

РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОЙ МЕТОДИКИ БОРИРОВАНИЯ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ КОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ ПОТОКАМИ ЭНЕРГИИ

Ю.Ф. Иванов¹⁾, А.Д. Тересов¹⁾, Е.А. Петрикова¹⁾, О.В. Иванова²⁾, Д.А. Романов³⁾

¹⁾Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской Академии наук,
пр. Академический 2/3, 634055 Томск, Россия,
yufi55@mail.ru; tad514@yandex.ru; elizmarkova@yahoo.com

²⁾Томский государственный архитектурно-строительный университет,
пл. Соляная 2, 634002 Томск, Россия, ivaov2017.ivanova@yandex.ru

³⁾Сибирский государственный индустриальный университет,
ул. Кирова 42, 654007 Новокузнецк, Россия, romanov_da@physics.sibsiu.ru

Целью исследований является разработка комплексной методики кратного повышения механических и трибологических свойств стали, заключающейся в электровзрывном легировании поверхностного слоя титаном и бором и последующем облучении интенсивным импульсным электронным пучком. В качестве материала исследований была использована нержавеющая сталь марки 12Х18Н10Т. Электровзрывное легирование образцов стали осуществляли на установке ЭВУ 60/10. В качестве легирующего элемента использовали титан и бор при различном соотношении масс титана и бора. Облучение легированного слоя стали осуществляли на установке «СОЛО» низкоэнергетичным интенсивным импульсным электронным пучком субмилли-микросекундной длительности воздействия. В результате выполненных исследований установлено, что комплексное модифицирование стали приводит к формированию многофазной структуры, максимальное содержание боридов титана в которой достигает 82 масс. %, характеризующейся высокими значениями микротвердости и износостойкости, превосходящими соответствующие характеристики исходной стали в 7 раз и 9 раз, соответственно.

Ключевые слова: сталь; электровзрывное легирование; импульсный электронный пучок; структура; свойства.

DEVELOPMENT OF A COMPREHENSIVE METHOD OF BORATING STAINLESS STEEL BY CONCENTRATED ENERGY FLOWS

Yu.F. Ivanov¹⁾, A.D. Teresov¹⁾, E.A. Petrikova¹⁾, O.V. Ivanova²⁾, D.A. Romanov³⁾

¹⁾Institute of High Current Electronics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences (IHCE SB RAS),
2/3 Akademicheskoy Ave., 634055 Tomsk, Russia,
yufi55@mail.ru; tad514@yandex.ru; elizmarkova@yahoo.com

²⁾Tomsk State University of Architecture and Building,

2 Solyanaya Sq., 634002 Tomsk, Russia, ivaov2017.ivanova@yandex.ru

³⁾Siberian State Industrial University, 42 Kirov Str., 654007 Novokuznetsk, Russia,
romanov_da@physics.sibsiu.ru

At present, boration is a promising method of chemical-heat treatment of metals and alloys, including steels. The most extended methods of boration are the saturation of the surface of a part or product with boron in gaseous, liquid and solid media in terms of industrial applications. More rarely, the boron saturation is performed directly during the casting of parts. At the stage of development are methods of thermo-cyclic boration, electron beam boration and boration using laser beams. It should be noted that forming boron gas mixtures are explosive, which imposes restrictions on the use of this technique. The limited use of borating in powders and pastes is due to the high labor-intensiveness and high cost of the processes, the difficulty of forming a certain structure and phase composition of hardened layer and the properties of core of part. The purpose of these studies is to develop a comprehensive methodology for multiply increase in mechanical and tribological properties of steel, consisting of alloying the surface layer of the material with a plasma flow resulting from an electric explosion of a titanium foil, on the surface of which a sample of amorphous boron powder was placed at the first stage. At the second stage of the modification, the alloyed steel was irradiated with an intense pulsed electron beam. The research material was AISI 321 stainless steel, widely used in industry. Electroexplosive alloying of steel samples was carried out on an EVU 60/10 setup. Titanium and boron were used as the alloying element at various mass ratios of titanium and boron. The alloyed steel layer was irradiated at the SOLO setup with a low-energy intense submilli- microsecond pulsed electron beam. As a result of the studies performed, it was established that the comprehensive modification of steel leads to the formation of a multi-element multiphase structure containing titanium, iron and chromium borides. The maximum content of titanium borides in the modified steel layer reaches 82 mass. %. It was shown that the modified steel is characterized by high values of microhardness and wear resistance, exceeding the corresponding characteristics of the original steel by 7 times and 9 times, respectively.

