

На правах рукописи



Иванова Татьяна Геннадьевна

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
ОДНОВРЕМЕННОГО НАСЫЩЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ
СТАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ БОРОМ, ХРОМОМ И ТИТАНОМ**

Специальность 05.16.01 – «Металловедение и термическая
обработка металлов и сплавов»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Новокузнецк – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

Научный руководитель: **Гурьев Алексей Михайлович**
доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры начертательной геометрии и графики
ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический
университет им. И.И. Ползунова»

Официальные оппоненты:
Колубаев Александр Викторович
доктор физико-математических наук, профессор,
заведующий лабораторией физики упрочнения поверхности
ФГБУН «Институт физики прочности и материаловедения
Сибирского отделения Российской академии наук»,
г. Томск

Ишков Алексей Владимирович
доктор технических наук, доцент,
профессор кафедры технологии конструкционных
материалов и ремонта машин ФГБОУ ВО «Алтайский
государственный аграрный университет», г. Барнаул

Ведущая организация:
ФГБОУ ВО «Восточно-Сибирский государственный
университет технологий и управления», г. Улан-Удэ

Защита состоится 05 декабря 2017 г. в 13-00 часов в аудитории ЗП на заседании диссертационного совета Д 212.252.01 при ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет» по адресу: 654007, г. Новокузнецк, Кемеровская область, ул. Кирова, д. 42, СибГИУ.

Факс: 8(3843) 46-57-92.
E-mail: ds21225201@sibsiu.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет» www.sibsiu.ru.

Автореферат разослан « » 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.252.01,
д.т.н., профессор



О.И. Нохрина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Из всех материалов известных в технике, сталь – это материал, который сочетает в себе прочность, надежность и долговечность, поэтому она является основным материалом для изготовления ответственных изделий, подвергающихся высоким нагрузкам. Высокая температура, статические и динамические нагрузки, старение стали приводят к необратимым изменениям структуры и свойств. В процессе эксплуатации подвергаются наиболее интенсивным внешним воздействиям поверхностные слои деталей и инструмента, поэтому зачастую структура и свойства поверхностных слоев оказывает важное влияние на работоспособность изделий в целом.

Вопросы создания функционально-градиентных поверхностных слоев, обладающих уникальными механическими, технологическими и специальными свойствами, привлекают особое внимание, что делает актуальными исследования, направленные на создание таких поверхностей, поэтому в последнее время большой интерес проявляется к методам поверхностной обработки сталей и нанесения функциональных покрытий.

Одним из наиболее перспективных способов нанесения покрытий является химико-термическая обработка (ХТО). ХТО существенно изменяет физико-химические свойства поверхностных слоев, и служит одним из эффективных и широко применяемых в промышленности методов повышения надежности и долговечности деталей машин, инструмента.

К перспективным методам ХТО относятся борирование, хромирование, силицирование, титанирование, а также двухкомпонентное насыщение: борохромирование, хромосилицирование, боротитанирование.

Основные усилия исследователей, изучающих процессы ХТО, сосредоточены на установлении механизмов и закономерностей диффузионного проникновения различных элементов в металлическую основу, а также на изучении характера роста, особенностей формирования и свойств образующихся диффузионных зон.

Объектом исследования является процесс диффузии бора в углеродистых и легированных сталях при их одновременном насыщении бором, хромом и титаном, **предметом исследования** – диффузионные покрытия на основе бора, оказывающие определяющее влияние на формирование структуры многокомпонентных бор-содержащих покрытий на сталях.

Цель диссертационной работы состоит в исследовании влияния одновременной диффузии бора, хрома и титана в стали на фазовый состав, физические и механические свойства диффузионных слоев, разработке новых технологий комплексного поверхностного легирования сталей бором, хромом и титаном.

Для достижения поставленной цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Исследовать процесс одновременной диффузии бора, хрома и титана в сталях.

2. Изучить характеристики покрытий (элементный состав, толщина и микротвердость диффузионных слоев) при одновременном насыщении сталей бором, хромом и титаном в зависимости от различных температурно-временных циклов;

3. Определить фазовый состав и структуру полученных многокомпонентных диффузионных слоев на поверхности сталей различных классов.

4. Установить и научно обосновать зависимости, связывающие физико-механические свойства сталей с параметрами химико-термической обработки.

5. Разработать и внедрить в производство технологию одновременного поверхностного насыщения бором, хромом и титаном углеродистых и легированных сталей.

Методы решения задач научного исследования. Исследования процесса и механизма диффузии при комплексном насыщении сталей бором, хромом и титаном, проводились с использованием программно-аппаратного комплекса Thixomet Pro® (включает программное обеспечение Thixomet® и инвертированный оптический микроскоп Carl Zeiss Axio Observer Z1m), полуавтоматического универсального твердомера МН-6, электронной микроскопии на растровых электронных микроскопах JEOL, TESCAN, Phenom 2G Pro; сканирующей зондовой микроскопии на атомно-силовом микроскопе Femtoskan FBM 9-30; элементного анализа с применением рентген-флуоресцентного анализатора X-MET 7500 и энергодисперсионного анализатора X-MAX Pro и программных комплексов INCA ENERGY и Aztec Automated; фазового анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6.0.

Научная новизна диссертационного исследования заключена в следующих результатах:

1. Получены новые количественные данные о коэффициентах диффузии бора в процессах одновременного насыщения сталей Ст3, 5ХНВМФ и Х12М бором, хромом и титаном.

2. Определена температурная зависимость энергии активации и коэффициентов диффузии бора в процессе одновременной диффузии бора, хрома и титана в поверхность сталей различных классов.

3. Установлены новые закономерности кинетики образования комплексного многокомпонентного слоя, содержащего бор, хром и титан в качестве легирующих элементов.

4. Выявлены механизмы и условия формирования комплексных боридных покрытий, которые позволяют управлять процессом насыщения и получать покрытия с заданными составом, структурой и свойствами.

5. Установлены оптимальный состав насыщающей среды и технологические параметры процесса одновременного диффузионного насыщения бором, хромом и титаном углеродистых сталей.

Теоретическая значимость заключается в том, что получены данные по комплексной диффузии бора одновременно с хромом и титаном, дающие представление об особенностях формирования сложных диффузионных

покрытий на сталях и возможностях управления свойствами и характеристиками получаемых покрытий. Разработаны комплексные методики регистрации диффузионной активности атомов бора при помощи весового, рентгенофазового с привлечением энергодисперсионного и рентген-флуоресцентного методов анализа.

Практическая значимость заключается в разработке способа одновременного многокомпонентного насыщения бором, хромом и титаном, позволяющего значительно (в 1,5 – 7 раз) сократить время процесса насыщения, управлять физико-механическими свойствами комплексных диффузионных покрытий, а также прогнозировать фазовый состав и свойства комплексных покрытий на основе бора, хрома и титана, обеспечивая заданные эксплуатационные свойства. Полученные результаты подтверждены актами производственных испытаний деталей машин, упрочненных разработанным способом и полученным патентом на изобретение РФ.

Основные научные положения, выносимые на защиту.

1. Значения параметров диффузии бора в процессах одновременного диффузионного упрочнения сталей бором, хромом и титаном, полученные теоретическим и опытным путем.

2. Температурная зависимость энергии активации диффузии бора в процессе одновременного диффузионного насыщения бором, хромом и титаном поверхности сталей различных классов.

3. Кинетика формирования диффузионного слоя на стали в процессе одновременного диффузионного насыщения бором, хромом и титаном.

4. Состав насыщающей среды и технология комплексного диффузионного насыщения углеродистых сталей бором, хромом и титаном.

Достоверность и обоснованность результатов подтверждается использованием современного аттестованного оборудования и апробированных методов анализа, корректной постановкой задач, обоснованностью принятых допущений, согласием с экспериментальными данными и результатами других исследователей.

Апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждались на следующих научных мероприятиях: VI сессии Научного совета РАН по механике (Белокуриха, 2012); I Всероссийской научной конференции молодых ученых «Перспективные материалы в технике и строительстве» (ПМТС-13), г. Томск, 2013 г.

