № 4. С.109-112.
5. Муравьев А. В., Оптимизация нагрева заготовок из титановых сплавов под штамповку // Кузнечно-штамповое производство. 1999. № 1. С. 31-35.
6. Ковка и штамповка: Справочник. В 3-х т Ред. Совет: Е.И. Семенов и др. - М.: Машиностроение, 1986-т.2 Горячая штамповка/ Под ред. Е.И. Семенова./ 1986.360 с.
7. Романовский В. П. Справочник по холодной штамповке. - 6-е изд., перераб. и доп.- Л.: Машиностроение. Ленингр. отделение, 1979. -520 с.
8. The research of diffusion processes in tool steels at a cyclic thermal influence / A. M. Guriev, Y. P. Kharaev, B. D. Lygdenov, A. M. Kirienko // VII Międzynarodowa konferencja naukowa «Nowe technologie i osiągnięcia w metalurgii i inżynierii materiałowej». - Czestochowa: Politechnica Czestochowska, 2006. - P. 202-205.
9. Гурьев, А. М. Совершенствование технологии химико-термической обработки инструментальных сталей / А. М. Гурьев, Б. Д. Лыгденов, О. А. Власова // Обработка металлов. - 2009. - № 1. - С. 14-15.
10. Пат. 2345175 Российская Федерация, МПК Способ упрочнения деталей из конструкционных и инструментальных сталей / А. М. Гурьев, С. Г. Иванов, Б. Д. Лыгденов, С. А. Земляков, О. А. Власова, Е. А. Кошелева, М. А. Гурьев. - № 2007112368/02; заявл. 03.04.07; опубл. 27.01.09, Бюл. № 3. - 9 с.
11. Хирш П., Хови А., Николсон Р. и др. Электронная микроскопия тонких кристаллов. - М.: Мир, 1968. - 574 с.
12. Гурьев А. М., Козлов Э. В., Игнатенко Л. Н., Попова Н. А. Физические основы термоциклического борирования сталей. - Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2000. - 216 с.
13. Гурьев А. М., Козлов Э. В., Попова Н. А. и др. Изменение фазового состава и механизм формирования структуры переходной зоны при термоциклическом карбоборировании феррито-перлитной стали // Изв. Вузов. Физика № 11. - 2000. - Т.43. - С. 60 - 67.
14. Гурьев А. М., Козлов Э. В., Попова Н. А. и др. Изменение фазового состава и механизм формирования структуры переходной зоны при термоциклическом борировании феррито-перлитной стали // Изв. Вузов. Физика. № 2. - 2001. - С. 58 - 63.
15. A. M. Guriev, E. V. Kozlov, A. M. Kirienko, N. A. Popova Phase composition transformation and transition zone structure formation mechanism in the process of thermocyclic ferrite-perlite steel borating // Book of Abstracts 7<sup>th</sup> international symposium on advanced materials (ISAM-2001). - 17-21 September 2001, Islamabad, Pakistan. - p. 122.
16. Гурьев А. М., Лыгденов Б. Д., Гурьева О. А. и др. Особенности формирования структуры диффузионного слоя на литой стали при химико-термической обработке // Фундаментальные проблемы современного материаловедения, №1. - 2005. - С. 39-41.
17. Лыгденов Б. Д., Гурьев А. М., Гармаева И. А. и др. Особенности формирования структуры диффузионного слоя и разработка технологии упрочнения литых инструментальных сталей с учетом дендритной ликвации // Фундаментальные проблемы современного материаловедения- №3. - 2006. - С. 84 - 86.
18. Гурьев А. М., Власова О. А., Лыгденов Б. Д. и др. Повышение прочности инструментальных сталей методом термоциклического борирования // XVII Петербургские чтения по проблемам прочности. Санкт-Петербург, 10-12 апреля 2007 г.: сборник материалов. - Ч. 1. - СПб., 2007. - С. 196 - 198.
19. Гурьев А. М., Физические основы химико-термической обработки сталей/ А. М. Гурьев, Б. Д. Лыгденов, Н. А. Попова, Э. В. Козлов. - Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2008. - 250 с.