Keywords: steel; electroexplosive doping; pulsed electron beam; structure; properties.

Введение

Одним из наиболее эффективных и распространенных способов поверхностного упрочнения металлопродукции является химико-термическая обработка (ХТО) [1]. Методы ХТО позволяют получать в сравнительно тонком поверхностном слое

высокие твердость, коррозионную стойкость, износостойкость, жаростойкость и т.д. Перспективным методом ХТО в настоящее время является борирование [2]. Наиболее распространенными, в плане промышленного применения, методиками борирования являются насыщение бором в газооб-

разной, жидкой и твердой средах [2]. Перспективным для освоения является процесс жидкостного безэлектролизного борирования, который позволяет в широких пределах конструировать одно- или многофазную структуру поверхностного слоя и придавать заданные свойства сердцевине (от отожженного до закаленного состояния) [3]. Существенно реже насыщение бором производится непосредственно при отливке деталей [4]. На стадии развития находятся методы термоциклического борирования [5], электронно-лучевого борирования [6] и борирования с использованием лучей лазера [7]. Данный способ борирования по своему механизму является модификацией способа борирования из твердофазных насыщающих обмазок при химико-термической обработке [8]. Наиболее равномерное и однородное проникновение бора в поверхностный слой металла реализуется при использовании метода газового борирования. Борирование деталей производится в среде газов, содержащих оксиды, галогениды и водородные соединения бора. Выделяющийся при термическом разложении газов атомарный бор оседает на поверхности изделий и диффундирует вглубь металла. Следует отметить, что формирующиеся борированные смеси газов взрывоопасны, что накладывает ограничения на применение данной методики. Ограниченное применение борирования в порошках и пастах обусловлено высокой трудоемкостью и дороговизной процессов, трудностью формирования определенной структуры и фазового состава упрочненного слоя и свойств сердцевины. В заключение отметим, что бориды и борсодержащие материалы, в том числе и стали, нашли широкое применение в реакторостроении, что обусловлено большим сечением захвата нейтронов у атомов бора [9]. Успешным оказывается использование его для создания промежуточного слоя при соединении керамики с металлом. Сдерживающими факторами широкого использования в промышленности существующих методик борирования являются длительность процесса (десяtkи часов), высокая температура (1000–1200 °C) и низкий уровень экологичности.

В последние десятилетия получили развитие новые методы упрочнения и защиты поверхности материалов, основанные на использовании концентрированных потоков энергии: импульсных плазменных струй [10], в частности, электровзрывное легирование (ЭВЛ) и электровзрывное напыление (ЭВН) покрытий [11]. Их суть заключается в формировании необходимых структурно-фазовых состояний и свойств поверхностных слоев путем обработки металлов и сплавов плазменными струями продуктов электрического взрыва проводников. Гибкие возможности управления процессом упрочнения при изменении технологических параметров, конструктивная простота и надежность оборудования, позволяют говорить о перспективности дальнейших научных разработок в этой области.

Перспективным направлением развития способа электровзрывного напыления композиционных материалов на основе карбидов, нитридов, боридов и т.д. является модифицирование покрытий высокоинтенсивными электронными пучками. Разработка и создание энергокомплексов, позволяю-

щих генерировать электронные пучки, обладающие большими (по сравнению с лазерами) возможностями для контроля количества подводимой энергии, большим коэффициентом полезного действия, возможностью создания большей площади воздействия концентрированного потока энергии на обрабатываемый материал, меньшими коэффициентами отражения энергии, более высокой концентрацией энергии в единице объема материала, а соответственно, и большими возможностями перевода материала в неравновесное структурно-фазовое (нанокристаллическое, в отдельных случаях аморфное) состояние, дает возможность использовать электронные пучки в качестве эффективного инструмента для модификации поверхности металлов и сплавов [12].