External fields processing and treatment technology and preparation of nanostructure of metals and alloys, Russia-China International Workshop, 1-7 Oktober 2014, Novokuznetsk; международной конф. «Актуальные вопросы науки и образования», Москва, 2015 г, XIII - XVI Международных научно-практических конференциях «Проблемы и перспективы развития литейного, сварочного и кузнечно-штамповочного производств», г. Барнаул, 2013–2016 гг, I–IV Международных научно-практических конференциях «Актуальные проблемы в машиностроении», г. Новосибирск, 2014-2017 гг.

Соответствие паспорту специальности. Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов» п. 1 «Изучение взаимосвязи химического и фазового составов (характеризуемых различными типами диаграмм), в том числе диаграммами состояния с физическими, механическими, химическими и другими свойствами сплавов», п. 4 «Изучение взаимосвязи химического и фазового составов (характеризуемых различными типами диаграмм), в том числе диаграммами состояния с физическими, механическими, химическими и другими свойствами сплавов», п. 6 «Изучение взаимосвязи химического и фазового составов (характеризуемых различными типами диаграмм), в том числе диаграммами состояния с физическими, механическими, химическими и другими свойствами сплавов».

Связь работы с научными темами и программами. Основные результаты диссертационной работы были получены автором при проведении исследований, выполнявшихся в 2010-2016 гг. в рамках следующих НИР: грант РФФИ и Администрации Алтайского края «р_Сибирь_а»: проект №13-08-98107 «Исследование механизма диффузионных процессов при формировании на поверхности железо-углеродистых сплавов комплексных диффузионных покрытий на основе бора, хрома и титана», в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки РФ «проект № 885: Разработка научных основ управления процессами структурообразования материалов и покрытий при модифицировании многокомпонентными системами».

Публикации и личный вклад автора. В список основных публикаций по теме диссертации включены 26 работ, в том числе 10 статей в ведущих рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ (2 из которых цитируется международными базами Scopus и Web of Science), 5 статей в региональных изданиях, 10 материалов докладов в сборниках международных, всероссийских и региональных конференций, 1 патент на изобретение РФ.

Все результаты, изложенные в диссертации, получены автором лично или в соавторстве при его непосредственном участии. Выбор направлений и методов исследования, постановка и решение прикладных задач осуществлены совместно с научным руководителем. Расчет коэффициентов и энергий активации диффузии, обработка экспериментальных данных, оптимизация и разработка технологических параметров многокомпонентного диффузионного насыщения стали 45 бором, хромом и титаном выполнялись автором самостоятельно. Соавторы совместных публикаций принимали участие в разработке отдельных решений, проведении и обработке результатов некоторых экспериментов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка используемой литературы из 116 наименований. Общий объем основной части состоит из 142 страниц и включает 61 рисунок и 15 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, определены цель и задачи исследования, указаны новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, описана структура работы и функциональные связи между отдельными главами, сформулированы цель, задачи, объект и предмет исследования, что определяет общую концепцию диссертационного исследования и используемый инструментарий.

Первая глава «Состояние вопроса и задачи исследования» представляет обзор известных результатов исследований технологии химико-термической обработки, в том числе насыщения бором, хром, титаном, и совмещенных процессах. Обобщены литературные данные о известных особенностях процесса насыщения и диффузии бора, хрома и титана в сталях. Показано, что поверхностное упрочнение стальных изделий методами диффузионного насыщения актуальна для современного машиностроения, однако, большинство работ в этой области носит полуэмпирический характер, а проблема одновременного многокомпонентного насыщения поверхности стали атомами разнородных металлов и неметаллов имеет крайне малое освещение.

Во второй главе «Материалы и методика исследований» определены основные материалы для исследований, обоснован их выбор и приведены свойства. Исследование механизма и кинетики формирования диффузионных слоев проводили на поверхности сталей Ст3сп (ГОСТ 380-2005), 5ХНВМФ, Х12М (ГОСТ 5950-2000). Элементные составы сталей уточнялись при помощи оптико-эмиссионного спектрометра «GNR Solaris CCD Plus».

В разделе «Методика экспериментов» описаны методики, которыми пользовались при проведении исследований. Для исследования элементного состава применяли рентген-флуоресцентный анализатор X-MET 7500, оптико-эмиссионный спектрометр «GNR Solaris CCD Plus», энергодисперсионный анализатор X-MAX, согласно стандартным методикам. Металлографические исследования проводили на микроскопе Carl Zeiss Axio Observer Z1m, входящем в состав программно-аппаратного комплекса «Thixomet Pro».

Вырезку образцов производили с помощью автоматического прецизионного станка «MICRACUT-201». После вырезки темплеты запрессовывались в компаунд на основе фенолформальдегидных смол с помощью автоматического пресса «METAPRESS». Шлифовку и полировку образцов проводили на автоматическом шлифовально-полировальном станке «DIGIPREP».

Структурный состав и строение диффузионных покрытий изучали с помощью оптического микроскопа Carl Zeiss Axio Observer Z1m, входящего в состав аналитического комплекса Thixomet Pro. Элементный анализ покрытий проводили с помощью аналитического комплекса AZTEC Automated, включающего электронный сканирующий микроскоп Tescan Mira 3 с энергодисперсионным анализатором X-MAX Pro с площадью кристалла 80 мм².

Насыщение проводили как из порошковой засыпки, так и из обмазок. При насыщении из порошковых смесей образцы упаковывали в жаростойкий

контейнер, засыпая их порошковой насыщающей смесью. Контейнер при этом не герметизировали, так как применяемые насыщающие среды являлись самозащитными – при нагреве на поверхности смеси образовывалась защитная пленка, надежно предохраняющая реакционное пространство от проникновения кислорода воздуха. При насыщении из обмазок, порошковую смесь разводили в воде до пастообразной консистенции, наносили обмазку на образцы слоем толщиной 4-5 мм, после чего осуществляли сушку на воздухе до образования твердой корки. Насыщение проводили в камерной печи типа СНОЛ при температурах 850, 900, 950 °С.

Компоненты насыщающей смеси предварительно просеивали через сито с размером ячеек 200 мкм. Смешивание компонентов осуществляли в планетарной мельнице МП-4-1 при частоте вращения водила – 1500 об⁻¹, частоте вращения стаканов – 1290 об⁻¹ (режим самоизмельчения компонентов смеси).

В разделе «Методика определения адсорбции бора» представлена методика расчета параметра адсорбции активных атомов бора поверхностью насыщаемых сталей. Данные расчеты необходимы для определения параметра «мощность диффузионного источника» в дальнейших расчетах энергии активации и коэффициентов диффузии. Определение параметров диффузии производили весовым методом.

Адсорбция характеризуется числом частиц, адсорбированных на единицу поверхности. Если поверхность адсорбента неизвестна, то количество поглощённого газа относят к 1 см³ или 1 г адсорбента:

$$a_i = \frac{n_i}{S} = \frac{n_i}{m} = \frac{n_i}{V} \quad (1)$$

В третьей главе «Физические основы создания новых насыщающих сред для комплексного диффузионного борирования» приведено обоснование выбора компонентов, входящих в состав диффузионно-активных сред для одновременного насыщения сталей бором, хромом и титаном.

Расчеты адсорбции в системе газ – твёрдое тело производили при допущениях Лэнгмюра:

- адсорбент – совокупность одинаковых адсорбционных центров, т. е. поверхность адсорбента однородна;
- межмолекулярными взаимодействиями адсорбата на поверхности можно пренебречь;
- каждый центр адсорбции взаимодействует только с одной молекулой адсорбата, причём молекулы адсорбата не перемещаются по поверхности.

Эксперимент по определению адсорбции проводили в двухслойной обмазке, первый слой которой состоял из насыщающей среды, второй – из оксида кремния SiO₂, который расплавляясь при температуре насыщения 920°С, ограничивал выход активных газов благодаря образованию на поверхности активной обмазки вязкой малопроницаемой пленки. Регистрацию разницы давлений производили манометрическим путем. Отсутствие диффузионного

слоя контролировали путем микроскопических исследований. Результаты определения показателей адсорбции приведены в таблице 1.

