ВПЛИВ ПОПЕРЕДНЬОГО ПЛАСТИЧНОГО ДЕФОРМУВАННЯ СТАЛІ 25 НА ДИФУЗІЙНЕ НАСИЧЕННЯ ЇЇ ПОВЕРХНІ БОРОМ ТА КАРБОНОМ

Н. Ю. ФІЛОНЕНКО¹, О. Ю. БЕРЕЗА², С. Б. ПІЛЯЄВА³

¹ Дніпропетровська державна медична академія; ² Дніпропетровський державний аграрний університет; ³ Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара

Виявлено, що попереднє пластичне деформування інтенсифікує дифузію карбону та бору. Отримано однорідні за структурою бороцементовані шари, зміцнені дрібнодисперсними борокарбідами, з поліпшеними фізично-хімічними властивостями.

Ключові слова: попереднє пластичне деформування, інтенсифікація дифузії, бороцементація, борид заліза Fe₂B, кубічний борокарбід Fe₂₃(CB)₆, бороцементит Fe₃(CB).

Зміцнення поверхні часто є достатнім для експлуатації тих чи інших виробів зі сталі за певних умов. Дифузійне насичення поверхні одним елементом у низці випадків не може задовольнити вимоги практики, оскільки не забезпечує отримання виробів з комплексом необхідних експлуатаційних властивостей. Тому все частіше дифузійне насичення поверхні сталі здійснюється одночасно кількома елементами. Відомо, що попереднє пластичне деформування (ПД) сталі активізує насичення її поверхні [1].

Інформація про вплив попереднього ПД на дифузійну рухливість карбону неоднозначна. Так, автори праць [2, 3] вказують на зменшення дифузійної рухливості карбону після попередньої холодної пластичної деформації, а в праці [4] показана її прискорювальна дія.

Матеріали та методика досліджень. Досліджували на зразках зі сталі 25 розміром 30×30 mm, які попередньо відпалювали за температури 1123 К впродовж 5 h, а потім деформували за умов квазістатичного навантаження на гідравлічній машині ПГ-100 зі швидкістю (10^{-3} s⁻¹) до відносної деформації 10; 25 і 40%.

Хіміко-термічну обробку (ХТО) зразків здійснювали порошковим методом у контейнері з плавким затвором впродовж 6 h за температури 1223 К: бороцементацію – в суміші з таким складом: активатор фторид натрію (3% NaF), карбід бору – 2...4%, деревновугільний карбюризатор; цементацію – у деревновугільному карбюризаторі (ГОСТ 2407-83).

Фазовий склад сплавів визначали методом мікрорентгеноспектрального аналізу на мікроскопі JSM-6490, а також за допомогою оптичного мікроскопа "Неофот-21".

Рентгеноструктурний аналіз здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3 у монохроматизованому FeK_{α}-випромінюванні. Розміри блоків когерентного розсіювання та мікронапружень у фериті розраховували за методом апроксимації.

Фазовий склад та вміст бору і карбону в поверхневих шарах зразків визначали методом пошарового рентгеноструктурного та спектрального аналізів за стандартами (ДСТУ 2841-94) та оригінальною методикою [5–7]. За результатами ви-

Контактна особа: Н. Ю. ФІЛОНЕНКО, e-mail: natph@mail.ru

мірів обчислювали середні значення і знаходили довірчий інтервал за довірчої імовірності 0,95.

Мікротвердість різних фазових складових визначали на мікротвердомірі ПМТ-3 (ДСТ 9460-76) за навантаження 200 g, а твердість після гартування – на твердомірі ТК-2М.

Абразивний знос бороцементованих та цементованих шарів визначали на установці для випроб валкових і штампових матеріалів за схемою двох колодок із зусиллями притиску колодки 200 kg·s і швидкістю обертання 140...150 грт. Як еталон використовували зразки сталі 25.

Мета роботи – з'ясувати вплив попереднього ПД на структуру, механічні властивості сталі та процес одночасного її насичення бором та карбоном.

Результати та їх обговорення. За незначної пластичної деформації не було зафіксовано змін мікроструктури сталі 25. Як і в недеформованому стані, основними складовими були ферит та пластинчастий перліт, об'ємна частка якого дорівнювала 20% (рис. 1a).



