

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Алтайский государственный технический
университет им. И.И. Ползунова»**

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»**

**Диссертация
на соискание ученой степени кандидата технических наук**

**Научный руководитель
доктор технических наук,
профессор Гурьев А.М.**

Новокузнецк – 2017

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	3
1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	9
1.1 Основы процесса диффузионного насыщения поверхностей сталей	9
1.2 Виды химико-термической обработки	14
1.3 Общая характеристика процесса борирования.....	16
Выводы по главе	27
2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ	29
2.1 Материалы и оборудование.....	29
2.2 Методика экспериментов.....	31
2.3 Методы испытаний и исследования	32
3. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ НАСЫЩАЮЩИХ СРЕД ДЛЯ КОМПЛЕКСНОГО ДИФФУЗИОННОГО БОРИРОВАНИЯ.....	44
3.1 Термодинамические основы химических реакций	44
3.2 Диффузия бора в условиях одновременного насыщения сталей бором, хромом и титаном.....	51
3.2.1 Диффузия из постоянного источника.....	77
3.2.2 Диффузия из непостоянного источника.....	85
Выводы по главе	98
4. ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА НАСЫЩАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ТЕМПЕРАТУРНО- ВРЕМЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА НАСЫЩЕНИЯ.....	99
4.1 Оптимизация состава насыщающей смеси	99
Выводы по главе	111
5. ВНЕДРЕНИЕ В ПРОИЗВОДСТВО ТЕХНОЛОГИИ ОДНОВРЕМЕННОГО ПОВЕРХНОСТНОГО НАСЫЩЕНИЯ БОРОМ, ХРОМОМ И ТИТАНОМ	113
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ	122
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	124
ПРИЛОЖЕНИЯ	136

ВВЕДЕНИЕ

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.

Изыскание новых возможностей изменения комплекса физико-механических свойств металлов в заданном направлении является актуальной задачей современного материаловедения. Решение этой задачи требует совершенствования существующих и создания новых методов обработки металлов для повышения их эксплуатационной стойкости.

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.

Химико-термическая обработка вызывает изменения структуры сталей и напряженного состояния деталей и изделий. Знание закономерностей и механизмов диффузионных процессов химико-термической обработки позволяет существенно повысить эффективность разработки новых материалов и оптимальных методов их обработки.

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.

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 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 ти-

таном, 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 об-

суждались 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, 2013г.; Externalfieldsprocessingandtreatmenttechnologyandpreparationofnanostructureofmetalsandalloys. Russia-China International orkschop, 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.

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 диф-

фузии, 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.

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».

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.

1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1 Основы процесса диффузионного насыщения поверхностей сталей

Классификация различных видов химико-термической обработки предложенная Л.Г. Ворошниним и А.М. Гурьевым [1 – 4] приведена на рисунке 1.1.

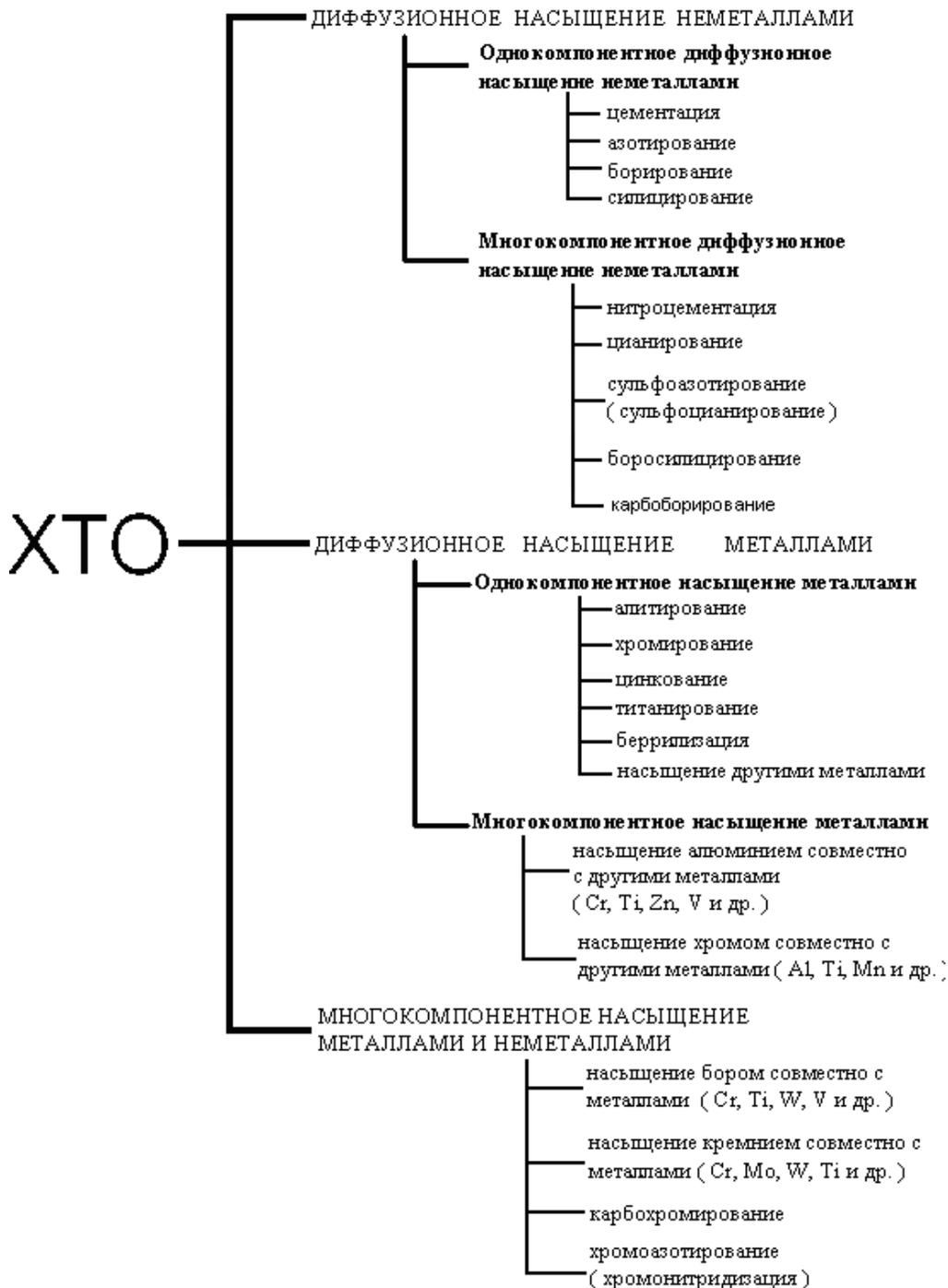


Рисунок 1.1 Классификация основных видов ХТО

Диффузионное насыщение поверхностей вызывает изменения структуры и свойств сталей. Основой для разработки ее процессов является изучение кинетики превращений, происходящих в металле при различных температурах и факторах, влияющих на эту кинетику. Наличие поверхностей раздела (поверхность, границы зерен, фаз и т.п.) существенно влияет на кинетику процесса диффузии. Диффузией называется самопроизвольное выравнивание концентрации в растворе. Макроскопический перенос вещества при диффузии является следствием микроскопических перескоков частиц. Диффузия определяет структурные изменения, и, в свою очередь, сильно зависит от структуры металла, от степени ее совершенства [4 – 9].

Качественной и количественной характеристикой диффузионного насыщения являются толщина диффузионного слоя, распределение концентрации диффундирующего элемента по толщине слоя, фазовый состав и свойства слоя (твердость, пластичность, сопротивление износу, коррозионная стойкость и т. д.).

В отличие от других методов поверхностной обработки металлов (дробеструйный наклеп, накатка роликами, индукционная, электролитная и газопламенная закалка, лазерная обработка, напыление покрытий, и др.) диффузионное насыщение поверхностей имеет ряд преимуществ:

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

- достигается гораздо большее различие в свойствах поверхностных слоев и сердцевины, чем при других видах поверхностной термической обработки. Это объясняется тем, что при механических и термических методах упрочнения поверхности изменяется только строение (структура) поверхностных слоев, а при химико-термической обработке, кроме того, из-

меняется их химический состав, что существенно расширяет область варьирования физико-механических свойств;

- основной опасностью при всех термических видах поверхностного упрочнения является перегрев поверхности, при химико-термической обработке или отсутствует, или может быть устранен последующей либо сопутствующей термообработкой [9 – 18];

При осуществлении любого процесса химико-термической обработки изделия выдерживают определенное время при определенной температуре насыщения в реакционной среде. Реакционные среды могут быть твердыми, жидкими и газообразными. Реакционная среда и металл образуют реакционную систему, в которой осуществляется массоперенос [19 – 21].

Весь процесс массопереноса (насыщения) можно представить в виде пяти последовательно реализующихся стадий [13, 14, 22, 23]:

1. Реакции в реакционной среде, приводящие к образованию компонента, осуществляющего массоперенос диффундирующего элемента:



Как видно из представленных уравнений (1.1–1.3), в любом случае массоперенос диффундирующего элемента независимо от среды насыщения происходит, как правило, через газовую фазу; исключения составляют жидкостные методы насыщения. Причем при таком способе массопереноса справедливым будет утверждение о том, что данные реакции будут протекать в реакционной среде независимо от наличия в ней насыщаемых деталей. Это позволяет получать активные газы в специальных генераторах. Все вышеперечисленное позволяет довольно легко контролировать процесс газообразования и, следовательно, управлять всем процессом диффузионного насыщения.

2. Подвод насыщающего элемента к поверхности изделия. Движущей силой диффузии является разность парциальных давлений или активностей (химических потенциалов) вещества-переносчика насыщающего элемента

в реакционной среде и на насыщаемой поверхности. В жидкостных безэлектролизных процессах, массоперенос насыщающего вещества из реакционной среды к обрабатываемой детали осуществляется за счет диффузии в расплаве его субионов. Движущей силой процесса является разность активностей субионов в расплаве и на насыщаемой поверхности. Диспропорционирование ионов на насыщаемой поверхности обеспечивает непрерывность процесса массопереноса.

Перенос ионов насыщаемого вещества или более сложных заряженных радикалов при электролизных процессах диффузионного насыщения происходит под действием постоянного электрического поля, накладываемого на электроды.

На практике массоперенос насыщаемого вещества из реакционной среды к обрабатываемой детали проходит не только за счет диффузии, но и за счет конвекции. Более того, с целью интенсификации процессов диффузионного насыщения и получения равномерных по толщине диффузионных слоев, установки специально оборудуют приспособлениями для принудительной циркуляции среды [24].

3. Реакции на границе раздела фаз. В ряде случаев – удаление продуктов реакций, образующихся на границе раздела фаз, в реакционную среду. Процессы, протекающие на границе раздела, можно разделить на две принципиально различные по своей природе категории: химические реакции, сопровождающиеся образованием насыщающего элемента в атомарном состоянии и сорбционные процессы.

Образование насыщающего элемента в атомарном состоянии на насыщаемой поверхности происходит в результате реакции диспропорционирования или обмена:



Поверхность изделия в этом случае играет роль своего рода катализатора и в насыщающей среде без насыщаемой детали эти реакции протекать не могут. К тому же их равновесие смещается вправо за счет отвода

одного из продуктов реакции, а именно, насыщающего элемента в глубь детали. Довольно часто восстановление атомов насыщающего элемента может происходить по реакции замещения:



В этом случае поверхность изделия является одним из реагентов и, естественно, в ее отсутствие реакция обмена реализоваться также не может.

С повышением температуры условия адсорбции ухудшаются. В этом же направлении влияет и увеличение скорости газового потока, омывающего поверхность насыщаемого изделия. Увеличение давления оказывает обратное влияние: чем больше давление активной газовой среды, тем лучше условия адсорбции. При насыщении двумя и более элементами помимо указанных факторов кинетика процесса в значительной мере осложняется конкуренцией адсорбируемых атомов за место на поверхности. Если оба элемента близки по электрохимической природе и одинаково взаимодействуют с насыщаемым металлом (образующиеся при адсорбции диполи обладают одинаковой электрической направленностью), «борьба» за место на поверхности неизбежна, т.к. все атомы «атакуют» одни и те же участки поверхности [3, 14, 25]. Исходя из этого, можно сделать вывод, что адсорбция может являться лимитирующим подпроцессом в процессе ХТО. И активизация адсорбции путем физических и физико-химических воздействий будет благотворно влиять на процесс диффузионного насыщения в целом. Под физическими методами активизации адсорбции понимается управление давлением, температурой и другими физическими параметрами. В случае управления физико-химического воздействия подразумевается управление составом насыщающей среды с тем, чтобы стимулировать адсорбцию по механизму хемосорбции.

4. Диффузия. Перемещение атомов в кристаллическом теле на расстоянии, превышающие средние межатомные расстояния для данного вещества. При самодиффузии перемещения атомов не связаны с изменением

концентрации в отдельных объемах. Характер перемещения атомов в этом случае описывается теорией случайных блужданий.

5. Реакции в металле (образование твердых растворов, химических соединений и т.п. и т.д.). Диффузия насыщаемого элемента вглубь металла (сплава) сопровождается формированием диффузионного слоя, который часто состоит не из одной, а из нескольких фаз [19, 26].

1.2 Виды химико-термической обработки

Методы повышения износостойкости сталей можно расположить по убыванию эффективности в следующем порядке

Борирование → хромоцианирование → хромирование → бораалитирование → азотирование → цианирование и карбонитрирование → цементация (рисунок 1.2) [1, 5].

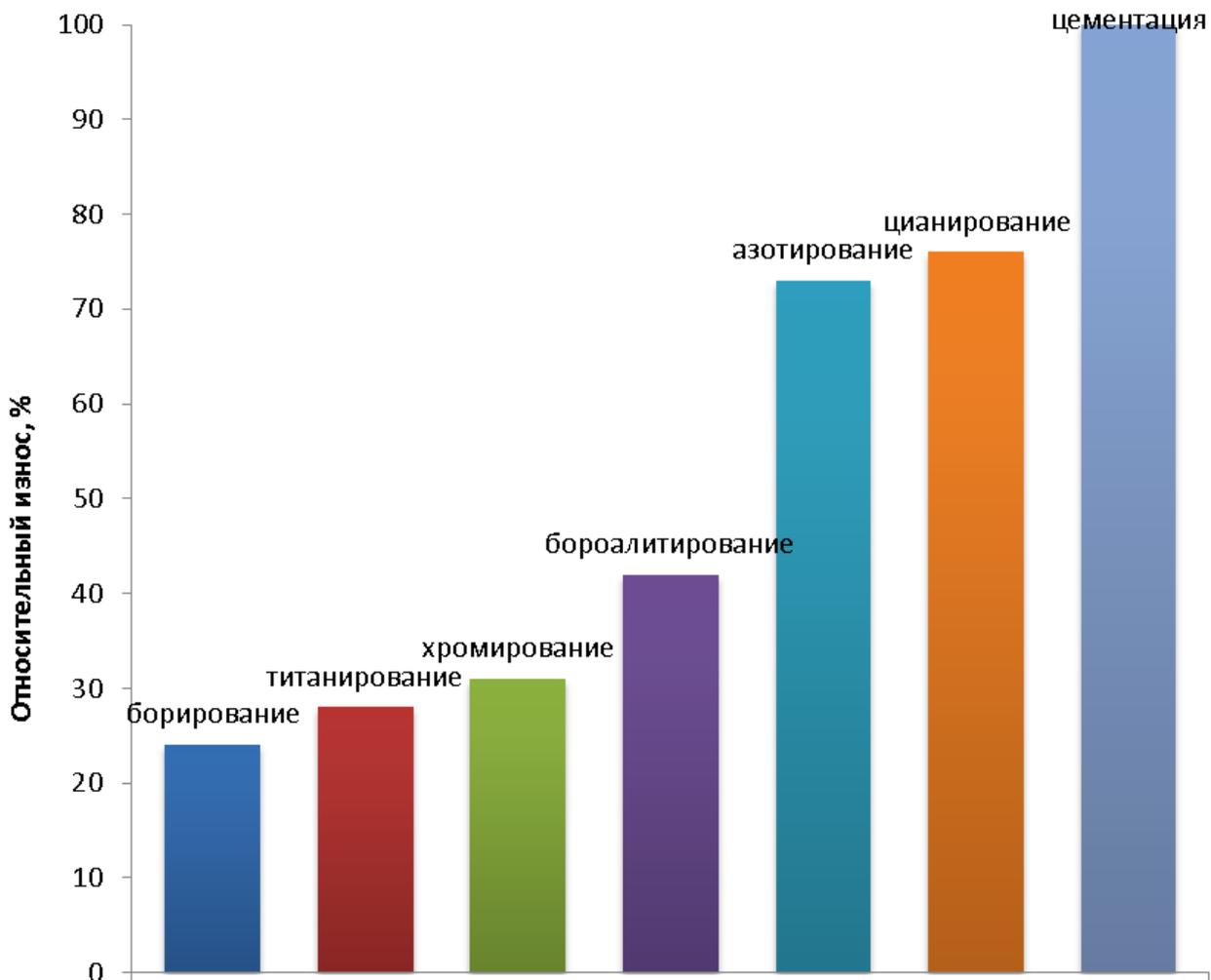


Рисунок 1.2 Относительный износ в зависимости от способа упрочнения

По жаростойкости расположение способов упрочнения будет несколько иным, но и здесь наиболее широко применяемые нитроцементация и цементация находятся на последнем месте (рисунок 1.3).

Боридные покрытия обладают наиболее высокой износостойкостью при хорошей их жаро- и коррозионной стойкости в сравнении с широко распространенными азотированием и цементацией [27 – 31].

Используемые в промышленности методы ХТО, как правило, неприемлемы для крупногабаритных деталей и технологической оснастки. В этом плане особо выделяются процессы диффузионного насыщения с помощью обмазок, обеспечивающих химико-термическую обработку и защиту от окисления рабочих поверхностей крупногабаритных изделий в процессе высокотемпературных выдержек в нагревательном оборудовании, применяющемся для термической обработки.

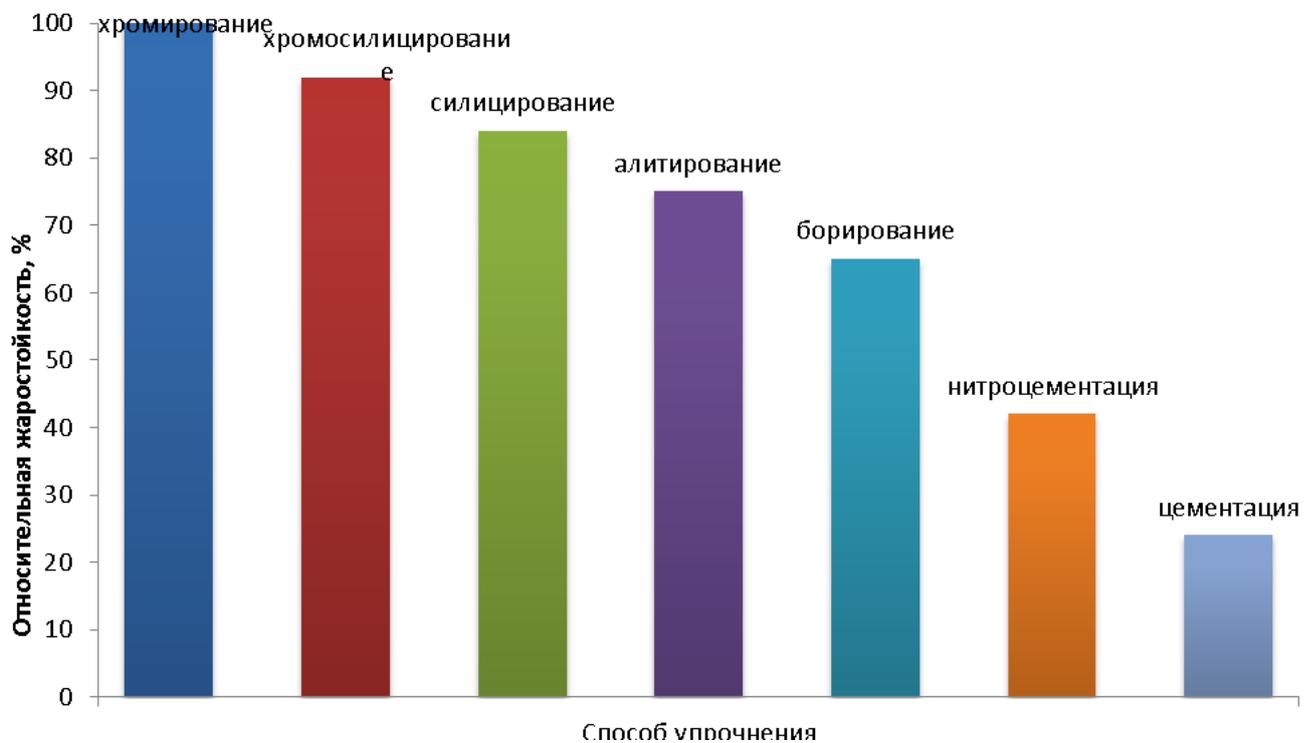


Рисунок 1.3 Относительная жаростойкость в зависимости от способа упрочнения

1.3 Общая характеристика процесса борирования

Борирование – это один из наиболее эффективных и универсальных процессов химико-термической обработки для повышения ресурса в условиях трения скольжения со смазкой или без нее, абразивного износа, фреттинг-коррозии и т.д.), коррозионной стойкости железоуглеродистых сплавов во многих агрессивных средах и окалинстойкости при температурах до 650°C [1, 32].

Борированный слой по данным [1, 2, 4, 33] состоит из двух зон: зоны боридов – химических соединений бора и железа и переходной зоны – твердого раствора бора (и других элементов) в α -железе. Однако, по данным более поздних исследований А.М. Гурьева и его учеников [34 – 40] установлено, что это не совсем так: в переходной зоне при борировании сталей обнаруживаются помимо твердого раствора еще и различные соединения (карбиды, бориды и карбобориды), содержащие бор и меняющие структурно-фазовое состояние переходной зоны по сравнению с основным металлом.

Возможность поверхностного насыщения железа и стали бором впервые была обнаружена Н.П. Чижевским. Ряд ценных эксплуатационных свойств, присущих боридному слою, впоследствии привлек к исследованию процесса борирования многих отечественных и зарубежных исследователей: Л.Г. Ворошнина, Л.С. Ляховича, В.Ф. Лабунца, Г.В. Борисенка, М.В. Киндарчука, Ю.М. Лахтина, Б.Н. Арзамасова, A. Graf von Matuschka, S. Motojima, K. Maeda, K. Sugiyama, D.J. Vak, R. Chatterjee-Fischer, D.N. Tsipas, J. Rus, H. Noguerra и многих других. Исследованием и внедрением борирования в настоящее время все шире занимаются многие исследовательские институты и промышленные предприятия в Европе, США, России: ООО «Термохим» (г. Москва), МИП «МЕГАРЕСУРС» (г. Улан-Удэ), «HEFDURFERRITGmbH» (Германия), «RichterPrecisionInc» (США), «IBCGroup» (Канада).

Боридные слои отличаются высокой твердостью и износостойкостью [5, 41, 42]. С помощью борирования возможно повышение износостойкости в 3–50 раз по сравнению с термообработкой и в 1,5 – 15 раз по сравнению с

традиционными способами ХТО [1, 5, 9, 7, 43 – 45]. Борированию могут подвергаться углеродистые и легированные стали перлитного, ферритного и аустенитного классов.

Согласно диаграмме состояния бор-железо [46, 47], приведенной на рисунке 1.4, борирование железа теоретически возможно начиная с температуры 870 – 890°C.

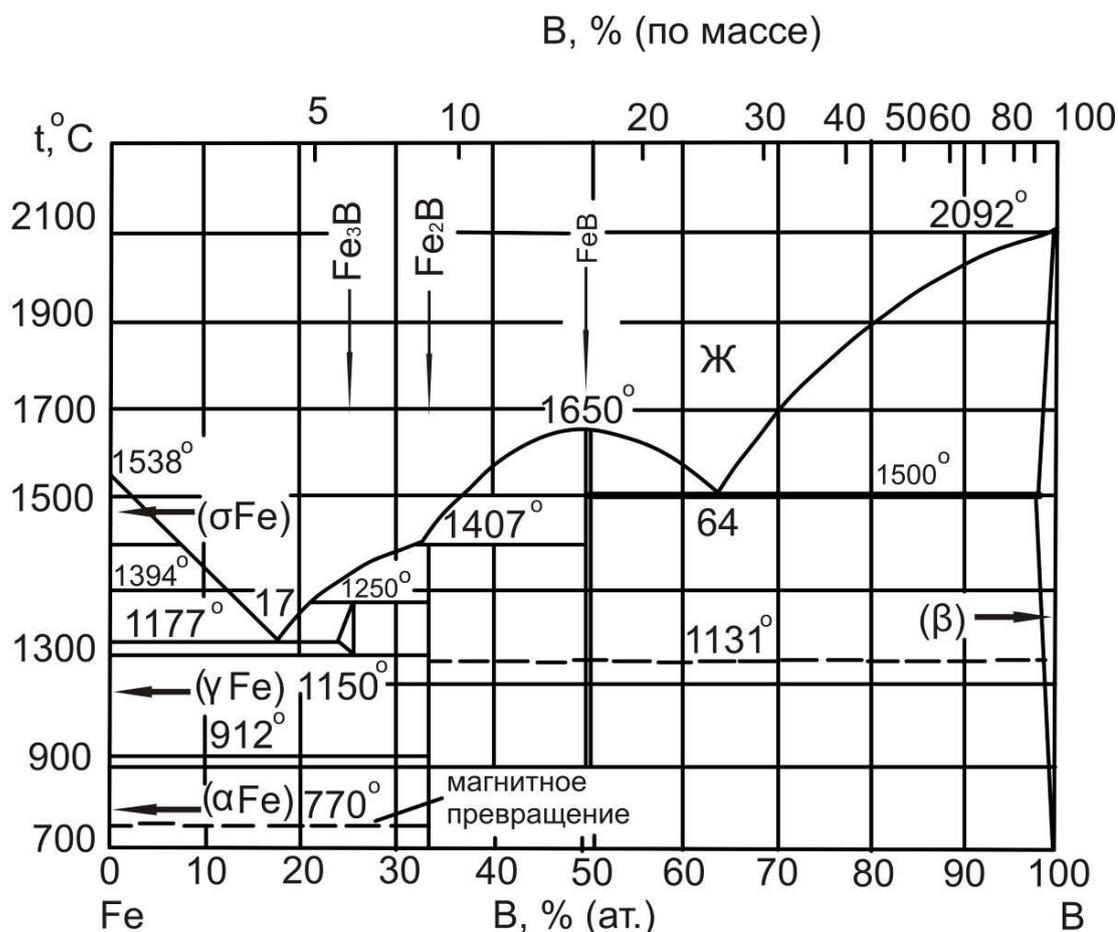


Рисунок 1.4 Диаграмма состояния Бор – Железо

При этом, согласно диаграмме, последовательно образуются следующие соединения: моноборид железа FeB - с содержанием бора около 49%, гемиборид железа Fe_2B с массовой долей бора около 34%. Данные соединения являются устойчивыми вплоть до комнатной температуры.

Моноборид железа является устойчивым во всем температурном интервале существования и плавится конгруэнтно. Гемиборид железа образуется по перитектической реакции:



при охлаждении до температуры 1407°C и существует вплоть до комнатной температуры. В интервале температур 1150 – 1250°C по перитектическим реакциям (1.8 и 1.9) образуется соединение Fe_3B по строению и свойствам похожее на цементит.



При охлаждении ниже температуры 1150°C со скоростью ниже 600°C/с оно распадается на железо, твердый раствор бора в железе и частично – гемиборид железа. При охлаждении со скоростью 600°C/с и выше триборид железа стабилизируется и частично существует даже при комнатной температуре. Примеси углерода в железе стабилизируют триборид железа за счет замены атомов бора на атомы углерода – в результате чего образуются смешанные карбобориды железа различной стехиометрии и с общей формулой $Fe_3(C,B)$. Данные соединения при комнатных температурах являются стабильными. Как видно из диаграммы, температурный интервал диффузионного борирования относительно узок: от 870 до 1177°C, так как при 1177°C при концентрации бора около 17% образуется легкоплавкая эвтектика, что чревато оплавлением насыщаемой детали и в результате – ее браку из-за потери геометрической формы. Поэтому процесс диффузионного борирования ограничивают верхним пределом температуры насыщения 1150°C. На практике борирование проводят при температуре около 950°C, но не превышая 1050°C.

Известны следующие способы борирования: борирование в порошковых смесях, жидкостное электролизное и без электролизное борирование, борирование из насыщающих обмазок и паст, борирование в псевдо кипящем слое (гораздо меньше предыдущих) [1, 7, 22, 25, 42, 48 – 51].

Для диффузионного борирования применяют порошковые смеси на основе аморфного и кристаллического бора, карбида бора и других соединений бора. Для предотвращения спекания к ним добавляют инертные наполнители, например Al_2O_3 или каолин, а с целью интенсификации процесса – активаторы (как правило, фториды NaF , CaF_2 и т.п.). Наибольшее

практическое применение имеют смеси на основе карбида бора, например: 99,5% [70% Al_2O_3 +30% B_4C]+0,5% NaF [7]. Насыщение проводят в герметизируемых контейнерах при температурах 900-1100°C в течение времени 0,5-6 часов. Толщина боридного слоя при этом может колебаться в пределах 50-300 мкм. По истечении времени выдержки контейнеры выгружают из печи и охлаждают на воздухе. В случае необходимости детали подвергают термической обработке. В настоящее время наиболее экономически выгодным считается способ местного упрочнения путем борирования из обмазок или паст [22, 25, 37, 38, 52, 53] отдельных участков деталей машин и инструмента. Развитие этого способа борирования стимулирует возможность совмещения борирования с термической обработкой. Данный способ экономичнее порошковых и жидкостных по использованию насыщающей смеси на единицу насыщаемой поверхности [1, 19, 54 – 56].

После проведения диффузионного борирования покрытия имеют характерное игольчатое строение. Иглы (конусы) боридов, срастаясь в основаниях, образуют сплошной слой боридов.

1 тип – самый распространенный вид, острые, растущие перпендикулярно поверхности раздела иглы, состоящие, как правило, из боридов железа состава Fe_2B (рисунок 1.5).

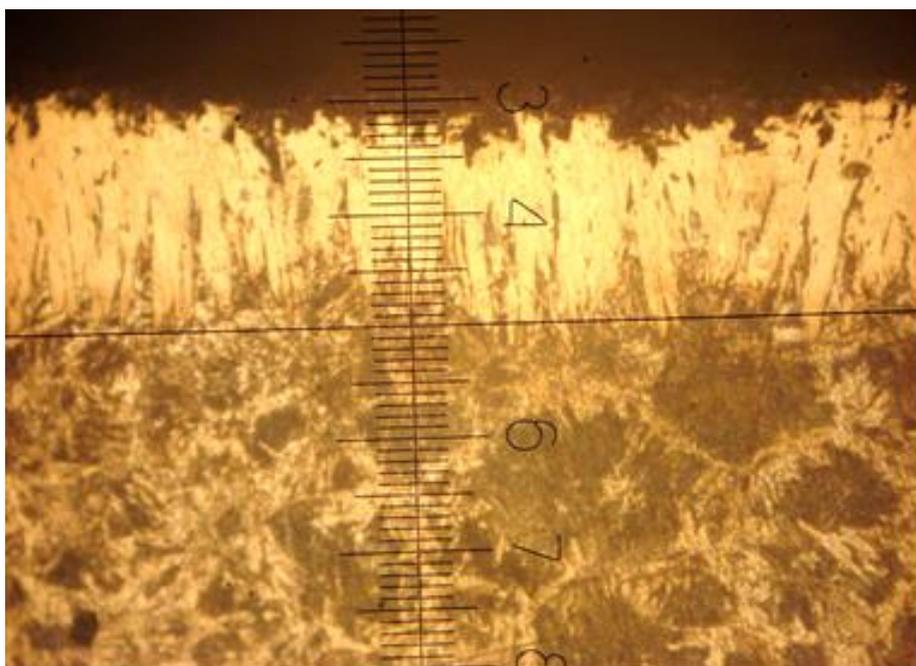


Рисунок 1.5 Боридный слой 1 типа (цена деления шкалы 10 мкм)

2 тип – менее распространенный, но все же довольно часто встречаемый – иглы, расположенные перпендикулярно поверхности, но имеющие закругленный конец. Что, как правило, является результатом действия углерода и сильных карбидообразующих легирующих элементов, таких как Cr, Nb, Ti, V, Mo и т.д. (рисунок 1.6).

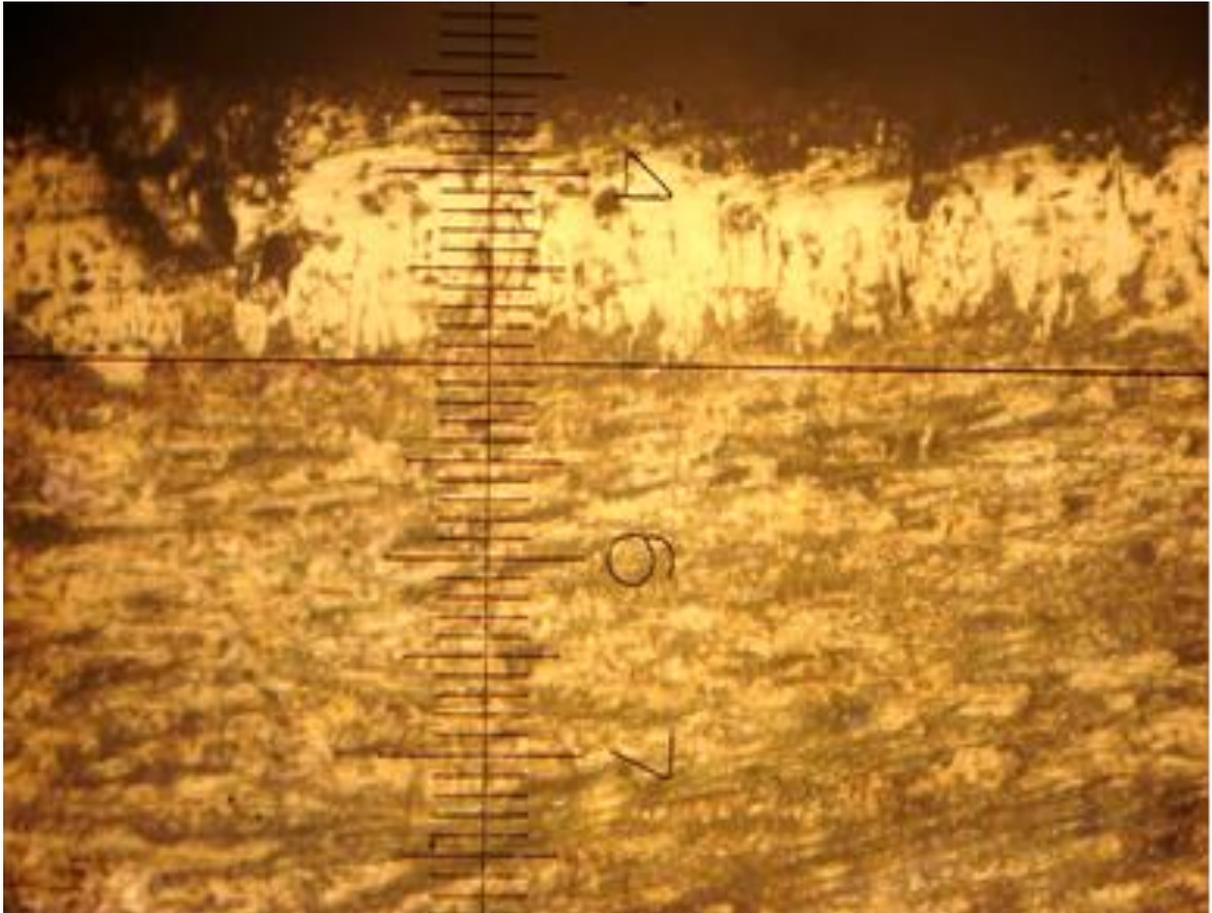


Рисунок 1.6 Боридный слой 2 типа (цена деления шкалы 10 мкм)

3 тип – редко встречающиеся, но наиболее благоприятные с точки зрения прочности сцепления диффузионного слоя с основой иглы, расположенные под углом к поверхности раздела. Как правило, такие иглы располагаются по границам зерен или растут в теле зерна по местам больших скоплений дислокаций, имеющих большую протяженность (рисунок 1.7).