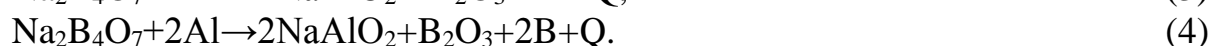
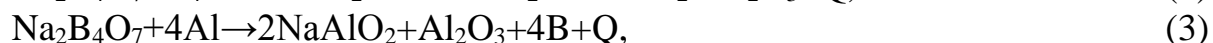
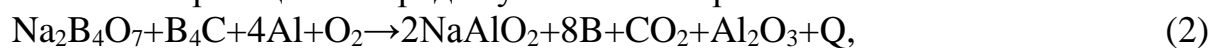
Преобразуя $n = K \frac{e^{-Q/RT}}{\sqrt{T}}$, при условии, что $a = \frac{m \cdot N_a}{MS}$, и, решая полученное выражение $Q = \ln\left(\frac{N_a \cdot \sqrt{T} \cdot m}{K \cdot M}\right) \cdot R \cdot T$, получим теплоту адсорбции $Q=146,5$ кДж/моль. Следовательно, адсорбция при борировании протекает по механизму хемосорбции, т.е. химического взаимодействия с поверхностью железа, так как известно, что физическая адсорбция имеет величину теплоты, не превышающую 50 кДж/моль, тогда как хемосорбция характеризуется величинами теплоты 120–300 кДж/моль.

Таблица 1 – Результаты эксперимента по определению величины адсорбции

Образец	m, 10 ⁻⁶ кг	S, 10 ⁻⁶ м ²	Давление Р, Па	a, г/г
Обмазка	33,6	11,01	84	0,282
Обмазка+1 мм SiO ₂	34,7	11,07	93	0,290
Обмазка+2 мм SiO ₂	39,4	11,02	147	0,331
Обмазка+3 мм SiO ₂	42,8	11,04	265	0,359

В разделе «Термодинамические основы химических реакций» приведены результаты термодинамических расчетов энергетического потенциала и констант равновесия некоторых наиболее вероятных реакций в насыщающей среде с образованием диффузионно-активных атомов бора и последующие реакции между бором и железом, как основным элементом стали, с образованием диффузионного покрытия. Расчеты проводились для интервала температур от 25°С до 1100°С. Выбор температур продиктован тем, чтобы получить максимально развернутую картину взаимодействия компонентов насыщающей смеси и насыщаемого материала от нормальных условий до максимальной температуры, при которой производится борирование. Результаты термодинамических расчетов приведены на рисунках 1 и 2.

Как видно из графиков распределения энергии Гиббса и константы равновесия, в насыщающей обмазке прямое восстановление буры карбидом бора термодинамически невыгодно и поэтому невозможно. Наиболее вероятными реакциями в данных условиях являются реакции с участием алюминия в качестве восстановителя реакции в порядке убывания энергии Гиббса:



Из приведённых реакций видно, что в результате их протекания кроме активных атомов бора образуются оксиды бора и алюминия, что приводит к образованию защитной пленки на поверхности обмазки.

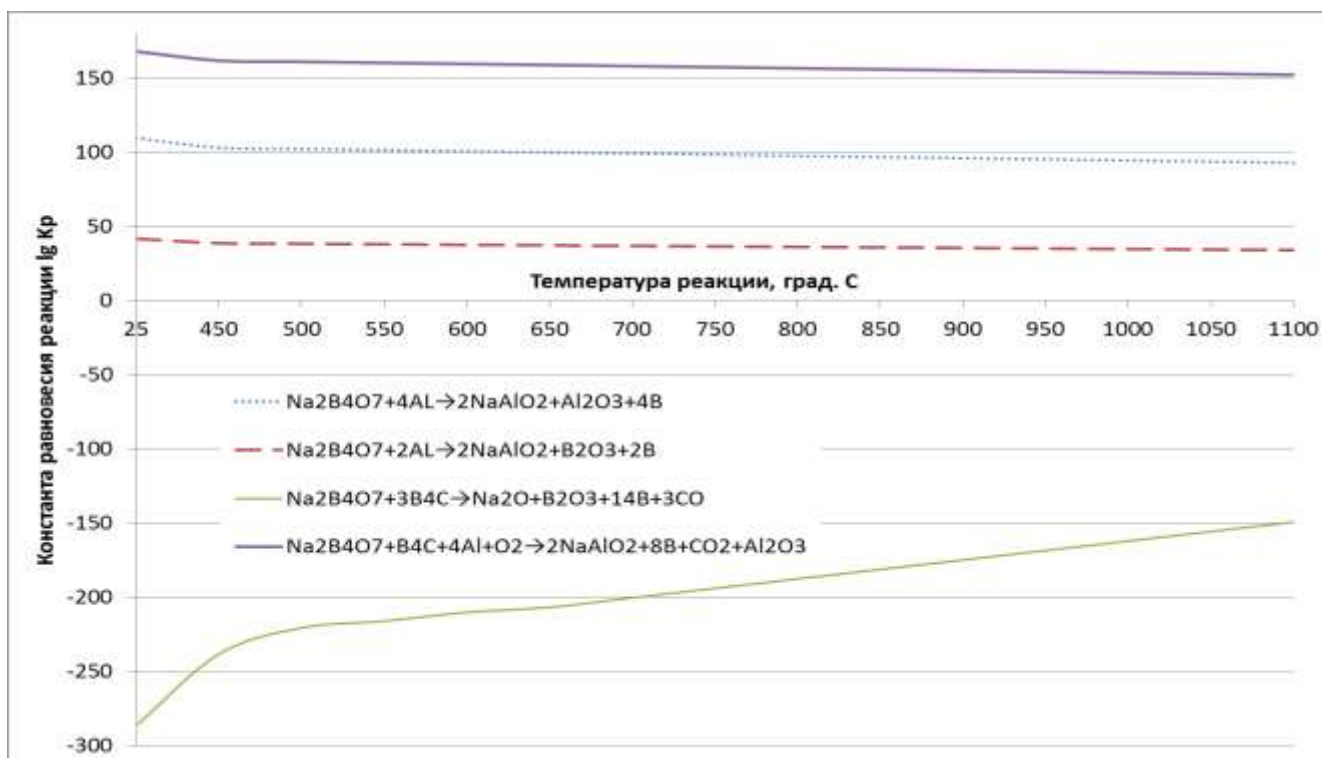


Рисунок 1 – Константа равновесия реакций в насыщающей среде с образованием активированных атомов бора