Рис. 1. Мікроструктура сталі 25 після відпалу (*a*) та пластичного деформування (*b*) (ξ = 40%). ×1000.

Fig. 1. Microstructure of steel 25 after annealing (*a*) and plastic deformation (*b*) $(\xi = 40\%)$. ×1000.

Зі збільшенням ступеня ПД ξ до 25% в зерні перліту частково порушується суцільність пластин цементиту, а на межах зерен фериту утворюються включення цементиту розміром 1,5...2,5 µm.

За попереднього ПД ($\xi = 40\%$) поряд з тонкішими пластинами цементиту виникають пластини з більшою товщиною, а інколи ділянки зернистого перліту. Крім того, об'ємна частка перліту зменшилась до 18%. На межах зерен, а інколи і в зерні фериту, спостерігали утворення включень цементиту (рис. 1*b*), які мали розмір 2,0...3,5 µm [8–11]. Можливо через деформацію виникають дефекти структури і атоми карбону залишають цементит у перліті та сегрегують на ці дефекти [11].

Наведені результати у табл. 1 дають змогу якісно оцінити дефектність структури сталі 25 залежно від виду попередньої обробки. Зі збільшенням ступеня попереднього ПД зростає мікротвердість перліту, ступінь мікронапружень, густина дислокацій у фериті та коерцитивна сила зразків.

Підвищення коерцитивної сили для сплаву після деформації можна пояснити зміною дисперсності фаз, збільшенням густини дислокацій та зменшенням розмірів кристалітів. А також відомо, що зі збільшенням об'ємної частки карбідних виділень Fe₃C сфероїдальної форми коерцитивна сила повинна зростати [12, 13]. Результати (табл. 1) свідчать про однозначні кореляційні залежності між характеристиками *H_c*, з одного боку, та мікротвердістю, ступенем мікронапружень і густиною дислокацій, з іншого у всіх розглянутих зразках сталі 25.

Вид обробки	٤, %	Η _μ , GPa	L, Å	Ступінь мікро- напружень у фериті	$ ho, m cm^{-2}$	H_c , A/cm ²
Відпал	0	1,51	2110	$4,76 \cdot 10^{-4}$	$5,02 \cdot 10^{10}$	18,6
Холодне ПД	7	1,75	2098	$2,56 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{10}$	20,56
	25	2,05	2051	$1,11 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{11}$	25,51
	40	2,56	1992	$0,65 \cdot 10^{-3}$	4,56·10 ¹¹	31,25

Таблиця 1. Залежність мікротвердості перліту H_{μ} , розміру кристалітів L, густини дислокацій ρ , ступеня мікронапружень у фериті та коерцитивної сили H_c від виду попередньої обробки

Після обробки зразків упродовж 6 h у суміші деревновугільного карбюризатора, активатора NaF (2...4 mass.%) та карбіду бору B_4C (2...4 mass.%) формується бороцементований шар, а у суміші NaF (3%), деревновугільного карбюризатора – цементований шар.

Попереднє ПД ($\xi = 25\%$) сталі 25 призводить до збільшення глибини бороцементованого шару, активнішої дифузії атомів карбону та бору під час насичення поверхні зразків порівняно з попередньо відпаленими зразками з іншими ступенями ПД (табл. 2).

Таблиця 2. Залежність мікротвердості перліту та глибини бороцементованого шару від виду попередньої обробки

Вид обробки	٤, %	<i>H</i> _µ , GPa (на глибині 100 µm цементованого шару)	Глибина бороцементо- ваного шару, mm	<i>H</i> _µ , GPa (на глибині 100 μm цементованого шару)	Глибина це- ментованого шару, mm
Відпал	0	2,75	1,71	2,12	0,6
Холодне ПД	7	3,15	1,92	2,18	0,78
	25	3,68	2,1	2,21	0,91
	40	3,72	1,95	2,45	0,72

У поверхневому шарі попередньо відпалених зразків на глибині 50 µm вміст бору 0,01 mass.%, а карбону – 0,9 mass.%. Зі збільшенням глибини бороцементованого шару вміст бору різко зменшується за результатами пошарового спектрального аналізу (рис. 2). У відпаленому зразку після бороцементації перліт має дисперснішу будову порівняно з перлітом, утвореним в результаті цементації (рис. 3).