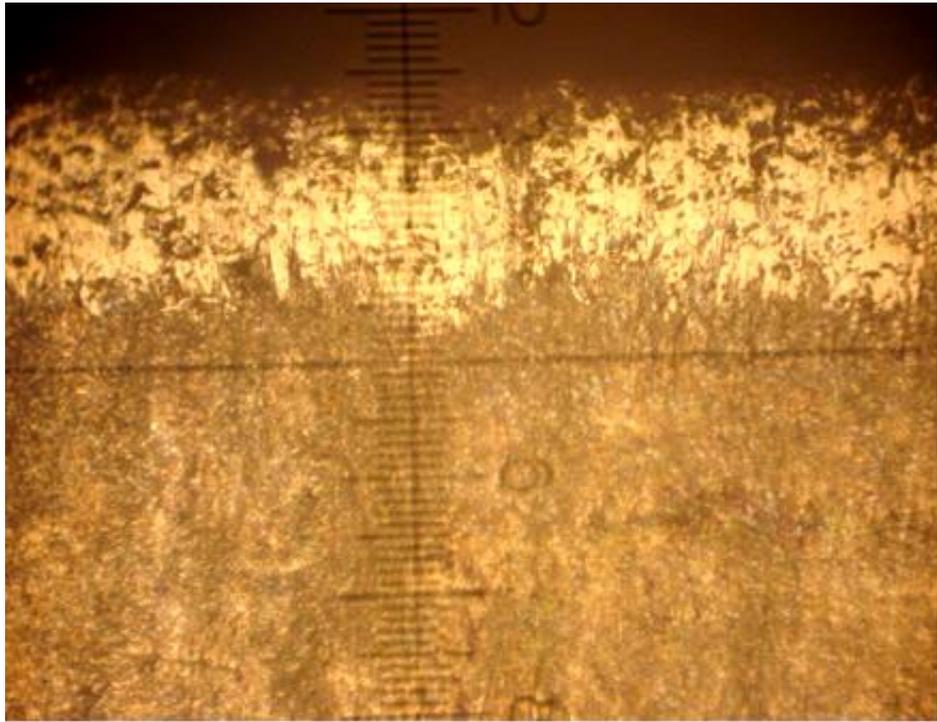


Рисунок 1.7 Боридный слой 3 типа (цена деления шкалы 10 мкм)

При борировании формируются слои двух типов: однофазные - Fe_2B (рисунок 1.8) и двухфазные - $\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$ (рисунок 1.9) [1, 7]. В однофазных покрытиях, состоящих из гемиборида железа (Fe_2B) распределение микронапряжений более благоприятное, в сравнении с двухфазными покрытиями, у которых имеет место резкий перепад микронапряжений на межфазной границе. Причем напряжения, возникающие в фазе FeB , являются растягивающими, тогда как в фазе Fe_2B – сжимающие. Растягивающие напряжения существенно снижают пластичность покрытия. Уже при небольших изгибных, сжимающих и, особенно, ударных нагрузках происходит разрушение покрытия до его полного отслаивания.

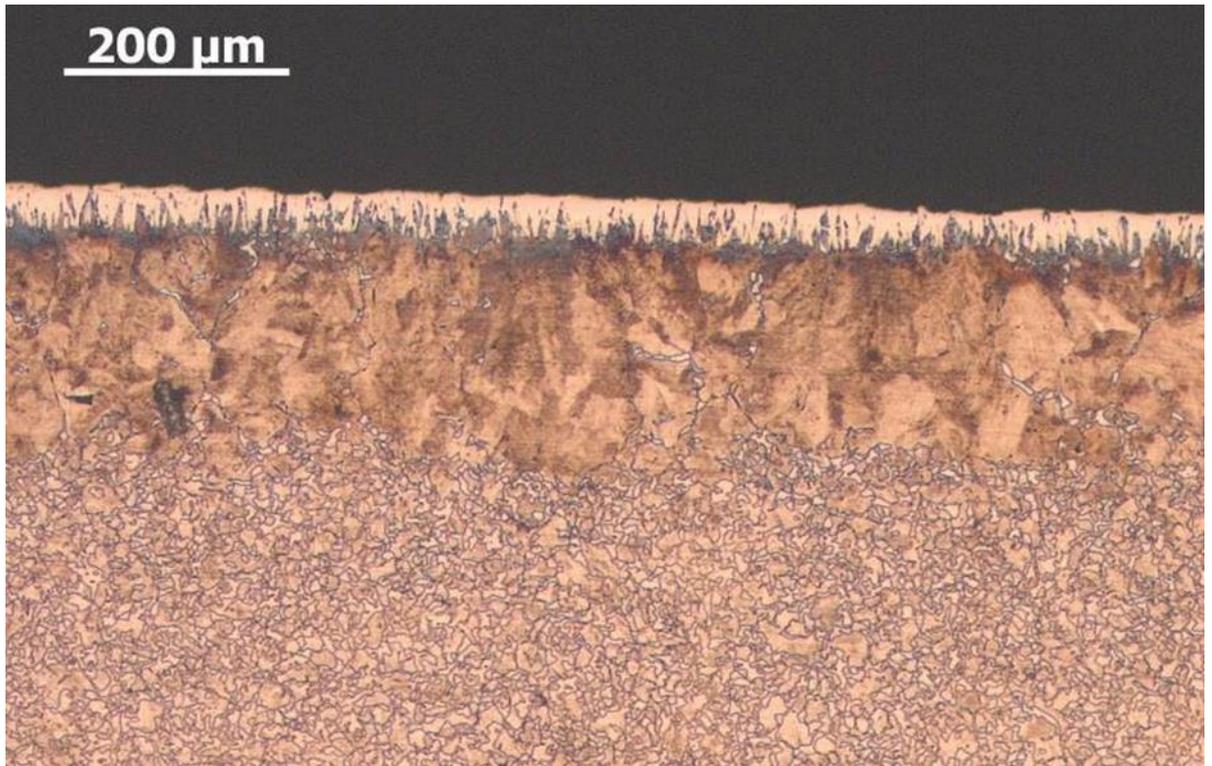


Рисунок 1.8 Микроструктура однофазного диффузионного боридного слоя

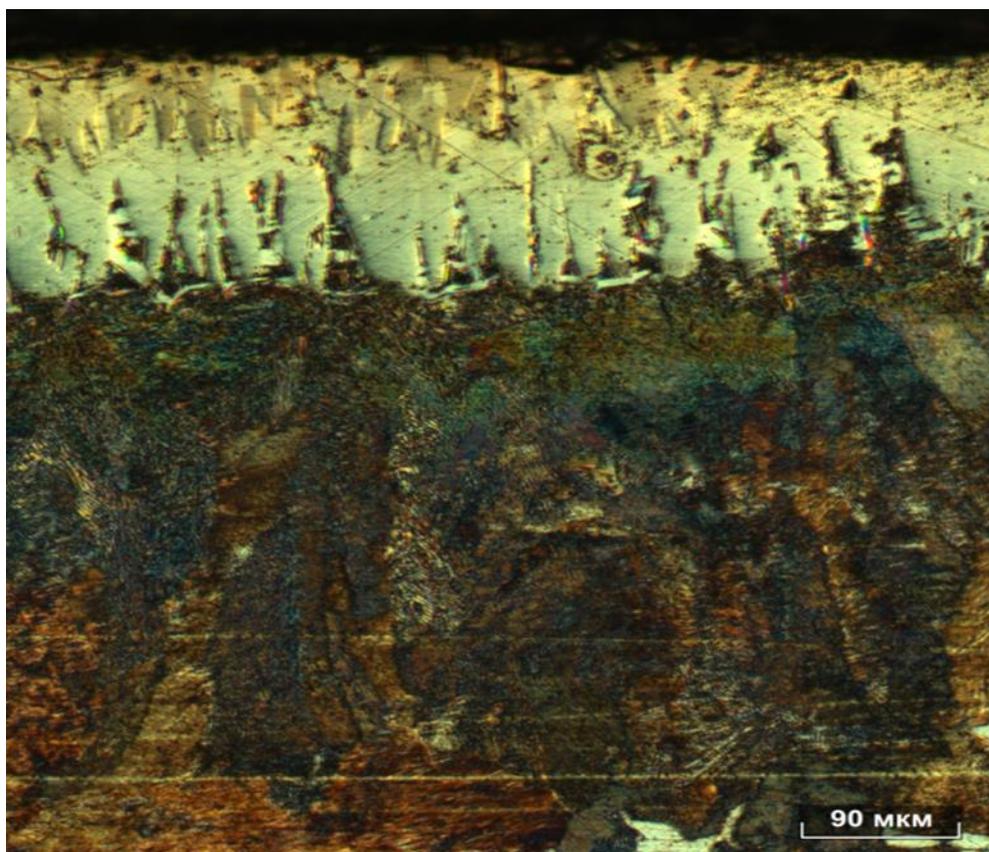


Рисунок 1.9 Микроструктура двухфазного диффузионного боридного слоя

Изменить свойства боридных слоев можно их легированием, например, хромом, кремнием, титаном и т.д. Так, например, по сравнению с борированием, легирование боридного слоя хромом повышает нагрузочную способность боридного слоя и снижает его микрохрупкость приблизительно в 1,75 раза [7, 57]. Легирование кремнием – изменяет в 1,15-1,3 раза, но при этом значительно повышает стойкость в кислородсодержащих кислотах, особенно в HNO_3 (до 180 раз). В случае легирования алюминием микрохрупкость и нагрузочная способность практически не меняются (изменение составляет 1,05–1,17 крат), однако возрастает термостойкость и особенно – окалиностойкость диффузионного покрытия [7].

Основной проблемой легирования диффузионных боридных покрытий является то, что как правило, оно осуществляется в рамках многостадийных процессов. Процессы насыщения бором совместно с другими элементами – так называемое двух- и многокомпонентное борирование в настоящее время находятся на стадии изучения и лабораторных образцов технологии.

1.4 Технология одновременного насыщения бором и хромом

Технология одновременного насыщения бором и хромом - борохромирование, позволяет улучшить физико-химические характеристики боридных слоев, обладающих высокой хрупкостью и недостаточной коррозионной и жаростойкостью, но повышенной износостойкостью по сравнению с хромистыми слоями.

Хром является наиболее перспективным легирующим элементом с точки зрения повышения комплекса свойств. Легирование хромом способно не только снизить хрупкость боридного слоя, но и способствует формированию благоприятного с точки зрения комплекса механических свойств однофазного диффузионного слоя. Кроме того, повышается теплостойкость диффузионного слоя до 600 °С против 400 °С при борировании, снижение хрупкости получаемого двухкомпонентного слоя достигает 1,5 – 1,8 раз в сравнении с борированием. Легирование хромом также повышает стойкость диффузионного слоя в растворах кислородсодержащих кислот на 15 – 40 % [3, 7, 58 – 62].

Совмещение хромирования и борирования в единый процесс борохромирования позволяет избавиться от многих недостатков, которые есть при однокомпонентном насыщении хромом. Граница контакта приобретает игольчатый вид, имеющий большую поверхностную энергию сцепления с основой, следовательно, борохромированный слой обладает более высокой износостойкостью, чем хромированный и более высоким сопротивлением к скалыванию под действием касательных напряжений.

При одновременном насыщении бором и хромом, хром препятствует диффузии углерода вглубь материала, связывая углерод в смешанные карбобориды, тогда как бор, являясь антагонистом по отношению к углероду, оттесняет его вглубь материала. При этом послойное распределение микротвердости диффузионного слоя имеет ступенчатый характер в силу преобладания на различной глубине различных соединений железа, хрома, бора и углерода. Поэтому при одновременном насыщении поверхности стальных деталей хромом и бором обезуглероженная зона по сравнению с хромированным слоем либо отсутствует вовсе, либо имеет незначительные размеры (до 10 мкм), что естественно, повышает износостойкость диффузионных борохромированных слоев.

Микроструктура сердцевины при борохромировании представляет собой более мелкое зерно с включениями карбидов и борокарбидов как по границам зерен, так и в теле зерна. Причем бор в большей степени легирует карбиды, расположенные по границам зерен, так как вследствие особенностей их строения его диффузионная активность в данных областях наиболее велика.

Необходимо отметить тормозящее действие хрома на рост зерна стали в процессе насыщения. Границы зерна и приграничные его зоны содержат максимум дефектов кристаллического строения. Поскольку атомы хрома по размерам соизмеримы с атомами железа, наиболее высокая скорость диффузии хрома будет наблюдаться по границам зерна. А так как по границам зерна диффундируют также бор и углерод, то по границам зерна и в приграничных его зонах будут образовываться карбиды и карбобориды хрома, которые задерживают рост зерна.

Проведение насыщения бором и хромом при совмещенном температурном режиме является наиболее эффективным методом интенсификации химического

насыщения поверхности деталей при одновременном улучшении их качества. Работоспособность борхромированных слоев почти в два раза выше, чем борированных. Комплексное насыщение бором и хромом позволяет повысить износостойкость деталей машин и механизмов, работающих в условиях трения, за счет формирования диффузионного слоя с низким коэффициентом трения. Кроме того, по данным [38], одновременное борхромирование несколько (до 17%) увеличивает толщину диффузионного слоя по сравнению с однокомпонентным борированием.

1.5 Технология одновременного насыщения бором и титаном

Применение комплексного насыщения поверхности одновременно бором и титаном обусловлено, прежде всего, необходимостью улучшения механических свойств диффузионного слоя [23].

Диборид титана TiB_2 имеет высокие микротвердость (34000 МПа), износостойкость и коррозионную стойкость, а также удовлетворительную теплостойкость и высокую стойкость в расплавах цветных металлов. Моноборид титана TiB незначительно уступает дибориду в твердости (30000 – 32000 МПа), но превосходит его в пластичности и коррозионной стойкости.

Как правило, бортитанированные слои получают с помощью последовательного насыщения [7]. После титанирования борированных изделий образуется слой, состоящий из трех зон: первая зона толщиной до 30 мкм представляет собой преимущественно диборид титана с микротвердостью до 34000 МПа, вторая – твердый раствор титана и бора в железе с микротвердостью 2500 - 4500 МПа, и третья – однофазный борид железа Fe_2B с микротвердостью около 12000 МПа. Замечено [7, 37], что толщина боридного слоя в процессе титанирования практически не изменяется, это свидетельствует о том, что в данных условиях не происходит рассасывание боридного слоя.

Борирование железа и сталей после титанирования незначительно влияет на структуру и микротвердость титанированного слоя. Слои, полученные борированием титанированных слоев как правило представляют собой на поверхно-

сти диффузионный слой, содержащий бориды железа Fe_2B и FeB , легированные титаном с микротвердостью до 27000 МПа; а далее располагается обезуглероженная зона твердого раствора титана и бора в железе. Таким образом, очередность насыщения при боротитанировании оказывает существенное влияние на фазовый состав и комплекс свойств слоя.

При одновременном комплексном насыщении титаном и бором получают диффузионные слои, в значительной степени легированные титаном, собственных боридов титан при боротитанировании по данным [7, 63] не образует. В данном случае верхняя часть диффузионного слоя состоит из моноборида железа, легированного титаном. Под боридами располагается зона твердого раствора бора и титана в железе. В данном случае практически отсутствует обезуглероженная прослойка.

Боротитанированные покрытия защищают изделия от газовой коррозии, коррозии в агрессивных средах, гидроэрозии, абразивного износа и т.п. Отмечается, что стойкость изделий выше, чем после борирования, хромирования, борохромирования.

1.6 Технология одновременного насыщения бором, хромом и титаном

На сегодняшний день наиболее распространенными являются двухкомпонентные покрытия – борохромирование, боротитанирование, боросилицирование и др. Однако и при двухкомпонентном насыщении есть свои недостатки, такие как все еще достаточно высокая хрупкость боридного слоя, достаточно малая толщина, ограниченная 300 мкм, наличие в некоторых сталях под боридным слоем или переходной зоной обезуглероженной прослойки. Поэтому в настоящее время все более привлекает внимание многокомпонентное диффузионное насыщение.

В данной работе была рассмотрена кинетика формирования диффузионных слоев на сталях в процессе одновременного диффузионного насыщения бором, хромом и титаном. При данном процессе диффузия бора происходит

намного быстрее за счет многих факторов, что позволяет значительно (в 1,5 – 7 раз) сократить время насыщения.

Диффузия легирующих элементов зависит от их природы. В случае, когда совместно с бором диффундирует элемент, относящийся к металлам (хром, титан), имеющий абсолютно отличный электрохимический потенциал, механизм диффузии имеет некоторые отличия: захват активных атомов бора и легирующего элемента поверхностью материала происходит в разных местах. Кроме того, скорость диффузии карбидообразующих элементов в стали ускоряется за счет встречной диффузии углерода с образованием карбидов и карбоборидов различного состава. Это повышает твердость как диффузионного слоя так и переходной зоны, и, кроме того, преимущественно глобулярные частицы карбидных образований локализуют часть напряжений, возникающих в диффузионном слое и таким образом повышают пластичность диффузионного слоя [26, 37].

Кроме того, хром и титан имея большие радиусы, чем бор, но при этом ближе к радиусу атомов железа, тем самым могут образовывать твердые растворы замещения, внося, таким образом, дополнительные искажения в кристаллическую решетку железа, что благоприятно сказывается на диффузии бора.

Кроме того, процесс образования боридов хрома, а в особенности боридов титана имеет значительный экзотермический эффект, что повышает диффузионную активность бора, особенно в начале процесса и далее, в процессе насыщения, оперируя химическим составом насыщающей среды, возможно управлять как химическим и фазовым составом боридного слоя, так и его физико-механическими свойствами в более широких пределах, чем при двух- и тем более однокомпонентном борировании.

Выводы по главе

1. Стадия адсорбции, предположительно, является одним из «узких мест» процесса борирования. Управление течением и механизмом адсорбции при помощи химического состава насыщающей среды способно повысить скорость роста диффузионного слоя.

2. Одновременное насыщение бором, хромом и титаном повышает физико-механические и химические свойства диффузионного покрытия: коррозионную стойкость, износостойкость, жаростойкость и т.д.

3. Насыщение бором совместно с сильными карбидообразующими элементами способно повысить механические свойства переходной зоны по сравнению с процессами хромирования и титанирования за счет недопущения ее обезуглероживания.

4. Комплексное насыщение бором совместно с хромом и титаном позволяет получать более равномерные механические и эксплуатационные свойства всего диффузионного покрытия, включающего как непосредственно слой боридов, так переходную зону.

5. Процессы одновременной диффузии бора, хрома и титана преимущественно должны протекать по границам зерна. Таким образом, в процессе их диффузии неизбежно образование сложных карбоборидов, препятствующих росту зерна.

Исходя из вышеизложенного были сформированы **задачи**:

1. Исследовать процесс одновременной многокомпонентной диффузии бора, хрома и титана в железоуглеродистых сплавах.

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 комплексных боридных 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 комплексного поверхностного насыщения бором, хромом и титаном углеродистых и легированных сталей.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Материалы и оборудование

Исследование механизма и кинетики формирования диффузионных слоев были выполнены на поверхности различных сталей: Ст 3сп (ГОСТ 380-2005), 5ХНВФ, Х12М(ГОСТ 5950-2000). Элементные составы сталей, с которыми проводились эксперименты, определялись при помощи оптико-эмиссионного спектрометра «GNRSolarisCCDPlus» и приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 Элементный состав сталей, масс. %

Марка	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	Mo	W	V
Ст 3сп	0,21	0,27	0,53	0,17	0,035	0,021	0,11	0,14	0,08	–	0,02
5ХНВФ	0,57	0,31	0,73	1,43	0,022	0,026	0,68	0,23	0,26	0,53	0,09
Х12МФ	1,49	0,31	0,33	0,27	0,011	0,014	12,27	0,04	0,53	0,04	0,17

В целях обеспечения достоверности результатов, насыщение вели в партиях по 3 образца в каждой, общим количеством 45 шт. в каждом эксперименте.

Насыщаемые образцы и изделия перед процессом химико-термической обработки подвергались очистке от загрязнений и травлению в водном растворе соляной кислоты. Насыщение вели в обмазке [22, 64, 65] в течении максимального времени 2,5 ч. Каждые 0,5 ч извлекали из печи партию из 3 образцов, охлаждали на воздухе для фиксации диффузионного покрытия, освобождали от обмазки, промывали в воде.

В качестве компонентов насыщающих сред для ХТО применяли карбид бора, как источник бора, а также фториды и хлориды натрия, калия, аммония в качестве активаторов. Более полный список примененных в работе веществ для составления насыщающих сред представлен в таблице 2.2.

Таблица 2.2 Используемые в работе реактивы для приготовления насыщающих сред

Название	Чистота	Формула	ГОСТ, ОСТ, ТУ
Карбид бора	96%	B_4C	ГОСТ 5744-85
Бор Аморфный «А»	98%	B	ТУ 212-001-49534204-2003
Натрия фторид	ч.д.а (99%)	NaF	ГОСТ 4463-76
Натрия хлорид	ч.д.а. (99,9%)	NaCl	ГОСТ 4233-77
Калия хлорид	х.ч. (99,8%)	KCl	ГОСТ 4234-77
Аммония хлорид	х.ч.(99,5%)	NH_4Cl	ГОСТ 3773-72
Натрия тетраборат	х.ч. (99,5%)	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	ГОСТ 4199-76
Хрома диборид	94%	CrB_2	ТУ 6-09-03-7-75
Титана диборид	98%	TiB_2	ТУ 113-07-11-04-89
Калия тетрафторборат	ч. 99,4%	KBF_4	ТУ 6-09-5304-86
Графит порошок	ос. ч. 8-4	C	ГОСТ 23463-79
Феррохром	ФХ025А	–	ГОСТ 4757-91
Ферротитан	ФТи70С1	–	ГОСТ 4761-91

* «ос.ч.», «х.ч.», «ч.д.а.», «ч» - классификация степени чистоты химических реактивов в соответствии ГОСТ 13867-68.

Карбид бора выбран в силу того, что данное соединение является наиболее распространенным источником бора в подавляющем большинстве насыщающих сред. Элементарный бор не применяется для борирования в виду его высокой стоимости – в 10–18 раз дороже карбида бора. Тетраборат натрия (бура) является перспективным борирующим агентом, но в настоящее время промышленного применения не находит из-за низкой технологичности процессов упрочнения с ее участием. А также вследствие очень большого объема работ по очистке упрочненных изделий от остатков насыщающих сред на основе тетрабората натрия.

Основные составы насыщающих сред:

1.50% B_4C +40%FeCr+3%NaF+7%графита

2.50% B_4C +20%FeCr+20%FeTi+3%NaF+3%NaCl+4% $Na_2B_2O_7$

Кроме вышеперечисленных компонентов применялись и другие: борид хрома CrB_2 , борид титана TiB_2 , фторборат калия KBF_4 . Бориды хрома и титана

заменяли соответствующие ферросплавы, при этом их количество корректировалось с тем, чтобы содержание легирующего элемента (хрома либо титана) не менялось. Фторборат калия использовался в качестве активатора, заменяя галогениды натрия.

2.2 Методика экспериментов

При насыщении из порошковой засыпки насыщаемые образцы упаковывали в жаростойкий контейнер, засыпая его насыщающей средой и укладывая в нее образцы. При этом согласно рекомендациям [1, 3, 23, 66] соблюдали расстояния: от дна контейнера до первого слоя образцов – 7-10 мм, между образцами в слое и от образца до стенок контейнера – не менее 5 мм, между слоями образцов – не менее 10 мм, толщина засыпки верхнего слоя образцов – не менее 15 мм. После упаковки смесь уплотняли на вибростоле, при необходимости досыпая.

Насыщение вели в камерной печи типа СНОЛ (оснащенной ПИД-контроллером «ТЕРМОДАТ 16Е-3»), позволяющим регулировать температуру с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$ во всем интервале рабочих температур (в данном случае – от 20 до 1250°C), при температурах 850, 920, 950, 1050°C в течение времени, определяемого условиями эксперимента. Время прогрева контейнера до температуры насыщения, основываясь на опыте, принимали 18 мин на каждые 25 мм^2 поперечного сечения контейнера в наибольшем измерении.

По истечении времени насыщения контейнер с упакованными образцами извлекали из печи и охлаждали на воздухе до температуры $60\text{--}80^\circ\text{C}$. После чего распаковывали.

При насыщении из обмазки (шликера), предварительно приготовленную насыщающую среду разводили в воде до пастообразного состояния, после чего наносили на поверхность упрочняемого образца слоем толщиной 4-6 мм. Толщину слоя обмазки выбирали исходя из условий: если образец планировалось выдерживать при температуре насыщения не более 2 ч, то толщины шликера 4 мм достаточно, если выдержка превышала 2 ч – то брали толщину шликера 6 мм. После нанесения образцы просушивали на воздухе до образования твердой корки, после чего досушивали образцы при температуре $100\text{--}180^\circ\text{C}$ в течение не

менее 3 ч. После сушки образцы в течение 24 ч должны быть обработаны, в противном случае необходима повторная сушка при температуре 100-150°C в течение не менее 1,5 ч.

Насыщение вели в камерной печи типа СНОЛ при температурах, одинаковых с порошковым способом насыщения. Время выдержки выбирали исходя из 12 мин на 1 мм сечения образца без учета шликера [11].

По истечении времени выдержки образцы охлаждались на воздухе до комнатной температуры либо закаливались по режимам, принятым для соответствующей марки стали. После чего осуществлялось извлечение образцов из остатков шликера.

Независимо от способа насыщения (порошковый либо шликерный), образцы после извлечения должны быть промыты в теплом мыльном растворе. Наиболее желательный способ отмывки образцов – кипячение в мыльно-содовом растворе в течение 15-20 мин. В этом случае помимо отмывки образца от остатков насыщающей среды, происходит снятие остаточных напряжений в боридном слое, что повышает его эксплуатационные качества.

Измерение прироста массы производили на лабораторных аналитических весах AND BM-252 с точностью $1 \cdot 10^{-8}$ кг.

2.3 Методы испытаний и исследования

Изучение элементного и структурного состава диффузионных комплексных боридных покрытий и их строения проводилось методами оптической, электронной и сканирующей микроскопии.

Перед проведением исследований все образцы подвергались предварительной подготовке. Резку образцов производили с помощью автоматического прецизионного станка «MICRACUT-201», режим резки был подобран так, что не вносил дополнительных деформаций. После вырезки темплеты запрессовывались в компаунд на основе фенолформальдегидных смол с помощью автоматического прессы «DIGIPRESS». После чего осуществляли шлифовку и полировку на автоматическом шлифовально-полировальном станке «DIGIPREP». Оконча-

тельную полировку осуществляли методом электролитического полирования в смеси серной и ортофосфорных кислот в водном растворе глицерина в течение 1,5 мин при плотности тока $2,5 \text{ A/cm}^2$ для удаления наклепанного слоя.

Элементный и фазовый состав изучали с помощью рентген-флуоресцентного анализатора X-MET 7500, рентгеновского дифрактометра ДРОН-6.0 и энергодисперсионного анализатора X-MAX Pro площадью 80 мм^2 , входящего в состав аналитического комплекса AZTEC. Износостойкость изучали с помощью машины типа Амслера, позволяющей оценить ресурс работы упрочненных образцов в условиях абразивного и адгезионного износа в условиях воздушной и коррозионно-активной атмосферы, максимально приближенным к реальным.

Исследования микроструктуры и толщины диффузионного слоя покрытий осуществляли на металлографическом микроскопе «Carl Zeiss Axio Observer Z1m», оснащенного встроенной камерой AxioCam 5.0 Mpx и входящем в состав аналитического металлографического комплекса Thixomet® Pro. Исследования проводили в светлпольном контрасте и контрасте C-DIC. Измерения производили каждые 30 мин выдержки в интервале от 0 до 180 мин. Максимальное время насыщения, равное 180 минутам было выбрано исходя из тех соображений, что после 150 мин (2,5 ч) высокотемпературной выдержки в борлирующей смеси толщина слоя изменяется незначительно, в то время как на поверхности боридного слоя, состоящего из гемиборида железа Fe_2B , начинает формироваться нежелательная фаза моноборида железа FeB , обладающая низкими эксплуатационными свойствами. В каждой серии использовалось по 3 образца. Взвешивание каждого образца производили не менее 5 раз, затем считалось среднее значение, которое и принималось. Измерение толщины слоя производили при увеличении $\times 500$ методом секущих при числе секущих на каждый образец от 950 до 1200 при помощи программного комплекса Thixomet®. Для измерения толщины диффузионных слоев применяли также встроенный в Thixomet® программный комплекс для измерения толщин покрытий и размеров зерна.

2.3.1 Оптическая микроскопия

Структурный состав и строение диффузионных покрытий изучали с помощью оптического микроскопа Carl Zeiss Axio Observer Z1m, входящего в состав аналитического комплекса Thixomet Pro

Аналитический комплекс Thixomet Pro включает оптический микроскоп и микротвердомер, подключенные к компьютеру с 8-ми ядерным процессором Intel Core i7 с 16 Гб ОЗУ и работающему под управлением операционной системы Windows 7 x64. Возможности аналитического комплекса: фиксация изображений микроструктур с камер микроскопа и твердомера, возможности полного автоматического управления микроскопом с клавиатуры компьютера и выполнение исследования по заданному алгоритму, построение панорамных изображений исследуемого образца с памятью перемещений столика микроскопа и возможностью возврата в любую точку. Измерение твердости по Бриннелю, Роквеллу и Виккерсу и микротвердости по Виккерсу в ручном и автоматическом режимах. Возможность ручного и автоматического выделения и анализа фаз, измерение геометрических параметров фаз (площади, количества, степени анизотропичности формы и т.д.).

2.3.2 Электронная микроскопия и энергодисперсионный анализ

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, два персональных компьютера, имеющих одинаковую конфигурацию: 8-ми ядерный процессор Intel Core i7 с 16 Гб ОЗУ, работающий под управлением операционной системы Windows 7 x64. Один из компьютеров используется для управления микроскопом, второй ПК предназначен непосредственно для программного комплекса AZTEC Automated.

Основные возможности аналитического комплекса: фиксация изображений микроструктур, возможности полного автоматического управления микроско-

пом с клавиатуры компьютера и выполнение исследования по заданному алгоритму, построение панорамных изображений исследуемого образца с памятью перемещений столика микроскопа и возможностью возврата в любую точку. Возможность ручного и автоматического выделения и анализа фаз, включающая измерение геометрических параметров фаз (площади, количества, степени анизотропичности формы, и т.д.) а также анализ и классификация фаз по элементному составу в ручном и автоматическом режиме. Возможность исследования элементного состава в точке, а также распределения элементов от Be до U по линии, и по площади. Возможность составления карт распределения элементов по площади шлифа как по одному элементу, так и комплексного распределения до 8 элементов одновременно на одном изображении.

Измерение элементного состава проводили в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 22309 «Микроанализ электронно-зондовый. Количественный анализ с использованием энергодисперсионной спектрометрии для элементов с атомным номером от 11 (Na) и выше».

Так как бор относится к «легким» элементам и определение его точного содержания в покрытии затруднено, то комплекс соответствующим образом калибровали по нескольким эталонным образцам (LaB₆, B, BN), добиваясь точности совпадения данных анализа с данными сертификата образца до второго знака включительно. В качестве эталонного образца использовали набор эталонов для энергодисперсионного анализа (ЭДА) производства Micro-Analysis Consultants Ltd (Cambridgeshire, Англия). Общий вид используемого эталона приведен на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 Общий вид стандарта для ЭДА

После того, как программный комплекс был откалиброван так, что результаты измерений всех трех эталонов (LaB₆, В, BN) совпадали с сертификатом, приступали к измерению содержания бора в образцах с неизвестной концентрацией. Для наилучшей эффективности исследования время анализа необходимо выбирать как можно дольше – наилучшим компромиссом считали время анализа, при котором изменялись сотые доли. По результатам экспериментальных измерений это время составило максимум 4,5 ч, которые и были приняты за стандартное время накопления статистики измерения по образцу. Необходимость калибровки по нескольким эталонным соединениям связана с тем, что бор имеет только одну линию К α (0,1834) и кроме этого значение энергии дисперсии для бора в соединениях может значительно меняться в зависимости от того, является атом бора донором или акцептором валентных электронов в соединении.

Для определения концентрации бора по сечению строилось распределение элементного состава вдоль линии, нормальной к поверхности образца с одновременной фиксацией в нескольких (не менее 6-ти) точках на данной линии. В

результате получали элементный состав по нормали к поверхности, выраженный в относительных единицах (рисунок 2.2 а) и локальный анализ в точках, расположенных на этой линии, результаты которого выражены в масс. % (рисунок 2.2 б и таблица 2.3). Комбинация этих данных позволяет экстраполировать содержание элементов и таким образом получать распределение элементов в масс. % по линии, что позволяет построить график распределения концентраций элементов в масс. % по сечению диффузионных покрытий (рисунок 2.3).

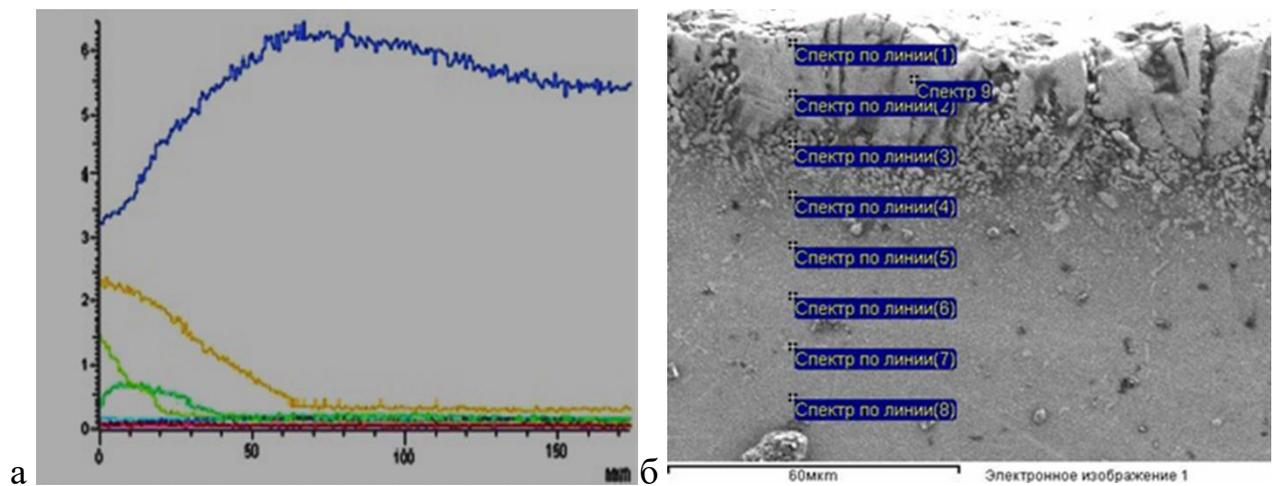


Рисунок 2.2 Электронное изображение диффузионного слоя и результат определения концентрации элементов в нем по линии (а) и в точках на этой же линии (б)

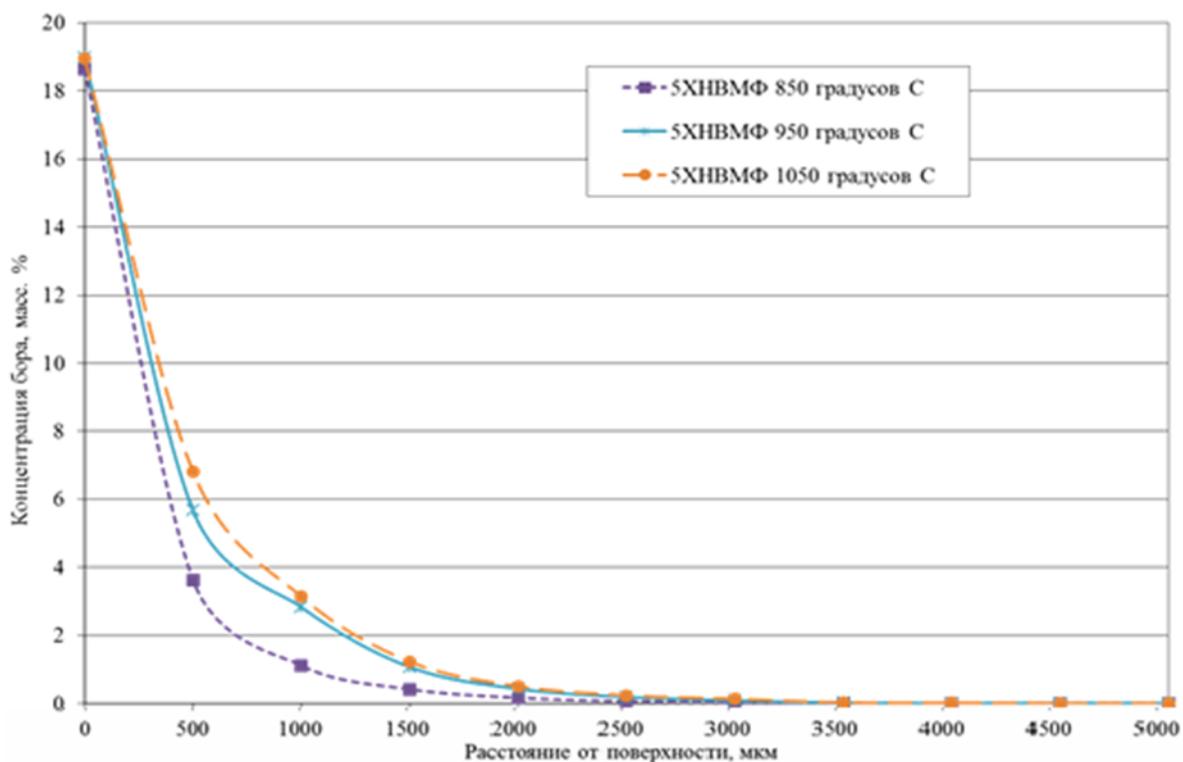


Рисунок 2.3 Результат обработки данных линейного и точечного анализа элементного состава по рисунку 2.2

Таблица 2.3 Концентрация элементов в масс. % к рисунку 2.2б

Элемент	B	C	Fe	W	Mo	V	Cr	Si	Всего
масс %	спектр								
1	22,67	0,12	55,92	6,68	5,10	2,0	7,25	0,10	99,84
9	20,71	0,13	58,47	6,29	4,86	1,78	6,91		99,15
2	18,75	0,15	61,02	5,90	4,98	1,76	5,57		98,13
3	16,49	1,83	64,33	5,63	4,81	1,86	4,68	0,09	99,72
4	14,52	1,81	66,64	5,42	4,64	1,93	4,53		99,49
5	12,55	1,63	68,95	5,51	4,72	1,81	4,48		99,65
6	10,58	1,45	69,68	5,74	4,80	1,72	5,12		99,09
7	8,61	1,27	73,07	5,62	4,88	1,84	4,63		99,92
8	7,35	0,84	73,34	6,41	5,32	1,93	4,37	0,27	99,85

2.3.3 Методика определения адсорбции бора

Так как при диффузионном насыщении как правило, независимо от метода насыщения, за исключением жидкостных методов, насыщение происходит из газовой фазы, то параметры адсорбции закономерно определять в условиях гетерофазной границы «газ – твердое тело».