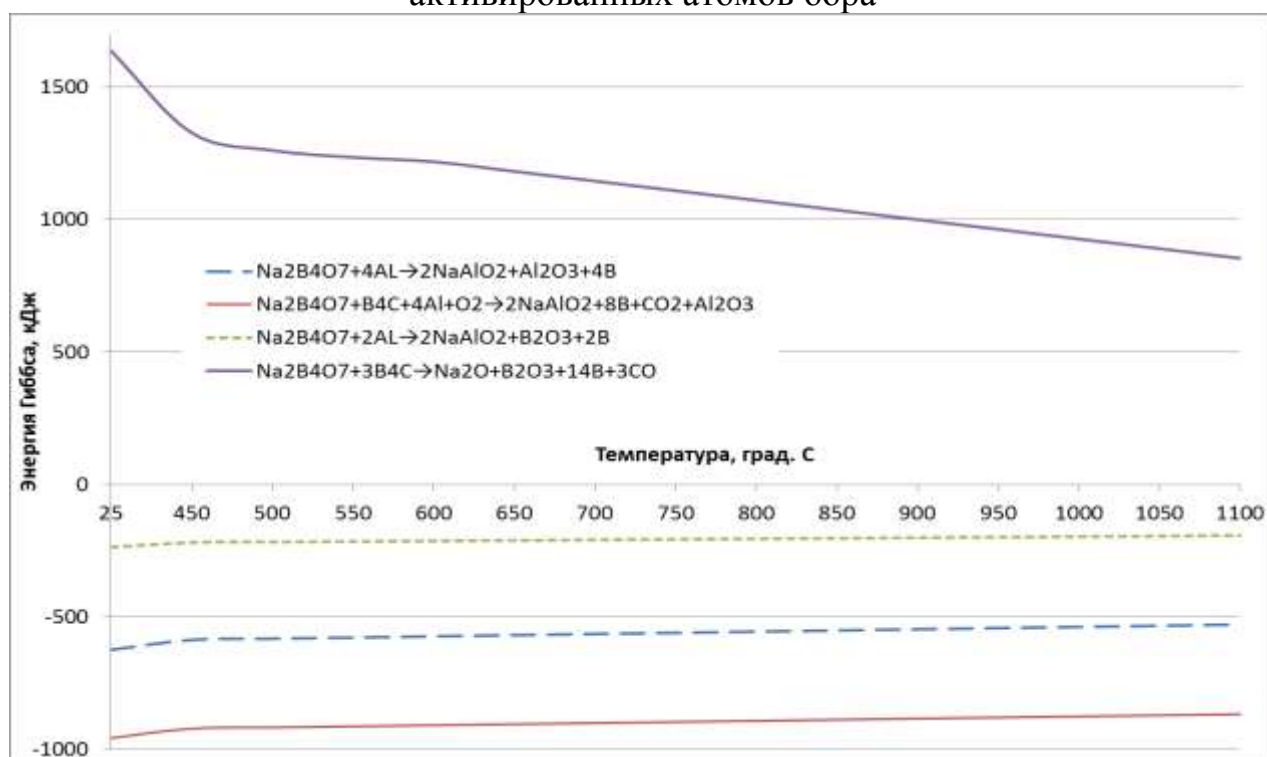


Рисунок 2 – Энергия Гиббса реакций в насыщающей среде с образованием активированных атомов бора

По результатам термодинамического моделирования в качестве основных компонентов насыщающих сред выбраны карбид бора, феррохром и ферротитан. В качестве активных балластных добавок использовались соединения бора –

тетраборат натрия (бура), графит, галоидные соединения натрия и аммония (фториды и хлориды), дибориды хрома и титана, оксиды железа.

В качестве насыщающих сред применяли:

1. 50 % B_4C +40 % $FeCr$ +3 % NaF +7 % графита;
2. 50 % B_4C +40 % $FeTi$ +3 % NaF +7 % графита;
3. 46 % B_4C +20 % $FeCr$ +20 % $FeTi$ +3 % NaF +3 % $NaCl$ +4 % $Na_2B_2O_7$ +4 % Al .

Полученные с применением насыщающих сред диффузионные покрытия на сталях Ст3, стали 45 и 5ХНВМФ представлены на рисунках 3 и 4.

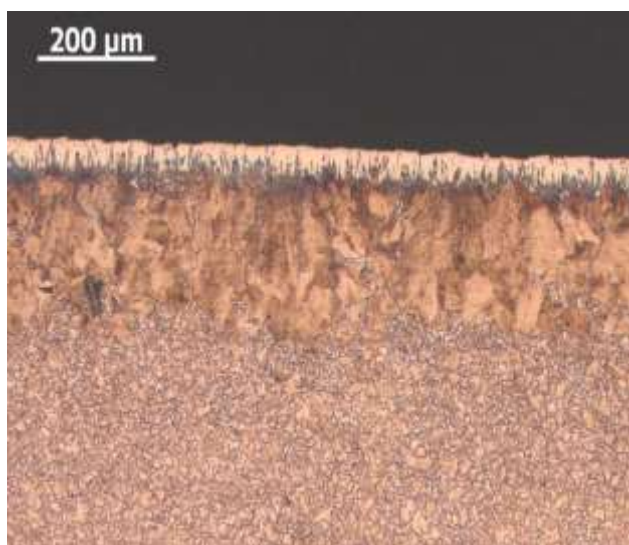


Рисунок 3 – Микроструктура однофазного диффузионного боридного слоя, состоящего из гемиборида железа Fe_2B , легированного Cr и Ti

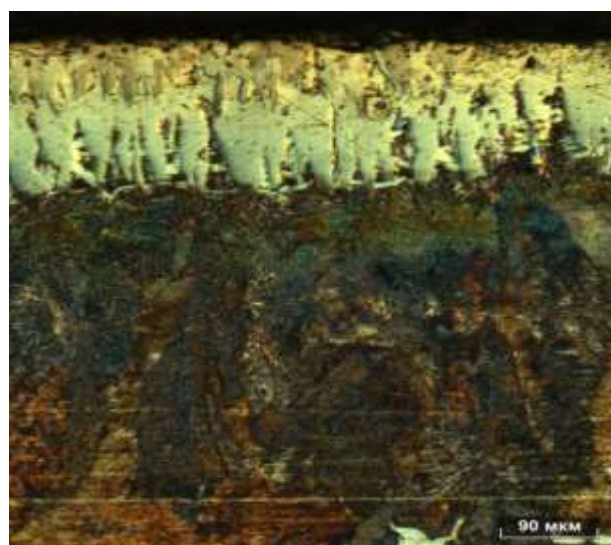


Рисунок 4 – Микроструктура двухфазного диффузионного боридного слоя (верхний игольчатый слой представлен моноборидом FeB , нижний – гемиборидом Fe_2B , оба борида легированы Cr и Ti)

Раздел «Диффузия бора в условиях одновременного насыщения сталей бором, хромом и титаном» посвящена исследованию толщины боридного слоя от температурно-временных параметров. В результате проведённых исследований получены экспериментальные зависимости толщины боридного слоя на Ст3, сталях 5ХНВМФ и Х12МФ от температурно-временных параметров процесса, приведённые на рисунках 5, 6 и 7. Относительная погрешность измерений толщины боридного слоя не превышала 3%.

Из представленных рисунков видно, что на стали Ст3 толщина боридного слоя не достигает значений, приводящих к самопроизвольному скалыванию боридного слоя («самоскол»). На стали 5ХНВМФ самопроизвольное скалывание слоя начинается при значениях 160 мкм и выше. На стали Х12МФ это значение еще ниже – 120 мкм. Самопроизвольное скалывание боридного слоя проявляется при остывании упрочненного изделия до комнатной температуры, когда боридный слой отщёлкивается без приложения каких-либо усилий, под действием

внутренних напряжений. Таким образом, исходя из рисунков 6 и 7 в качестве «рабочих» значений максимальные толщины боридного слоя приняты: для стали 5ХНВМФ – 140 мкм, для стали Х12МФ – 100 мкм.