Целью настоящей работы является апробация методики кратного повышения механических и трибологических свойств нержавеющей стали, заключающейся в комплексном воздействии, сочетающем электровзрывное легирование титаном и бором и последующем облучении интенсивным импульсным электронным пучком субмиллисекундной длительности.

Материалы и методы исследования

В качестве материала исследований была использована нержавеющая сталь марки 12X18H10T (ГОСТ 5632-72), имеющая следующий химический состав (вес. %): до 0.12 С – (17-18) Cr – (9-11) Ni – 0.8 Ti – до 2 Mn – до 0.8 Si – до 0.3 Cu – до 0.02 S – до 0.036 P (Fe – остальное). Образцы имели форму пластинок размерами 10x10x5 мм. На первом этапе обработку поверхности стали осуществляли методом электровзрывного легирования на электровзрывной установке ЭВУ 60/10 [11]. В качестве электропроводящего материала использовали фольгу технически чистого титана марки ВТ1-0. Навеска порошка бора располагалась на фольге титана. Использовали порошок аморфного бора (В-99В-ТУ 1-92-1549, В > 99%, диаметр частиц (0.5-5) мкм. Параметры электровзрывного легирования: плотность мощности воздействия 2,2 ГВт/м²; длительность импульса воздействия 100 мкс; масса фольги титана изменялась в пределах от 360.7 мг до 455.2 мг; масса порошка бора изменялась в пределах от 50 мг до 87.5 мг. На втором этапе проводили облучение модифицированной поверхности стали низкоэнергетичным интенсивным импульсным электронным пучком микро- субмиллисекундной длительности воздействия [13] при следующих параметрах: плотность энергии пучка электронов 40 Дж/см² и 20 Дж/см², длительность импульса воздействия пучка электронов 200 мкс и 50 мкс, количество импульсов 3 имп. Выбор режима облучения был основан на результатах моделирования температурного поля.

Исследование структуры силумина в исходном состоянии и после модифицирования осуществляли методами рентгеноструктурного анализа (дифрактометр XRD 6000), оптической (Микровизор металлографический μ Vizo-MET-221) и сканирующей (прибор SEM 515 Philips) и просвечивающей дифракционной (приборы JEM-2100F и ЭМ-125) электронной микроскопии. Анализ элементного состава образцов осуществляли методами SEM

(STEM)/EDAX. Свойства модифицированного слоя характеризовали, определяя микротвердость (прибор ПМТ-3, нагрузка на индентор 1 Н) и износостойкость (прибор TRIBOtechnik; условие сухого трения при комнатной температуре, контртело – шарик ШХ15 диаметром 6 мм, диаметр трека 4 мм, скорость вращения образца 2.5 см/с, нагрузка на индентор 10 Н, количество оборотов 8000). Износостойкость поверхностного слоя материала рассчитывали после проведения профилометрии образовавшегося трека.

Результаты и их обсуждение

Сталь 12Х18Н10Т в исходном состоянии (прокат и дополнительный отжиг при 1273 К (2 часа) с последующим охлаждением в масле), как показали исследования, выполненные методами оптической и сканирующей электронной микроскопии, является поликристаллическим агрегатом. Кристаллиты (зерна) преимущественно имеют неравноосную форму. Средний поперечный размер зерен 14.6 мкм (поперечный размер реальных зерен изменяется в пределах от 5.0 мкм до 33.6 мкм); средний продольный размер зерен 41 мкм (продольный размер реальных зерен изменяется в пределах от 13.5 мкм до 86.4 мкм). Наряду с этим, в исследуемой стали выявлены группы сравнительно мелких зерен, средние размеры которых 3.1 мкм (размер реальных зерен в группе изменяется в пределах от 1.0 мкм до 5.4 мкм). Усредняя размеры зерен (учитывая продольные и поперечные размеры, а также размеры мелких зерен), получили некоторый средний размер зерен стали 19.6 мкм (размер реальных зерен в стали изменяется в пределах от 1.0 мкм до 86.4 мкм).