Основываясь на законах идеальных газов, по изменению давления можно рассчитать количество адсорбированного вещества – такой статический метод исследования называют объемным. В случае весовых методов исследования величину адсорбции определяют путем взвешивания адсорбента на высокочувствительных весах и определения величины увеличения массы.

Основной характеристикой адсорбции является функция зависимости равновесной адсорбции $a_i=f(P)$ при постоянной температуре. Рассмотрим систему газ – твёрдое тело при допущениях Лэнгмюра:

- 1) Адсорбент – совокупность одинаковых адсорбционных центров, т. е. поверхность адсорбента однородна;
- 2) Межмолекулярными взаимодействиями адсорбата на поверхности можно пренебречь;
- 3) Каждый центр адсорбции взаимодействует только с одной молекулой или атомом адсорбата, причём молекулы или атомы адсорбата не перемещаются по поверхности.

Адсорбция характеризуется числом частиц, адсорбированных на единицу поверхности. Если поверхность адсорбента неизвестна, то количество поглощённого газа относят к 1 см^3 или 1 г адсорбента:

$$a_i = \frac{n_i}{S} = \frac{n_i}{m} = \frac{n_i}{V} \quad (2.1)$$

где: n_i - число адсорбированных частиц;

S – поверхность адсорбента;

m – масса адсорбированного вещества;

V – объем адсорбента.

Количество адсорбированных частиц можно вычислить по формуле:

$$n = \frac{mN_a}{M} \quad (2.2)$$

где: n - число адсорбированных частиц;

N_a – число Авогадро;

m – масса адсорбированного вещества;

M – молярная масса адсорбата.

Выражая из (2.1) n и приравнивая к (2.2), получим выражение (2.3) для определения величины адсорбции:

$$a = \frac{m \cdot N_a}{MS} \quad (2.3)$$

Тогда, преобразуя (2.3), получим выражение для вычисления теплоты адсорбции:

$$Q = \ln\left(\frac{N_a \cdot \sqrt{T} \cdot m}{K \cdot M}\right) \cdot R \cdot T \quad (2.4)$$

Массу адсорбированного вещества применительно к процессу борирования можно принять как изменение массы борированного образца до и после борирования за вычетом массы боридов железа. Либо возможно измерение массы образца на высокоточных весах при кратковременной выдержке насыщаемого образца до начала образования диффузионного слоя с быстрым охлаждением до комнатной температуры – метод «замораживания». Давление в системе «насыщаемый образец – насыщающая среда» можно регулировать путем помещения образца в обмазке, а также в порошковой смеси в герметизируемый контейнер. Схема измерения давления приведена на рисунке 2.4.

Измерения проводили на образцах в обмазке, дополнительно покрытой слоем обмазки на основе оксида кремния SiO_2 толщиной 0, 1, 2, 3 мм. Манометр был отградуирован в относительных единицах давления (Па). В

качестве контрольного образца была использована та же смесь, но карбид бора в ней был заменен на оксид алюминия Al_2O_3 . Теплопроводности смесей на основе карбида бора и оксида алюминия приблизительно равны. Время выдержки было выбрано равным 2,5ч, температура – $950^{\circ}C$. Изменение массы образца измеряли методом «замораживания».

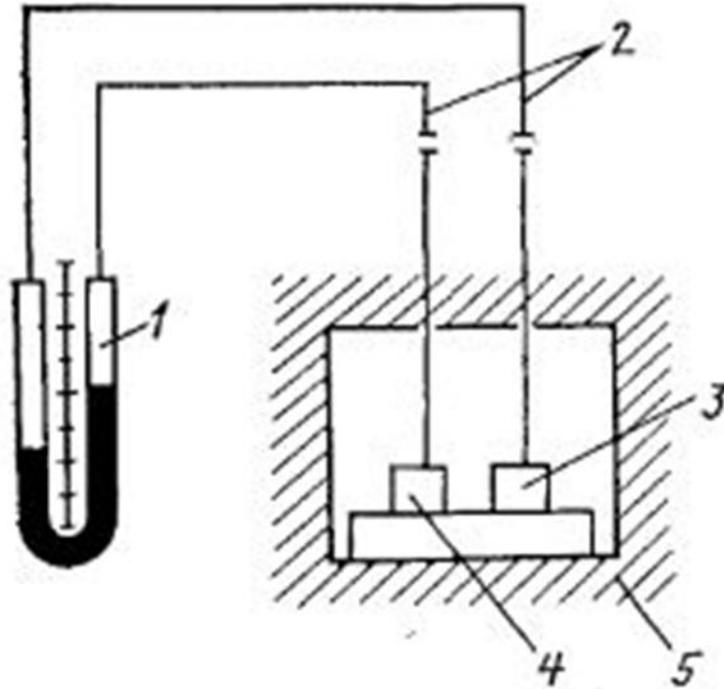


Рисунок 2.4 Схема измерения давления в борирующей системе

1 – водяной манометр, 2 – стальные трубки, 3 – борирующая система,
4 – контрольный образец, 5 – камера печи

Полученные экспериментальные и расчетные данные приведены в таблице 2.4.

Зависимость обратной величины адсорбции от обратной величины давления, необходимая для нахождения константы адсорбции K , приведена на рисунке 2.5.

Таблица 2.4 Результаты эксперимента

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

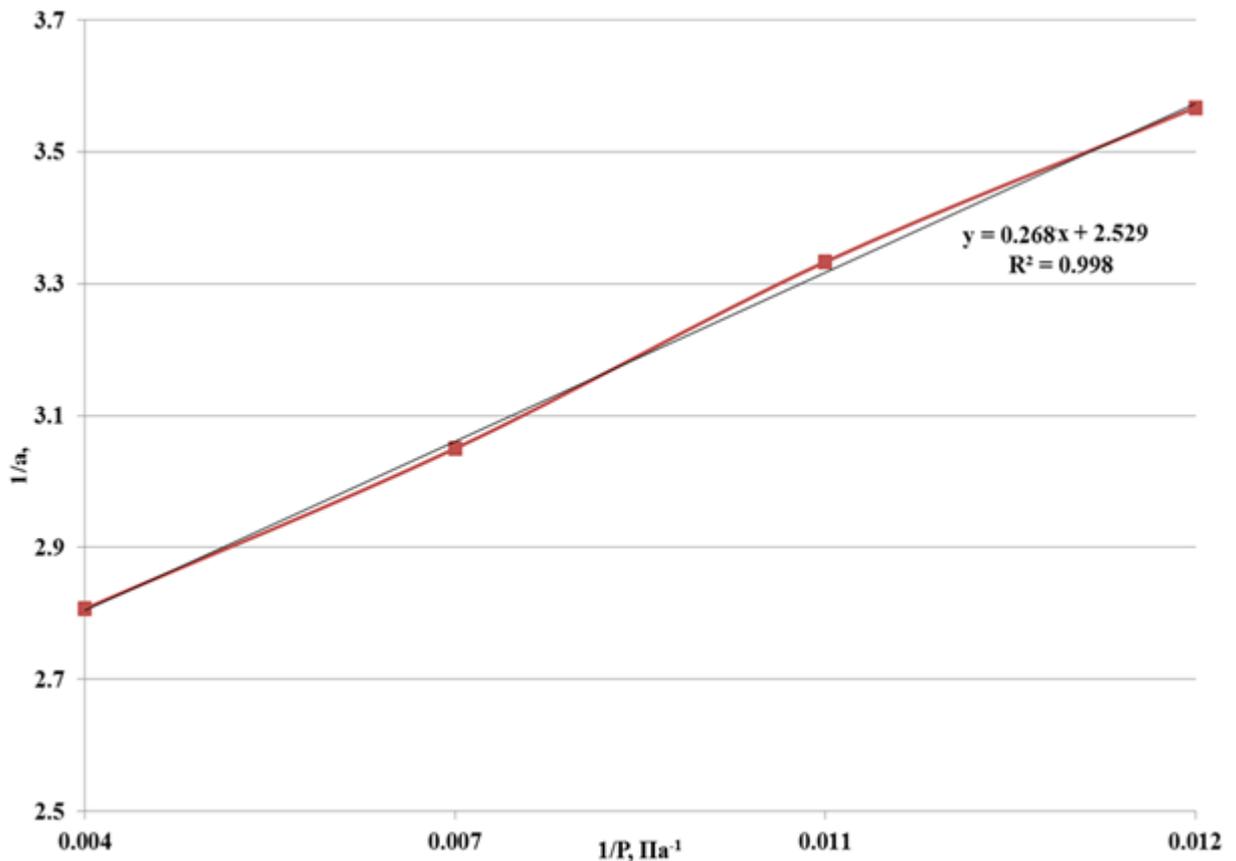


Рисунок 2.5 Обратные зависимости адсорбции от парциального давления в системе «насыщающая среда – сталь»

Исходя из рисунка 2.5 имеем константу адсорбции K для пары «железо-бор» при температуре насыщения, равной 950°C:

$$K = \frac{tg\alpha}{a_0} = \frac{0,268}{2,529} = 0,106$$

где $tg\alpha$ – тангенс угла наклона прямой, приведённой на графике 2.5;

свободное слагаемое – начальная (или «базовая») величина адсорбции a_0 [74].

Решая (2.4), получим $Q=146,5$ кДж/моль, следовательно, адсорбция при борировании протекает по механизму хемосорбции, т.е. химического взаимодействия с поверхностью железа, так как известно [67 – 70], что физическая адсорбция имеет величину теплоты, не превышающую 50 кДж/моль, тогда как хемосорбция характеризуется величинами теплоты 120–300 кДж/моль [71]. Кроме того, физическая адсорбция, характеризующаяся слабым электростатическим взаимодействием между адсорбатом и адсорбентом, как правило, обратима. В то время как хемосорбция, которая имеет в своей основе уже химическое взаимодействие между адсорбатом и адсорбентом – необратима.

3. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ НАСЫЩАЮЩИХ СРЕД ДЛЯ КОМПЛЕКСНОГО ДИФФУЗИОННОГО БОРИРОВАНИЯ

3.1 Термодинамические основы химических реакций

В настоящее время на рынке не существует отечественных серийно выпускаемых составов для процессов однокомпонентного борирования, из импортных составов можно отметить порошковые смеси и пасты DURBORID® производства германского отделения HEF Durferrit® глобального концерна HEFGroupe. Данные составы производятся на основе карбида бора, в качестве активатора в них используются кальциевые либо бариевые соли карбоновой кислоты (карбонаты) приблизительный элементный состав данных насыщающих сред соответствует составам, описанным в [1, 7]. Данные среды характеризуются высокой насыщающей способностью – на стали 45 в течение 4–6 ч при температуре 900–920°C можно получить боридные слои толщиной 80–160 мкм. Процесс насыщения необходимо вести в герметизируемых контейнерах либо в инертной атмосфере. Кратность использования порошковой насыщающей среды DURBORID®G достигает 3–5 крат без регенерации, после чего необходима регенерация состава путем добавления 30–50 масс.% свежего состава, в противном случае насыщающая способность среды снижается на 40–60 % и далее – на 10–20% после каждого использования. Общая кратность использования DURBORID®G может достигать 10–12 раз, после чего насыщающая среда подлежит утилизации. Кратность использования насыщающей пасты DURBORID®PASTE в случае проведения процесса насыщения в атмосфере аргона составляет 2–3, в случае использования в качестве атмосферы азота – не превышает 2 раз, после чего среда подлежит утилизации. В Россию данные составы практически не поставляются в силу их высокой стоимости и малого спроса.

В результате исследований на кафедре «Металловедение и термическая обработка металлов» Белорусского национального технического университета под руководством д.т.н., проф. Л.Г. Ворошнина, а затем и в Алтайском Государ-

ственном Техническом Университете им. И.И. Ползунова под руководством ученика Л.Г. Ворошникова, д.т.н., проф. А.М. Гурьева разработаны составы самозащитных насыщающих сред и технологии однокомпонентного насыщения бором и комплексного насыщения бором, хромом, титаном и т.д. [35, 38, 64, 72, 73]. Данные среды характеризуются высокой кратностью использования (до 8–12 раз без регенерации), не требуют создания защитной атмосферы – насыщение может вестись в камере термической печи любого принципа действия, обеспечивающей нагрев системы «насыщающая среда–упрочняемое изделие» до температур 850–1150°C. Второй отличительной особенностью данных сред является их высокая насыщающая способность, позволяющая получать диффузионные покрытия на стали 45 при температуре 900–920°C, времени насыщения от 1,5 до 3ч, толщиной 80–150 мкм. При этом насыщающая способность практически не изменяется с течением кратности использования. После истечения кратности использования данные смеси могут быть 100% регенерированы и пущены далее в оборот. Потери в процессе регенерации данных смесей не превышают 10–20 масс.%. Средняя стоимость разработанных смесей находится в пределах 4500 руб/кг (56 €/кг в ценах на декабрь 2014г., стоимость DURBORID® G также на декабрь 2014г. – 116€/кг без учета стоимости транспортировки из Германии в Россию), стоимость регенерации использованной смеси составляет от 40 до 60% стоимости свежей смеси.

В процессе разработки вышеуказанных составов проведено термодинамическое моделирование процесса борирования из насыщающей среды на основе карбида бора, дополнительно содержащей в качестве поставщика активированных атомов бора тетраборат натрия. Тетраборатом натрия планируется частично заменять карбид бора в насыщающей среде с целью ее дальнейшего удешевления, так как тетраборат натрия в 15–30 раз дешевле карбида бора в зависимости от фракции последнего. В случае прямой замены части карбида бора тетраборатом натрия активность такой насыщающей смеси снижается пропорционально содержанию тетрабората. Реакция восстановления тетрабората натрия достаточно интенсивно может идти только в жидкой среде, где подвижность компонентов насыщающей среды на порядки выше, чем в твердых насыщающих средах.

Однако, жидкостное насыщение сопряжено с дополнительными энергозатратами на нагрев и плавление насыщающей среды и поддержание ее в жидком состоянии, а также высокими материальными и трудовыми затратами на отмывку упрочненных деталей от остатков насыщающей среды, а также использованием тиглей из высоколегированных сталей, имеющих короткий срок службы, что обусловлено высокой коррозионной активностью насыщающей среды.

Вышеуказанных недостатков лишен способ насыщения из насыщающих самозащитных обмазок. При этом тигель не требуется – защиту реакционного пространства осуществляет поверхность обмазки, на которой при контакте с агрессивной внешней атмосферой генерируется защитная пленка, препятствующая проникновению больших количеств кислорода в реакционное пространство. Кроме того, незначительный объем насыщающей среды в обмазке способствует более быстрому и равномерному прогреву как реакционного пространства, так и упрочняемой поверхности.

Проблему повышения скорости реакций восстановления тетрабората натрия и образования активированных атомов бора можно решить путем введения дополнительных восстановителей, обладающих большей восстановительной способностью, чем карбид бора. К такому восстановителю предъявляется ряд требований:

- относительная дешевизна;
- образование малоактивных соединений, не реагирующих с другими компонентами насыщающей среды кроме тетрабората натрия;
- образование тугоплавких продуктов реакции, не плавящихся и не разлагающихся при температурах насыщения;
- коэффициенты адсорбции и диффузии атомов восстановителя в поверхность насыщаемого материала должны быть много меньше соответствующих коэффициентов бора.

В данной работе в качестве такого восстановителя тетрабората натрия был выбран алюминий. Далее проведены термодинамические расчеты возможности реакции восстановления тетрабората натрия с образованием активных атомов

бора. Результаты термодинамических расчетов и определения константы равновесия реакций представлено на рисунках 3.1 и 3.2.

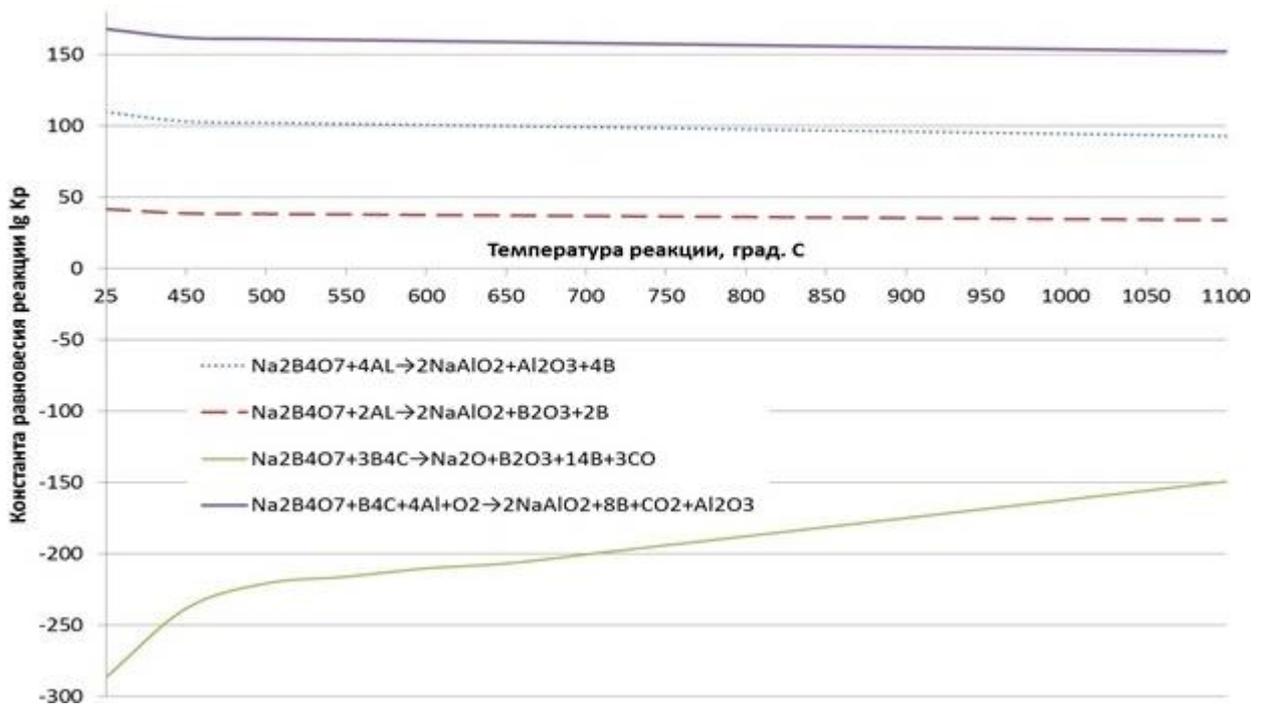


Рисунок 3.1 Константа равновесия реакций в насыщающей среде с образованием активированных атомов бора

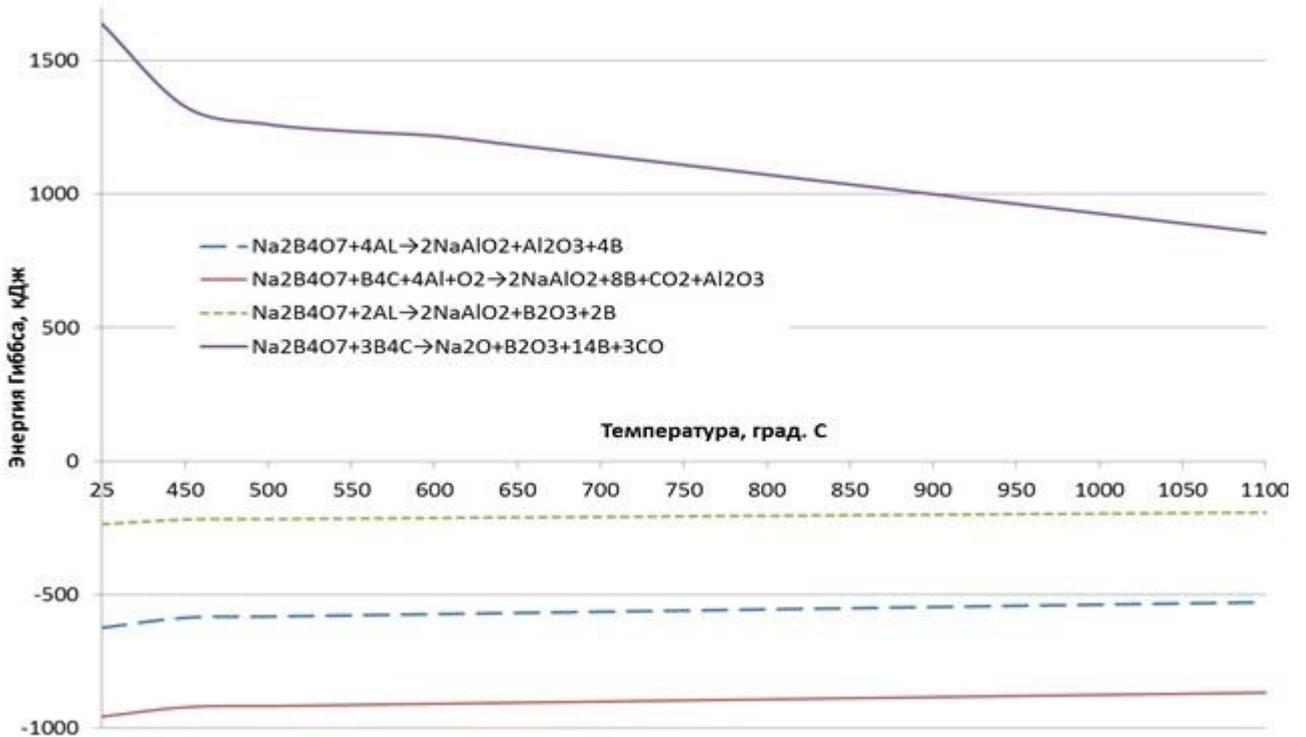


Рисунок 3.2 Энергия Гиббса реакций в насыщающей среде с образованием активированных атомов бора

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



Все вышеперечисленные реакции имеют продуктами реакции кроме активных атомов бора оксиды бора и алюминия, генерируя таким образом защитную пленку на поверхности обмазки.

Приведенными выше реакциями процесс восстановления тетрабората натрия не исчерпываются, данные реакции представлены в качестве наиболее вероятных. Отдельно необходимо отметить наличие в камере печи агрессивной кислородсодержащей атмосферы: наличие кислорода значительно усиливает как термодинамический эффект, так и насыщающую способность среды. Кроме того, в кислородсодержащей атмосфере обеспечивается непрерывный процесс образования реагентов по реакциям типа (3.1), имеющих наиболее выраженный экзотермический эффект, и поддержание постоянного повышенного давления под расплавленной внешней оболочкой насыщающей среды на 100–180 Па выше давления в камере печи [74 – 77].

В качестве регулятора активности насыщающей смеси определенный интерес представляют соединения на основе железа, хрома, кремния. Так, например добавление в насыщающую смесь и термодинамическое моделирование возможных реакций между карбидом бора как компонентом смеси и гематитом (Fe_2O_3) возможный вид кривой энергии Гиббса выглядит так, как показано на рисунке 3.3:

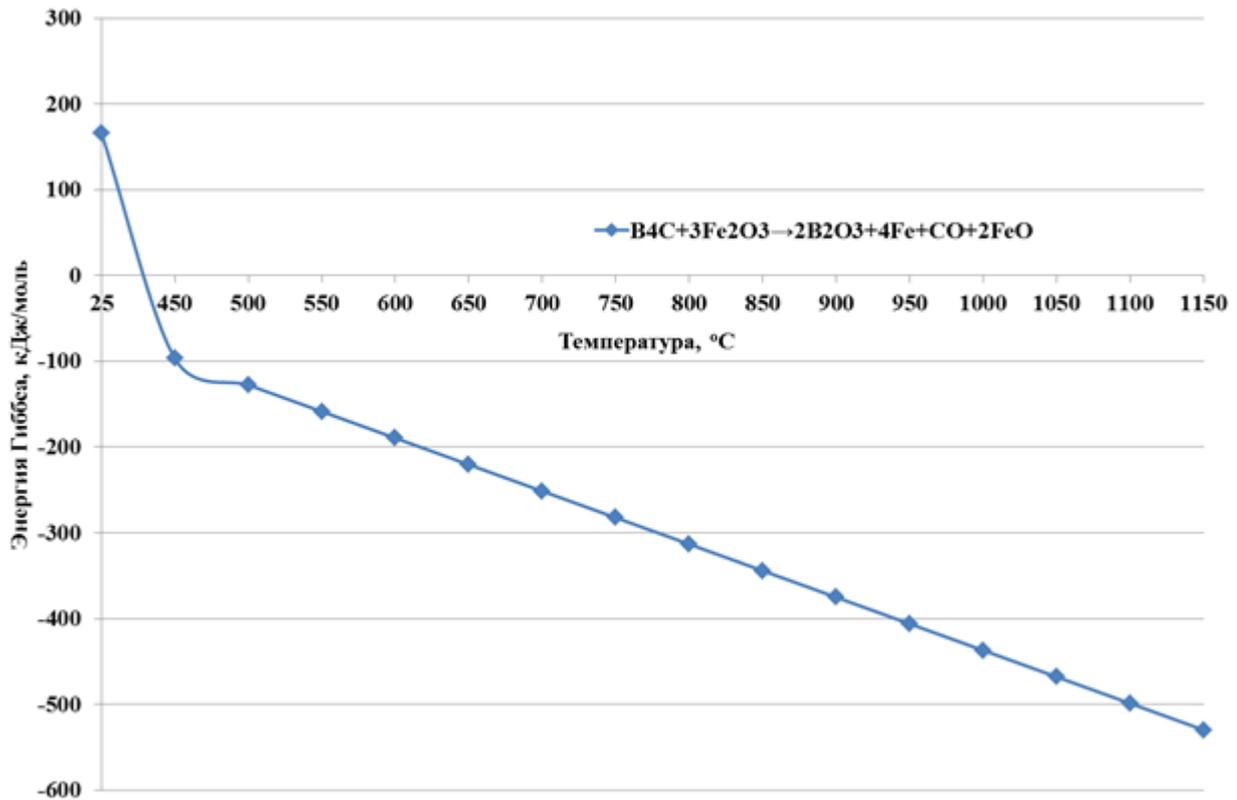


Рисунок 3.3 График изменения энергии Гиббса реакции между оксидом железа (III) и карбидом бора

Исходя из графика, представленного на рисунке 3.3, возможно регулирование как скорости генерации диффузионно-активных атомов, так и дополнительную теплогенерацию насыщающей среды. Так, по данным [25] и в ходе экспериментов по данной работе установлено, что, при помещении в предварительно прогретую печь упрочняемого изделия в насыщающей обмазке, либо контейнера с упакованными в насыщающую среду борлируемыми изделиями, при нагреве до температур 400–450°C, в дальнейшем температура скачкообразно повышается до 930–950°C за счет начала реакций между компонентами насыщающей среды. Восстанавливаемые из оксидов дополнительные элементы (железо, хром, кремний и т.д.) ускоряют диффузию, снижая требуемое количество атомов железа, диффундирующих из переходной зоны навстречу бору, либо легируя образующиеся бориды железа, либо образуя собственные бориды и таким образом снижая количество высокобористой фазы FeB, нежелательной в боридной слое из-за неблагоприятного сочетания механических свойств. Кроме того, на 5–12%

снижается пористость как слоя боридов, так и переходной зоны в результате снижения восходящей диффузии железа [78 – 84].

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. Полученные с применением насыщающих сред диффузионные покрытия на сталях Ст 3, стали 45 и 5ХНВМФ представлены на рисунках 1.8–1.9 на странице 22.

На рисунке 1.8 представлена микроструктура, формирующаяся при насыщении из разработанных по результатам термодинамического моделирования составов, преимущественно на низколегированных и низкоуглеродистых сталях во всем температурном интервале борирования от 820 до 1120°C при времени выдержки до 4 ч. Верхний белый игольчатый слой представляет собой гемиборид железа Fe_2B с максимальным содержанием бора на уровне 32–34% по результатам энергодисперсионного анализа. Далее под слоем боридов располагается переходная зона, сформировавшаяся в результате диффузии бора и легирующих элементов (преимущественно углерода, вытесняемого бором из слоя боридов). Под переходной зоной располагается основной металл, имеющий равновесную структуру без видимых следов фазовых превращений, содержание бора в этой зоне обнаруживается в следовых количествах.

Микроструктура, изображенная на рисунке 1.9, отличается от однофазного слоя тем, что слой боридов имеет ярко выраженное двухфазное строение – верхний слой боридов здесь сформирован моноборидом железа FeB с максимальным содержанием бора до 48 масс. % по результатам энергодисперсионного анализа. Далее строение диффузионного слоя аналогично однофазному покрытию. Двухфазные боридные покрытия, при насыщении из предлагаемых в данной работе составов, могут формироваться на средне- и высокоуглеродистых сталях при выдержке более 2 ч и температурах насыщения выше 900°C и формируются на высоколегированных сталях во всем температурно-временном диапазоне насыщения.

3.2 Диффузия бора в условиях одновременного насыщения сталей бором, хромом и титаном

Наиболее вероятным механизмом диффузии в твердых растворах замещения и чистых металлах является вакансионный механизм. Элементарный акт диффузии при вакансионном механизме осуществляется путем перемещения атома в соседнюю вакансию и образования на старом месте новой вакансии. Таким образом, происходит непрерывная диффузия вакансий. Убедительным подтверждением вакансионного механизма диффузии в твердых растворах замещения является эффект Киркендалла. Об этом же свидетельствуют и теоретические расчеты энергии активации, необходимой для перемещения атомов с помощью одного из перечисленных механизмов [8, 25, 85 – 92].

В случае диффузии бора в железе вакансионный механизм вызывает значительные сомнения, так как в случае диффузии по вакансионному механизму можно говорить о растворах, но в соответствии с правилами Юм-Розери [6, 8, 20, 93]:

1) Для растворов замещения:

– растворимость возможна, если кристаллическая решетка растворителя и растворимого элемента одинаковы. Железо, как правило, имеет два типа решеток – ОЦК при стандартных условиях и ГЦК – при температуре выше $A_{с3}$, бор кристаллической решетки либо совсем не имеет (аморфная модификация), либо имеет более сложную ромбоэдрическую кристаллическую решетку (кристаллическая модификация).

– Образование твердого раствора возможно, если атомные радиусы растворителя ($r_{solvent}$) и растворенного (r_{solute}) веществ отличаются не более чем на 15%:

$$\%difference = \left(\frac{(r_{solute} - r_{solvent})}{r_{solvent}} \right) \cdot 100\% \leq 15\%$$

В случае железа и бора разница составляет 22,2%, что значительно превышает 15%.

– максимальная растворимость достигается, если растворитель и растворяемое вещество имеют одинаковую валентность, при этом металлы с меньшей валентностью стремятся раствориться в металлах с большей валентностью. Бор имеет валентность, равную трем, железо может иметь валентность, равную двум либо трем.

– растворитель и растворяемое вещество должны иметь возможно близкую электроотрицательность (разница не должна превышать 0,2–0,4). В случае превышения рекомендуемой разницы, вещества склонны к образованию соединений вместо растворов. Электроотрицательность бора по шкале Полинга равна 2,04, железа – 1,83. Разница электроотрицательностей таким образом равна 0,21.

2) Для твердых растворов внедрения:

– атом растворенного элемента должен иметь радиус, меньший. Чем размер пустот (пор) в кристаллической решетке растворителя. Но быть больше размера самой маленькой из возможных пор - тетраэдрической поры, то есть должно выполняться правило Хэгга:

$$0,25 \cdot r_{\text{solvent}} \leq r_{\text{solute}} \leq 0,59 \cdot r_{\text{solvent}}$$

Для случая железа и бора: $31,5 \cdot 10^{-12} \leq 98 \cdot 10^{-12} \geq 74,34 \cdot 10^{-12}$.

– растворенный элемент и растворитель должны иметь близкую электроотрицательность

Таким образом, для образования твердого раствора замещения бора в железе атом бора слишком мал, тогда как для образования твердого раствора внедрения – чрезмерно велик, следовательно диффузия бора в железе по вакансионному механизму практически невозможна. Об этом же свидетельствует ограниченная на уровне 0,003–0,007% растворимость бора в железе.

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что основными механизмами диффузии бора будут такие как реакционный, крутионный, кольцевой, диффузия по дислокациям и т.п. Реакционная диффузия является примером диффузии, в случае которой перемещение атомов осуществляется путем перемещения фронта химической реакции.

Основным показателем скорости диффузии, а, следовательно, и кинетики формирования диффузионного слоя можно считать коэффициент диффузии, который может быть получен путем решения уравнений Фика.

Первый закон Фика можно записать в следующей форме:

$$\Delta m = -qD \frac{dC}{dx} \quad (3.4)$$

где D - коэффициент диффузии,

x - расстояние.

Поскольку диффузия происходит в сторону убывания концентрации, а это направление считается положительным, градиенту концентрации q приписывается знак "-". Само по себе уравнение (3.4) весьма наглядно, но для экспериментального определения D оно непригодно, т.к. трудно создать такие условия опыта, при которых можно было бы измерить количество диффундирующего вещества при постоянном градиенте концентрации. Гораздо легче измерить распределение концентрации вдоль направления диффузии после определенного промежутка времени или проследить изменение концентрации со временем в определенной точке диффузионного пространства.

Чтобы из таких данных вычислить величину коэффициента диффузии, используют так называемое 2-е уравнение Фика, которое можно вывести из первого. Второе уравнение Фика является дифференциальным уравнением в частных производных. Оно устанавливает связь концентрации с расстоянием x и временем t .