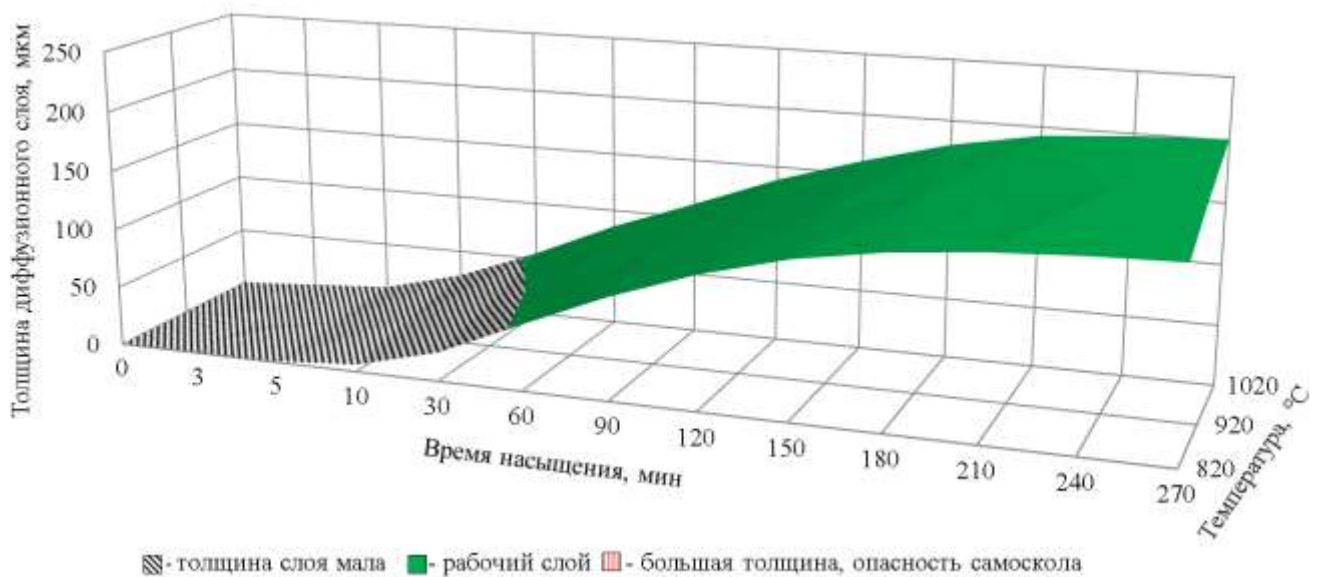


Рисунок 5 – Экспериментальная зависимость толщины диффузионного слоя от температурно-временных параметров насыщения стали Ст3 бором, хромом и титаном

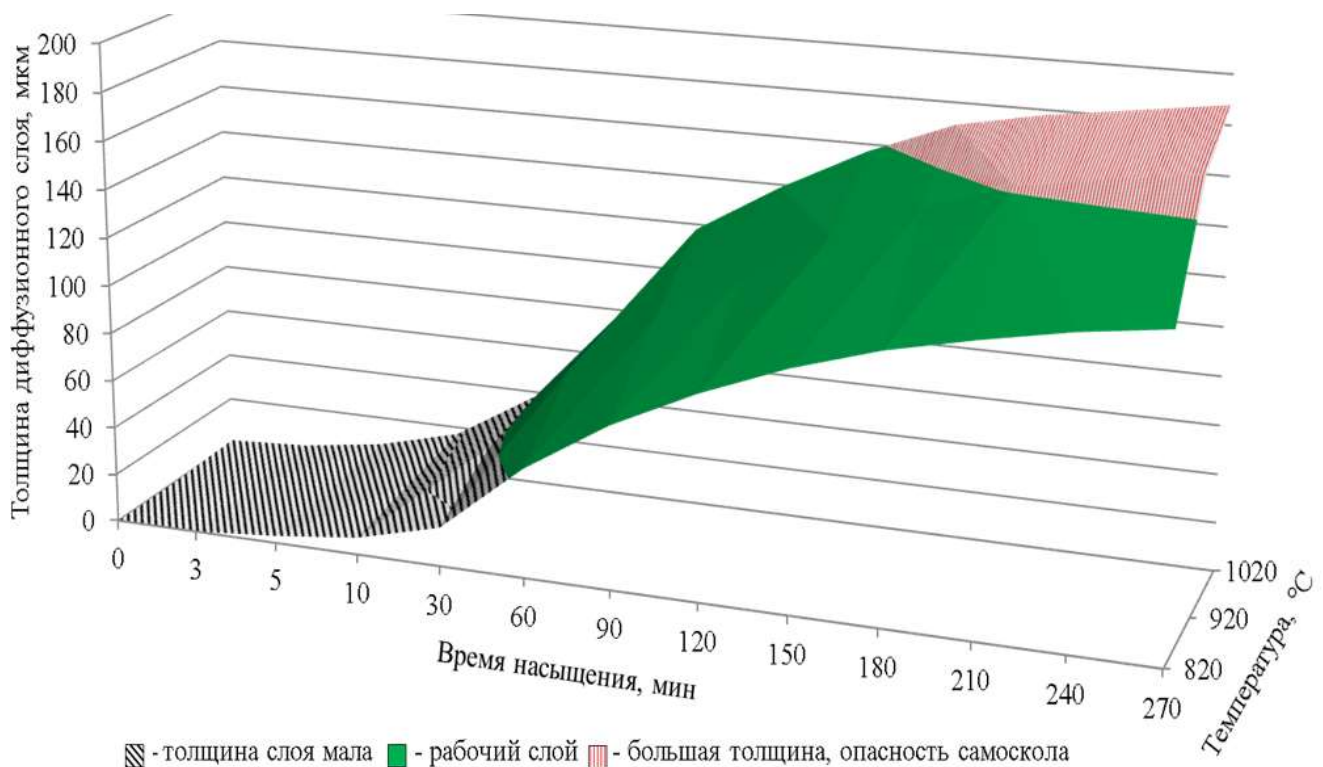


Рисунок 6 – Экспериментальная зависимость толщины диффузионного слоя от температурно-временных параметров насыщения стали 5ХНВМФ бором, хромом и титаном

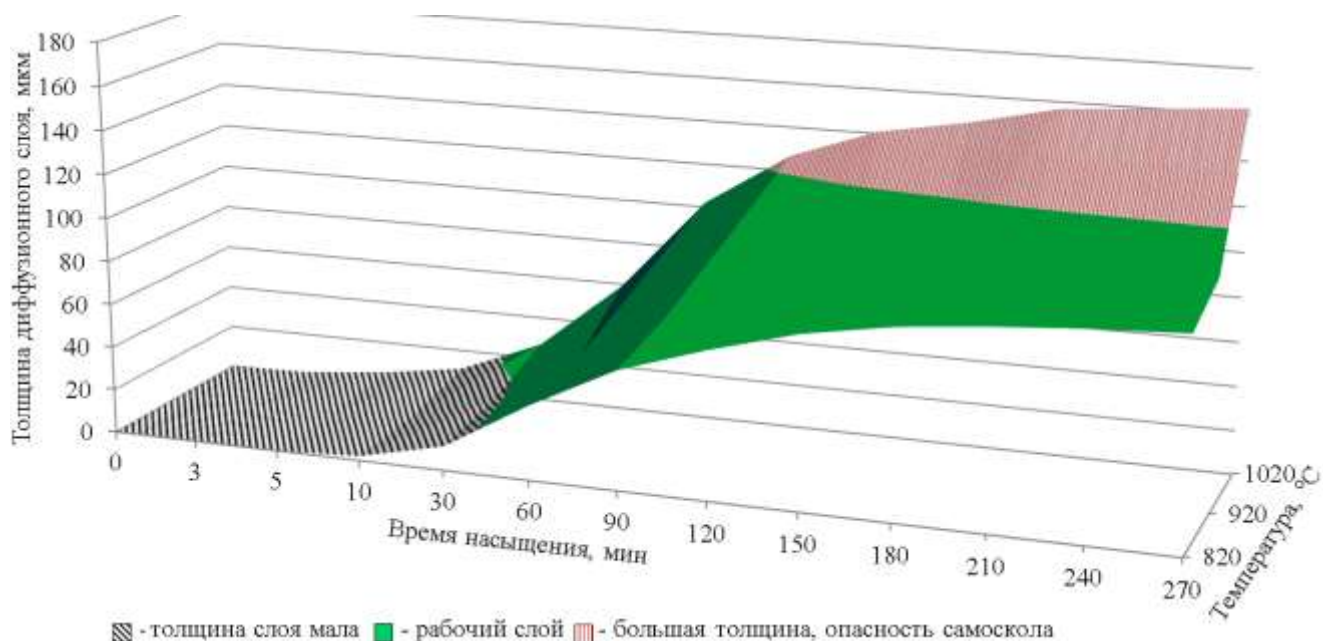


Рисунок 7 – Экспериментальная зависимость толщины диффузионного слоя от времени насыщения на стали X12МФ бором, хромом и титаном

Как видно из представленных графиков, скорость формирования диффузионного слоя боридов на сталях различных марок зависит от температуры и эта зависимость носит одинаковый характер. Максимальная возможная толщина слоя боридов зависит от температуры процесса насыщения и марки стали (т.е. ее элементного состава) – чем больше легирующих элементов содержит сталь, тем меньшей максимальной толщины диффузионный слой может на ней сформироваться.