Методами дифракционной электронной микроскопии тонких фольг установлено, что в зернах исходной стали присутствуют микродвойники и дислокации (рис. 1).

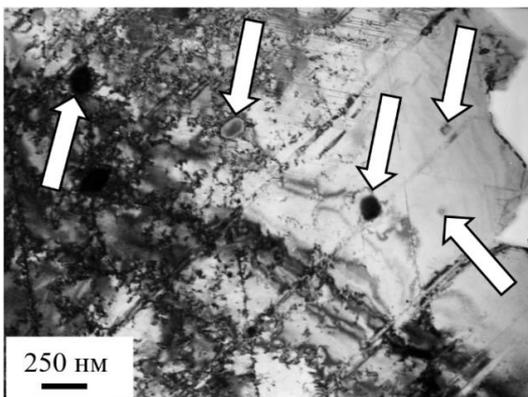


Рис. 1. Структура стали 12Х18Н10Т в исходном состоянии
Fig. 1. The structure of steel AISI 321 in the initial state

Скалярная плотность дислокаций, формирующих сетчатую субструктуру или субструктуру дислокационного хаоса, составляет $4.8 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Фазовый состав стали характеризуется наличием частиц карбида на основе хрома типа $M_{23}C_6$. Частицы, имеющие глобулярную форму, распределены хаотически в объеме зерна (рис. 1, частицы указаны стрелками) и в стыках границ зерен. Средний

размер частиц 167 нм (размер реальных частиц изменяется в пределах от 30 до 430 нм). Частицы, располагающиеся вдоль границ зерен, имеют форму протяженных прослоек.

Комплексная обработка стали, сочетающая электровзрывное легирование и облучения модифицированной поверхности электронным пучком, сопровождается формированием рельефной структуры, содержащей микрократеры и микротрещины (рис. 2).

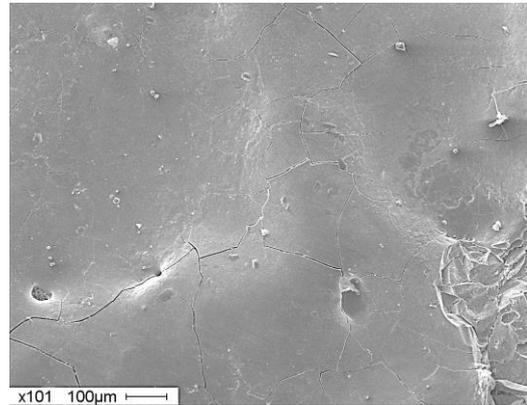


Рис. 2. Структура поверхности стали 12Х18Н10Т после модифицирования

Fig. 2. The surface structure of steel AISI 321 after of modification

Химический состав модифицированного слоя стали определяли методами микрорентгеноспектрального анализа. Характерное изображение энергетических спектров и результаты количественного анализа приведены на рис. 3. Анализируя результаты, представленные на рис. 3, можно отметить высокое относительное содержание бора в поверхностном слое модифицированной стали.

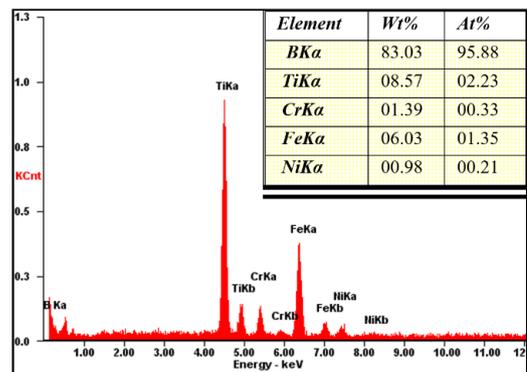


Рис. 3. Энергетические спектры поверхностного слоя стали 12Х18Н10Т после модифицирования