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3.5)$$

Для того чтобы воспользоваться этим уравнением, необходимо проинтегрировать его при определенных граничных условиях. Это уравнение справедливо лишь в том случае, когда коэффициент диффузии не зависит от концентрации. В противном случае его следует записать в следующем виде:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial c}{\partial x} \right] \quad (3.6)$$

Это уравнение при определенных условиях также имеет аналитическое решение, но задача значительно усложняется.

В случае многокомпонентной диффузии вместо уравнения Фика следует пользоваться уравнениями Онзагера (для 2-х компонентного насыщения - уравнениями Кирканди):

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D_{11} \frac{\partial c_1^2}{\partial x^2} + D_{12} \frac{\partial c_1^2}{\partial x^2}, \quad (3.7)$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = D_{12} \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + D_{22} \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2}$$

где $\frac{\partial c_1}{\partial t}$ и $\frac{\partial c_2}{\partial t}$ - градиенты концентраций 1-го и 2-го элементов;

D_{11} и D_{22} - коэффициенты диффузии под влиянием собственной концентрации (1-го и 2-го элементов соответственно);

D_{12} и D_{21} - кинетические (перекрестные) коэффициенты диффузии, учитывающие влияние потока 2-го элемента на диффузию 1-го, и наоборот.

Коэффициенты D_{12} и D_{21} могут принимать как положительное, так и отрицательные значения, т.е. 2-й элемент может как ускорять, так и замедлять диффузию 1-го. Аналогичное утверждение справедливо и для 1-го элемента.

Уравнения Онзагера (Кирканди) имеют аналитическое решение лишь для некоторых частных случаев. В общем виде задача аналитически не разрешима, но имеются различные методы приближенных решений.

Для большинства инженерных расчетов справедлива эмпирическая зависимость толщины диффузионного слоя:

$$h^2 = D \cdot \tau, \quad (3.8)$$

где

h – толщина диффузионного покрытия, м;

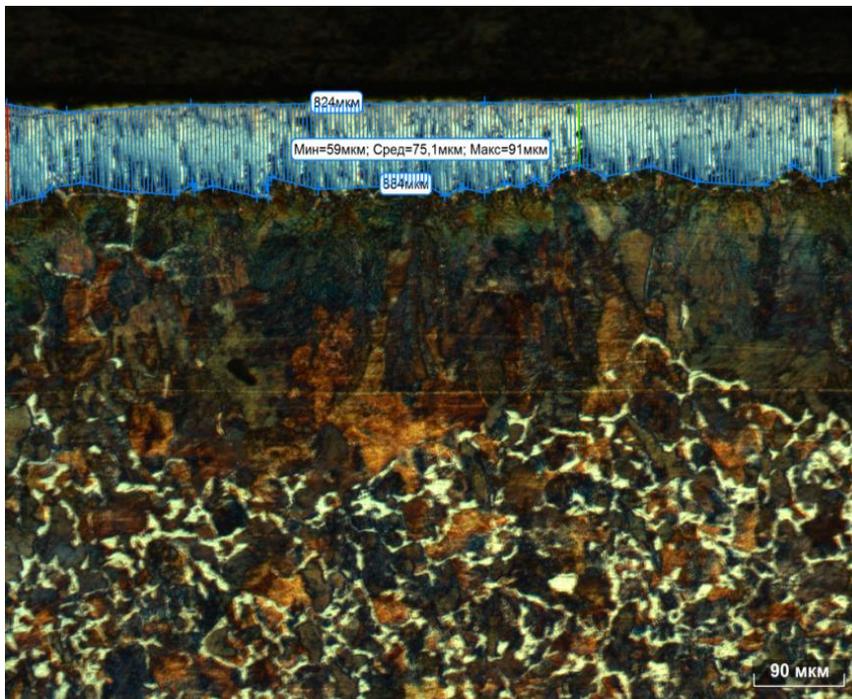
D – коэффициент диффузии, м²/с;

τ – продолжительность процесса, с.

Выражение (3.8) несмотря на свою простоту, выполняется в большинстве случаев с точностью, превышающей 0,95, чего достаточно не только для инженерных расчетов. Были проведены работы по исследованию технологических

параметров процесса диффузионного насыщения поверхности различных сталей (Ст 3, 5ХНВМФ, Х12М) на скорость диффузии и кинетику формирования диффузионного слоя. Химический состав использованных в эксперименте сталей приведен в таблице 2.1.

Среднюю толщину боридного покрытия определяли, используя метод линий (рисунок 3.4). Результаты аналитического определения толщины диффузионного слоя на сталях Ст 3, 5ХНВМФ, Х12М приведены в таблице 3.2. Экспериментальный график зависимости толщины диффузионного слоя от времени выдержки при температурах 820, 920 и 1020°С представлен на рисунках 3.5 – 3.7.



Измеренная величина	Значение
Минимальная глубина	59 μm
Максимальная глубина	91 μm
Средняя глубина	75,1 μm

Рисунок 3.4 Микроструктура мультикомпонентного боридного слоя и схема измерения его толщины

Таблица 3.2 Средняя толщина диффузионного покрытия на сталях Ст 3, 5ХНВМФ, Х12М, измеренная методом линий

Марка стали	Толщина диффузионного слоя, мкм								
	820°С			920°С			1020°С		
	1ч	2ч	3ч	1ч	2ч	3ч	1ч	2ч	3ч
Ст 3	55	110	141	67	121	159	86	139	180
5ХНВМФ	43	76	112	56	94	122	63	127	157
Х12МФ	34	67	85	39	73	89	59	127	148

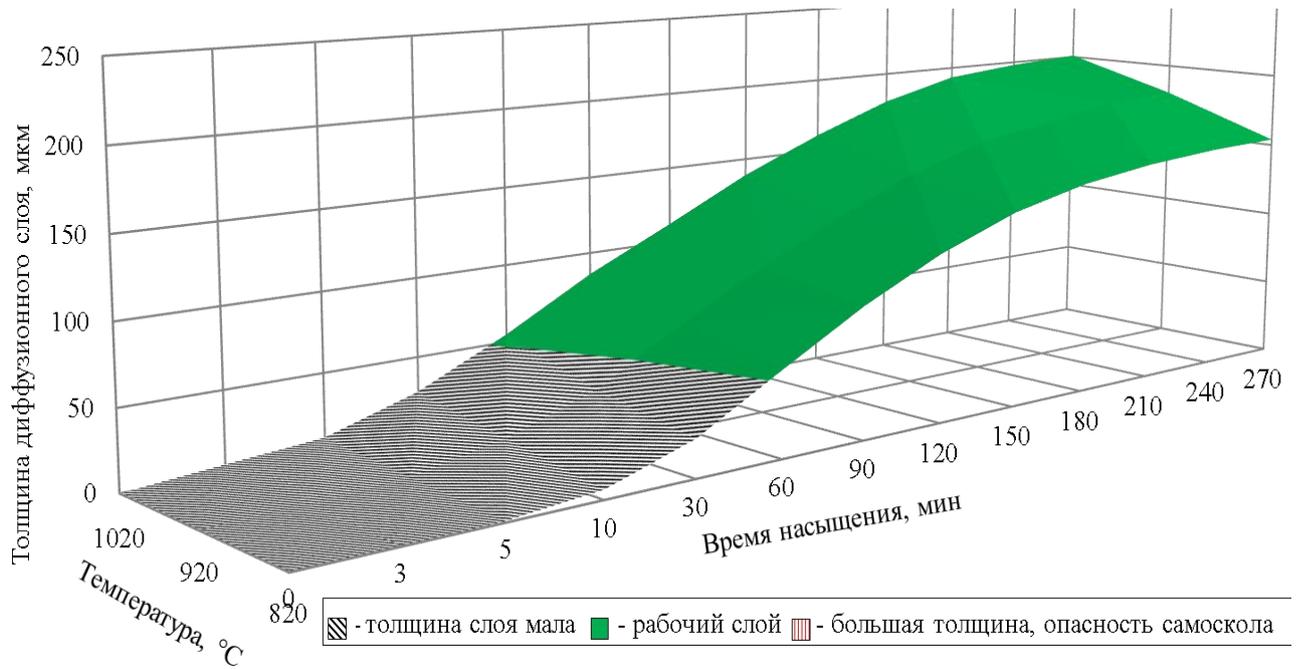


Рисунок 3.5 Экспериментально полученная зависимость толщины диффузионного слоя от температурно-временных параметров насыщения стали Ст 3

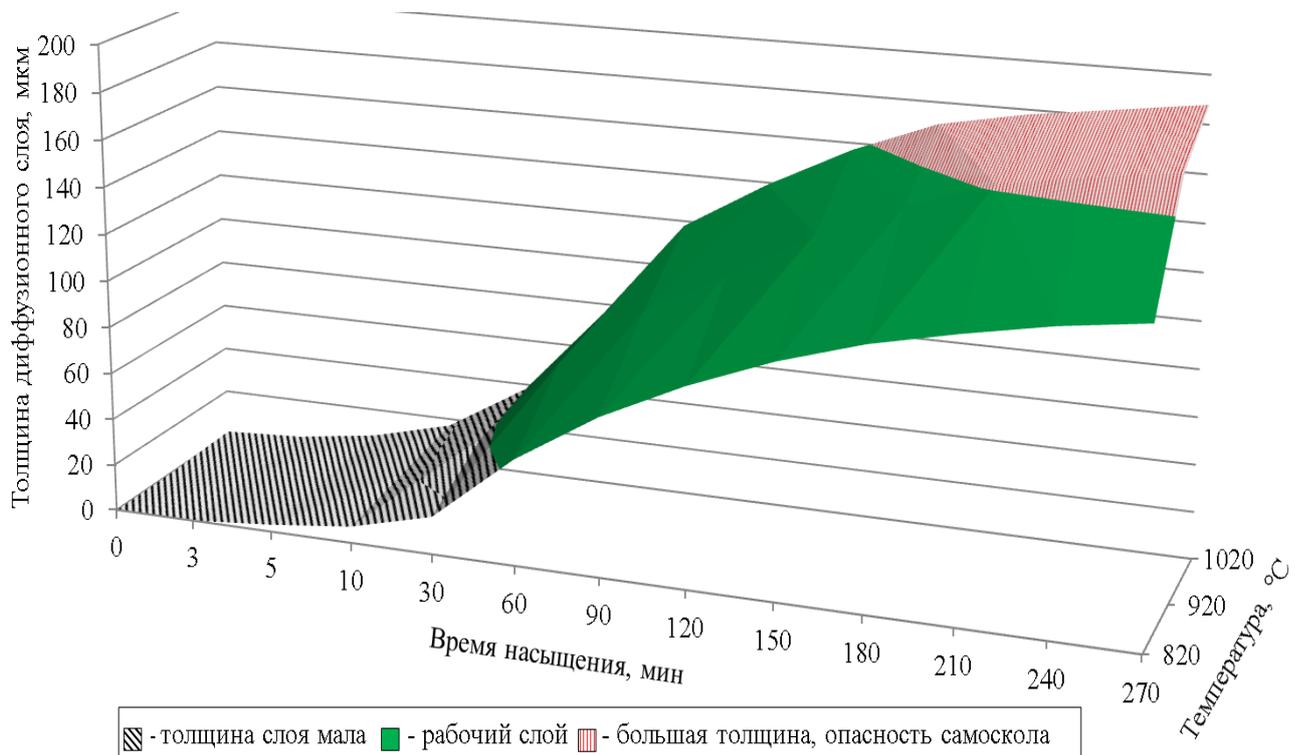


Рисунок 3.6 Экспериментально полученная зависимость толщины диффузионного слоя от температурно-временных параметров насыщения стали 5ХНВМФ

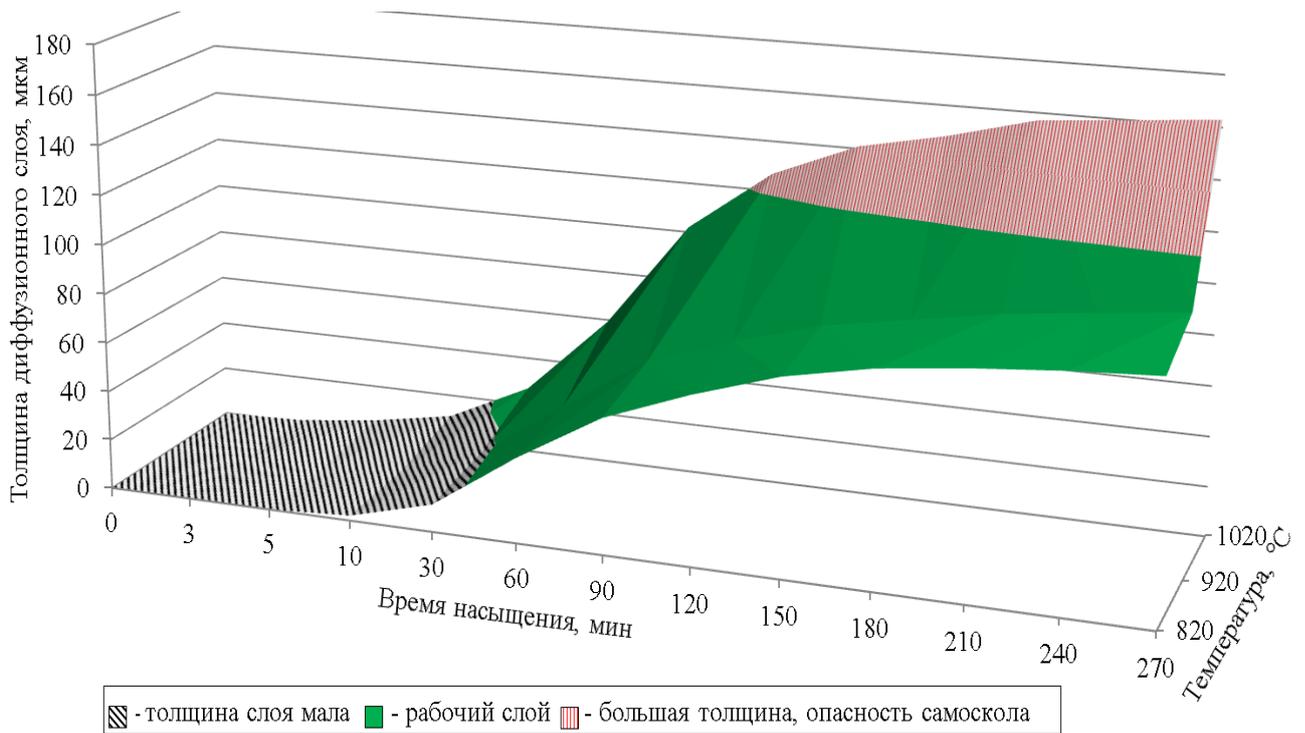


Рисунок 3.7 Экспериментально полученная зависимость толщины диффузионного слоя от времени насыщения на стали X12МФ

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 3.5 – 3.7, 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 диффузантов 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».

Временной промежуток от 0 до приблизительно 10 минут в зависимости от температуры можно определить как инкубационный период, в течение которого в системе «насыщаемая поверхность-насыщающая среда» реализуются такие процессы как:

- активация насыщающей среды, сопровождающаяся образованием активированных атомов насыщающих элементов;
- диффузия активированных атомов насыщающих элементов к насыщаемой поверхности;
- адсорбция насыщаемой поверхностью активированных атомов насыщающих элементов;
- поверхностная диффузия и активация реакций фазообразования в насыщаемой поверхности.

В настоящей работе инкубационный период и его влияние на дальнейшую диффузию не рассматривались. Произведена только констатация его наличия.

Кинетику роста диффузионного покрытия оценивали, пользуясь уравнением Аррениуса [70, 94 – 98], согласно которому рост толщины боридного покрытия подчиняется закону:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}, \quad (3.9)$$

где:

D_0 – константа диффузии, m^2/c ;

e – основание натурального логарифма;

Q – энергия активации, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Из выражения (3.8) можно вывести зависимость для определения толщины диффузионного покрытия:

$$h = \sqrt{D \cdot \tau}. \quad (3.10)$$

Коэффициент диффузии зависит от постоянной диффузии, называемой также предэкспоненциальным множителем D_0 , температуры и энергии активации по выражению Аррениуса. Извлекая натуральный логарифм из выражения (3.9), получаем:

$$\ln D = \ln D_0 - \left(\frac{Q}{RT} \right) \quad (3.11)$$

Выражение (3.11) линеаризует зависимость коэффициента диффузии от температуры. Из выражения (3.11) следует, что $\ln D$ линейно зависит от обратной температуры $\frac{1}{T}$, тогда значение Q можно найти графическим путем по графику зависимости $\ln D$ от $\frac{1}{T}$ и далее из выражения:

$$Q = -R \cdot \operatorname{tg} \varphi \quad (3.12)$$

где:

$\operatorname{tg} \varphi$ – тангенс угла наклона графика температурной зависимости (рисунок 3.5);

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Для построения графика зависимости коэффициента диффузии от времени, воспользовавшись выражением (3.8), можно записать:

$$D = \frac{h^2}{\tau} \quad (3.13)$$

Таким образом, прологарифмировав обе части выражения (3.13), получим:

$$\ln D = \ln \left(\frac{h^2}{\tau} \right) \quad (3.14)$$

Как видно из рисунков 3.5 – 3.7, параметры роста диффузионного покрытия подчиняются закону Аррениуса. Значение энергии активации Q , рассчитанное графически (33369 Дж/моль) и по уравнению (3.11), пользуясь рисунком 3.8, – 33691,13 Дж/моль, полученному из выражения (3.8) при условии, что известны значения скорости диффузии D при двух температурах:

$$Q = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{D_1}{D_2} \quad (3.15)$$

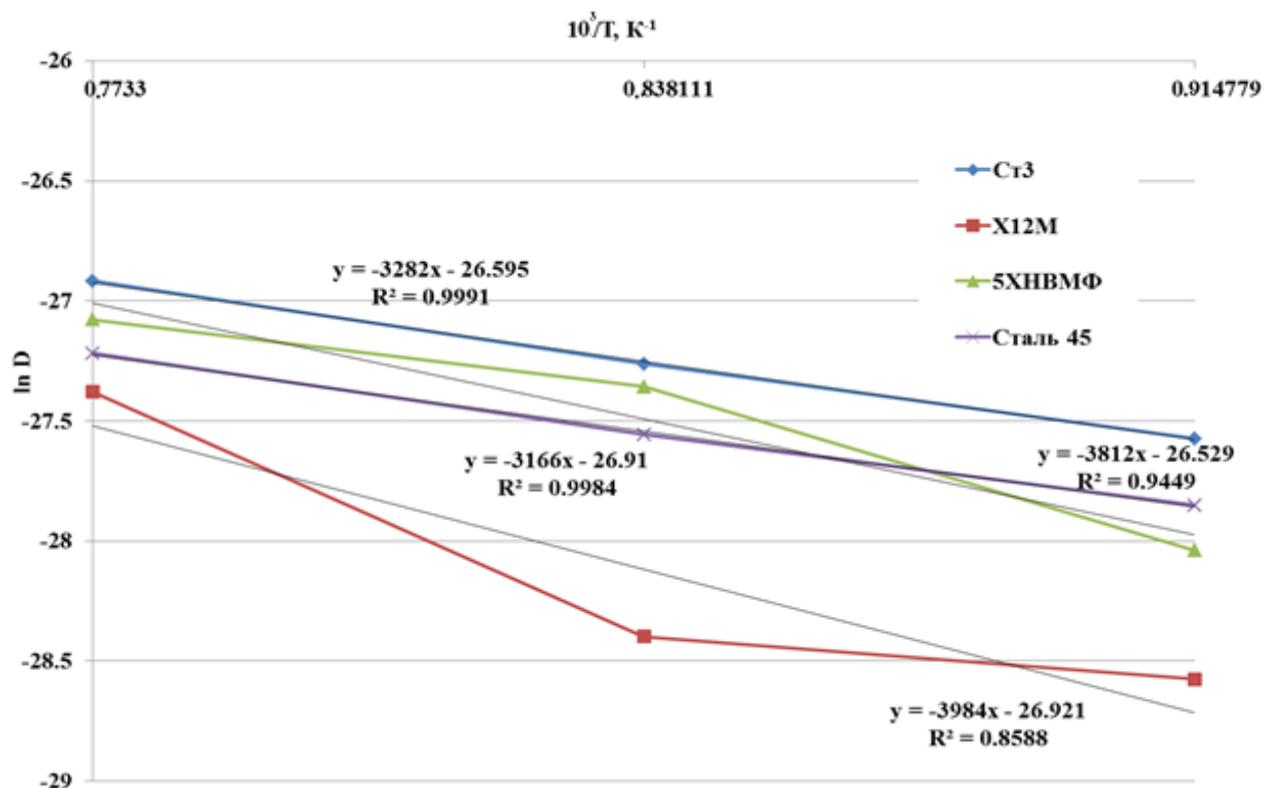


Рисунок 3.8 Линейное представление зависимости коэффициента диффузии $\ln D$ от $10^3/T$

При сравнении полученных графическим и аналитическим путем значения энергии активации Q имеют коэффициент корреляции 0,99, что более чем достаточно для технологических расчетов.

Значение переменной D_0 для стали Ст 3, определенное при использовании данных, полученных графическим путем по рисунку 3.13 при помощи метода наименьших квадратов, равно $2,82 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$.

Тогда «инженерные» формулы для расчета толщины слоя:

$$\text{Сталь Ст 3:} \quad h = 17\tau^{0,227} \quad (3.16)$$

$$\text{Сталь 5ХНВМФ:} \quad h = 7,65\tau^{0,293} \quad (3.17)$$

$$\text{Сталь X12МФ:} \quad h = 3,07\tau^{0,353} \quad (3.18)$$

Результаты расчетов константы диффузии D_0 , энергии активации диффузии Q и расчетные формулы для определения толщины диффузионного слоя при комплексном насыщении сталей бором, хромом и титаном приведены в таблице 3.3:

Таблица 3.3 Основные показатели диффузии и расчетные формулы для толщины боридного слоя на различных сталях при температуре 950°C

Марка стали	D_0 , м ² /с	Q, Дж/моль	Расчетная формула толщины покрытия
Ст 3	$2,82 \cdot 10^{-13}$	33369	$h = 17\tau^{0,227}$
5ХНВМФ	$3,01 \cdot 10^{-13}$	31692	$h = 7,65\tau^{0,293}$
X12МФ	$2,03 \cdot 10^{-13}$	33123	$h = 3,07\tau^{0,353}$

Как видно из таблицы 3.3, коэффициент диффузии D_0 , имеет зависимость от химического состава насыщаемой стали и характеризует элементарную площадь материала, на которой возможно протекание элементарного акта диффузии. Таким образом, сталь 5ХНВМФ, имеющая наиболее сложный химический, а соответственно и фазовый состав, имеет также и самый большой показатель D_0 . Однако значение энергии активации диффузии на этой стали приблизительно на 1,5 кДж/моль (на 4,5%) меньше, чем энергия активации на сталях Ст3 и X12М.

Графики расчетных значений зависимости толщины диффузионного слоя от времени насыщения приведены на рисунке 3.9:

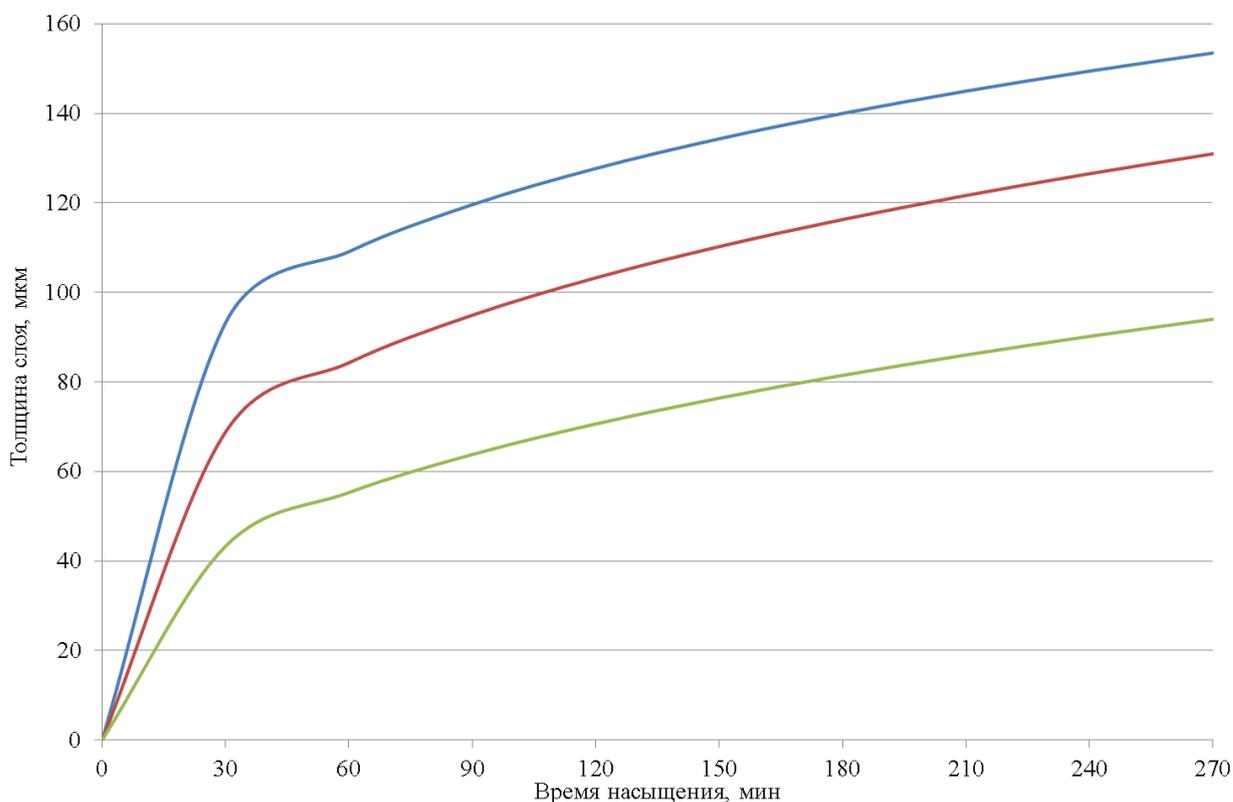


Рисунок 3.9 Зависимости толщин диффузионного слоя на сталях Ст 3, 5ХНВМФ, X12М от времени при температуре насыщения 820°C

Приведенные выше расчеты в силу своей простоты имеют наибольшее применение в инженерной практике для приблизительного расчета толщины диффузионного покрытия. Однако они не учитывают вклады различных механизмов диффузии в процесс формирования покрытия и участие образующихся в диффузионных покрытиях новых фаз в процессе диффузии. Это ограничивает сферу применения формул, приведенных в таблице 3.5 только инженерными расчетами толщины диффузионного покрытия.

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:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3.17)$$

где:

C – концентрация диффундирующих атомов;

t – время;

x – глубина диффузии.

Возможен выбор двух типов граничных условий, которым соответствуют разные решения:

Диффузия из постоянного источника.

Диффузант поступает через поверхность полубесконечного тела так, что поверхностная концентрация C_0 остается постоянной. Граничные условия в этом случае:

$$\left\{ \begin{array}{l} C(x, t) = C_0 \text{ при } x = 0 \text{ для всех } t \\ C(x, t) = 0 \text{ при } x > 0 \text{ и } t = 0 \\ C(x, t) = C \text{ при } x > 0 \text{ и } t > 0 \end{array} \right.$$

Решением уравнения (3.24) в этом случае будет:

$$C(x, t) = C_0 \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-z^2) dz \right) \quad (3.18)$$

Интеграл $\int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-z^2) dz$ называют функцией ошибок и обозначают $\operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$, а уравнение в этом случае (3.18) записывают в виде [95]:

$$C(x, t) = C_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) = C_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (3.19)$$

где erfc – сокращенная форма записи дополнительной функции ошибок:

$$\operatorname{erf} x = 1 - \operatorname{erfc} x \quad (3.20)$$

Способы определения значений основной и дополнительной функций ошибок будут представлены ниже.

Как видно из (3.18), распределение концентрации определяется тремя величинами: поверхностной концентрацией диффузанта C_0 , коэффициентом диффузии D и временем диффузии t . Данное выражение описывает распределение диффузанта по глубине при диффузии из газовой атмосферы. Типичный характер распределения диффузанта приведен на рисунке 3.10.

Как видно из рисунка 3.10, при любом значении времени, начальное значение кривых распределения концентраций постоянно, изменениям подвергается лишь углы наклона касательных к кривым распределения.

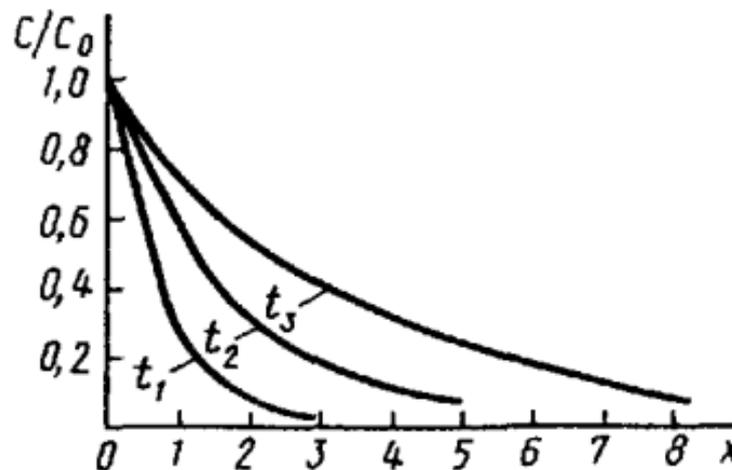


Рисунок 3.10 Зависимость относительных концентраций диффундирующей примеси от глубины диффузии в разные промежутки времени ($t_3 > t_2 > t_1$) в случае постоянного мощного источника диффузанта

Расчет в случае постоянного мощного источника ведут следующим образом:

– экспериментальным путем определяется вид концентрационной зависимости $f(x) = C/C_0$;

- по определенному виду зависимости C/C_0 , для каждого значения x находится соответствующее значение C/C_0 ;
- по формуле при известном отношении C/C_0 определяется значение $\operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$, а следовательно и значение $\operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$;
- зная значение функции $\operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$, по таблицам значений функций вероятности, либо методом разложения в ряд Тейлора, находят значение функции $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$;
- при известных значениях x и t , определяется значение D для данной температуры.

Диффузия из непостоянного источника.

Данный способ хорош при расчете диффузии из твердых тел либо других фаз, расположенных на поверхности насыщаемого тела (т. е. количество примеси ограничено). В этом случае считается, что источник, толщиной h расположен на поверхности полубесконечного тела, а начальноераспределение примеси (диффузанта) задано в виде:

$$C(x, 0) = \begin{cases} C_0 & \text{для } 0 \leq x \leq h \\ 0 & \text{для } h \leq x \leq \infty \end{cases}$$

В данном случае, если принять, что $C'_0 = C_0 h$ – начальное количество вещества в слое, отнесенное к единице площади слоя, то решение второго уравнения Фика будет:

$$C(x, t) = \frac{C_0 h}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (3.21)$$

Типичный вид кривых распределения концентраций выглядит так, как показано на рисунке 3.11.

Как видно из представленного рисунка, начальная концентрация диффундирующей примеси с течением времени убывает, кривые распределения концентраций таким образом смещаются вниз, при этом постепенно выполаживаясь и в идеале стремясь к прямой, параллельной оси Ox и отстоящей от нее на некотором расстоянии.

Расчет в случае непостоянного источника едут следующим образом:

– экспериментальным путем определяется вид концентрационной зависимости $f(x) = C/C_0$;

– по определенному виду зависимости $\frac{C}{C_0}$, в случае вида кривых, как показано на рисунке 3.13, по экспериментальным данным строят график зависимости $\ln C(x, t)$ от x^2 . Если вид концентрационной кривой изначально построен правильно, то согласно (3.21) на графике зависимости $\ln C(x, t)$ от x^2 должна получиться прямая: $\ln C(x, t) = \ln\left(\frac{C_0 h}{\sqrt{\pi D t}}\right) - \frac{x^2}{4 D t}$;

– определяем значение $\operatorname{tg} \alpha$ по графику зависимости $\ln C(x, t)$ от x^2 ;

– зная значение $\operatorname{tg} \alpha$, из формулы $\operatorname{tg} \alpha = -\frac{1}{4 D t}$ находится значение D ;

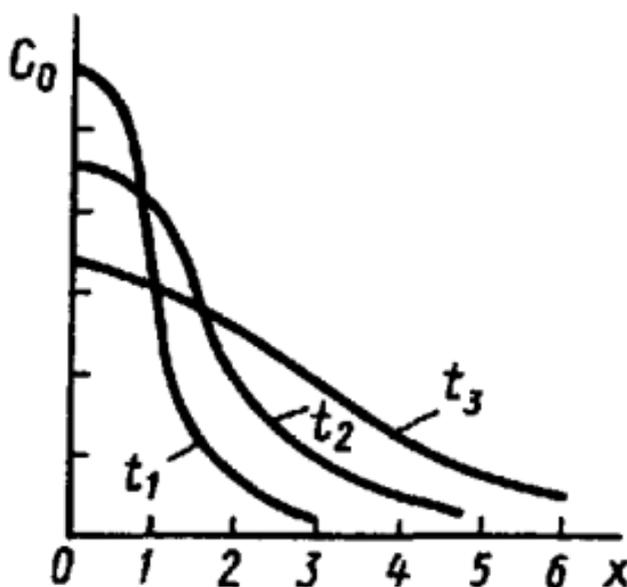


Рисунок 3.11 Зависимость относительных концентраций диффундирующей примеси от глубины диффузии в разные промежутки времени ($t_3 > t_2 > t_1$) в случае непостоянного источника диффузанта

Методика эксперимента:

1. насыщение вели на цилиндрических образцах, размеры которых (диаметр и высоту) измеряли при помощи микрометра МК 0-25 кл. 1 (ГОСТ 6507-90) с точностью ± 1 мкм не менее чем в 5 точках по каждому размеру. После чего приводили к среднему размеру.

2. массу образцов измеряли с помощью аналитических весов ВЛР-200 с точностью $\pm 0,5$ мг.

3. содержание элементов измеряли с помощью энергодисперсионного анализатора X-MAX Pro с площадью кристалла 80 мм^2 и программного продукта AzTecAdvanced с точностью $\pm 0,01\%$. При этом анализатор дополнительно калибровали по специальным калибровочным образцам, содержащим анализируемое вещество с определенной до 3 знака точностью. В качестве калибровочных образцов использовали гексаборид лантана LaB_6 , тетраборид углерода B_4C .

4. Использованные формулы для определения концентрации:

$$\chi = \frac{m_B}{m_{\text{общ}}} \cdot 100\% \quad (3.22)$$

где χ – массовый процент вещества, определяемый энергодисперсионным анализом;

m_B – масса бора в исследуемом образце;

$m_{\text{общ}}$ – изменение массы образца

$$C = \frac{m}{m_0 V} \quad (3.23)$$

где m – масса $m = m_B$;

m_0 – элементарная масса одного атома;

V – объем

Из формул (3.22) и (3.23) можно вывести:

$$C = \frac{\chi \cdot m_{\text{общ}}}{100 \cdot m_0 \cdot V} = \frac{\chi \cdot m_{\text{общ}} \cdot N_A}{100 \cdot V \cdot M} \quad (3.24)$$

где N_A – число Авогадро;

M – молярная масса;

Измеренные параметры приведены в таблице 3.4.

Таким образом, исходя из (3.25), концентрации будут равны (таблица 3.7).

Как видно из таблицы 3.4, изменение массы образцов зависит от марки насыщаемой стали и температуры процесса насыщения. В общем случае прирост массы – это характеристика количества продиффундировавшего в сталь вещества. Тогда как изменение объема в результате диффузии такой четкой зависимости не дает, так как кроме диффузии в изменение линейных характеристик образцов существенный вклад вносят фазовые превращения в процессах нагрева, диффузионного насыщения и охлаждения насыщаемого образца.

Распределение концентраций, рассчитанное по данным энергодисперсионного анализа и вычисленная по выражению (3.22), приведено в таблице 3.5.