Після цементації на межах перлітних зерен спостерігали глобулярні виділення цементиту, а після бороцементації – плоскогранної форми бориду Fe₂B, округлі включення бороцементиту Fe₃(CB), кубічного борокарбіду Fe₂3(CB)₆ (рис. 3). Крім того, після хімічного травлення поверхні зразків боровмісні фази відрізняються забарвленням. Так, борид Fe₂B жовтий, а бороцементит Fe₃(CB) ближчий до сірого. Ренгеноструктурний аналіз шару на глибині 450 µm зафіксував такий фазовий склад: α -Fe, бороцементит Fe₃(CB), кубічний борокарбід Fe₂3(CB)₆. На більшій глибині бороцементованого шару виявили перліт, α -фазу, цементит Fe₃C (рис. 4).



Рис. 2. Мікроструктура зразка сталі 25 (ХТО впродовж 4 h) після попереднього відпалу цементованого шару з розподілом карбону за глибиною (*a*) та бороцементованого шару з розподілом карбону та бору за глибиною (*b*).

Fig. 2. Microstructure of steel 25 specimen (after chemical-heat treatment (CHT) for 4 h) after preanneling of cemented layer with in-depth carbon distribution (*a*) and boron cementation layer with in-depth distribution of carbon and boron (*b*).



Рис. 3. Мікроструктура шару попередньо відпаленого зразка після цементації (*a*) та бороцементації (*b*).





Рис. 4. Дифрактограма дифузійного шару зразка після попереднього відпалу. $\blacksquare - Fe_2B; \Box - Fe_3(CB); \blacktriangle - Fe_{23}(CB)_6; \bullet - Fe_3C.$

Fig. 4. Diffractogram of diffusion layer for specimen after preannealing. $\blacksquare - Fe_2B; \Box - Fe_3(CB); \blacktriangle - Fe_{23}(CB)_6; \bullet - Fe_3C.$

У сталі 25 після попереднього ПД перліт у дифузійному шарі має дисперснішу будову. При цьому, що вищий ступінь попереднього деформування, то більша дисперсність перліту. В перліті спостерігали дрібнодисперсні виділення бориду Fe₂B, бороцементиту Fe₃(CB) та кубічного борокарбіду Fe₂₃(CB)₆. Бороцементит Fe₃(C,B) був присутній як у вигляді окремих включень на межах зерен, так і в перліті. На глибині 1,5 mm спостерігали виділення α -Fe, однак їх об'ємна частка зменшилась порівняно з попередньо відпаленими зразками.

Для розрахунку коефіцієнтів дифузії бору та карбону необхідно враховувати взаємний вплив цих атомів на дифузію один одного (за умови $c_1 + c_2 + c_3 = 1$, де c_1 – концентрація карбону; c_2 – концентрація бору; c_3 – концентрація заліза). Для знаходження коефіцієнтів дифузії карбону та бору за бороцементації можна перейти до розв'язання системи диференціальних рівнянь, які за зазначених вище умов мають такий вигляд

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{11} \frac{\partial C_1}{\partial x} + D_{12} \frac{\partial C_2}{\partial x} \right), \quad \frac{\partial C_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{21} \frac{\partial C_1}{\partial x} + D_{22} \frac{\partial C_2}{\partial x} \right)$$

де D_{11} – коефіцієнт дифузії карбону; D_{22} – коефіцієнт дифузії бору під дією власних градієнтів концентрації; D_{12} – коефіцієнт дифузії карбону під дією градієнта концентрації бору; D_{21} – коефіцієнт дифузії бору під дією градієнта концентрації карбону.

Розв'язували цю систему рівнянь за таких крайових і початкових умов: $C_1(x, 0) = C_{10}$; $C_1(\infty, t) = C_{10}$, де C_{10} – вміст карбону в сталі 25; для бору – $C_2(x, 0) = 0$; $C_2(\infty, t) = 0$.