Анализируя графики, приведенные на рисунках 5–7, видно, что весь процесс насыщения можно разбить на 3 стадии по перегибам кривых:

- 1 стадия (от 0 до 3 мин) процесс образования и накопления активированных атомов диффузанта посредством адсорбции, совмещенный с атомарной диффузией по межзеренным границам;
- 2 стадия – от 3 до 10 мин – накопление активированных атомов, образование активных комплексов, процесс диффузии, совмещенный с образованием слоя боридов;
- 3 стадия – установившийся процесс диффузии через слой боридов с последующим ростом слоя боридов за счет реакционной диффузии.

Для учета и понимания механизмов диффузии, а также влияния различных фаз на процессы диффузии и формирование покрытия правильнее воспользоваться вторым уравнением Фика. При условии, что коэффициент диффузии не зависит от концентрации для одномерной диффузии в дифференциальной форме можно записать:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5)$$

Решение возможно при двух типах граничных условий: диффузия из постоянного источника и диффузия из непостоянного источника.

Решение при граничных условиях диффузии из постоянного источника хорошо описывает диффузию на поверхности боридного слоя и рост сплошного боридного слоя, образованного смыканием оснований боридных игл. Решение при граничных условиях диффузии из непостоянного источника – описывает диффузию в вершинах боридных игл и их рост.

В четвертой главе «Оптимизация состава насыщающей среды и температурно-временных параметров процесса насыщения» разработаны математические модели, описывающие характер влияния оптимизируемых параметров (температура и время процесса насыщения, содержание бора, углерода, хрома, титана, хлора и фтора, а также время механоактивации).

Для оценки влияния и оптимизации элементного состава насыщающей среды было построено уравнение регрессии для девяти факторного эксперимента. В качестве факторов были выбраны температура и время процесса насыщения, а также факторы, относящиеся к составу насыщающей смеси и технологическим параметрам ее приготовления: содержание бора, углерода, хрома, титана, а также активаторов – хлора и фтора. В качестве фактора, характеризующего технологический параметр приготовления насыщающей смеси было взято время перемешивания компонентов насыщающей смеси в планетарной мельнице в режиме самоизмельчения – механоактивация.

Для расчетов было использовано специализированное программное обеспечение STATISTICA, однако значимым его недостатком является «фоновый» режим вычисления с выводом готовых результатов в виде диаграмм, таблиц, графиков. Коэффициенты для уравнения регрессии в данном программном пакете представляются в виде таблицы. Графическая интерпретация результатов расчета возможна в виде двумерных и трехмерных графиков. По результатам расчетов были сформированы трехмерные графики поверхности оптимального отклика функции для толщины диффузионного покрытия и его микротвердости в зависимости от элементного состава насыщающей среды и технологических параметров приготовления смеси и последующего процесса насыщения.

Уравнения регрессии описывающие характер влияния факторов на целевые функции, в качестве которых были взяты толщина диффузионного слоя H и микротвердость боридного слоя HV_{μ}^{100} , выглядят следующим образом:

$$H = 40,88 + 43P + 9,364T + 1,94\tau - 0,36 \cdot Ti \quad (6)$$

где H – толщина диффузионного слоя,
 P – длительность, механоактивации в секундах,
 T – температура, °С,
 τ – время процесса насыщения, в минутах,
 Ti – масс. % титана в насыщающей среде.

$$HV_{\mu}^{100} = 36755 + 81,9 \cdot T - 0,2 \cdot \tau + 458 \cdot B + 49 \cdot Cr - 12 \cdot Cr^2 - 46 \cdot B^2 + 1059 \cdot Cl - 39Cr \cdot B + 1,57 \cdot Cr \cdot C \quad (7)$$

где HV_{μ}^{100} – микротвердость при нагрузке на индентор 100г (0,98Н),
 T – температура, °С,
 τ – время процесса насыщения, в минутах,
 Cr, B, C, Cl – соответственно масс. % хрома, бора, углерода и хлора.

Также приведены поверхности оптимальности, характеризующие степень влияния факторов на функцию оптимальных профилей микротвердости и толщины слоя.

Наиболее интересные взаимодействия приведены на рисунках 8 - 11. Как видно из рисунка 8, функция отклика микротвердости от времени и температуры процесса насыщения имеет явный максимум, находящийся в области значений 80–110 минут по времени и 920–980 °С по температуре. Тогда как функция отклика толщины слоя имеет линейную зависимость от времени насыщения и экспоненциальную – от температуры насыщения.

Образование боридов хрома и титана, в диффузионном слое косвенно подтверждается графиками функции отклика микротвердости от времени процесса насыщения, температуры и содержания хлора в насыщающей смеси.

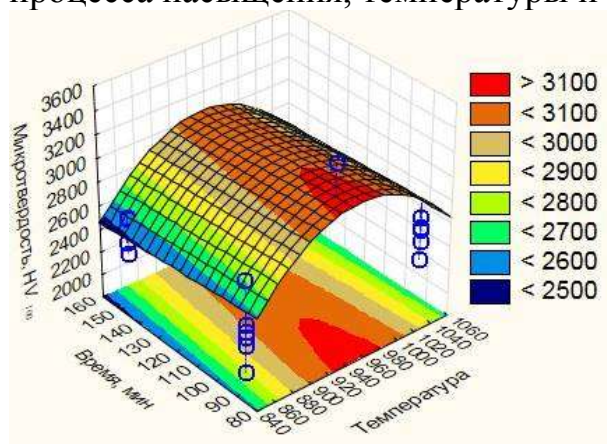


Рисунок 8 – Поверхность отклика функции микротвердости от времени и температуры процесса насыщения

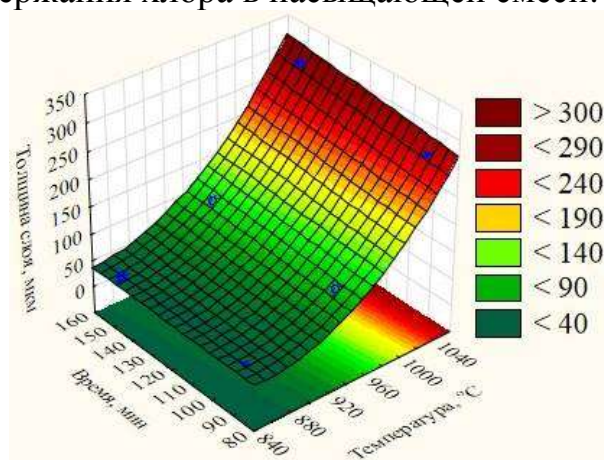


Рисунок 9 – Поверхность отклика функции толщины диффузионного слоя от времени и температуры процесса насыщения

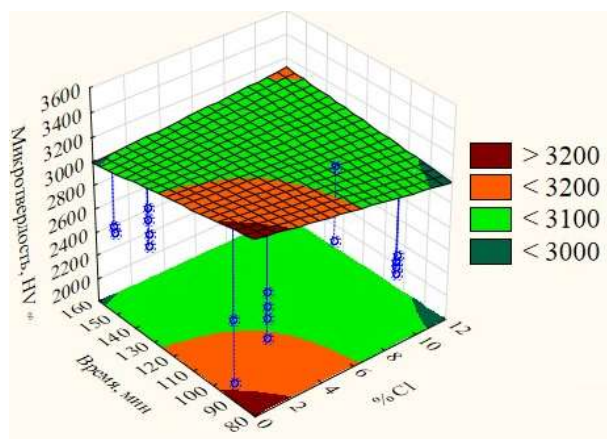


Рисунок 10 – Поверхность отклика функции микротвердости от времени насыщения и содержания хлора в насыщающей среде

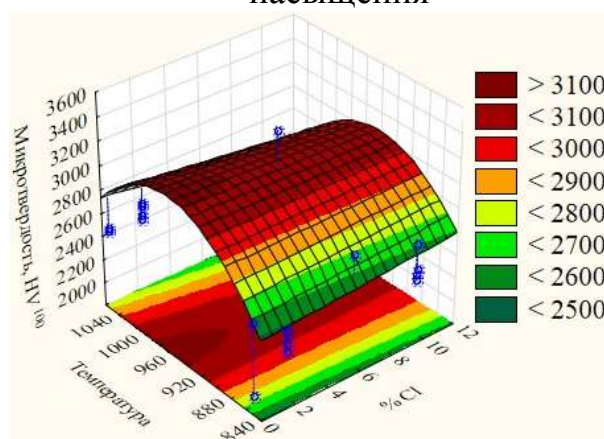


Рисунок 11 – Поверхность отклика функции микротвердости от температуры насыщения и содержания хлора в насыщающей среде

Как видно из рисунков 10–11, активирующая способность сильно зависит от температуры и времени. Учитывая, что соединения хлора добавлялись в

насыщающую смесь именно с целью активации хрома и титана, так как хлориды хрома и титана более летучи, чем фториды.