Таблица 3.4 Изменение объема и массы образцов (по трем образцам) в результате диффузионного насыщения бором совместно с хромом и титаном при температурах 850, 950, 1050°C*

Ст 3				5ХНВМФ				Х12М			
Объем, м ³	Масса, кг	Среднее		Объем, м ³	Масса, кг	Среднее		Объем, м ³	Масса, кг	Среднее	
		V, м ³	m, кг			V, м ³	m, кг			V, м ³	m, кг
850°C											
2,364 · 10 ⁻⁶	1,355 · 10 ⁻⁵	2,361 · 10 ⁻⁶	1,355 · 10 ⁻⁵	2,564 · 10 ⁻⁶	1,304 · 10 ⁻⁵	2,563 · 10 ⁻⁶	1,303 · 10 ⁻⁵	2,305 · 10 ⁻⁶	1,185 · 10 ⁻⁵	2,308 · 10 ⁻⁶	1,187 · 10 ⁻⁵
2,359 · 10 ⁻⁶	1,354 · 10 ⁻⁵			2,565 · 10 ⁻⁶	1,302 · 10 ⁻⁵			2,311 · 10 ⁻⁶	1,188 · 10 ⁻⁵		
2,360 · 10 ⁻⁶	1,357 · 10 ⁻⁵			2,561 · 10 ⁻⁶	1,304 · 10 ⁻⁵			2,309 · 10 ⁻⁶	1,187 · 10 ⁻⁵		
950°C											
2,594 · 10 ⁻⁶	1,979 · 10 ⁻⁵	2,592 · 10 ⁻⁶	1,981 · 10 ⁻⁵	2,763 · 10 ⁻⁶	1,545 · 10 ⁻⁵	2,766 · 10 ⁻⁶	1,548 · 10 ⁻⁵	2,531 · 10 ⁻⁶	1,296 · 10 ⁻⁵	2,536 · 10 ⁻⁶	1,296 · 10 ⁻⁵
2,589 · 10 ⁻⁶	1,983 · 10 ⁻⁵			2,768 · 10 ⁻⁶	1,547 · 10 ⁻⁵			2,238 · 10 ⁻⁶	1,294 · 10 ⁻⁵		
2,593 · 10 ⁻⁶	1,980 · 10 ⁻⁵			2,767 · 10 ⁻⁶	1,551 · 10 ⁻⁵			2,538 · 10 ⁻⁶	1,298 · 10 ⁻⁵		
1050°C											
2,811 · 10 ⁻⁶	2,327 · 10 ⁻⁵	2,814 · 10 ⁻⁶	2,325 · 10 ⁻⁵	2,944 · 10 ⁻⁶	1,895 · 10 ⁻⁵	2,947 · 10 ⁻⁶	1,893 · 10 ⁻⁵	2,759 · 10 ⁻⁶	1,468 · 10 ⁻⁵	2,762 · 10 ⁻⁶	1,467 · 10 ⁻⁵
2,814 · 10 ⁻⁶	2,325 · 10 ⁻⁵			2,947 · 10 ⁻⁶	1,893 · 10 ⁻⁵			2,763 · 10 ⁻⁶	1,463 · 10 ⁻⁵		
2,816 · 10 ⁻⁶	2,323 · 10 ⁻⁵			2,949 · 10 ⁻⁶	1,892 · 10 ⁻⁵			2,763 · 10 ⁻⁶	1,469 · 10 ⁻⁵		

*В таблице приведены прирост массы и размеров по каждому образцу. Размер партии составлял три образца. Измерение каждой величины на каждом образце проводили не менее 5 раз.

Как видно из таблицы 3.4, изменение объема происходит в меньшей степени, чем изменение массы. Кроме того, измерение линейных размеров точнее чем $1 \cdot 10^{-6}$ м представляет собой большую техническую трудность, тогда как измерение масс не представляет особых трудностей вплоть до значений $1 \cdot 10^{-8}$ кг.

Таким образом, наиболее удобный метод регистрации диффузии – метод регистрации изменения веса.

Таблица 3.5 Концентрации бора на поверхности, 500 и 1000 мкм от поверхности по данным энергодисперсионного анализа в отраженных электронах

Расстояние от поверхности, мкм	Сталь 3		5ХНВМФ		Х12М	
	масс. %	М ⁻³	масс. %	М ⁻³	масс. %	М ⁻³
850°C						
0	15,534	4,965·10 ²⁵	18,637	5,278·10 ²⁵	18,632	5,338·10 ²⁵
500	0,005	1,455·10 ²²	0,028	7,929·10 ²²	0,025	7,162·10 ²²
1000	0,001	4,380·10 ²⁰	0,007	1,869·10 ²²	0,003	8,881·10 ²¹
950°C						
0	17,332	7,378·10 ²⁵	18,977	5,916·10 ²⁵	18,716	5,547·10 ²⁵
500	0,015	4,097·10 ²²	0,062	1,936·10 ²³	0,046	1,363·10 ²³
1000	0,001	1,056·10 ²¹	0,013	4,115·10 ²²	0,003	8,061·10 ²¹
1050°C						
0	18,671	8,593·10 ²⁵	18,975	6,790·10 ²⁵	19,027	5,629·10 ²⁵
500	0,154	6,849·10 ²²	0,144	5,153·10 ²³	0,068	2,012·10 ²³
1000	0,004	2,051·10 ²²	0,013	4,365·10 ²²	0,003	7,693·10 ²¹

Построив графики зависимости концентрации бора от расстояния до поверхности образца на сталях Ст 3, 5ХНВМФ, Х12М, получим (рисунки 3.12–3.20).

Как видно из графиков распределения концентраций, приведенных на рисунке 3.12, вид кривых распределения концентраций несколько изменяется при увеличении температуры – появляются новые перегибы кривых, свидетельствующих о появлении новых фаз. Сами кривые смещаются параллельно в сторону увеличения концентраций диффузанта.

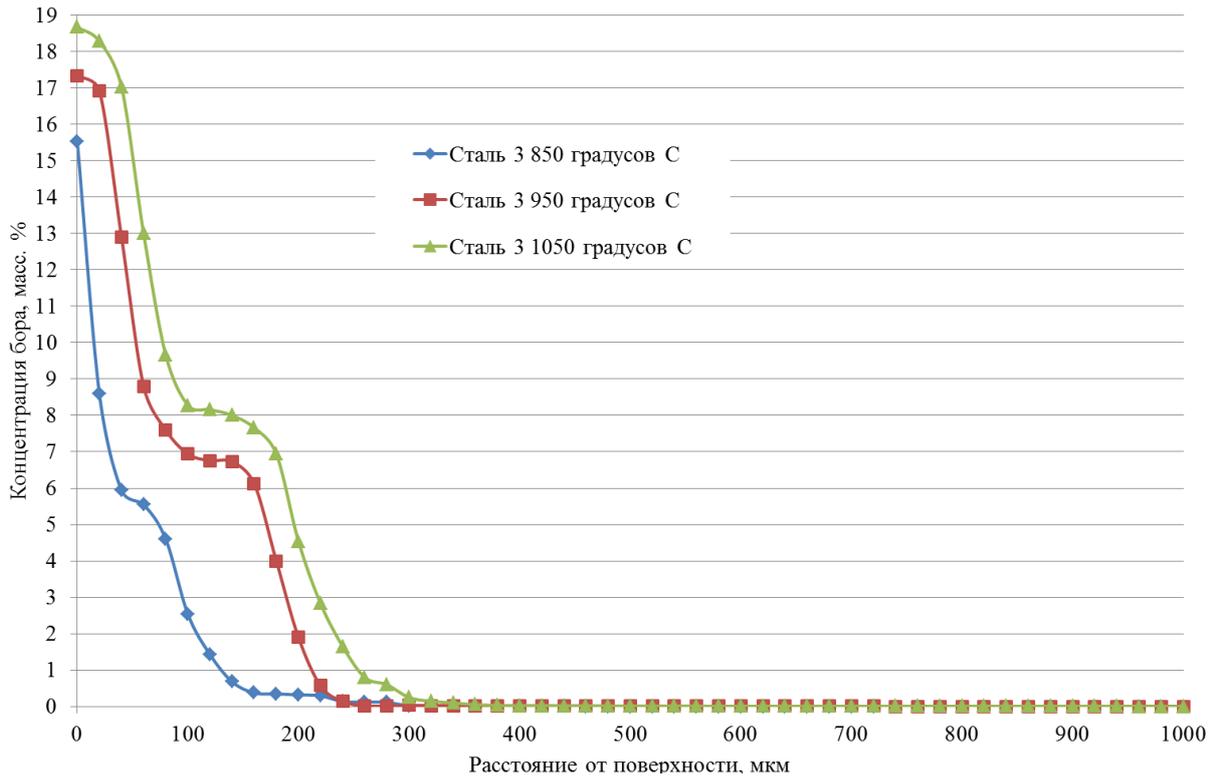


Рисунок 3.12 Распределение концентрации бора по диффузионному покрытию на стали Ст3

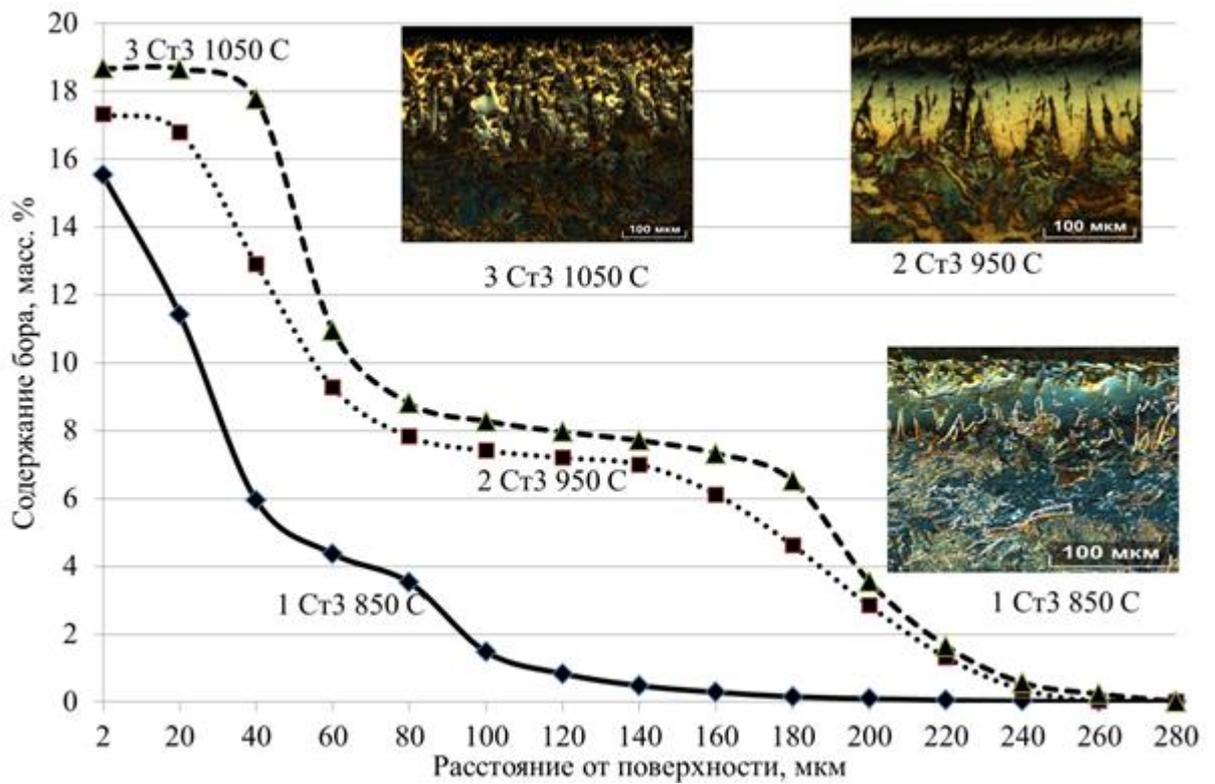


Рисунок 3.13 Распределение бора по слою боридов на стали Ст3

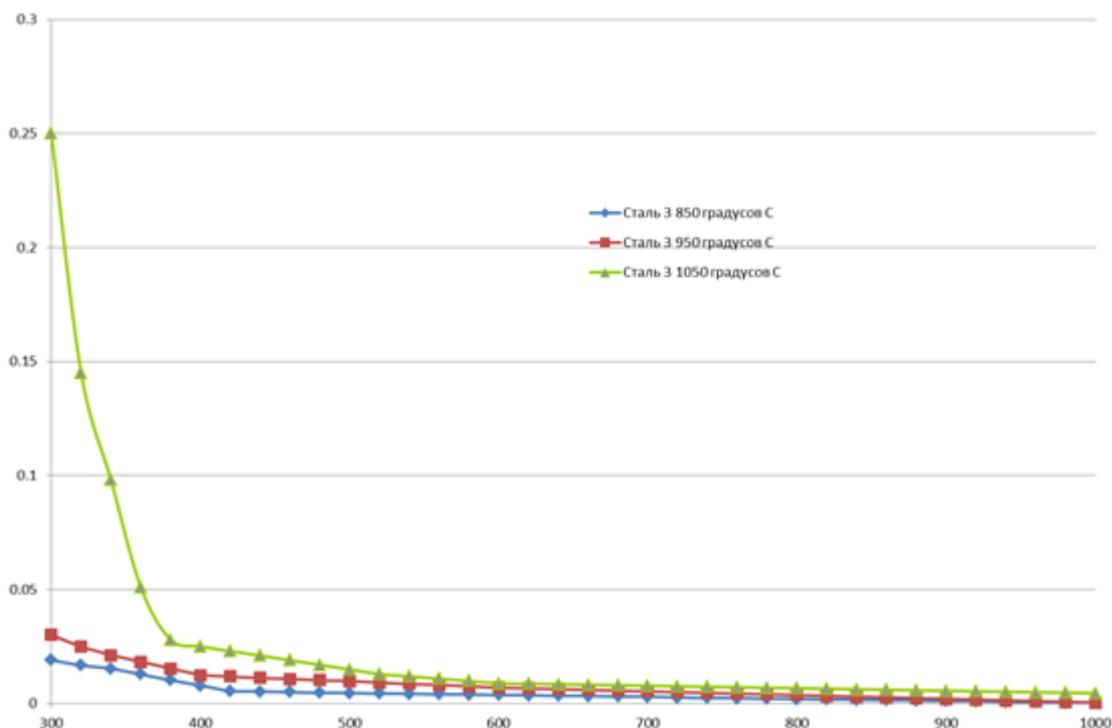


Рисунок 3.14 Распределение бора по переходной зоне на стали Ст3

Как видно из рисунка 3.14, при повышении температуры диффузионной обработки, растет толщина диффузионного слоя. При этом, по достижении слоя боридов на стали Ст3 значения, равного приблизительно 200 мкм, скорость роста толщины высокобористой фазы начинает превалировать над скоростью роста толщины слоя низкобористой фазы и слоя боридов в целом – слой начинает компактироваться, текстурованность микроструктуры, характерная для боридных покрытий, начинает исчезать.

Количество высокобористой фазы растет пропорционально температуре при прочих равных условиях – на рисунке 3.13 высокобористой фазе соответствует верхняя ступенька графика. Распределение концентраций бора в слое боридов железа представлено в таблице 3.6.

Таблица 3.6 Распределение содержания бора по толщине слоя боридов в стали Ст3 по данным энергодисперсионного анализа

Расстояние от поверхности, мкм	Распределение содержание бора в слое боридов масс. % при температурах, °С		
	850	950	1050
	Сталь Ст3		
0	15,53	17,33	18,67
20	8,60	16,92	18,28
40	5,94	12,90	17,03
60	5,55	8,80	13,00
80	4,60	7,60	9,66
100	2,54	6,94	8,28
120	1,43	6,76	8,16
140	0,68	6,73	8,00
160	0,37	6,12	7,66
180	0,35	4,00	6,94
200	0,32	1,90	4,54
220	0,29	0,57	2,83
240	0,14	0,16	1,65
260	0,12	0,14	0,80
280	0,11	0,12	0,60
300	0,02	0,08	0,25

Распределение концентраций бора в переходной (подборидной) зоне при разных температурах насыщения за исключением температуры 1050°С приблизительно одинаково.

При температурах 1050°С и выше диффузия бора протекает более интенсивно – вероятно, в этом случае сказывается существенный рост общего числа дефектов кристаллического строения. Однако, температуры выше 1050°С не рекомендуются для процессов диффузионного борирования, так как в этом случае трудно обеспечить качество упрочненного изделия по следующим причинам:

– при температурах порядка 1100°С у большинства сталей начинается интенсивный рост зерна, в результате чего ухудшаются показатели пластичности, ударной вязкости и текучести стали. Учитывая, что температурное поле в камере

печи распределяется неравномерно – его флуктуации составляют в среднем 50–100°C, верхний предел температуры ограничивают на уровне 1050°C;

– при температуре порядка 1177°C и концентрации бора в диффузионном слое около 17 ат.% образуется легкоплавкая эвтектика. Данное явление является второй причиной, по которой ограничивают верхнюю температуру процесса, так как образование легкоплавкой эвтектики неизбежно приводит к оплавлению упрочняемой поверхности, что является браком вследствие потери геометрии.

Распределение бора по диффузионному слою стали 5ХНВМФ (рисунки 3.15–3.17) подчиняется тем же закономерностям, что и в случае диффузии по стали Ст3.

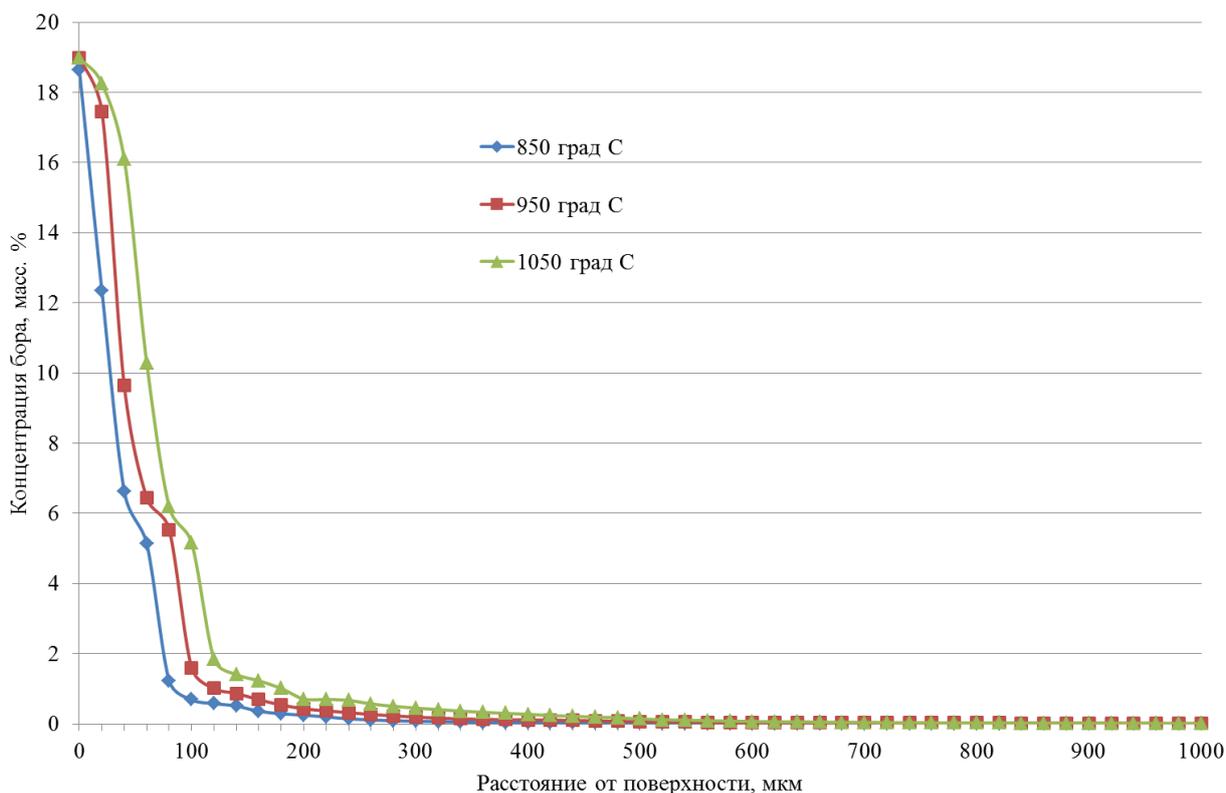


Рисунок 3.15 Распределение бора по диффузионному слою на стали 5ХНВМФ

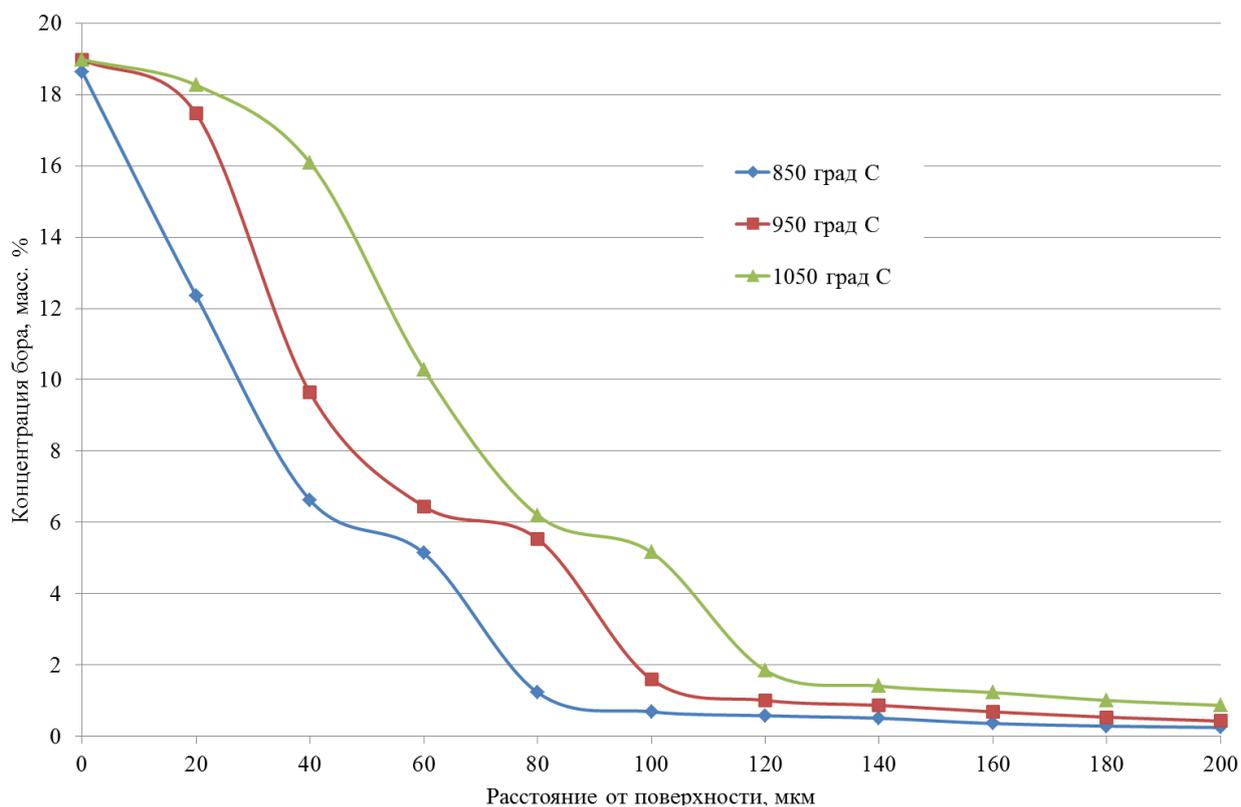


Рисунок 3.16 Распределение бора по слою боридов на стали 5ХНВМФ

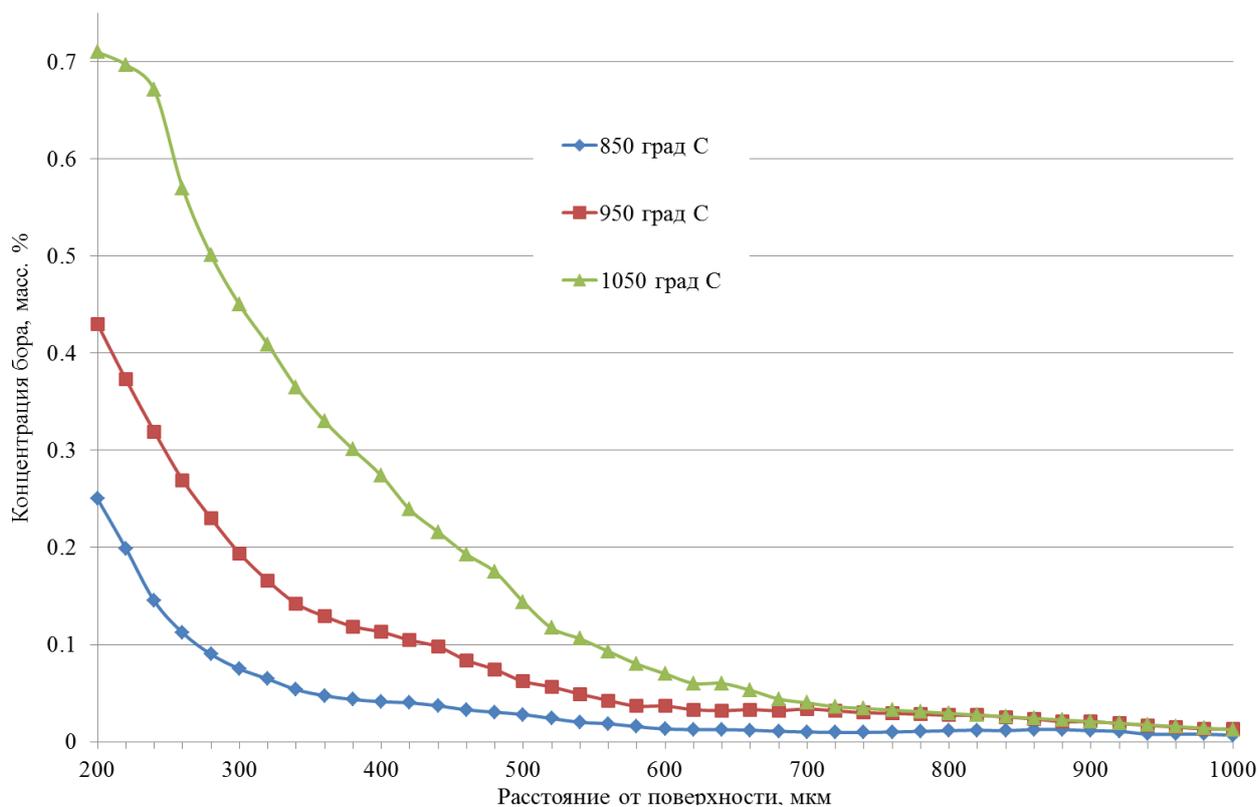


Рисунок 3.17 Распределение бора по переходной зоне на стали 5ХНВМФ

При этом, вследствие повышения содержания легирующих элементов, в первую очередь хрома и ванадия, диффузионный слой становится компактнее —

максимальная протяженность слоя боридов достигает величины 120 мкм в случае температуры процесса 1050°С. Четко прослеживается двухфазный характер боридного покрытия, переходы между фазами становятся более четкими по сравнению с низкоуглеродистой сталью: на поверхности образуется значительное количество высокобористой фазы, достигающее содержания 15–18% от объема всей фазы боридов.

Кроме того, более четко обозначается переходная зона, верхняя граница которой начинается от отметки 80 мкм от поверхности в случае температуры процесса 850°С, либо 120 мкм – в случае 1050°С до глубины 460 и 580 мкм соответственно. Убывание концентрации по глубине переходной зоны происходит монотонно по экспоненциальному закону, что соответствует распределению концентрации по законам Фика.

Это позволяет применить для решения второго уравнения Фика случай с ограниченным источником диффузии.

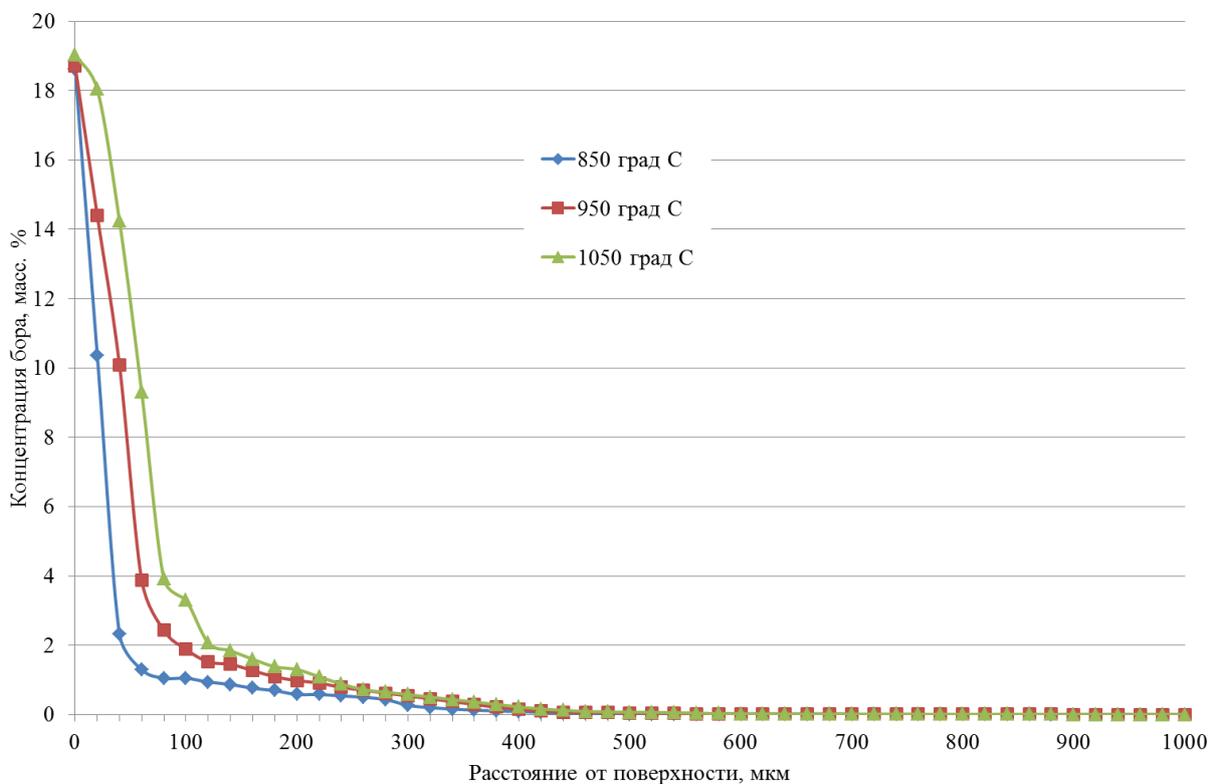


Рисунок 3.18 Распределение бора по диффузионному слою на стали X12M

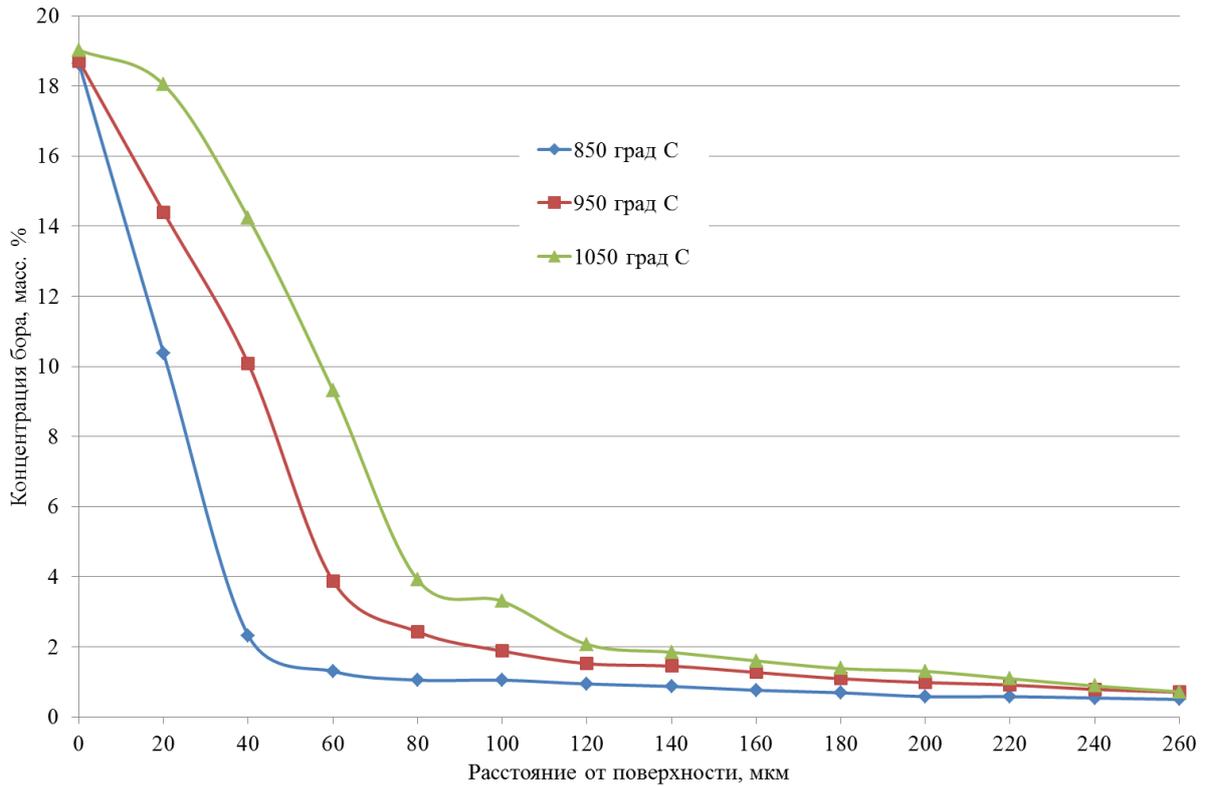


Рисунок 3.19 Распределение бора по слою боридов на стали X12M

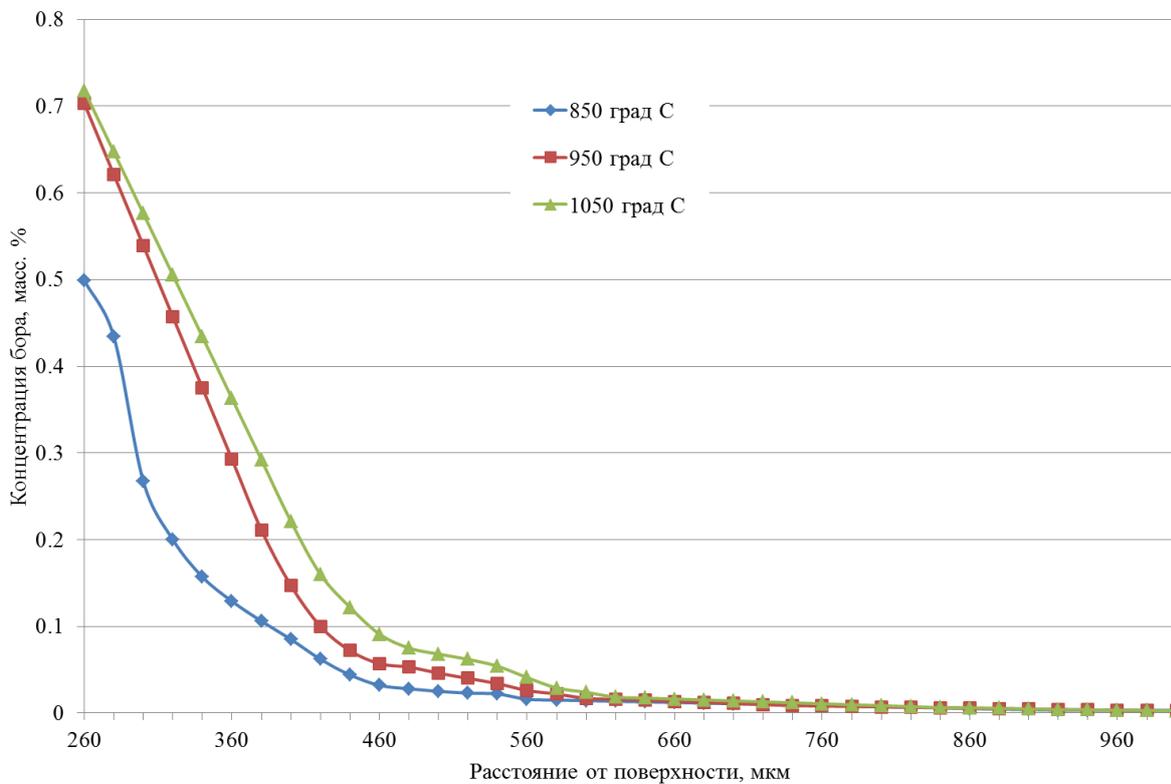


Рисунок 3.20 Распределение бора по переходной зоне на стали X12M

Распределение концентраций бора по сечению диффузионного покрытия на стали X12M аналогично распределению на стали 5XНВМФ с учетом еще боль-

шего содержания легирующих элементов, в частности - хрома, достигающего содержания 11,85 масс.%, в результате чего протяженность слоя боридов снижается в еще большей степени по сравнению со сталью Ст3. Протяженность переходной зоны практически не меняется по сравнению со сталью 5ХНВМФ.

