

Козлов А.М., Кишкинская М.А.
Новомосковский институт (филиал)
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего
образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева
301665, Тульская область, г. Новомосковск, ул. Дружбы, д.8
marinanirhtu2009@rambler.ru

Особенности распределения бора в диффузионных слоях на нержавеющей стали

В настоящее время борирование применяется в промышленности для повышения износостойкости деталей, в основном изготавливаемых из конструкционных сталей. Применение этого метода для высоколегированных, особенно нержавеющей сталей вызывает затруднения, хотя нержавеющие стали широко применяются в качестве конструкционного материала для изготовления деталей и узлов машин и агрегатов, эксплуатация которых осуществляется в сложных условиях одновременного воздействия агрессивных сред, высоких температур, интенсивных истирающих и знакопеременных нагрузок. Обладая высокими антикоррозионными свойствами, нержавеющие стали в своей основе мягки и плохо сопротивляются износу. Борирование могло бы существенно повысить их износостойкость при сохранении коррозионной стойкости в ряде сред [1].

Было проведено исследование влияния основных легирующих элементов нержавеющей сталей на механизм формирования борированного слоя. Борирование осуществлялось из порошковой среды в контейнерах с плавким затвором. Изучению подвергались два типа сталей: хромистые и хромоникелевые лабораторных плавок на основе технически чистого железа. В качестве модельного материала сравнения использовалось технически чистое железо-армко (суммарное содержание других элементов – до 0,08 – 0,1 %, в том числе углерода – до 0,02 %).

Хромистые стали по своему составу были выбраны с содержанием 6,13,17 и 22% хрома (близким к стандартным промышленным маркам 08Х6 и т.д.), что позволяло с достаточной степенью систематичности проверить влияние основного легирующего элемента на борированность этих сталей.

Состав хромоникелевых сталей был выбран по двум сечениям диаграммы Fe-Ni-Cr. При постоянном содержании хрома 17% менялась концентрация никеля: 2; 10; 25% вес., и при постоянном содержании никеля 10% менялась концентрация хрома: 6; 13; 17; 23%. Поскольку стали лабораторных плавок выплавлялись на основе технически чистого железа содержание углерода в них не превышало 0,06% (S, P ≈ 0,02%).

Анализ структуры борированного слоя выполнялся на поперечных шлифах образцов на металлографическом микроскопе МИМ-8.

Изучение тонкой структуры слоя выполнялось растровой электронной микроскопией на приборе «Стереоскан» в режиме вторичной электронной эмиссии.

Распределение элементов (Cr, Ni, Fe) по слою определялось полуколичественным методом на микроанализаторе «Камека» с поверхности поперечных нетравленных шлифов при локальности пучка 6 мкм.

Металлография борированных слоёв и обычно применяемые методы выявления распределения и концентрации бора (химический и спектральный) по глубине слоя – не дают достаточного представления о характере размещения бора в переходной зоне и глубине его проникновения.

Метод трековой автордиографии позволяет фиксировать бор вплоть до концентрации его порядка 10^{-4} % вес. Применение данного метода даёт возможность проследить распределение бора по глубине диффузионного слоя, что металлографически выявить невозможно.

Результаты изучения распределения бора по глубине диффузионных слоёв методом автордиографии на исследуемых сталях и анализ флуктуации его концентраций подробно описаны в работе автора [2].

Все вышеперечисленные методики изучения борированных сталей позволили сделать предположение об особенностях механизма формирования борированного слоя на

высоколегированных нержавеющей сталей. Обсуждая теорию формирования борированного слоя следует отметить, что поскольку бор является элементом внедрения, то в процессе диффузии в металлический сплав перемещается в первую очередь по несовершенствам его кристаллического строения: границы зёрен, плоскости спайности, дислокации и вакансии в объёме зерна.

Механизм диффузионного насыщения металла бором можно представить следующим образом. Вещества, транспортирующие бор из шихты диссоциируют при контакте с насыщаемой поверхностью, образуя активный атом бора, который и адсорбируется на ней непосредственно в зоне диссоциации. Как известно, при адсорбции происходит снижение свободной поверхностной энергии металл – адсорбент, что в свою очередь способствует интенсификации работы имеющихся дислокационных источников. В результате плотность дислокаций возрастает до тех пор, пока обратные напряжения не заблокируют действие этих дислокационных источников. Наличие дислокаций и их перемещение обуславливает повышение плотности вакансий, что может провоцировать интенсивность диффузии бора, а так же железа и легирующих элементов. Природа легирующих элементов, их концентрация и степень растворимости бора в стали, безусловно, оказывают влияние на продолжительность функционирования дислокационных источников и размеры повышенной плотности дислокаций, а это в свою очередь может способствовать ускорению диффузии бора по трубочному механизму. При диффузии бора вглубь матрицы из-за расклинивающего эффекта возникают напряжения, значения которых может превосходить напряжения зарождения дислокаций, по которым продвигается фронт диффузии.

Обнаруженные при изучении автордиографии скопления атомов бора (области предвыделения боридов) свидетельствуют о повышении концентрации бора в твёрдом растворе и возникновению зародышей низших боридов (Fe_2B). Последние могут возникать в областях больших концентраций кристаллического строения по границам зёрен, плоскостях скольжения кристаллов. На высоколегированных сталях, где содержатся элементы, повышающие стабильность высокого статического веса энергетически устойчивых электронных конфигураций (в частности хрома), происходит торможение «переползания» дислокаций, а следовательно, и диффузии бора по объёму зерна, что способствует насыщению бором до критических концентраций и зарождению центров образования боридов железа и легирующих элементов (т.н. комплексных боридов).

Наличие пор в прослойке на хромоникелевых сталях связано с действием значительных внутренних напряжений, величина которых определяется разницей в коэффициентах линейного расширения комплексных боридов и матрицы, а так же переход легирующих элементов через границу с прослойкой, способствует образованию вакансий, коагуляция которых и вызывает интенсивное порообразование на границе слоя боридов. Всё вышеизложенное относительно строения боридных слоёв на хромоникелевых сталях может являться как причиной низкого качества боридных покрытий на них, причинами самопроизвольного шелушения покрытия в процессе охлаждения, так и отслаивание его в процессе эксплуатации борированных деталей.

Литература

1. Козлов А.М., Кишкинская М.А., Каменский М.Н. Исследование износостойкости борированных хромистых нержавеющей сталей. Известия Тульского государственного университета. Технические науки. – 2014. № 2, С. 34 – 39.
2. Козлов А.М., Гринберг Е.М. Особенности распределения бора по глубине борированного слоя на высоколегированных сталях, выявленного методом трековой автордиографии. Инженерная механика, материаловедение и надёжность оборудования.: Межрегиональный сб. научных трудов/ Вып. №2. НИ РХТУ. Новомосковск, 1998, 107 с. С.15 – 19.