В значительной степени толщину и микротвердость диффузионного многокомпонентного покрытия на основе бора определяют содержание хрома, титана, углерода так как данные элементы при участии в окислительно-восстановительных реакциях в насыщающей среде, а в дальнейшем в процессе диффузии и при взаимодействии с компонентами стали способны значительно сдвигать термодинамические потенциалы формирования диффузионного боридного покрытия на сталях.

По результатам количественного анализа содержание титана в диффузионном слое находится в пределах 0,2–0,7 % масс., тогда как содержание хрома может колебаться в широких пределах – от 0,35 до 2,7 масс. %.

В пятой главе «Внедрение в производство технологии одновременного поверхностного насыщения бором, хромом и титаном» представлены результаты промышленных испытаний, упрочненных в разработанной насыщающей среде, ножей для измельчения корпусов кислотных аккумуляторных батарей и фильер для гранулятора цеолита.

Натурные испытания упрочненных в разработанной насыщающей среде ножей для измельчения корпусов кислотных аккумуляторных батарей, изготовленных из стали Ст 3 и 40Х, показали, что износостойкость упрочненных деталей повысилась в результате упрочнения в 13–18 раз (с 10–12 тонн измельченных корпусов до 160–180 тонн). Упрочненные по разработанному способу ножи из углеродистой стали Ст3 по в 4-5 раз превосходят по стойкости закаленные ножи из стали Х12М и в 2 раза и превосходят борохромированные ножи из стали У8А. На данный способ упрочнения и разработанный состав обмазки получены патенты РФ на изобретения. По данным ООО «РАКУРС» расчетный экономический эффект от применения упрочненных по разработанной технологии ножей из углеродистой стали Ст3 по сравнению с применяемыми ранее закаленными ножами из стали Х12М составляет 12 тыс. руб. на один комплект.

По результатам промышленных испытаний фильер для гранулятора цеолита из стали 7ХГ2ВМФ, упрочненных по разработанному способу, стойкость составила 1840–2200 кг гранулированной катализаторной массы. Износ формующих отверстий при этом составил 0,229–0,299 мм, что не превысило критического износа. Скорость износа упрочненной фильеры составила в среднем порядка 0,013 мм на 100 кг катализаторной массы, что в 6,7–7,2 раза ниже, чем скорость износа неупрочненной фильеры (0,08–0,10 мм на 100 кг катализаторной массы).

Средняя скорость износа диаметра формующих отверстий азотированной фильеры из стали 7ХГ2ВМФ составила 0,05 мм на 100 кг катализаторной массы, что в 1,8–2,0 раза ниже скорости износа закаленной фильеры, но в 3,0–3,2 раза выше скорости износа фильеры, упрочненной многокомпонентным борированием.

По предварительным расчетам, произведенным в ПАО «НЗХК», минимальный экономический эффект от внедрения упрочненных по разработанной технологии многокомпонентного насыщения бором, хромом, кремнием и титаном фильер составляет не менее 25 тыс. руб. на 1 т катализаторной массы или от 1,5 до 3 млн. руб. в год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследован процесс одновременной многокомпонентной диффузии бора, хрома и титана в железоуглеродистых сплавах, определена температурная зависимость коэффициентов бора и энергии активации диффузии в процессе одновременной диффузии бора, хрома и титана в поверхность сталей различных классов. Расчет энергий активации диффузии дает следующие значения: Ст3 – $Q=84,6$ кДж/моль, 5ХНВМФ – $Q=58,9$ кДж/моль, Х12М – $Q=100,8$ кДж/моль. Снижение энергии активации в случае стали 5ХНВМФ вероятно обусловлено влиянием малых добавок легирующих элементов, которые реагируя с диффундирующими атомами, снижают энергию активации диффузии за счет экзотермии собственных реакций.

2. Рассчитаны коэффициенты диффузии бора в процессе комплексного насыщения сталей Ст3, 5ХНВМФ, Х12М бором, хромом и титаном. Показано, что средние коэффициенты диффузии в слое боридов при температуре 950°C , наиболее часто применяемой для процессов диффузионного борирования D равно: Ст3 – $5,096 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, 5ХНВМФ – $3,023 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, Х12М – $2,347 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, что достаточно хорошо согласуется с данными других исследователей.

3. Изучена кинетика образования боридного слоя структурным и весовым методами. Установлено, что рост комплексного диффузионного боридного покрытия, содержащего в качестве легирующих элементов хром и титан, подчиняется параболическому закону $h^2=2k_d \tau$, где h – толщина слоя боридов, k_d – коэффициент диффузии D, τ – время процесса диффузионного насыщения.

4. Установлены зависимости, связывающие физико-механические свойства сталей с параметрами химико-термической обработки: определяющее влияние на толщину диффузионного покрытия оказывает способ приготовления насыщающей смеси – при использовании для смешивания компонентов планетарной мельницы, толщина диффузионного покрытия может достигать 300 мкм, а средняя микротвердость такого покрытия составляет $2600 \text{ HV}_{\mu}^{100}$

5. Выявлены механизмы формирования боридных покрытий, которые позволяют управлять процессом насыщения и получать покрытия с заданными составом, структурой и свойствами: разработаны состав и технология получения комплексного диффузионного покрытия на основе бора, хрома и титана толщиной 550–580 мкм и имеющего распределение микротвердости, позволяющее упрочненному изделию «прирабатываться». То есть, с поверхности диффузионный слой имеет микротвердость 1200–1400 HV_{μ}^{50} , наибольшее значения (до 3500 HV_{μ}^{50}) достигается на расстоянии 20–30 мкм от поверхности, затем плавно спадает до 1200 HV_{μ}^{50} глубине 550–580 мкм и далее – резко до

микротвердости основного материала, что свидетельствует об окончании зоны диффузионного покрытия.

6. Разработана технология упрочнения ножей из стали Ст3 для измельчения пластиков в условиях сернокислого раствора, позволяющая заменить легированные стали на упрочненную комплексным борированием сталь Ст3 без снижения ресурса и обеспечивающая получение экономического эффекта 12 тыс. руб. на один нож согласно данным производственных испытаний.

7. Разработана технология упрочнения фильер из стали 7ХГ2ВМФ грануляции катализаторной массы, позволяющая повысить ресурс работы в 2,5 раза и обеспечивающая получение экономического эффекта от 25 тыс. руб. на 1т отгранулированной катализаторной массы согласно данным ПАО «НЗХК».

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ для опубликования основных результатов кандидатских диссертаций

1. Иванов С.Г. Особенности приготовления насыщающих смесей для диффузионного борохромирования / С.Г. Иванов, А.М. Гурьев, М.Д. Старостенков, **Т.Г. Иванова**, А.А. Левченко // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 2. – С. 116-118.

2. Иванов С.Г. Термодинамическое моделирование реакций в насыщающей среде при диффузионном борировании сталей / С.Г. Иванов, А.М. Гурьев, Е.В. Черных, М.А. Гурьев, **Т.Г. Иванова**, И.А. Гармаева, В.В. Зобнев, В. Гонг // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2014. – Т. 11. – № 1. – С. 13-16.