Для определения механизма диффузии бора как основного легирующего элемента боридных покрытий на сталях различных классов в условиях их комплексного диффузионного насыщения бором, хромом, кремнием и титаном, необходим расчет коэффициента диффузии и энергии активации диффузии как основных показателей, определяющих механизмы и пути диффузии.

На основании анализа распределения концентраций бора по сечению диффузионного слоя на сталях Ст3, 5ХНВМФ, Х12МФ, можно сделать вывод, что предпочтительной расчетной схемой для расчета коэффициентов диффузии в пределах переходной зоны является схема диффузии из постоянного источника, так как к переходной зоне независимо от марки стали прилегает гемиборид железа Fe_2B , имеющий практически стехиометрическое содержание бора, равное 8,82 % масс.

А наилучшей расчетной схемой для слоя боридов должна являться схема диффузии из непостоянного источника, так как диффузионные слои на различных сталях могут иметь различный фазовый и химический состав. При этом, исходя из анализа распределения бора по сечению слоя боридов железа, концентрация бора по мере удаления от поверхности насыщаемого материала убывает в соответствии с расчетной схемой диффузии из непостоянного источника.

Приведенные выше утверждения могут быть подтверждены данными энергодисперсионного анализа поверхности диффузионного покрытия (см. таблицу 3.5) а также тем, что по экспериментальным данным среднее рассчитанное значение адсорбции: для стали Ст3 - $7,19 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$, 5ХНВМФ – $2,98 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$, Х12М – $3,36 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$. Таким образом, концентрация атомов бора на поверхности диффузионного слоя независимости от марки стали соизмеримо либо даже на порядок превосходит данные энергодисперсионного микроанализа. Расхождение вполне закономерно и объяснимо тем, что в расчетной схеме толщина адсорбированного слоя принята равной моноатомному слою, тогда как при аналитиче-

ском определении поверхностной концентрации, минимальная глубина анализа составляет приблизительно 16-20 мкм, что несколько «разбавляет» результаты анализа, так как по мере удаления от поверхности, концентрация диффузантов закономерно должна убывать.

3.2.1 Диффузия из постоянного источника

В этом случае диффундирующее вещество поступает в полубесконечное тело через плоскость $x = 0$, таким образом, что поверхностная концентрация C_0 поддерживается на постоянном уровне. Граничные условия в этом случае выглядят следующим образом (τ – время):

$$\begin{cases} C(x, \tau) = C_0 \text{ при } x = 0 \text{ и } \forall \tau, \\ C(x, \tau) = 0 \text{ при } x > 0 \text{ и } \tau = 0, \\ C(x, \tau) = C \text{ при } x > 0 \text{ и } \tau > 0 \end{cases}$$

Решением уравнения $\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ в этом случае будет (3.18)

Функция ошибок (функция Лапласа или интеграл вероятности) — это неэлементарная функция, возникающая в теории вероятностей, статистике и теории дифференциальных уравнений в частных производных. Она определяется как:

$$\operatorname{erf} y = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-\tau^2} d\tau$$

Дополнительная функция ошибок $\operatorname{erfc} x$, определяется через функцию ошибок:

$$\operatorname{erfc} y = 1 - \operatorname{erf} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-\tau^2} d\tau$$

Функция ошибок не может быть представлена через элементарные функции, но, разлагая интегрируемое выражение в ряд Тейлора и интегрируя почленно, можно получить её представление в виде ряда:

$$\operatorname{erf} y = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n x^{2n+1}}{n!(2n+1)} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(x - \frac{x^3}{3} + \frac{x^5}{10} - \frac{x^7}{42} + \frac{x^9}{216} - \dots \right) \quad (3.25)$$

Производная функции ошибок выводится непосредственно из определения функции:

$$\frac{d}{dx} \operatorname{erfc} y = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2}$$

Для больших x решение дополнительной функции $\operatorname{erfc} x$ удобнее находить с приемлемой точностью при помощи асимптотического разложения:

$$\operatorname{erfc} y = \frac{e^{-x^2}}{x\sqrt{\pi}} \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{(2x^2)^n} \right) = \frac{e^{-x^2}}{x\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(2n)!}{n!(2x)^{2n}} \quad (3.26)$$

Хотя для любого конечного x этот ряд расходится, на практике первых нескольких членов достаточно для вычисления $\operatorname{erfc} y$ с хорошей точностью, в то время как ряд Тейлора сходится очень медленно.

В данной работе для нахождения коэффициента диффузии D зная распределение C/C_0 для определенного x , из выражения (3.20) находим значение $\operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$, а следовательно и значение $\operatorname{erf} y$. Зная $\operatorname{erf} y$, по выражению (3.21) вычисляем значение $y = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$, откуда при известных x и t определяется коэффициент диффузии D для данных условий диффузии.

Принимая значение поверхностной концентрации равным показателю адсорбции поверхностью упрочняемого ХТО изделия: $C_0 = a_i$. Принимая среднюю толщину адсорбированного слоя равной $h_a = 3,6 \cdot 10^{-10}$ м, что соответствует толщине мономолекулярного слоя адсорбата бора, равного двукратному радиусу Ван-Дер-Ваальса для атома бора. Тогда показатель объемной адсорбции атомов бора на сталях при температуре 950°C , определенный из формулы (2.1) равен:

$$\text{Сталь Ст3:} \quad a_v = \frac{a_s}{h_a} = \frac{7,19 \cdot 10^{25}}{3,6 \cdot 10^{-10}} = 1,997 \cdot 10^{35} \text{ м}^{-3}$$

$$\text{Сталь 5ХНВМФ:} \quad a_v = \frac{a_s}{h_a} = \frac{2,98 \cdot 10^{26}}{3,6 \cdot 10^{-10}} = 8,278 \cdot 10^{35} \text{ м}^{-3}$$

$$\text{Сталь Х12М:} \quad a_v = \frac{a_s}{h_a} = \frac{3,36 \cdot 10^{26}}{3,6 \cdot 10^{-10}} = 9,333 \cdot 10^{35} \text{ м}^{-3}$$

Принимая показатель объемной адсорбции равным поверхностной концентрации диффузионно-активных атомов бора, получаем «мощность диффузионного источника». Используя рассчитанные в таблице 3.7 экспериментальные значения концентраций атомов бора, получаем распределение реальных и относительных концентраций атомов бора в диффузионном слое исследуемых сталей при температуре 950°C (таблица 3.8). Температура 950°C выбрана для расчетов по той причине, что данная температура является рабочей температурой процессов диффузионного борирования в условиях реального производства так как, с одной стороны, обеспечивает переход сталей в аустенитное состояние, с другой – при этой температуре еще не происходит интенсификации роста зерна насыщаемой стали.

Таблица 3.7 Концентрация бора в переходной зоне на сталях Ст 3, 5ХНВМФ, Х12М

Расстояние от поверхности, $\cdot 10^{-6}$ м	Ст 3		5ХНВМФ		Х12М	
	$n, \text{ м}^{-3}$	$\chi, \text{ масс. \%}$	$n, \text{ м}^{-3}$	$\chi, \text{ масс. \%}$	$n, \text{ м}^{-3}$	$\chi, \text{ масс. \%}$
260	$5,9602 \cdot 10^{23}$	0,140	$8,3954 \cdot 10^{23}$	0,269	$2,0834 \cdot 10^{24}$	0,703
300	$3,4058 \cdot 10^{23}$	0,080	$6,0479 \cdot 10^{23}$	0,194	$1,5974 \cdot 10^{24}$	0,539
360	$7,7245 \cdot 10^{22}$	0,018	$4,0216 \cdot 10^{23}$	0,129	$8,6832 \cdot 10^{23}$	0,293
400	$5,2356 \cdot 10^{22}$	0,012	$3,5228 \cdot 10^{23}$	0,113	$4,3564 \cdot 10^{23}$	0,147
460	$4,5523 \cdot 10^{22}$	0,011	$2,6124 \cdot 10^{23}$	0,084	$1,6892 \cdot 10^{23}$	0,057
500	$4,0968 \cdot 10^{22}$	0,010	$1,9360 \cdot 10^{23}$	0,062	$1,3632 \cdot 10^{23}$	0,046
560	$3,4135 \cdot 10^{22}$	0,008	$1,3218 \cdot 10^{23}$	0,042	$7,7052 \cdot 10^{22}$	0,026
600	$2,9580 \cdot 10^{22}$	0,007	$1,1441 \cdot 10^{23}$	0,037	$5,0380 \cdot 10^{22}$	0,017
660	$2,5301 \cdot 10^{22}$	0,006	$1,0288 \cdot 10^{23}$	0,033	$3,9712 \cdot 10^{22}$	0,013
700	$2,2449 \cdot 10^{22}$	0,005	$1,0506 \cdot 10^{23}$	0,034	$3,2599 \cdot 10^{22}$	0,011
760	$1,8170 \cdot 10^{22}$	0,004	$9,1030 \cdot 10^{22}$	0,029	$2,4034 \cdot 10^{22}$	0,008
800	$1,5318 \cdot 10^{22}$	0,004	$8,5107 \cdot 10^{22}$	0,027	$2,1130 \cdot 10^{22}$	0,007
860	$1,5318 \cdot 10^{22}$	0,004	$7,3261 \cdot 10^{22}$	0,024	$1,6774 \cdot 10^{22}$	0,006
900	$1,5318 \cdot 10^{22}$	0,004	$6,4532 \cdot 10^{22}$	0,021	$1,3869 \cdot 10^{22}$	0,005
960	$1,5318 \cdot 10^{22}$	0,004	$4,7074 \cdot 10^{22}$	0,015	$9,5130 \cdot 10^{21}$	0,003
1000	$1,5318 \cdot 10^{22}$	0,004	$4,1151 \cdot 10^{22}$	0,013	$8,0609 \cdot 10^{21}$	0,003

Опираясь на иллюстрацию расчетной схемы постоянного источника диффузии (рисунок 3.10), очевидно, что данной схеме соответствует переходная зона.

С учетом того, что для разных сталей переходная зона начинается на разном расстоянии от поверхности, в качестве универсальной границы начала переходной зоны принята глубина 260 мкм. Для того, чтобы не загромождать работу чрезмерным объемом данных, в таблице приведены данные от 260 до 1000 мкм с интервалом 40 и 60 мкм, тогда как реальные данные были сняты с шагом в 20 мкм на всем протяжении исследуемых покрытий.

Таким образом, для стали 3 при температуре 950°C и времени выдержки при этой температуре, равном 9000с (2,5 ч) [58, 65, 99 – 103]:

Таблица 3.8 Результаты расчетов коэффициента диффузии D бора при образовании слоя боридов на стали Ст 3 в процессе комплексного насыщения бором, хромом и титаном

Расстояние от поверхности, $\cdot 10^{-6}$ м	$erfc y$	$erfy$	$y = \frac{x}{2\sqrt{D\tau}}$	τ , с	D
260	0,895541401	0,104458598726	0,0928400726	9000	$2,527 \cdot 10^{10}$
300	0,883357041	0,116642959	0,1037431151	9000	$2,323 \cdot 10^{10}$
360	0,766714083	0,233285917	0,2097814255	9000	$6,463 \cdot 10^{11}$
400	0,650071124	0,349928876	0,3207884566	9000	$3,120 \cdot 10^{11}$
460	0,533428165	0,466571835	0,4403729702	9000	$1,856 \cdot 10^{11}$
500	0,416785206	0,583214794	0,5741786242	9000	$1,217 \cdot 10^{11}$
560	0,300142248	0,699857752	0,7326534132	9000	$8,280 \cdot 10^{12}$
600	0,209103841	0,790896159	0,8881497737	9000	$6,212 \cdot 10^{12}$
660	0,142247511	0,857752489	1,0376598968	9000	$4,995 \cdot 10^{12}$
700	0,102418208	0,897581792	1,1548761644	9000	$4,407 \cdot 10^{12}$
760	0,081081081	0,918918919	1,2335106865	9000	$4,206 \cdot 10^{12}$
800	0,075391181	0,924608819	1,2572904278	9000	$4,393 \cdot 10^{12}$
860	0,065433855	0,934566145	1,3026903678	9000	$4,426 \cdot 10^{12}$
900	0,056899004	0,943100996	1,3463920164	9000	$4,468 \cdot 10^{12}$
960	0,048364154	0,951635846	1,3959381849	9000	$4,470 \cdot 10^{12}$
1000	0,036984353	0,963015647	1,4749800213	9000	$4,295 \cdot 10^{12}$

Графическая интерпретация таблицы 3.8 в части зависимости распределения коэффициента диффузии по толщине слоя боридов представлена на рисунке 3.21.

Рассчитав коэффициент диффузии для разных температур и построив соответствующую зависимость, из формулы (3.25) и графика, приведенного на рисунке 3.22, находим значение тангенса угла наклона $\text{tg}B$, из которого по соотношению (3.18) находим энергию активации процесса диффузии, а затем из выражения (3.17) - предэкспоненциальный множитель D_0 .

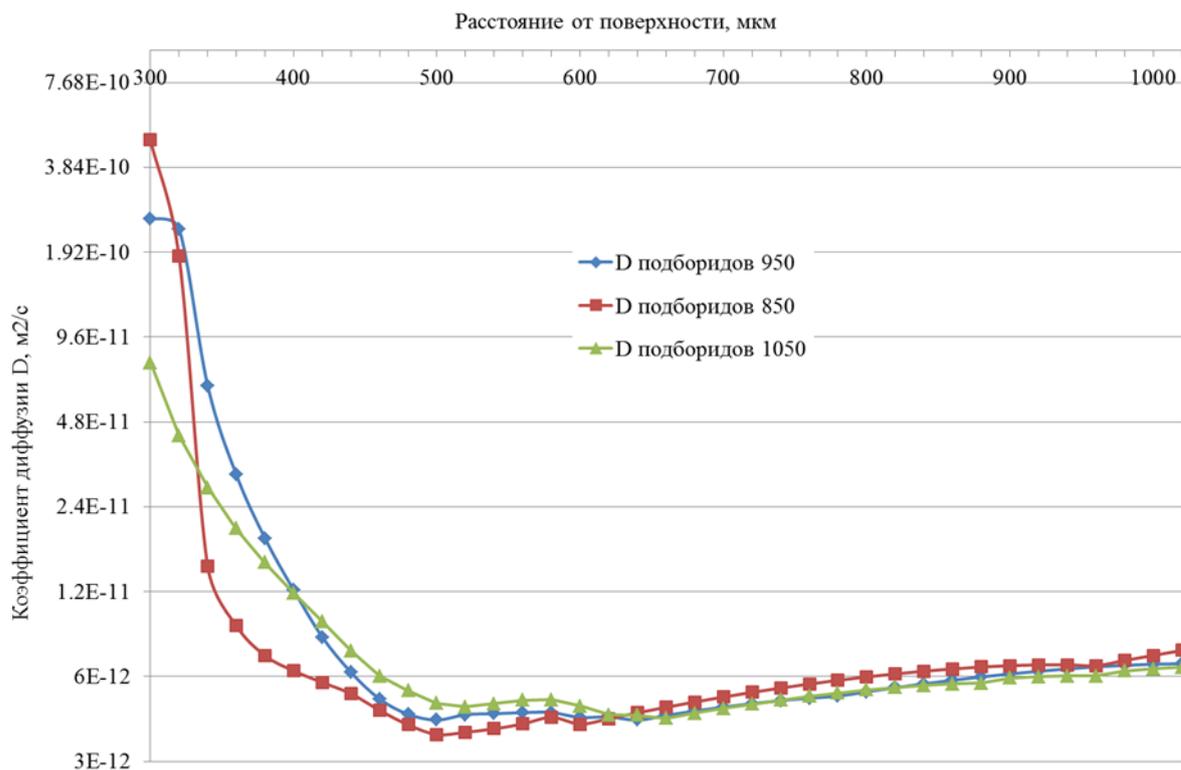


Рисунок 3.21 Распределение коэффициента диффузии по толщине диффузионного слоя при различных температурах при времени диффузионной обработки стали Ст 3, равном 9000с

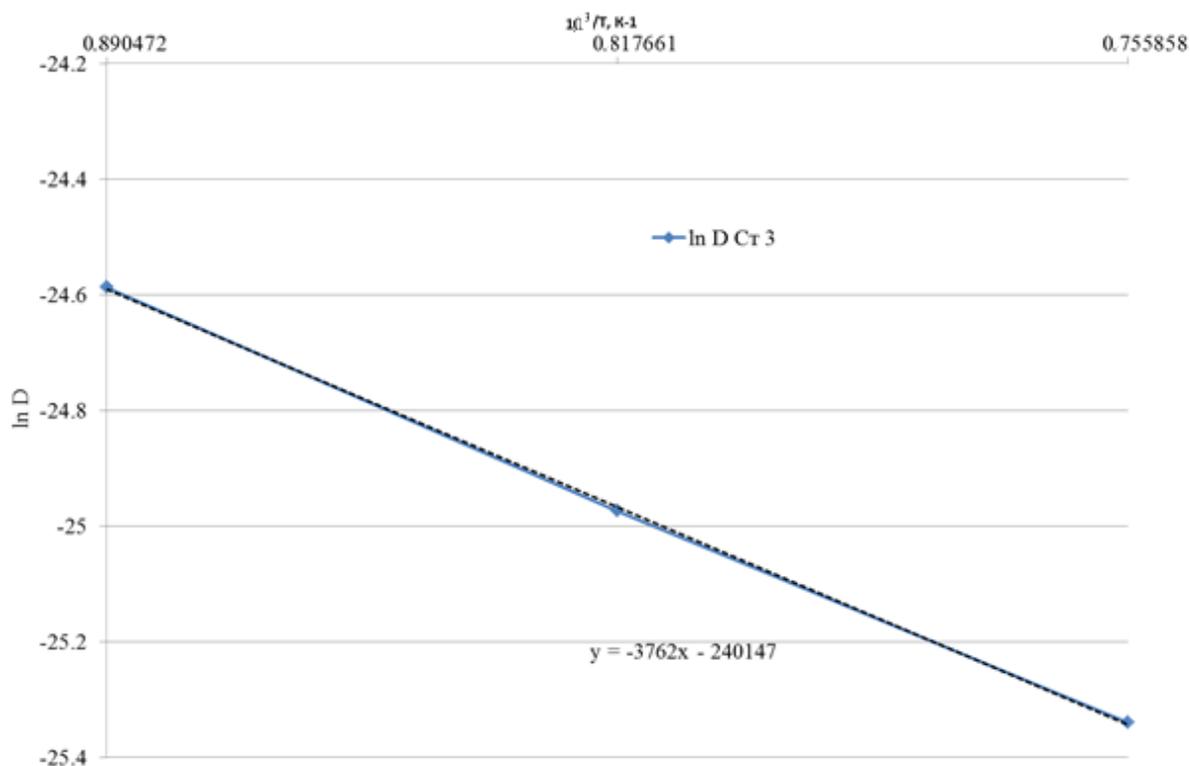


Рисунок 3.22 Линейное представление зависимости коэффициента диффузии $\ln D$ от $10^3/T$

Энергия активации диффузии, рассчитанная «полуэмпирическим» путем по соотношению (3.7) $Q=31\,277,3$ Дж/моль, тогда как рассчитанная по выражению (3.17) средняя энергия активации диффузии $Q=59,9$ кДж/моль. Изменение энергии активации диффузии в зависимости от температуры процесса представлено на рисунке 3.23. Как видно из графика, приведенного на рисунке 3.23, энергия активации диффузии бора растет со средней скоростью 3,63 кДж на каждые 10°C повышения температуры. Само явление повышения скорости активации диффузии при одновременном многокомпонентном насыщении бором, хромом и титаном имеет сложное объяснение:

1. С ростом температуры происходит рост «конкуренции» диффундирующих совместно с бором атомов хрома и титана, так как подвижность этих атомов растет с повышением температуры;
2. С ростом температуры снижается роль экзотермических реакций и происходит смещение равновесия в сторону эндотермических, косвенно приводящих к повышению энергии активации диффузии.

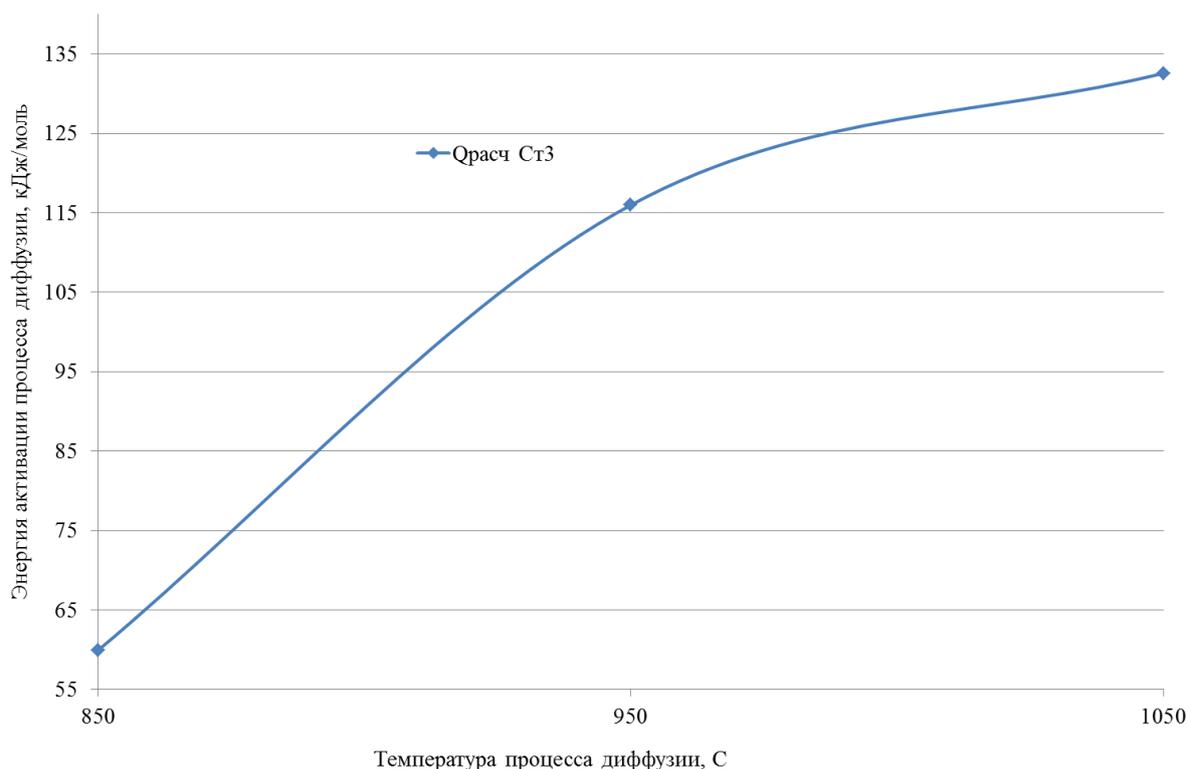


Рисунок 3.23 Изменение энергии активации диффузии бора в зависимости от температуры процесса многокомпонентного насыщения бором, хромом и титаном стали Ст3

Зависимость предэкспоненциального множителя D_0 от температуры диффузионного процесса насыщения стали Ст 3 приведена на рисунке 3.24, из которого видно, что с ростом температуры значение предэкспоненциального множителя D_0 растет. Физический смысл предэкспоненциального множителя D_0 по настоящее время не определен, однако имеется мнение, что его значение может служить косвенным показателем, характеризующим размер элементарного объема, вовлеченного в элементарный акт диффузии.

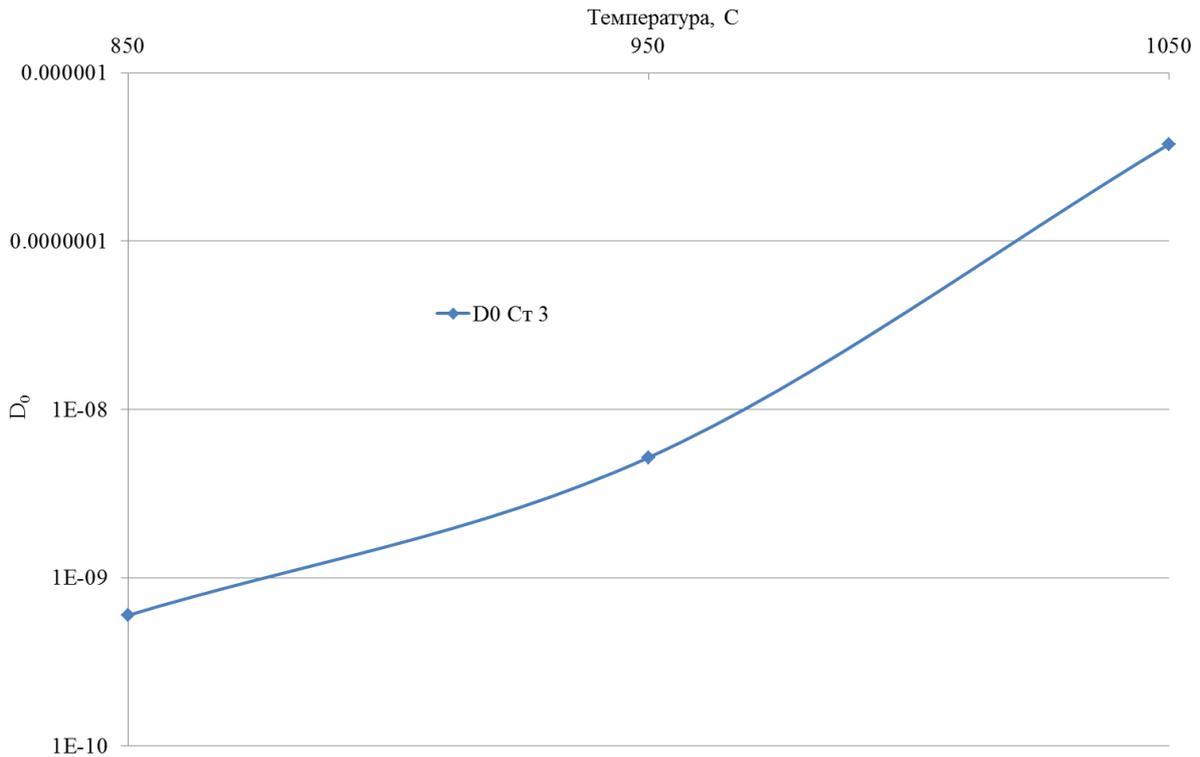


Рисунок 3.24 Изменение предэкспоненциального множителя D_0 с ростом температуры процесса многокомпонентного одновременного насыщения бором, хромом и титаном

Вариант диффузии из постоянного источника позволяет рассчитать параметры процесса атомной диффузии. Применительно к процессу борирования данный метод имеет ограниченное распространение в силу низкой растворимости бора в железе (от 0,002 при температуре 20°C до 0,07 масс. % при температуре $0,8T_{пл}$) и с достаточной точностью описывает процесс диффузии по зерну, где преимущественный механизм диффузии - вакансионный. Для описания диффузии по слою боридов железа в большей степени соответствует метод расчета диффузии из непостоянного источника, так как, во-первых, расчетная схема соответствует таковой для расчета (рисунок 3.11), во-вторых, в случае реакционной диффузии, протекающей при образовании слоя боридов железа, концентрация диффузанта постоянно меняется.

3.2.2 Диффузия из непостоянного источника

Процесс диффузии, сопровождающийся реакциями между атомами матрицы и диффундирующими атомами, происходящий по границам фаз, удобнее описывать при помощи метода расчета параметров диффузии из непостоянного источника, так как:

- в случае реакционной диффузии перераспределение атомов происходит путем химических реакций диспропорционирования и обмена (3.21–3.24).

- распределение концентраций диффундирующих элементов зачастую неравномерно может изменяться в широких пределах, так как зависит от наличия определенных фаз и их распределения по сечению зоны диффузии;

- диффузия по различным фазам, образующимся в результате реакций между диффузантом и материалом матрицы может изменяться в широких пределах, в результате чего расчетный метод диффузии из постоянного источника может быть неприменим из-за резкой смены условий диффузии.

В случае применения метода расчета параметров диффузии из непостоянного источника вся зона диффузии формально разбивается на бесконечное количество тонких слоев с толщиной каждого слоя, устремленной к нулю. В результате чего подразумевается, что каждый предыдущий слой определяет условия диффузии в последующем слое.

Рассмотрим схему диффузии из непостоянного источника применительно к боридному слою, так как источник диффузионно-активных атомов на поверхности насыщаемого материала непрерывен и имеет постоянную мощность, намного превосходящую мощность диффузии (см. раздел 3.2 «Физика адсорбции»), но уже на некотором удалении от поверхности мощность источника начинает быстро убывать (см. таблицу 3.5).

Для определения коэффициента диффузии D в случае непостоянного источника диффузии необходимо построить зависимость $\ln C(x, t)$ от x^2 , далее из графиков построенных зависимостей определяется тангенс угла наклона прямой к оси x находится значение коэффициента диффузии D . Графики зависимостей

$\ln C(x, t)$ от x^2 при температурах 850, 950, 1050°C приведены на рисунках 3.25–3.27.

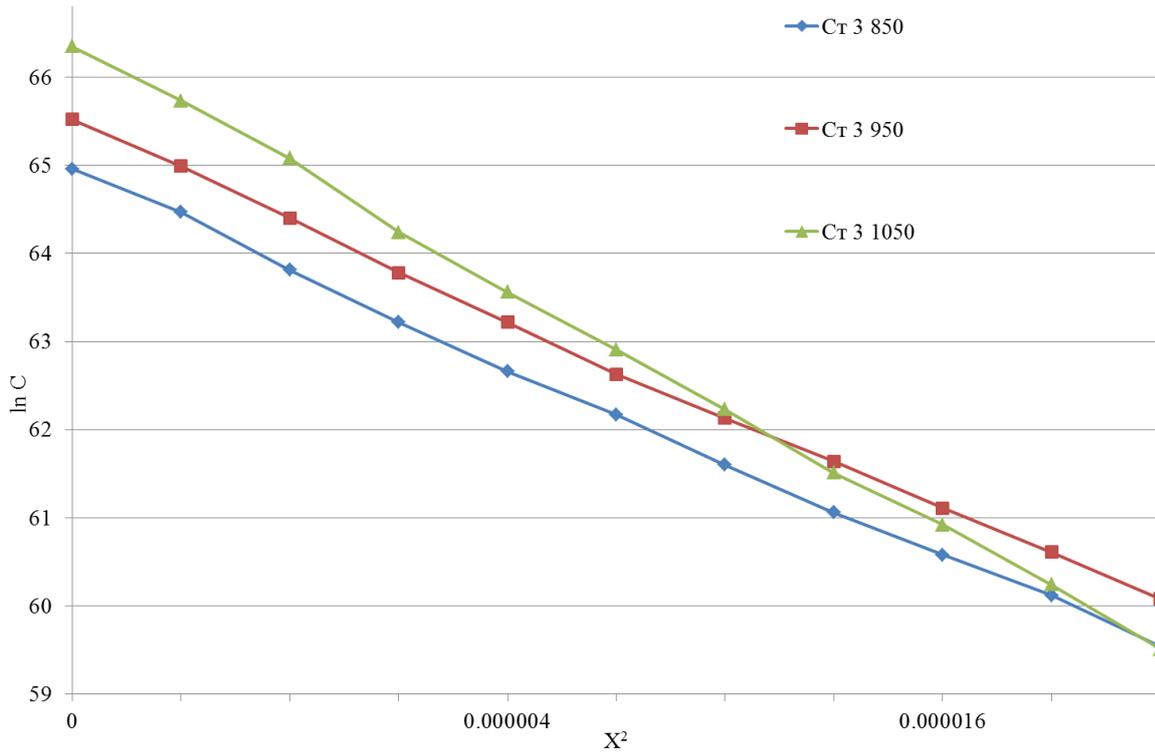


Рисунок 3.25 зависимость $\ln C(x, t)$ от x^2 на стали Ст3

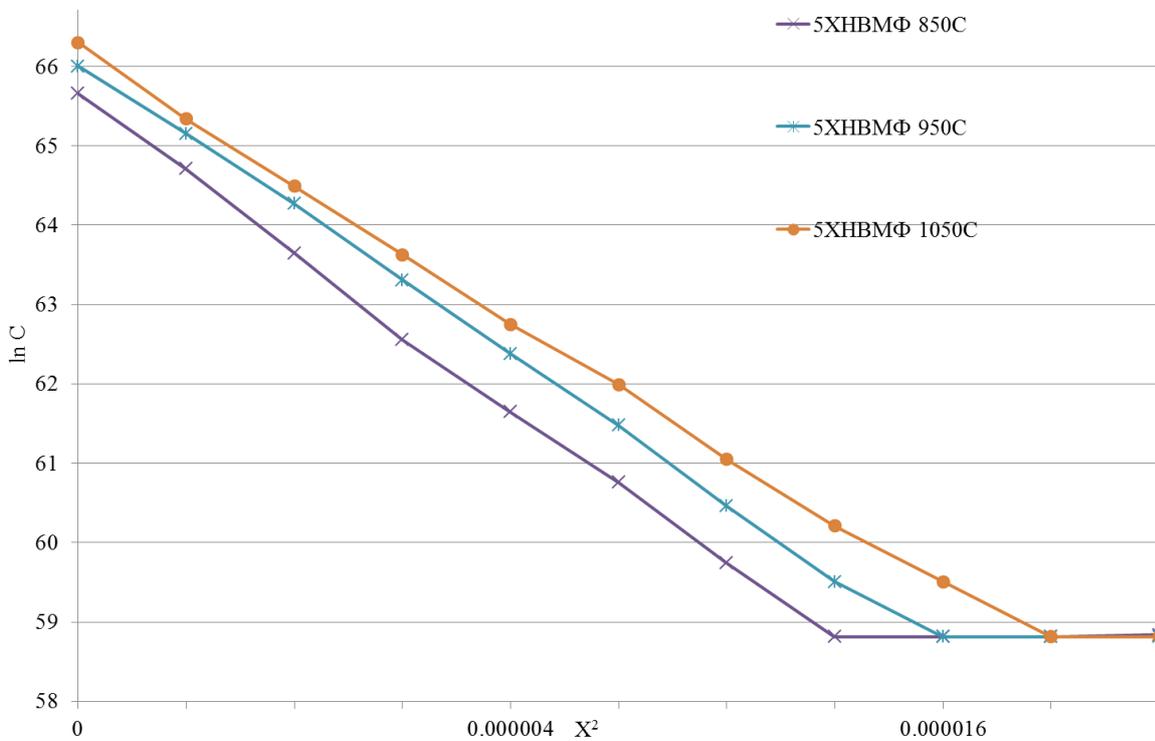


Рисунок 3.26 зависимость $\ln C(x, t)$ от x^2 на стали 5ХНВМФ

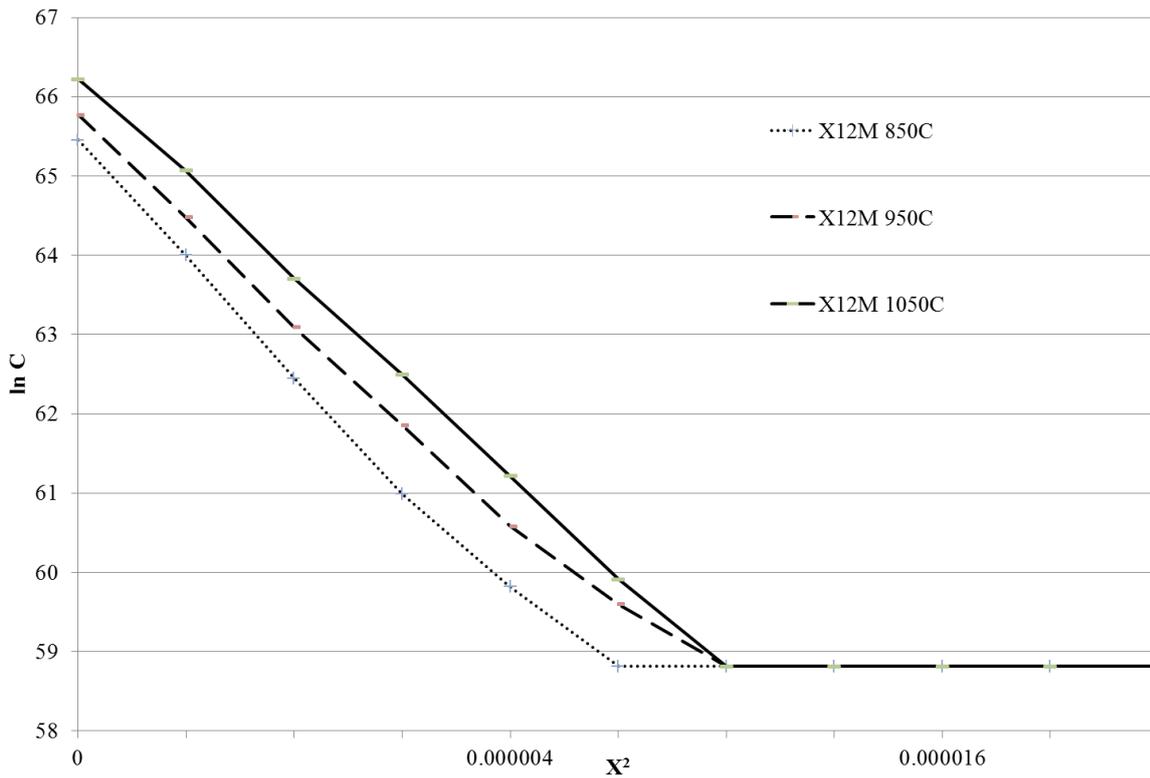


Рисунок 3.27 Зависимость $\ln C(x, t)$ от x^2 на стали X12M

Нелинейность графиков на рисунках 3.25–3.27 вызвана погрешностью измерений концентрации бора и систематическими ошибками. Линеаризовать данные можно путем построения линий на графиках с применением метода наименьших квадратов. Коэффициент корреляции реальных и линеаризованных линий на графиках 3.25–3.27 находится в пределах 0,98–0,99, что достаточно для технологических расчетов и прогнозирования параметров боридного покрытия на любых сталях.