Fig. 3. Energy spectra of the surface layer of steel AISI 321 after of modification

Фазовый состав модифицированного слоя стали изучали методом рентгеноструктурного анализа. Пример рентгенограммы, полученной с поверхностного слоя модифицированной стали, представлен на рис. 4. Установлено, что поверхностный слой модифицированной стали является многофазным агрегатом и содержит, наряду с другими фазами, бориды титана состава TiB и TiB_2 . Относи-

тельное суммарное содержание боридов титана увеличивается с ростом массы фольги титана и навески порошка бора и достигает максимальных значений, равных 82 масс. %.

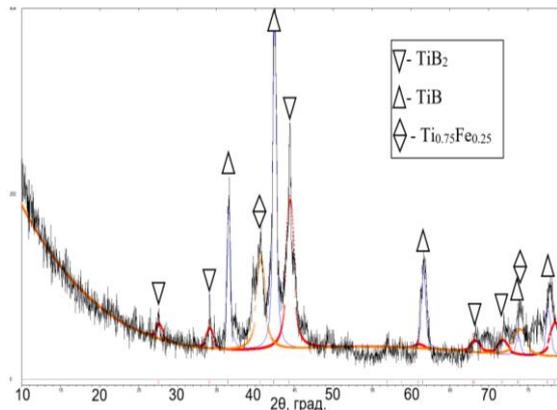


Рис. 4. Участок рентгенограммы поверхностного слоя стали 12X18H10T после модифицирования

Fig. 4. X-ray diffraction plot of the surface layer of steel AISI 321 after of modification

Установлено, что твердость и износостойкость стали после модифицирования достигает значений, превышающих твердость исходного состояния в 7 раз, износостойкость – более чем в 9 раз. Коэффициент трения модифицированной стали близок к коэффициенту трения стали в исходном состоянии.

Заключение

Осуществлена апробация методики кратного повышения механических и трибологических свойств нержавеющей стали 12X18H10T, заключающейся в комплексном воздействии, сочетающем электровзрывное легирование титаном и бором и последующем облучении интенсивным импульсным электронным пучком субмиллисекундной длительности. Выявлено формирование многофазного поверхностного слоя, относительное содержание боридов титана в котором достигает 82 масс. %. Установлено, что твердость и износостойкость модифицированного слоя стали достигает значений, превышающих твердость исходного состояния в 7 раз, износостойкость – более чем в 9 раз.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-19-00183).

Библиографические ссылки

1. Арзамасов Б.Н., Братухин А.Г., Елисеев Ю.С., Панайоти Т.А. Ионная химико-термическая обработка сплавов. Москва: Изд. МГТУ им Баумана; 1999. 400 с.
2. Ворошнин Л.Г. Борирование промышленных сталей и чугунов. Минск: Беларусь; 1981. 205 с.
3. Цих С. Г., Мартынов В. Н., Шкляр Н. Е. Жидкостное борирование. *Ритм* 2015; (8): 26-28.
4. Lovering D. G. Molten Salt Technology. New York: Plenum Press; 1982. 530 p.
5. Гурьев А.М., Козлов Э.В., Игнатенко Л.Н., Попова Н.А. Физические основы термодаточного борирования. Барнаул: Изд-во АлтГТУ; 2000. 2016 с.
6. Дашеев Д.Э., Смирнягина Н.Н., Халтанова В.М. Особенности электронно-лучевого борирования низкоуглеродистых сталей в вакууме. *Вестник Бурятского государственного университета* 2011; (3): 195-199.