Для розрахунків використовували методику, наведену раніше [14–16]. Результати обчислень коефіцієнтів дифузії бору та карбону показані в табл. 3.

Вид попередньої	ξ,	Коефіцієнт дифузії, cm ² /s					
обробки	%	D_{11}	D_{12}	D_{21}	D_{22}		
Відпал	0	$2,64 \cdot 10^{-7}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$4,56 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-7}$		
Хододио ПЛ	7	$8,2 \cdot 10^{-7}$	$6,9 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	6,49·10 ⁻⁷		
лолодне пд	25	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$8,1 \cdot 10^{-7}$	3,81.10-6	9,82·10 ⁻⁷		

Таблиця 3. Результати розрахунку коефіцієнтів дифузії карбону та бору за бороцементації сталі 25

Коефіцієнт дифузії карбону за цементації сталі 25 при 1273 К дорівнює 2,45·10⁻⁷ cm²/s [17], а за температури 1373 К – 6·10⁻⁷ cm²/s [18], а у твердому розчині γ -заліза – карбону 1,26·10⁻⁷ cm²/s; бору 2,4·10⁻⁷ cm²/s [16].

Результати розрахунків (табл. 3) показали, що числове значення коефіцієнта дифузії атомів бору більше, ніж карбону, але за результатами пошарового спектрального аналізу бор має меншу глибину дифузійної зони. Крім того, він збільшує коефіцієнт дифузії атомів карбону (табл. 3). Його вплив можна пояснити тим, що бор є горофільним елементом [15, 16]. Відомо, що під час цементації на межах перлітних зерен можливе утворення цементиту Fe₃C [17–19]. Бор активніше взаємодіє з дефектами структури, ніж карбон, і може утворювати на них надлишкові боровмісні фази [20–23]. Таким чином, він витісняє частково карбон з меж зерен аустеніту. Бор у сплаві зміщує точку евтектектоїдного перетворення A_{c1} в напрямку меншого вмісту карбону [24, 25]. Тому в результаті бороцементації на межах перлітних зерен спостерігали не глобулярні включення цементиту, а дрібнодисперсні включення бороцементиту Fe₃(CB) (рис. 5*a*). Крім того, у цементиті Fe₃C атоми бору можуть заміщати до 80 аt.% атомів карбону. Енергія Ґіббса утворення бороцементиту Fe₃(CB) менша за енергію Гіббса утворення цементиту Fe₃C [26, 27], а також енергія зв'язку між атомами заліза та бору вища, ніж між атомами заліза та карбону [28]. Легування бором сплавів збільшує об'ємну частку бороцементиту та активність карбону [24–25]. Крім того, попереднє ПД змінює механізм дифузії бору – під час насичення поверхні сплавів вона відбувається не тільки на межах зерен аустеніту, але й частково в об'ємі зерна [20].

Таким чином, можна стверджувати, що бор впливає на дифузію карбону у твердому розчині γ-заліза та збільшує його дифузійну активність.



Рис. 5. Мікроструктура бороцементованого шару на глибині 300 μm після бороцементації (*a*) та ізотермічної витримки за температури 1153 K (*b*). ×1000.



Щоб дослідити зміну структури бороцементованого шару після дифузійного насичення, його охолодили та витримали за температури 1153 К впродовж 1 h. Вибір температури, до якої охолоджували, пов'язаний з тим, що при 1153 К у боровмісних сплавах зменшується об'ємна частка бориду Fe_2B в аустеніті [27]. Після витримки за температури 1153 К та охолодження на повітрі спостерігали зміну об'ємної частки і розмірів боровмісних фаз у бороцементованому шарі. При цьому присутність бориду Fe_2B не спостерігали. Ці зони були зміцнені дрібнодисперсними включеннями бороцементиту, розташованими в об'ємі перлітних зерен (рис. 5*b*).

Завдяки дослідженням розробили спосіб бороцементації, який дає змогу одержувати якісніші, однорідніші за структурою та зміцнені дрібнодисперсними борокарбідами бороцементовані покриви більшої товщини [29].