Тангенс угла наклона прямых на графиках 3.25–3.27 и рассчитанное значение коэффициента диффузии при температурах насыщения 850, 950, 1050°C и длительности процесса 2,5 ч (9000с) приведены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 Определенные тангенсы углов наклона ($\operatorname{tg}\alpha$) прямых графиков зависимостей $\ln C(x, t)$ от x^2 и рассчитанные значения D для сталей Ст3, 5ХНВМФ и Х12М

850°C		950°C		1050°C	
$\operatorname{tg}\alpha$	$D, \text{м}^2\cdot\text{с}^{-1}$	$\operatorname{tg}\alpha$	$D, \text{м}^2\cdot\text{с}^{-1}$	$\operatorname{tg}\alpha$	$D, \text{м}^2\cdot\text{с}^{-1}$
Ст 3					
-0.542	$5.1298\cdot 10^{-11}$	-0.545	$5.096\cdot 10^{-11}$	-0.686	$4.051\cdot 10^{-11}$
5ХНВМФ					
-0.980	$2.8342\cdot 10^{-11}$	-0.919	$3.023\cdot 10^{-11}$	-0.837	$3.32\cdot 10^{-11}$
Х12М					
-1.348	$2.061\cdot 10^{-11}$	-1.183	$2.347\cdot 10^{-11}$	-1.251	$2.221\cdot 10^{-11}$

Зависимость натурального логарифма коэффициента диффузии от обратной температуры представлена графиками на рисунке 3.28.

Как видно из графиков на рисунке 3.28, коэффициент диффузии пропорционален температуре процесса насыщения. Медианный класс сталей представлен сталью 5ХНВМФ. В случае углеродистых и легированных сталей точкой перелома являются температуры 920–950°C – в случае углеродистых сталей коэффициент диффузии при повышении растет в большей степени, чем при более низких температурах. В случае высоколегированных сталей с высоким содержанием таких элементов как хром, вольфрам, ванадий наблюдается замедление изменения коэффициента диффузии, то есть и сам коэффициент диффузии растет гораздо медленнее. Наиболее вероятная причина этого – начало растворения и распада карбидных включений, в результате чего матрица насыщается углеродом и легирующими элементами, конкуренция между диффундирующими атомами усиливается – диффузия с повышением температуры в этом случае растет медленнее.

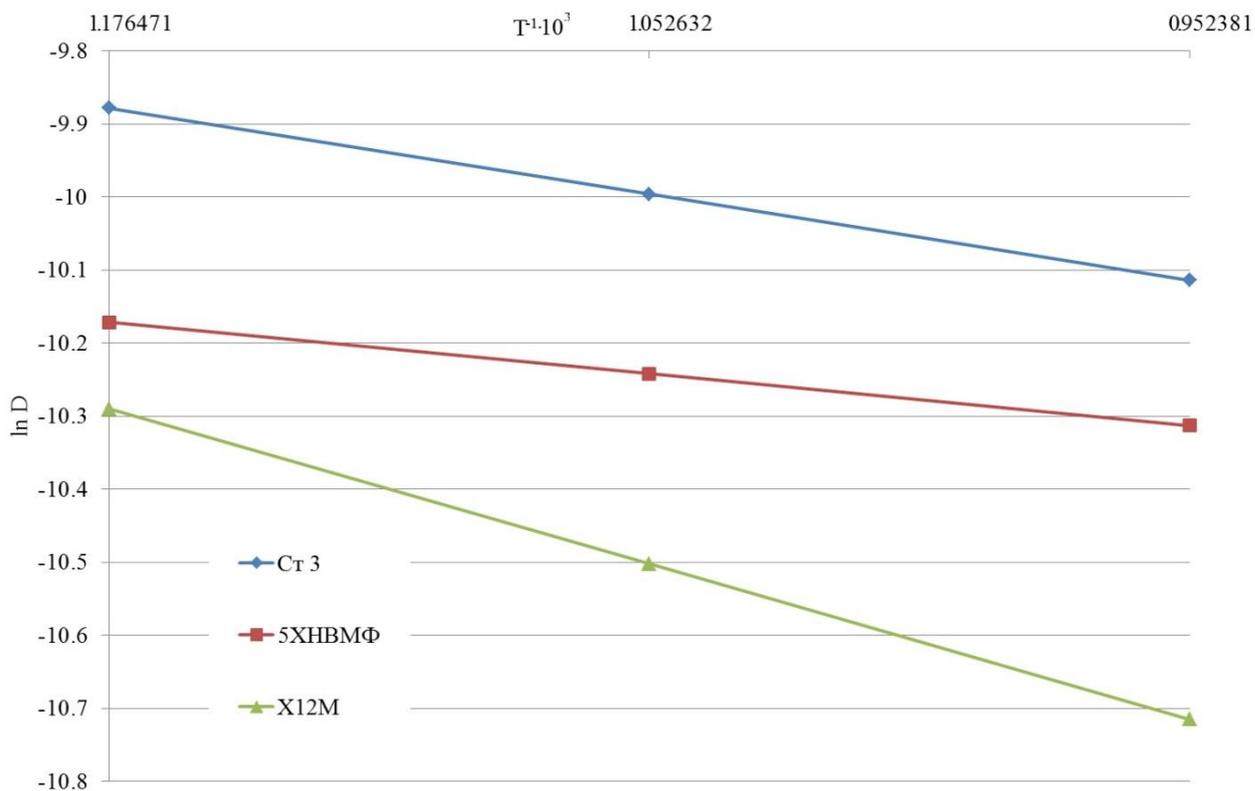


Рисунок 3.28 Линейное представление зависимости коэффициента диффузии $\ln D$ от $10^3/T$

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.

Зависимость предэкспоненциального множителя от температуры приведена на рисунке 3.29.

Как видно из рисунка, базовый коэффициент диффузии (предэкспоненциальный множитель) с ростом температуры снижается, при этом степень легирования и природа легирующих элементов оказывают влияние на относительную величину этого снижения: значение базового коэффициента диффузии значительно падает в случае низколегированных и углеродистых сталей, в то время как для сталей, легированных преимущественно карбидообразующими элементами, повышающими температуру третьей критической точки A_{c3} (хромом, ва-

надием, вольфрамом), базовый коэффициент диффузии падает не столь значительно.

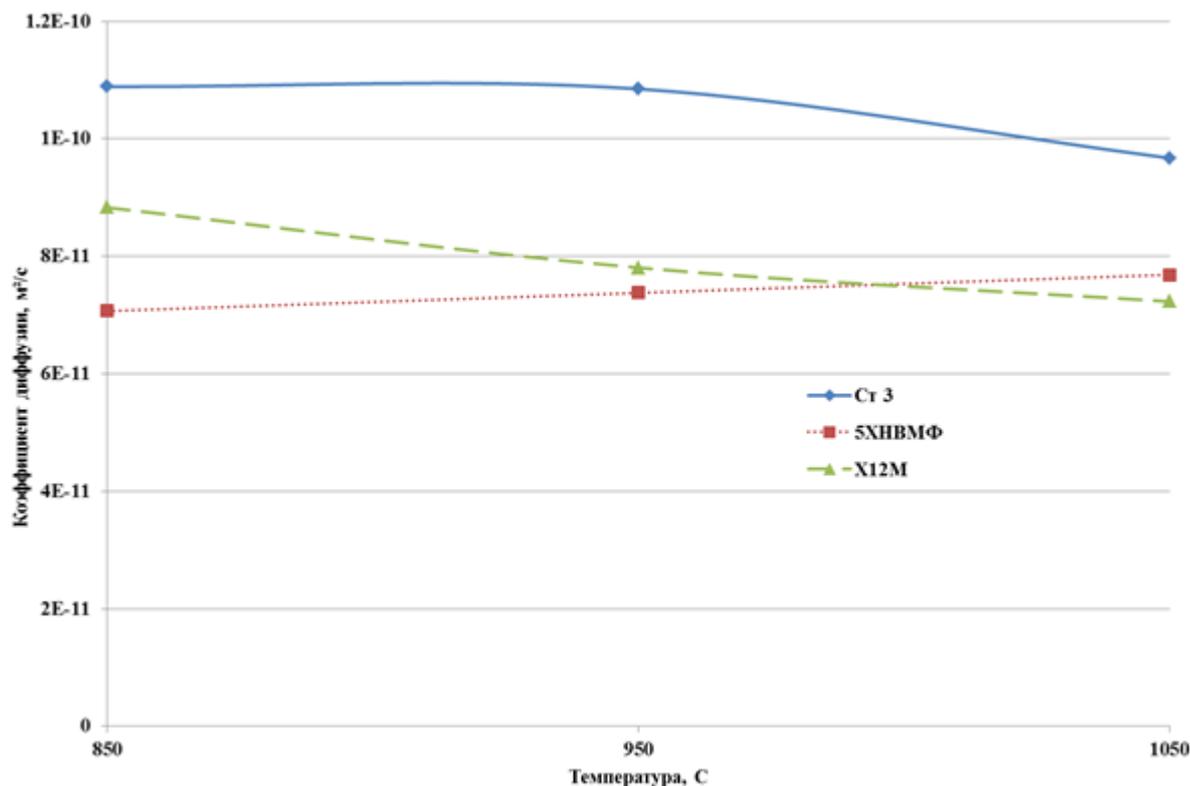


Рисунок 3.29 Зависимость предэкспоненциального множителя (базового коэффициента диффузии) D_0 от температуры T

Известно, что карбидообразующие элементы, повышающие температуру $\alpha \leftrightarrow \gamma$ железа превращения (хром, вольфрам, титан) как правило, замедляют диффузию и уменьшают толщину диффузионного боридного слоя. В то время как элементы, понижающие температуру $\alpha \leftrightarrow \gamma$ железа (никель, медь, в некоторых случаях углерод и марганец) способствуют ускорению диффузии и получению покрытий большей толщины.

Кроме аналитических расчетов коэффициентов диффузии через экспериментально определенные параметры концентрации и толщины боридного слоя было проведено определение коэффициента диффузии через метод измерения масс образцов до и после процесса насыщения.

Для расчетов приняты следующие допущения:

- процесс диффузионного борирования протекает по диффузионному механизму;

- углерод стали не влияет на диффузию бора;
- восходящая диффузия железа отсутствует.

При чисто диффузионном контроле процесса массопереноса бора к фронту реакции с учетом того, что весь поступающий бор расходуется на реакции, т.е. накопления свободного бора в насыщающем материале не происходит, можно записать следующее выражение [86, 87]:

$$\frac{dh}{d\tau} = k_d \cdot \frac{c_0}{h} \quad (3.27)$$

Где h – толщина диффузионного слоя;

τ – время процесса насыщения

k_d – коэффициент диффузии бора в диффузионном слое;

C_0 – концентрация атомарного бора на наружной поверхности слоя.

Разделив выражение (3.27) на $\frac{dh}{d\tau}$ и проинтегрировав результат, получаем выражение:

$$\int h dh = k_d c_0 \int d\tau \quad (3.28)$$

Взяв неопределенный интеграл, получаем следующее выражение, являющееся законом роста диффузионного слоя:

$$h^2 = 2k_d C_0 \tau + \text{const} \quad (3.29)$$

Учитывая, что при $\tau = 0$, толщина диффузионного слоя $h = 0$, решая выражение (3.29) относительно этих условий, находим значение $\text{const}=0$. Принимая концентрацию диффузионно-активных атомов бора на поверхности образца $C_0=1$ в случае однокомпонентного насыщения бором – борирования, получаем закон роста диффузионного слоя (3.13).

Экспериментальные значения толщины слоя приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 Экспериментальные данные по диффузионному борированию стали Ст3

Номер серии	Время, мин	Исходный вес образца, г	Конечный вес образца, г	Изменение массы, г	Толщина слоя, мкм
1	0	13,5233	13,5233	0	0
2	30	13,9667	13,9734	0,0067	5
3	60	15,9312	15,9587	0,0275	20
4	90	14,6807	14,7149	0,0342	45
5	120	16,5063	16,5512	0,0449	80
6	150	16,143	16,1956	0,0526	110
7	180	18,2263	18,2891	0,0628	125

Известен коэффициент диффузии бора в бориде железа при температуре 950°C: $k_d = 1,82 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, в переходной зоне $1,53 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ [9, 104]. Данные значения коэффициентов диффузии были получены при условии, что бор диффундирует по монокристаллу бориде железа. Исходя из приведенного коэффициента диффузии по формуле (3.30) можно рассчитать толщину формирующегося диффузионного слоя. Результаты расчетов приведены в таблице 3.11:

Таблица 3.11 Расчетная толщина боридного слоя

Номер серии	Коэффициент диффузии $k_d, \text{ м}^2/\text{с}$	Время, мин	Толщина слоя, мкм	Отношение Эксп/Расч
1	0	0	0	0
2	$1,13 \cdot 10^{-11}$	30	8	0,62
3	$1,86 \cdot 10^{-11}$	60	20	1,02
4	$2,44 \cdot 10^{-11}$	90	34	1,34
5	$2,93 \cdot 10^{-11}$	120	50	1,61
6	$2,95 \cdot 10^{-11}$	150	68	1,62
7	$2,60 \cdot 10^{-11}$	180	88	1,43

Из таблиц 3.10 и 3.11 следует, что толщина диффузионного слоя, измеренная экспериментально в среднем в 1,27 раза превышает расчетную величину, рассчитанную исходя из значения коэффициента диффузии по монокристаллу бора, взятого из литературных источников.

Данное расхождение можно объяснить тем, что реальные стали имеют поликристаллическое строение, а, как известно, диффузия по межкристаллитным

границам значительно превышает диффузию по телу кристалла. Кроме того, сталь представляет железо с количеством примесей и количеством дефектов кристаллического строения, значительно превышающими эти значения по сравнению с чистым железом.

При условии, что расчет ведется в тонких пленках (весь боридный слой «бьется» на пленки, представляющие собой комбинацию источников ограниченных источников диффузии [72, 102, 105, 106]), на начальном этапе процесса диффузии в рассчитываемой пленке концентрация бора в стали по второму закону Фика и граничным условиям 2 рода в начальный момент времени равна нулю, диффузия бора при этом носит установившийся характер, то по выражению (3.32) можно рассчитать коэффициент диффузии на исследованных этапах диффузионного насыщения.

Имеющиеся литературные данные не учитывают химический и структурный состав насыщаемой стали, не учитывают влияние межкристаллитных границ и применимы в большинстве своем к монокристаллическим материалам.

Наряду с нисходящей (направленной от поверхности вглубь материала) диффузией бора, наблюдается также диффузия атомов железа, хрома, титана, кремния и других легирующих атомов, добавляемых в насыщающую среду. При этом коэффициенты диффузии соответствующих атомов учитывают влияние множества факторов: природы легирующего элемента, его химическое сродство к кислороду, бору, углероду, окислительная и восстановительная способности соединений элемента, добавляемых в насыщающую среду, летучесть активированных комплексов легирующего элемента, парциальное давление активированных комплексов, атомный и ионный радиусы диффундирующих атомов, их растворимость в железе и т.д.

Разработанные в данной работе составы насыщающих сред отличаются тем, что на основе изученных закономерностей, и с учетом термодинамики химических реакций активность насыщающей среды, определяющая мощность диффузионного источника, максимальна в достаточно узком диапазоне температур от 850 до 1050 °С с пиком активности в районе 950°С. Такой интервал активности выбран в силу того, что:

1) при температуре ниже 850 °С диффузионная активность бора, как основного диффундирующего элемента, практически равна нулю, так как с одной стороны, размер атома бора составляет 0,59 от размера атома железа, в силу чего диффузия бора по вакансиям и по межатомным промежуткам затруднена из-за больших искажений, вносимых в кристаллическую решетку диффундирующим атомом бора.

2) температура выше 1050 °С нежелательна, так как при высокой температуре значительно ускоряется рост зерна большинства сталей, что приводит к ухудшению механических и эксплуатационных свойств упрочняемой стали. Кроме того, при температурах от 1140 до 1170 °С в интервале концентраций бора от 15 до 18 ат. % наблюдается образование легкоплавкой боридной эвтектики, что приводит к порче геометрии упрочняемого изделия и как следствие – к браку.

При этом состав насыщающей среды должен быть сбалансирован таким образом, чтобы обеспечивать защиту реакционного пространства от воздействия кислорода печной атмосферы, не допуская расплавления среды либо образования чрезмерного защитного слоя, препятствующего диффузии газовой фазы сквозь него. А также, в случае применения насыщающей среды для приготовления обмазок, удерживаться на поверхности упрочняемого материала, не допуская сползания, коробления, отслоений и других дефектов.

При диффузионном борировании наблюдается восходящая диффузия железа, направленная к поверхности навстречу диффундирующему бору, что приводит к образованию пор, имеющих диффузионное происхождение, в подборидной зоне (рисунок 3.30). Особенно ярко проявляется данное явление в области острых и прямых углов, где одновременно пересекается два и более диффузионных фронтов (рисунок 3.30).

Изображение, представленное на рисунке 3.35, получено на расстоянии 200 мкм от угла образца, где одновременно сходятся три фронта диффузии. Наличие большого количества царапин на шлифе объясняется тем, что диффузионное покрытие, имеющее высокую твердость и хрупкость скалывается при механической полировке, оставляя царапины на шлифе, видимые при высоком

увеличении. Электролитическое полирование диффузионных покрытий с целью дальнейшего изучения на электронном микроскопе также затруднено из-за различного химического состава и, соответственно, химических свойств боридного слоя, подборидной зоны и основного материала. В результате чего получить равномерно полированную поверхность на боридном слое и в подборидной зоне, пригодную для дальнейшего изучения при помощи электронного микроскопа на увеличениях более $\times 1000$ невозможно из-за появления питтингов и коррозионного разрушения фазовых составляющих диффузионного покрытия.

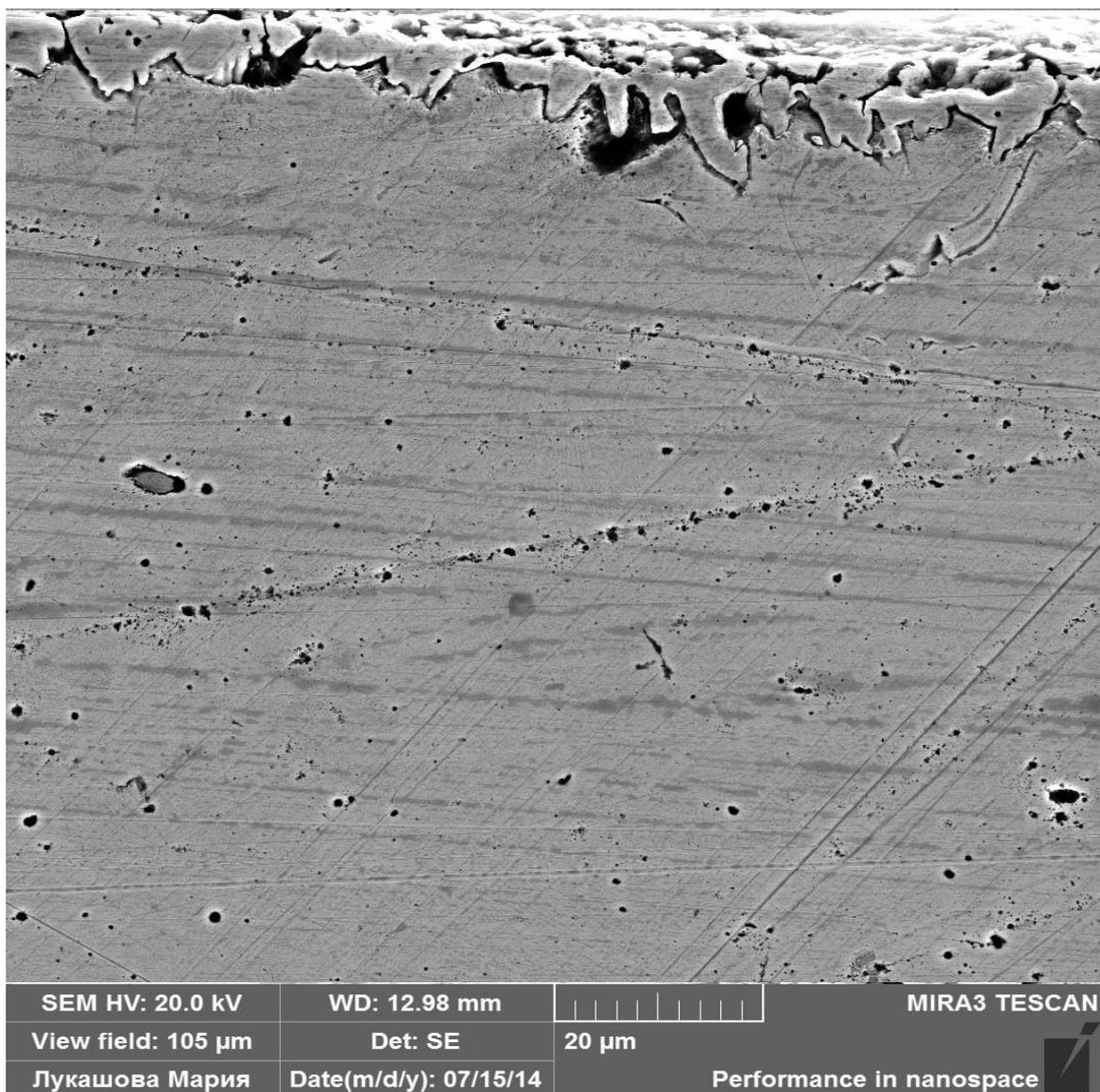


Рисунок 3.30 Изображение микроструктуры диффузионного бор-титанового покрытия и переходной зоны на стали 50 (полученное методом SEM, $\times 2500$)

На изображении наглядно продемонстрировано большое количество пор, имеющих явное диффузионное происхождение в результате восходящей диффузии железа к поверхности образца. Более наглядно это можно увидеть при увеличении, больших, чем $\times 5000$ крат (рисунок 3.31).

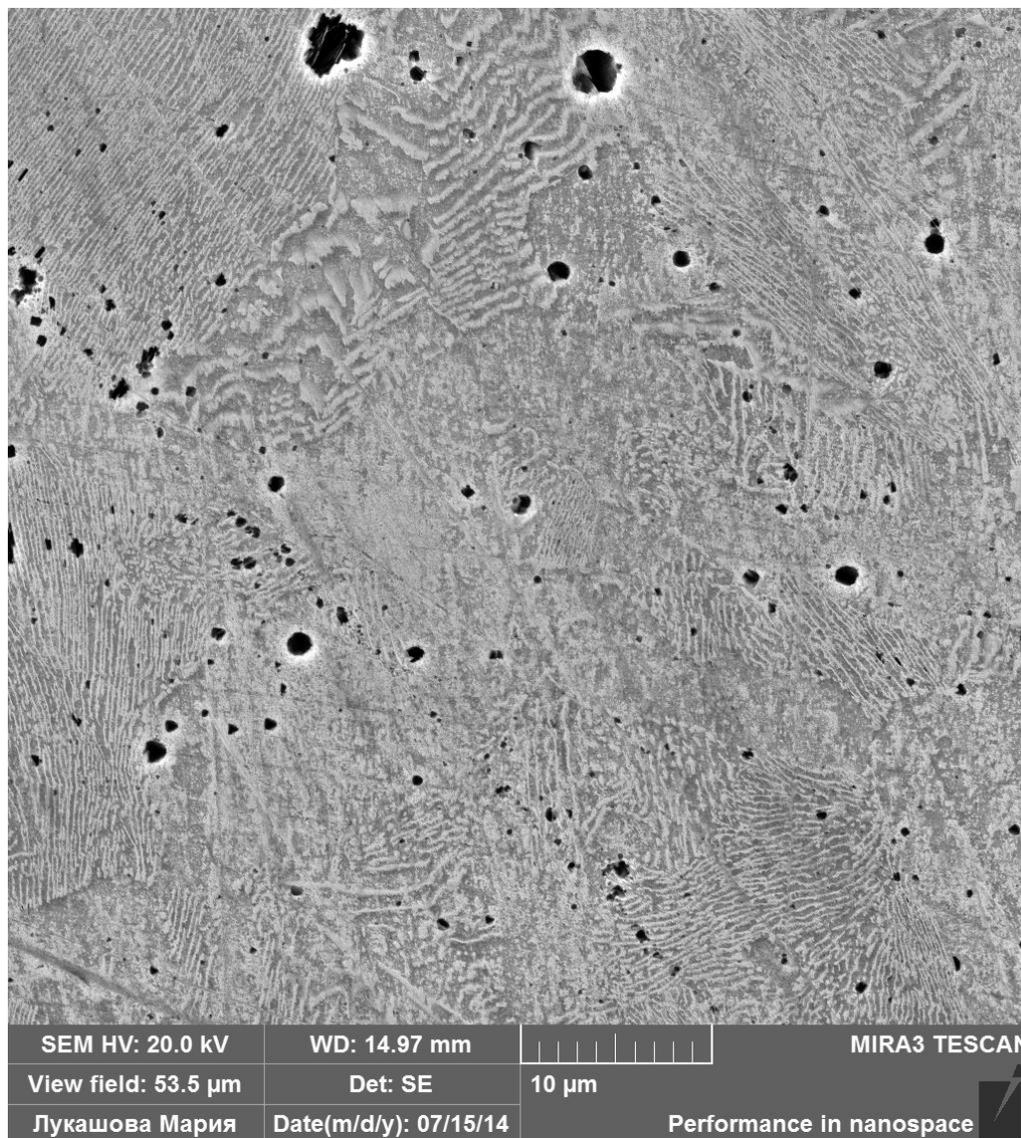


Рисунок 3.31 Изображение переходной зоны на расстоянии 250 мкм от угла образца (в месте пересечения трех фронтов диффузии) $\times 5000$. Диффузионное покрытие получено на стали 45 способом одновременного диффузионного насыщения бором и титаном

На приведенном на рисунке 3.31 изображении микроструктуры четко видно, что в глубине пор сохраняются остатки пластин цементита, имеющих большую устойчивость к растворению, что подтверждает диффузионное происхождение пор.

Объемная доля пор составляет 1,54% от площади шлифа, плотность – 190880 шт/мм², минимальный средний диаметр – 66 нм, максимальный средний – 2,76 мкм. Усредненный удельный диаметр – 260 нм. Схема измерений и больше данных приведены ниже на рисунке 3.32 и в таблице 3.12.

Таблица 3.12 Распределение пор по размерам

№ интервала	Средний диаметр, мкм		Кол-во, %	Кол-во, шт./мм ²
	от	до		
1	0,066	0,52	86,2	164451
2	0,52	0,97	11,3	21562
3	0,97	1,42	1,64	3130
4	1,42	1,87	0,55	1050
5	1,87	2,31	0	0
6	2,31	2,76	0,36	687

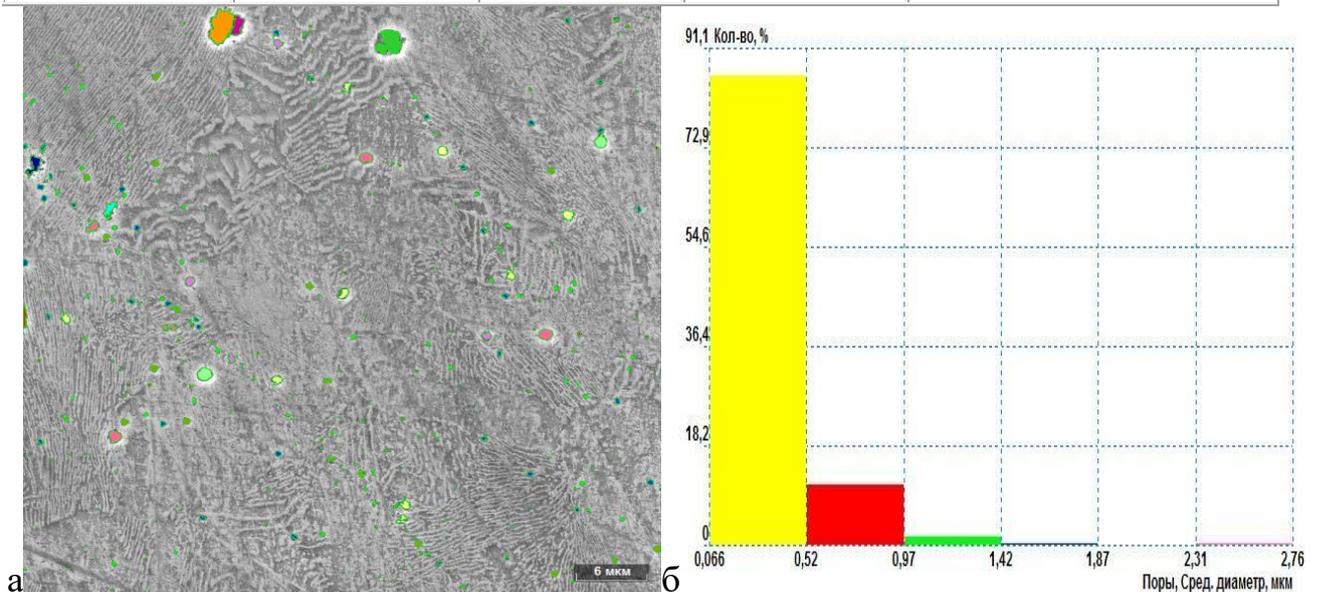


Рисунок 3.32 Изображение пор (а) и количественные показатели (б) пористости переходной зоны стали 50 после одновременного диффузионного насыщения бором и титаном

Таким образом, восходящая диффузия железа способствует росту диффузионного боридного слоя не только внутрь, но и наружу, провоцируя изменение размеров упрочняемой детали. Причем, величина этого изменения зависит от химического состава насыщающей среды и насыщаемого материала. Так, для

однокомпонентного борирования усредненный прирост размеров составляет: для низкоуглеродистых сталей с содержанием углерода до 0,4% - порядка 14 мкм на 100 мкм боридного слоя, для углеродистых сталей с содержанием углерода от 0,4 до 1% – от 16 до 18 мкм/100 мкм боридного слоя. Для легированных сталей типа Х12М прирост размера колеблется от 3 до 6 мкм/100 мкм слоя боридов, для сталей типа 5ХНВМФ – соответственно от 5 до 9 мкм.

Выводы по главе

1. Проведенные термодинамические расчеты показали, что прямое восстановление тетрабората натрия карбидом бора в насыщающих средах для твердофазного борирования термодинамически невыгодно, т.е. необходим более мощный восстановитель, в качестве которого может выступать алюминий, кремний, силикокальций и т.п. Наибольшей доступностью обладает алюминий.

2. Рассчитана величина адсорбции атомов бора, определяющая мощность диффузионного источника a_v в процессах диффузионного комплексного борирования для сталей разных классов: для низколегированных низкоуглеродистых сталей типа Ст3 $a_v = 1,997 \cdot 10^{35} \text{ м}^{-3}$, для среднеуглеродистых среднелегированных сталей типа 5 ХНВМФ $a_v = 8,278 \cdot 10^{35} \text{ м}^{-3}$, для высокоуглеродистых высоколегированных сталей типа Х12М $a_v = 9,333 \cdot 10^{35} \text{ м}^{-3}$. То есть, по мере роста степени легирования стали, растет и мощность диффузионного источника, так как диффузия в образец падает.

3. Расчеты показателей диффузии различными методами (экспериментально - методом изменяющихся масс и теоретически - через решение второго закона Фика), в пределах слоя боридов дают примерно одинаковые результаты, оцениваемые порядком $1,8 \cdot 10^{-10} - 3,12 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$.

4. Показано, что энергия активации диффузии бора растет с ростом температуры, что объясняется снижением вклада экзотермических реакций в насыщающей среде и при образовании соединений бора в боридном слое.

5. Показана восходящая диффузия железа в направлении от сердцевины образца к поверхности, выражающаяся в образовании пор в зоне, прилегающей к слою боридов.

4. ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА НАСЫЩАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА НАСЫЩЕНИЯ

4.1 Оптимизация состава насыщающей смеси

Для стали 45 были построены математические модели, связывающие параметры технологического процесса насыщения (такие как температура, время и содержание основных элементов - бора, углерода, фтора, хлора, хрома и титана в насыщающей смеси (в масс. %)) и параметры технологического процесса приготовления насыщающей смеси (время смешивания в режиме механоактивации в минутах) для одновременной многокомпонентной ХТО. В качестве варьируемых переменных взят способ приготовления и элементный состав насыщающей смеси с толщиной и микротвердостью диффузионного слоя [107].

Приведены математические модели в виде системы квадратичных уравнений, описывающие сложную поверхность оптимальности. Также приведены поверхности оптимальности, характеризующие степень влияния факторов на функцию оптимальных профилей микротвердости и толщины слоя. Для оценки влияния и оптимизации элементного состава насыщающей среды было построено уравнение регрессии для девяти факторного эксперимента. 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. С учетом полного рассмотрения всех возможных влияний (в том числе и межфакторных взаимодействий) количество таких графиков составило более 140, так как полученная в результате моделирования поверхность пятого порядка невоспроизводима графически.

Так как число параметров оптимизации было принято равным 9, то расчеты без использования специализированного программного обеспечения невозможны. Наиболее значимым недостатком семейства программного обеспечения STATISTICA является «фоновый» режим вычисления с выводом готовых результатов в виде диаграмм, таблиц, графиков. Ни вывод промежуточных резуль-

татов расчетов в виде системы уравнений, ни вывод хода расчетов в данном программном обеспечении не предусмотрен. Коэффициенты для уравнения регрессии в данном программном пакете представляются в виде таблицы. Графическая интерпретация результатов расчета возможна в виде двумерных и трехмерных графиков. В данной работе для сокращения количества графиков выбран вывод трехмерных графиков поверхности желательности, что позволило сократить их количество с более чем 200 до 140 шт.

Наиболее значимые взаимодействия из полученных, приведены на рисунках 4.1–4.11.