7. Kulka, M.; Pertek, P. Microstructure and properties of borided 41Cr4 steel after laser surface modification with re-melting. *Appl. Surf. Sci.* 2003 214: 278-288.
8. Семенов А.П., Сизов И.Г., Смирнягина Н.Н. и др. Способ электронно-лучевого борирования стали и чугуна. *Патент РФ № 2186872*; 2002. БИ №22.
9. Палеха В.А., Гетьман А.А. Бор. Свойства и применение в ядерной энергетике. *Литье и металлургия* 2017 91 (3): 91-94.
10. Грибков В.А., Григорьев Ф.И., Калинин Б.А., Якушин В.Л. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов. Москва: Круглый год; 2001. 528 с.
11. Багаутдинов А.Я., Будовских Е.А., Иванов Ю.Ф., Громов В.Е. Физические основы электровзрывного легирования металлов и сплавов. Новокузнецк: СибГИУ; 2007. 301 с.
12. Rotshtein V., Ivanov Yu., Markov A. Chapter 6 in Book "Materials surface processing by directed energy techniques" p. 205-240. / Ed. by Y. Pauleau, Elsevier, 2006, 736 p.
13. Devyatkov V.N., Koval N.N., Schanin P.M., Grigoryev V.P., Koval T.B. *Laser and Particle Beams* 2003; 21: 243-248.

References

1. Arzamasov B.N., Bratuhin A.G., Eliseev Ju.S., Panajoti T.A. Ionная химико-термическая обработка сплавов [Ionic chemical heat treatment of alloys]. Moskva: Izd. MG TU im Bauman; 1999. 400 s. (In Russian).
2. Voroshnin L.G. Borirovanie promyshlennyyh sta-lej i chugunov [Industrial steel and iron casting]. Minsk: Belarus'; 1981. 205 s. (In Russian).
3. Cih S. G., Martynov V. N., Shklyar N. E. Zhidkostnoe borirovanie [Liquid boronization]. *Ritm* 2015; (8): 26-28. (In Russian).
4. Lovering D. G. Molten Salt Technology. New York: Plenum Press; 1982. 530 p.
5. Gur'ev A.M., Kozlov Je.V., Ignatenko L.N., Popova N.A. Fizicheskie osnovy termociklicheskogo bori-rovanija [Physical basis of thermocyclic boronization]. Barnaul: Izd-vo AltG-TU; 2000. 2016 s. (In Russian).
6. Dashev D.Je., Smirnjagina N.N., Haltanova V.M. Osobennosti jelektronno-luchevogo borirovanija nizkouglerodistyh stalej v vakuume [Features of electron-beam boronization of low-carbon steels in vacuum]. *Vestnik Burjatskogo gosudarstvennogo universiteta* 2011; (3): 195-199. (In Russian).
7. Kulka, M.; Pertek, P. Microstructure and properties of borided 41Cr4 steel after laser surface modification with re-melting. *Appl. Surf. Sci.* 2003 214: 278-288.
8. Semenov A.P., Sizov I.G., Smirnjagina N.N. i dr. Sposob jelektronno-luchevogo borirovanija stali i chuguna [Method of electron beam boring of steel and cast iron]. Patent RF № 2186872; 2002. BI №22. (In Russian).
9. Paleha V.A., Get'man A.A. Bor. Svoystva i prime-nenie v jadernoj jenergetike [Properties and applications in nuclear power]. *Lit'e i metallurgija* 2017 91 (3): 91-94. (In Russian).
10. Gribkov V.A., Grigor'ev F.I., Kalin B.A., Jakushin V.L. Perspektivnyje radiacionno-puchkovye tehnologii obrabotki materialov [Perspective radiation-beam technologies for processing materials]. Moskva: Kruglyj god; 2001. 528 s. (In Russian).
11. Bagautdinov A.Ja., Budovskih E.A., Ivanov Ju.F., Gromov V.E. Fizicheskie osnovy jelektrorozryvnogo legirovanija metallov i spлавov [Physical bases of electroexplosive doping of metals and alloys]. Novokuzneck: SibGIU; 2007. 301 s. (In Russian).
12. Rotshtein V., Ivanov Yu., Markov A. Chapter 6 in Book "Materials surface processing by directed energy techniques" p. 205-240. / Ed. by Y. Pauleau, Elsevier, 2006, 736 p.
13. Devyatkov V.N., Koval N.N., Schanin P.M., Grigoryev V.P., Koval T.B. *Laser and Particle Beams* 2003; 21: 243-248.