	ير, %	Бороцементораний шар			Пементораний шар		
Вид обробки		вороце	ментовани	а шар	цементовании шар		
		Твердість на поверхні шару <i>HRC</i>	Мікро- крихкість	Відносна зносо- тривкість ∆ <i>m</i> /∆ <i>m</i> _{etal} , %	Твердість на поверхні шару <i>HRC</i>	Мікро- крихкість	Відносна зносо- тривкість ∆ <i>m</i> /∆m _{etal} , %
Відпал	0	64,5	0,6	1,82	58,2	0,72	1,36
Холодне ПД	7	65,4	0,66	1,88	59,1	0,73	1,42
	25	67,5	0,68	1,94	60,8	0,75	1,53
	40	68,6	0,67	2,01	61,7	0,76	1,59

Таблиця 4. Залежність твердості, опору поверхневому руйнуванню та відносної зносотривкості бороцементованого та цементованого шарів від виду попередньої обробки зразків

В результаті бороцементації спостерігали збільшення глибини бороцементованного шару в 1,8–2,2 рази, відносної зносотривкості у 1,2–1,4 рази, а його крихкість зменшилась у 1,2–1,3 рази порівняно зі зразками, які цементували (табл. 4). Бор у насичувальному середовищі та попереднє пластичне деформування інтенсифікують дифузію атомів карбону, дозволяють поліпшити механічні властивості бороцементованого шару та зменшити час насичення поверхні зразків.

висновки

Показано, що попереднє ПД інтенсифікує дифузію карбону та бору. Витримка за температури 1153 К та охолодження на повітрі впливає на об'ємну частку і розміри боровмісних фаз у бороцементованому шарі, а саме: зменшує об'ємну частку бориду Fe_2B та збільшує об'ємну частку бороцементиту $Fe_3(CB)$. Дослідження дали змогу отримати бороцементовані шари, однорідні за структурою та зміцнені дрібнодисперсними борокарбідами.

РЕЗЮМЕ. Показано, что предварительная пластическая деформация усиливает диффузию карбона и бора. Получены однородные по структуре бороцементированные слои, упрочненные мелкодисперсными борокарбидами, с улучшенными физико-химическими свойствами.

SUMMARY. It is shown, that prior plastic deformation enhances the carbon and boron diffusion. The performed investigation enables to obtain homogeneous in structure boron cementation layers, strengthened with finely-divided boron carbides with improved physical and chemical properties.

- 1. Авакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. – 306 с.
- 2. *Кидин И. Н., Щербединский Г. В., Андрюшечкин В. И.* Влияние предварительной холодной пластической деформации на диффузию углерода в аустените // Металловед. и термич. обработка металлов. 1981. № 12. С. 26–29.
- 3. *Влияние* предварительной холодной деформации на цементацию стали / Ю. М. Лахтин, В. Д. Кальнер, В. К. Седуков, Т. А. Смирнова // Там же. 1971. № 12. С. 22–27.
- 4. Глухов В. П. Боридные покрытия на железе и сталях. К.: Наук. думка, 1970. 208 с.
- 5. *Твердохлебова С. В., Спиридонова И. М., Бондаренко А. М.* Спектральный анализ борсодержащих сплавов // Заводская лаборатория. – 1990. – № 11. – С. 46–49.
- 6. *Твердохлебова С. В.* Спектрометрия борсодержащих сплавов // Вісник Дніпропетровського нац. ун-ту. Сер.: Фізика. Радіоелектроніка. – 2007. – Вип. 14, № 12/1. – С. 100–104.
- 7. Патент № 2011967 (Роспатнт) С23С, 8/06. Способ визуального количественного спектрального определения углерода в токопроводящих сплавах / С. В. Твердохлебова, И. М. Спиридонова. Опубл. 15.06.1994; Бюл. № 8.
- 8. *Новиков Н. В., Дуб С. Н., Булычов С. И.* Методы микроиспытаний на трещиностойкость // Заводская лаборатория. – 1988. – № 7. – С. 60–67.
- Microstructural Evolution of Pearlite in Eutectoid Fe–C Alloys during Severe Cold Rolling / Fu. Wemtemg, Xiong Yi., Zhao, Li Yong, T. Furuha, T. Maki // J. Mater. Sci. Technol. - 2005. - 21, № 1. - P. 25–28.
- Umemoto M., Todaka Y., and Tsuchiya K. Mecanical properties of cementite and fabrication of artificial pearlite // Mater. Sci. Forum. – 2003. – 426–432. – P. 859–864.
- Sauvage X. and Ivanisenko Y. The role of carbon segregation on nanocrystallisation of pearlitic steels processed by severe plastic deformation // J. of Material Science. – 2007. – 42, № 5. – P. 1615–1621.
- Jiles D. C. Magnetic properties and microstructure of AISI 1000 series carbon steels // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1988. – 21. – P. 1186–1195.