3. Иванов С.Г. Эволюция химического состава поверхности стали при комплексном насыщении бором, хромом и титаном / С.Г. Иванов, М.А. Гурьев, И.А. Гармаева, **Т.Г. Иванова**, А.М. Гурьев // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2014. – Т. 11. – № 2. – С. 257-259.

4. Гурьев А.М. Механизм совместной диффузии атомов бора и хрома при двухкомпонентном насыщении поверхности углеродистых сталей / А.М. Гурьев, С.Г. Иванов, С.А. Иванова, Е.В.Черных, **Т.Г. Иванова** // Вестник алтайской науки. – 2014. – № 1 (19). – С. 296-299.

5. Гурьев М.А. Взаимосвязь химического состава насыщающей среды и диффузионного покрытия на сталях 45 и 45Л / М.А. Гурьев, С.Г. Иванов, Д.Л. Алонцева, **Т.Г. Иванова**, А.М. Гурьев // Письма о материалах. – 2014. – Т. 4. – № 3 (15). – С. 179-181.

6. Гурьев А.М. Математическое моделирование и оптимизация состава насыщающей среды / А.М. Гурьев, **Т.Г. Иванова**, М.А. Гурьев, С.Г. Иванов, Е.В. Черных // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2015. – Т. 12. – № 3. – С. 366-372.

7. Гурьев А.М. Химико-термическая обработка материалов для режущего инструмента / А.М. Гурьев, С.Г. Иванов, М.А. Гурьев, Е.В. Черных, **Т.Г. Иванова**

// Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2015. – Т. 58. – №8. – С. 578-582.

8. Гурьев А.М. Особенности микроструктуры стали ст3 после совмещенного диффузионного насыщения поверхности бором, хромом и титаном / А.М. Гурьев, Т.Г. Иванова, С.Г. Иванов, М.А. Гурьев, Ш. Мэй // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2016. – Т.13. – № 2. – С. 230-232.

Статьи в научных изданиях, входящих в международные базы данных SCOPUS, Web of Science

9. Gur'ev A.M. Chemicothermal treatment of tool material / A.M. Gur'ev, S.G. Ivanov, M.A. Gur'ev, E.V. Chernykh, **T.G. Ivanova** // Steel in Translation. – 2015. – Vol. 45. – No 8. – pp. 555 - 558.

10. Ivanov S.G. Special features of preparation of saturating mixtures for diffusion chromoborating / S.G. Ivanov, A.M. Guriev, M.D. Starostenkov, **T.G. Ivanova**, A.A. Levchenko // Russian Physics Journal. – 2014. – Vol. 57. – No 2. – pp. 266–269.

Патенты на изобретения

11. Способ упрочнения стальных деталей : пат. 2556805 Рос. Федерация: МПК₅₁ В 22 D 19/00 / А.М. Гурьев, М.А. Гурьев, С.А. Гурьева, С.Г. Иванов, **Т.Г. Иванова**, Н.Г. Бильтриков; заявитель и патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова". – № 2014108454/02; заявл. 04.03.2014; опубл. 20.07.2015, Бюл. №20.

Прочие публикации

12. **Иванова Т.Г.** Термодинамическое моделирование реакций при поверхностном легировании сталей / **Т.Г. Иванова**, М.А. Гурьев, Ш. Мэй // Актуальные проблемы в машиностроении. – 2016. – № 3. – С. 419-423.

13. Гурьев А.М. Исследование приращения размеров изделий в результате многокомпонентного насыщения бором, хромом и титаном / А.М. Гурьев, С.Г. Иванов, **Т.Г. Иванова** // Современные наукоемкие технологии. – 2014. – № 4. – С. 63-64.

14. Гурьев М.А. Взаимосвязь химического состава насыщающей среды и диффузионного покрытия на сталях 45 и 45Л / М.А. Гурьев, И С.Г. Иванов, Д.Л. Алонцева, Т.Г. Иванова, А.М. Гурьев // Ползуновский альманах. – 2014. – № 2. – С. 120-122.

15. Иванов С.Г. Физико-химические процессы генерации защитной пленки в обмазках для диффузионного борирования сталей / С.Г. Иванов, А.М. Гурьев, **Т.Г. Иванова** // Ползуновский альманах. – 2014. – № 2. – С. 125-128.

16. Иванов С.Г. Зависимость износостойкости сталей 45 и Х12М от морфологии диффузионных покрытий / С.Г. Иванов, М.А. Гурьев, И.А. Гармаева, О.А. Власова, **Т.Г. Иванова**, Н.Г. Бильтриков, Е.А. Кошелева, А.М. Гурьев // Ползуновский альманах. – 2014. – № 2. – С. 137-143.

17. Иванов С.Г. Изменение химического состава поверхности стали при комплексном насыщении бором, хромом и титаном / С.Г. Иванов, М.А. Гурьев, И.А. Гармаева, **Т.Г. Иванова**, А.М. Гурьев, Ю.П. Аганаев // Ползуновский альманах. – 2014. – № 2. – С. 155-158.

18. Гурьев А.М. Эволюция химического состава поверхности стали при комплексном насыщении бором, хромом и титаном / А.М. Гурьев, С.Г. Иванов, М.А. Гурьев, **Т.Г. Иванова**, М.Д. Старостенков // Ползуновский альманах. – 2014. – № 2. – С. 164-166.

19. Иванов С.Г. Зависимость износостойкости от морфологии многокомпонентных диффузионных покрытий на сталях / С.Г. Иванов, А.М. Гурьев, **Т.Г. Иванова**, М.А. Гурьев, И.А. Гармаева // Актуальные проблемы в машиностроении. – 2014. – № 1. – С. 440-446.

20. Иванов С.Г. Особенности приготовления насыщающих смесей для диффузионного борохромирования / С.Г. Иванов, А.М. Гурьев, М.Д. Старостенков, **Т.Г. Иванова**, А.А. Левченко // В сборнике: перспективные материалы в технике и строительстве (ПМТС-2013). Материалы Первой Всероссийской научной конференции молодых ученых с международным участием. Томск, 2013. – С. 224-226.

21. Иванов С.Г. Перспективы диффузионного упрочнения металлокерамических материалов / С.Г. Иванов, А.М. Гурьев, **Т.Г. Иванова**, А.А. Левченко, В.А. Быков // Ползуновский альманах. – 2013. – № 2. – С. 130-132.

22. Гурьев А.М. Химико-термическая обработка быстрорежущей стали Р6М5 / А.М. Гурьев, С.Г. Иванов, **Т.Г. Иванова**, Е.А. Кошелева, С.А. Иванова, А.А. Левченко // Ползуновский альманах. – 2013. – № 2. – С. 152-156.

23. Иванов С.Г. Особенности кинетики диффузионного насыщения углеродистых сталей бором и хромом / С.Г. Иванов, А.М. Гурьев, Н.Г. Бильтриков, Е.А. Кошелева, **Т.Г. Иванова**, А.А. Левченко // Ползуновский альманах. – 2013. – № 2. – С. 157-160.

24. **Иванова Т.Г.** Боросилицирование - перспективный способ упрочнения изделий из железоуглеродистых сплавов / **Т.Г. Иванова** // Современное машиностроение. Наука и образование. – 2013. – № 3. – С. 1161-1163.

25. Гурьев А.М. Влияние состава и фракции насыщающей смеси на морфологию диффузионных боридных покрытий / А.М. Гурьев, Л.А. Куркина, С.А. Иванова, **Т.Г. Иванова** // Современные наукоемкие технологии. – 2012. – № 10. – С. 49-50.

26. Гурьев А.М. Математическое моделирование процесса диффузионного борирования углеродистых сталей / А.М. Гурьев, Л.А. Куркина, **Т.Г. Иванова**, А.А. Левченко // Современные наукоемкие технологии. – 2012. – № 10. – С. 65.