- Взаимосвязь коэрцитивной силы с химическим составом и микроструктурой отожженных сталей / Э. С. Горкунов, В. М. Сомова, Т. П. Царькова и др. // Дефектоскопия. – 1997. – № 8. – С. 31–49.
- 14. Кришталь М. А., Волков А. И. Многокомпонентная диффузия в металлах // Металлургия. – 1985. – С. 175.
- 15. Акимов Е. Н., Горбачов И. И., Попов В. В. Решение задач многокомпонентной диффузии с помощью параллельного алгоритма матричной прогонки // Математическое моделирование. – 2005. – **17**, № 9. – С. 85–92.
- 16. *Криштал М. А.* Механизм диффузии в железных сплавах. М.: Металлургия, 1972. 398 с.
- 17. Корецкий Ян. Цементация стали. Ленинград: Судпромгиз, 1962. 118 с.
- 18. Гуляев А. П. Металловедение. М.: Металлургия, 1986. 542 с.
- 19. Гринберг Е. М., Ларичева Г. Г. Влияние бора на структуру углеродистых и низкоуглеродистых сталей, получаемых при замедленном охлаждении // Металловедение и термическая обработка. 1991. № 3. С. 28–31.
- 20. Филоненко Н. Ю., Федоренкова Л. И., Спиридонова И. М. Влияние деформационного воздействия на диффузию бору в среднеуглеродистом сплаве // Физика и техника высоких давлений. 2010. **20**, № 1. С. 102–109.
- 21. Бокштейн С. З. Диффузия и структура металлов. М.: Металлургия, 1973. 206 с.
- 22. *Ткаченко И. Ф., Ткаченко Ф. К.* О механизме влияния бора на кинетику распада переохлажденного аустенита // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1998. – № 2. – С. 32–35.
- 23. Гаврилова В. Г., Ткаченко И. Ф., Белосточный А. В. О типе растворения бора в аустените и его взаимодействии с дислокациями // Металознавство та термічна обробка металів. 1999. № 4. С. 55–57.
- 24. Новиков М. М., Спиридонова І. М., Філоненко Н. Ю. Особливості боридних фаз у вуглецевих сталях, що містять бор // Вісник Київського нац. ун-ту ім. Тараса Шевченка. 2007. № 3. С. 525–531.
- 25. *Філоненко Н. Ю*. Вплив бору на розпад аустеніту // Вісник Дніпропетровського нац. ун-ту. – 2004. – Вип. 11. – С. 90–94.
- 26. Ohtani H., Hasebe M., and Nishizawa T. Calculation of Fe–C–B Ternary Phase Diagram // Transactions ISIJ. – 1988. – **28**. – P. 1043–1050.
- 27. *Філоненко Н. Ю*. Дослідження термодинамічних функцій фаз, що містять бор системи Fe–B–C // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – **12**, № 2. – С. 370–374.
- 28. Береза О. Ю., Філоненко Н. Ю., Баскевич О. С. Дослідження впливу енергії зв'язку на утворення бормістячих фаз у сплавах системи Fe–B–C // Там же. – 2012. – 13. – С. 968–973.
- 29. Патент № а 20809802, С23С, 8/06. Спосіб бороцементації сталевих виробів / Н. Ю. Філоненко, І. М. Спиридоннова, С. Б. Піляєва. Опубл. 11.01.2012; Бюл. № 24.

Одержано 18.12.2013