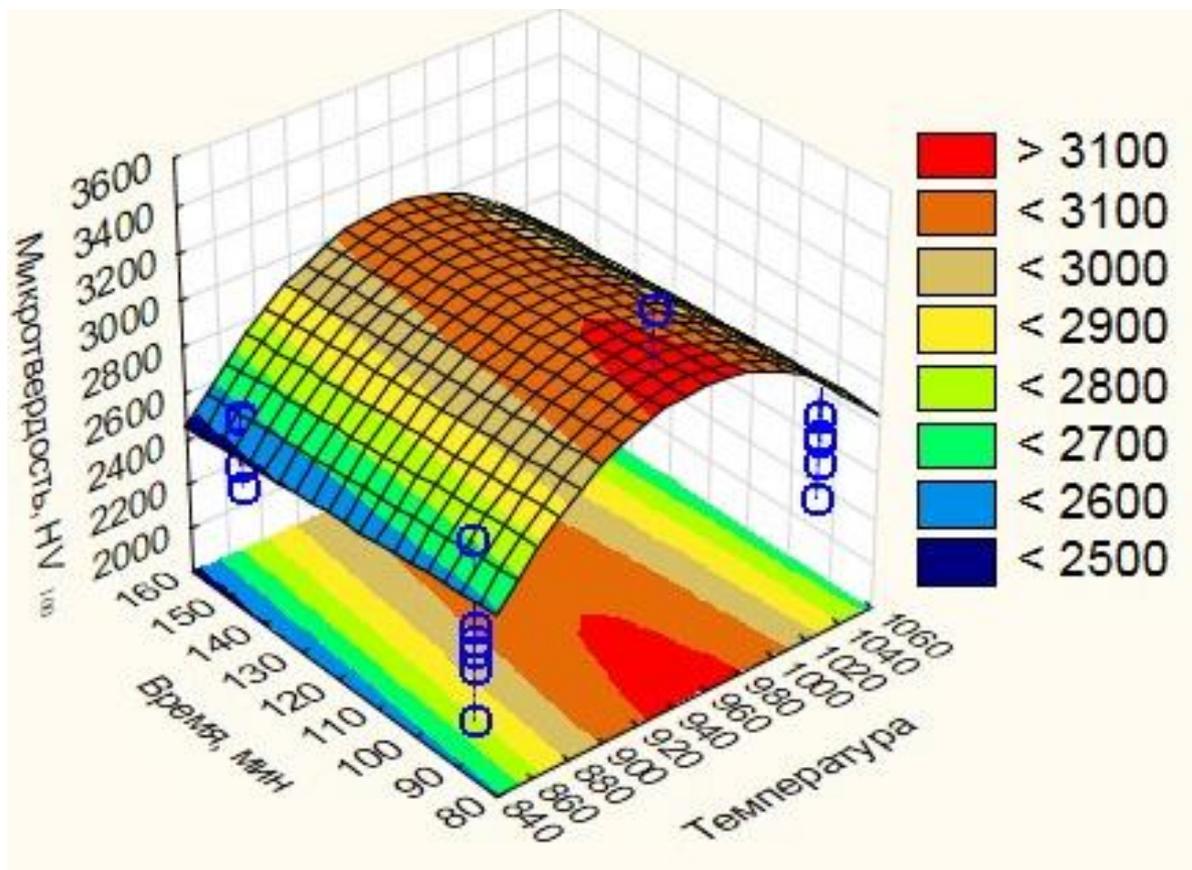


Рисунок 4.1 Поверхность отклика функции микротвердости от времени и температуры процесса насыщения

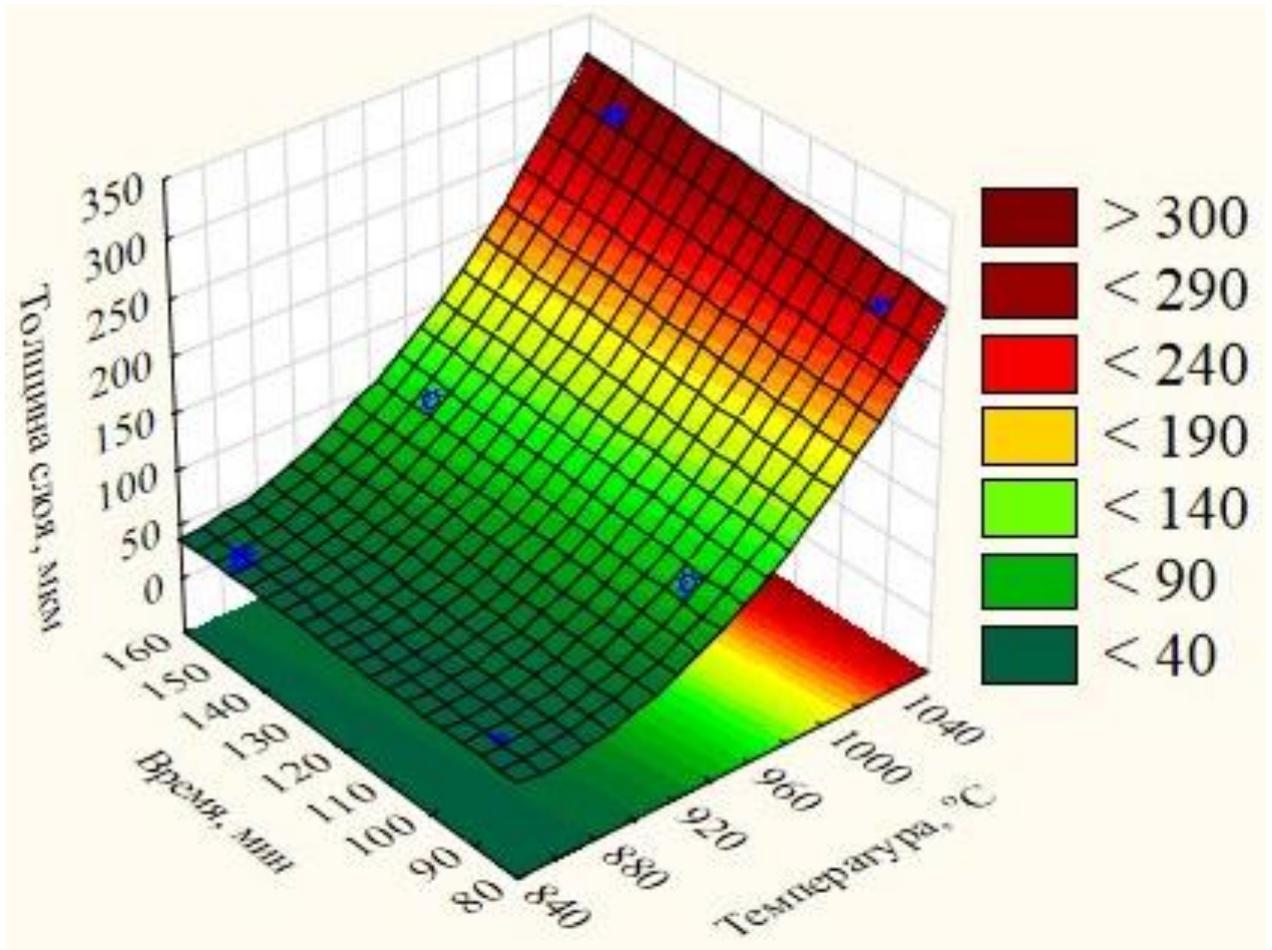


Рисунок 4.2 Поверхность отклика функции толщины диффузионного слоя от времени и температуры процесса насыщения

Как видно из рисунков 4.1 и 4.2, функция отклика микротвердости от времени и температуры процесса насыщения имеет явный максимум, находящийся в области значений 80-110 мин по времени и 920-980 °C по температуре. Тогда как функция отклика толщины слоя имеет линейную зависимость от времени насыщения и экспоненциальную – от температуры насыщения.

Исходя из этого, задача оптимизации, заключающаяся в получении диффузионного слоя максимальной толщины с максимальной микротвердостью при варьировании только технологическими параметрами процесса насыщения, такими как время и температура процесса насыщения практически неразрешима, так как температура является важным фактором функции толщины: чем выше температура, тем более толстый слой возможно получить. Однако, с точки зрения микротвердости, определяемой фазовым составом, имеется некоторая оптимальная температурная область: при температурах ниже 920 °C формирование в боридном слое боридов хрома и титана происходит с недостаточной скоростью,

тогда как при температуре выше 980°C происходит «рассасывание» диффузионного слоя, микротвердость его падает, однако слой имеет большую протяженность. Кроме того, вероятно, при температурах выше 980°C происходит частичный распад боридов железа, хрома и титана с образованием карбоборидов, имеющих более низкие механические свойства, однако более устойчивых термодинамически в этих условиях и сохраняющих в дальнейшем устойчивость вплоть до комнатных температур. Повышенное содержание карбоборидов вида $\text{Me}_3(\text{C},\text{B})$ и $\text{Me}_{23}(\text{C},\text{B})_6$, где Me – Cr, Fe, Ti, а взаимное содержание бора и углерода может варьироваться в широких пределах от 0,2 до 0,8 масс., установлено в работах А.М. Гурьева, Б.Д. Лыгденова и др. [4, 11, 35, 36], причем в работе [4] впервые показано, что смешанный карбоборид железа $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$, устойчив при комнатной температуре, тогда как не содержащий бора карбид – нет.

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 (рисунки 4.3 и 4.4)

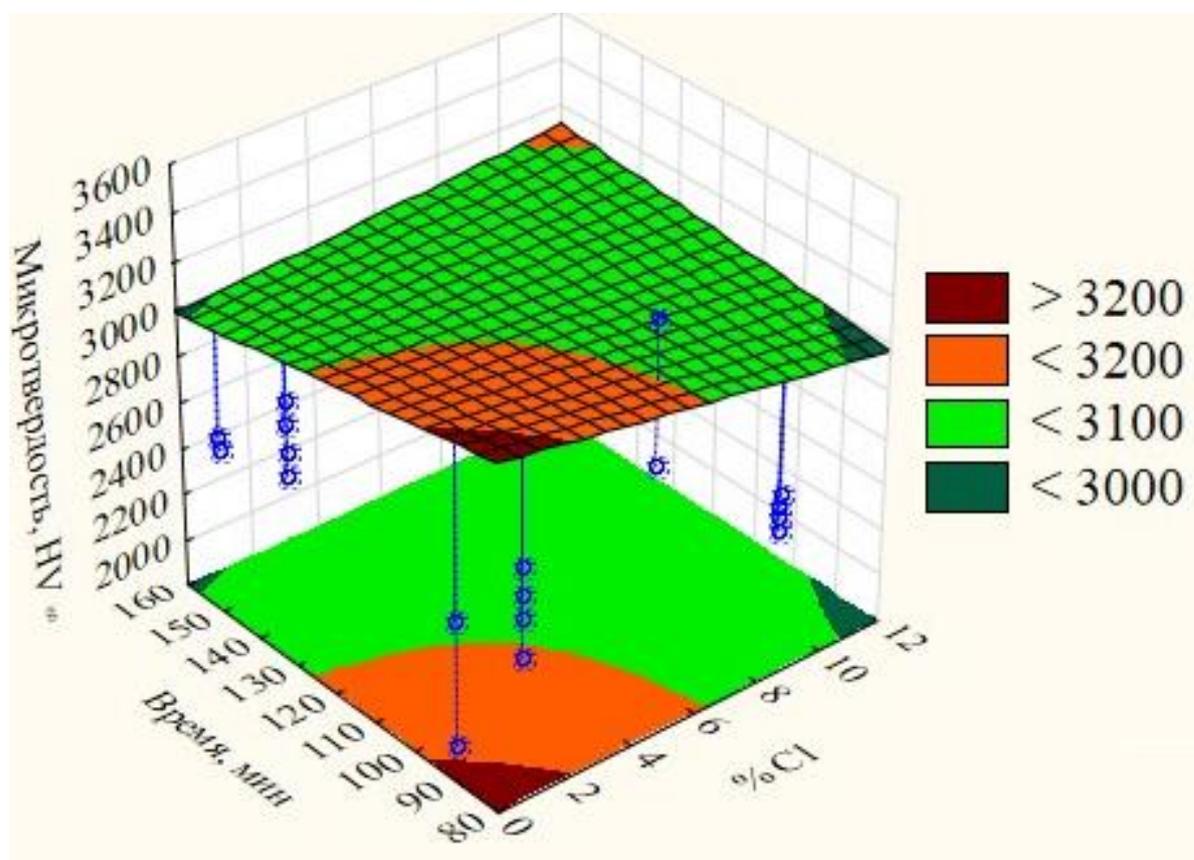


Рисунок 4.3 Поверхность отклика функции микротвердости от времени насыщения и содержания хлора в насыщающей смеси

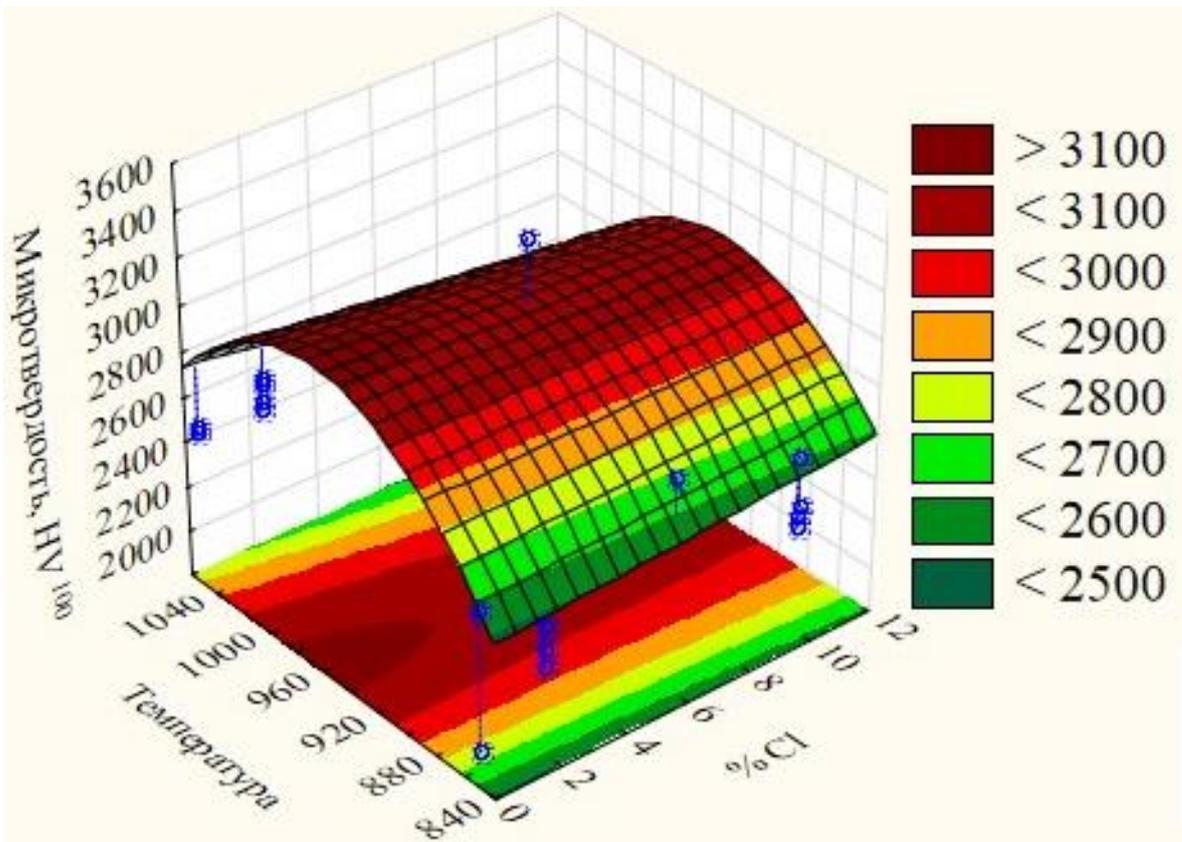


Рисунок 4.4 Поверхность отклика функции микротвердости от температуры насыщения и содержания хлора в насыщающей смеси

Как видно из рисунков 4.3–4.4, 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 [47, 63, 94, 106, 108 – 112].

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. Поверхности отклика микротвердости и толщины диффузионного слоя для межфакторных взаимодействий между насыщающими элементами (бор, углерод, хром, титан) приведены на рисунках 4.5–4.9.

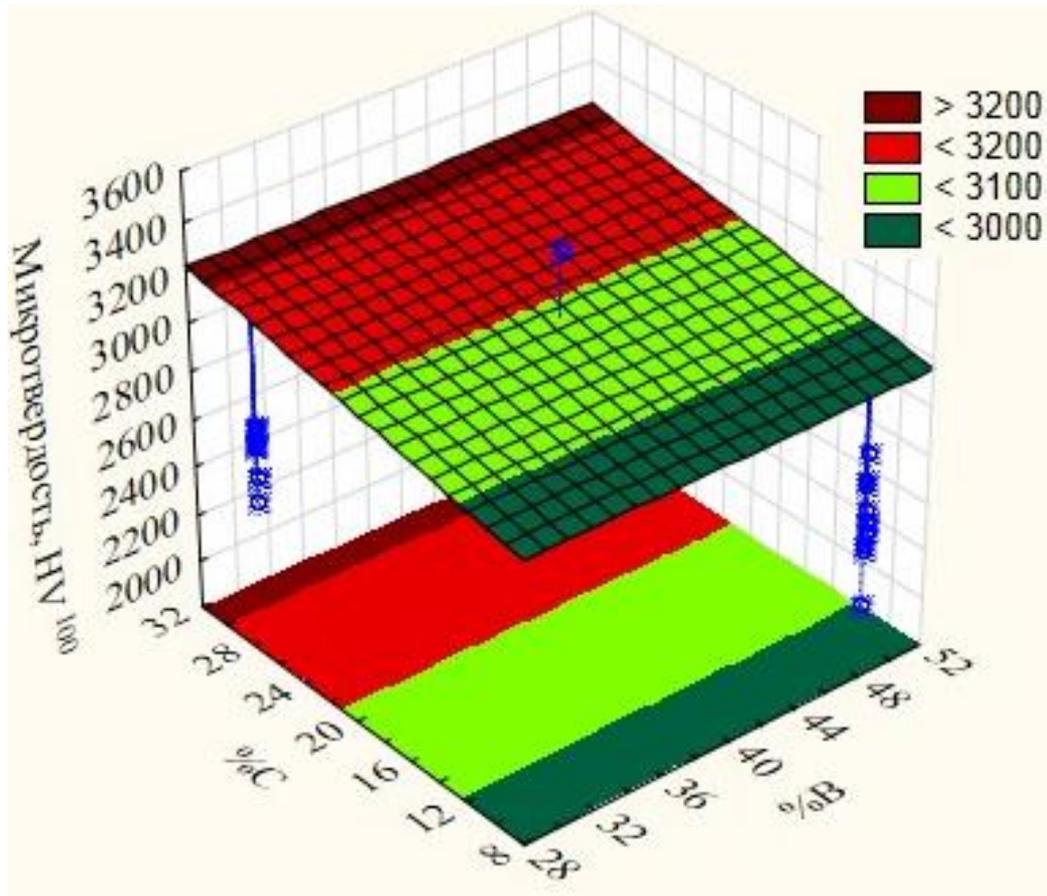


Рисунок 4.5 Поверхность отклика функции микротвердости от содержания углерода и бора в насыщающей смеси

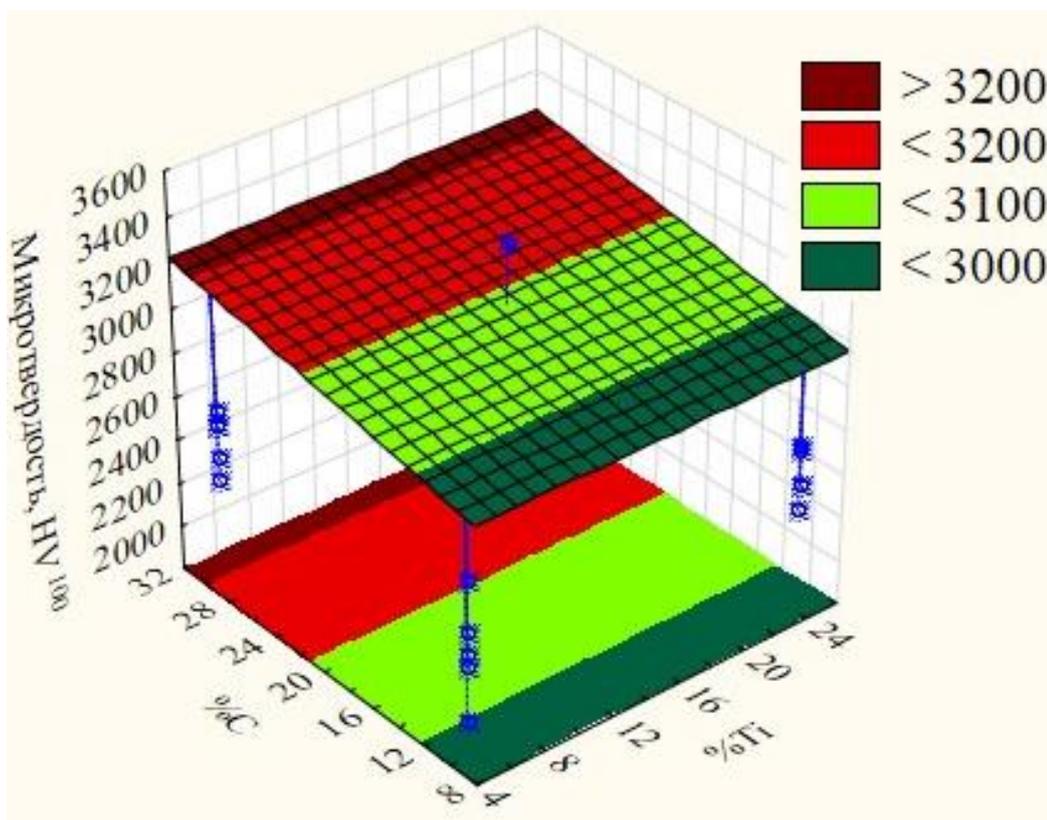


Рисунок 4.6 Поверхность отклика функции микротвердости от содержания углерода и титана в насыщающей смеси

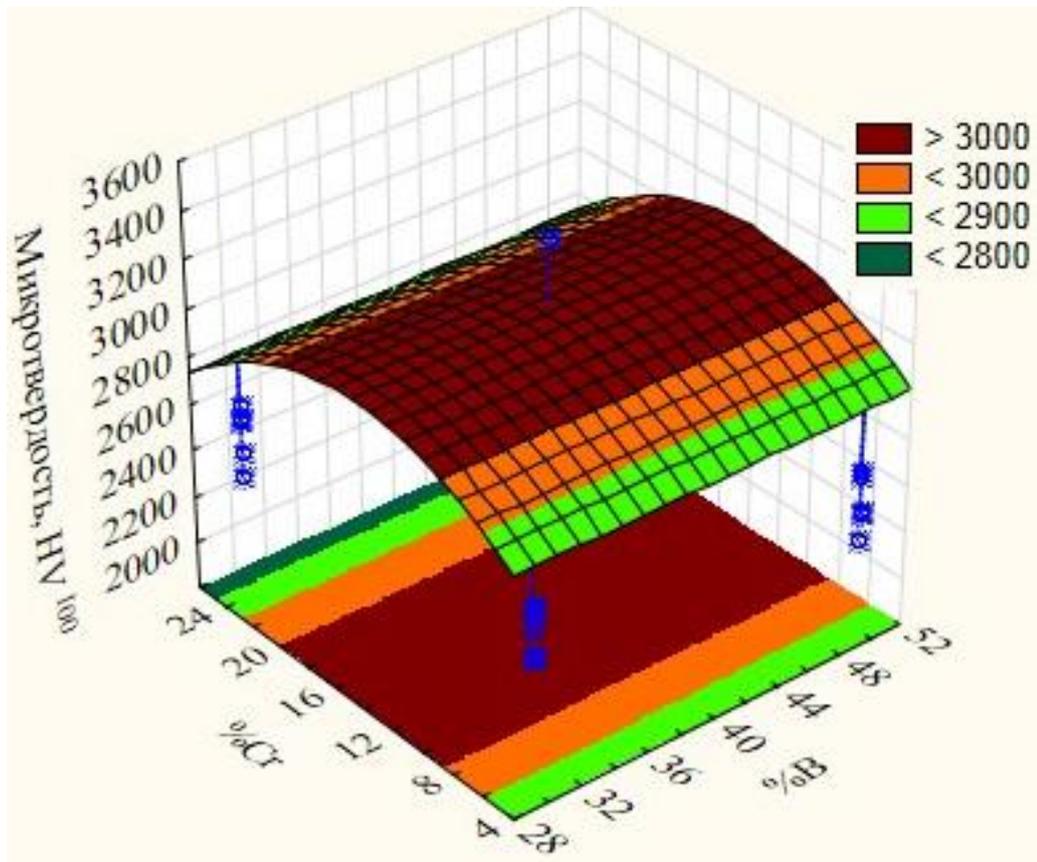


Рисунок 4.7 Поверхность отклика функции микротвердости от содержания бора и хрома в насыщающей смеси

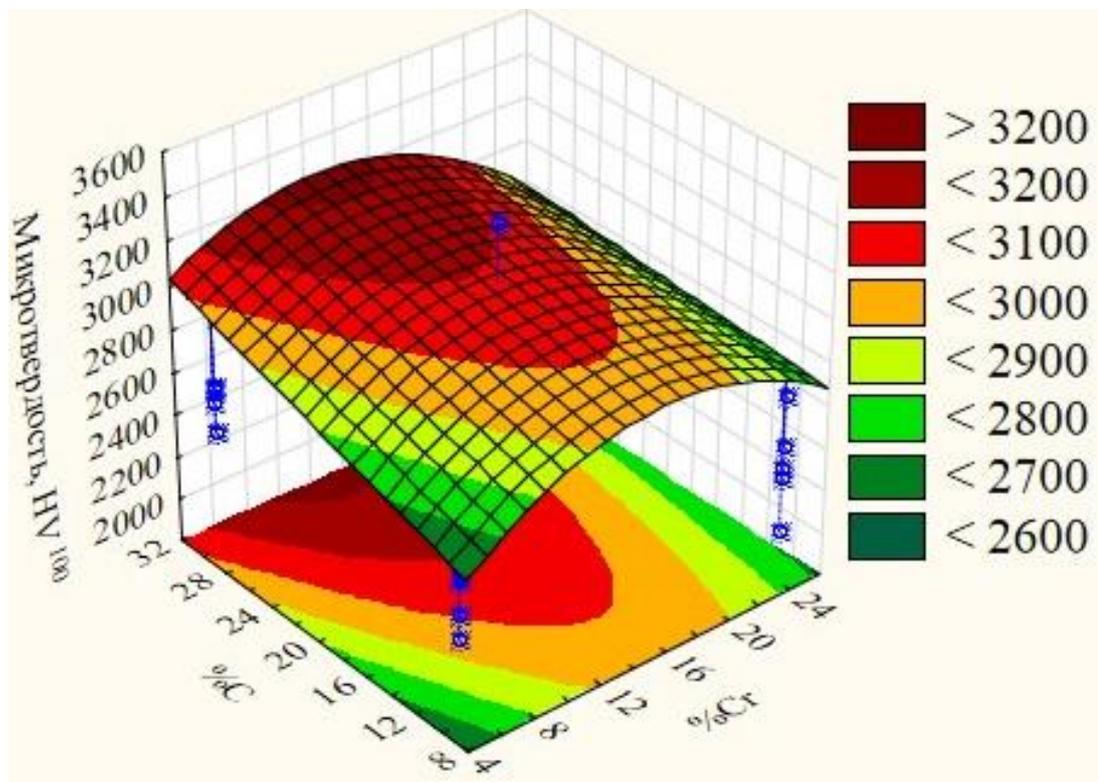


Рисунок 4.8 Поверхность отклика функции микротвердости от содержания углерода и хрома в насыщающей смеси

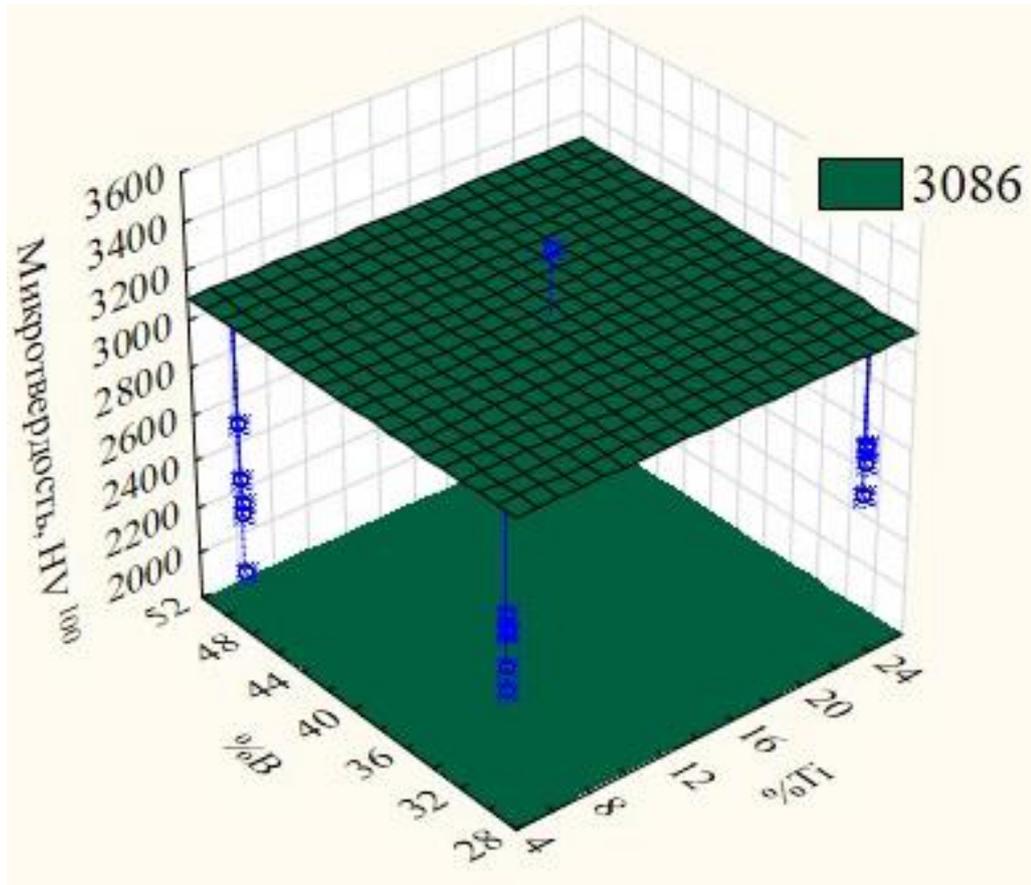


Рисунок 4.9 Поверхность отклика функции микротвердости от содержания бора и титана в насыщающей смеси

Как видно из рисунков 4.5–4.9, содержание углерода в значительной степени определяет микротвердость диффузионного слоя наравне с концентрацией хрома. Содержание бора и титана незначительно влияет на микротвердость, в силу того, что бор в насыщающей среде берется в избытке, так как он является важным элементом, определяющим генерацию и свойства защитной пленки. Влияние титана на микротвердость слабо прослеживается в силу того, что галогенидные соединения титана на основе хлора и фтора слабо диссоциируют, однако на дифрактограммах помимо боридов и карбоборидов железа и хрома всегда в незначительных количествах присутствует моноборид титана TiB , имеющий микротвердость около 3100 HV, что отражено в моделировании (рисунок 4.9). 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. %.

Уравнения регрессии, выглядят следующим образом [99]:

$$H = 40,88 + 43P + 9,364T + 1,94\tau - 0,36 \cdot Ti \quad (4.3)$$

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.

$$HV_{\mu}^{100} = 36755 + 81,9 \cdot T - 0,2 \cdot \tau + 458 \cdot B + 49 \cdot Cr - 12 \cdot Cr^2 - 46 \cdot B^2 + 1059 \cdot Cl - 39Cr \cdot B + 1,57 \cdot Cr \cdot C \quad (4.4)$$

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.

Представленные регрессионные модели не предназначены для непосредственных расчетов показателей диффузионного слоя, однако они позволяют оценить вклад значимых факторов (варьируемых переменных) в значение целевой функции (зависимой переменной). И таким образом, управляя значениями факторов, получить оптимальное соотношение требуемых показателей.

Как видно из представленных изображений профилей желательности и регрессионных уравнений, разработка составов для диффузионного комплексного борирования сталей является сложной задачей, при решении которой необходимо учитывать не только воздействие факторов на целевую функцию, но и межфакторное взаимодействие, так как в результате межкомпонентного взаимодействия становится возможным в значительной мере управлять как фазовым составом, так и эксплуатационными свойствами получаемых покрытий. Это достигается как в результате образования высокоактивных комплексных соединений, имеющих высокий насыщающий потенциал, так и путем регулирования скорости и последовательности химических реакций через концентрации компонентов насыщающей смеси.

Проверка значимости факторов в пакете Statistica происходит по критерию Фишера и t-критерию путем сравнения полученного значения с табличным, имеющимся в программе. Помимо табличной интерпретации результатов проверки по F-критерию, имеется возможность ее графической интерпретации в виде диаграммы Парето по t-критерию (рисунки 4.10 и 4.11).

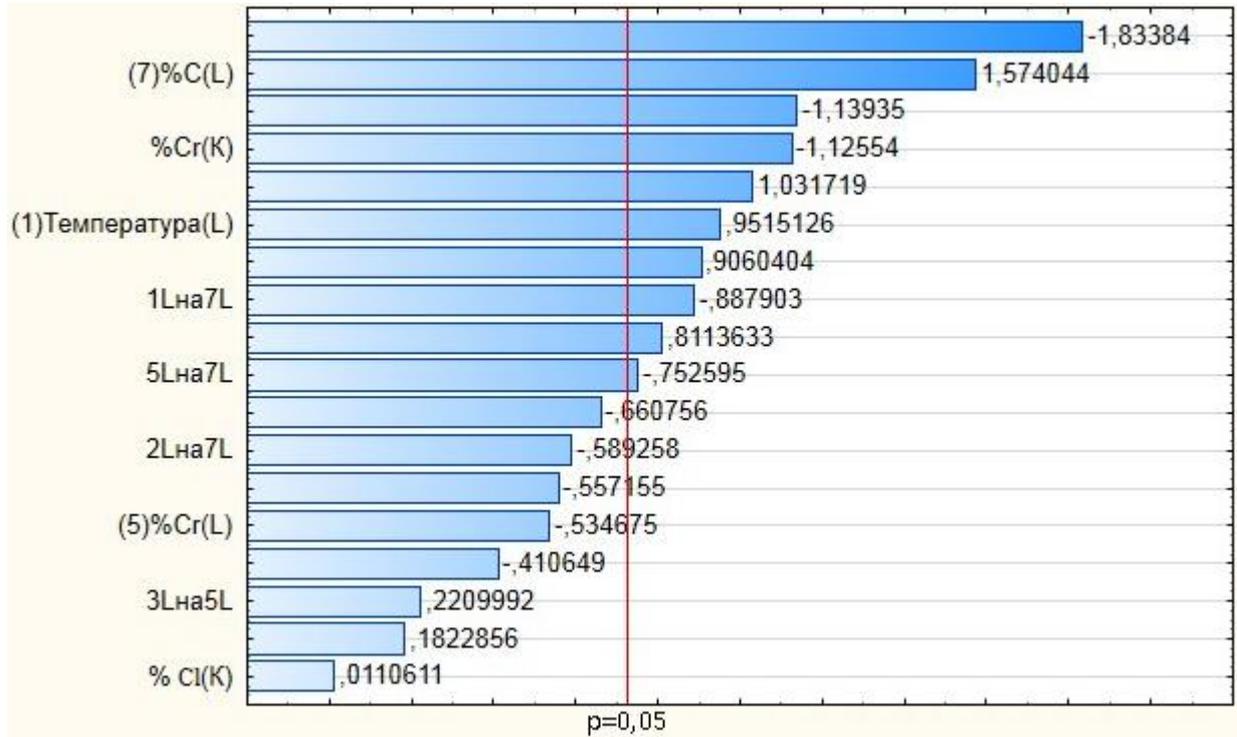


Рисунок 4.10 Диаграмма Парето определения уровня значимости факторов в регрессионной модели микротвердости диффузионного покрытия

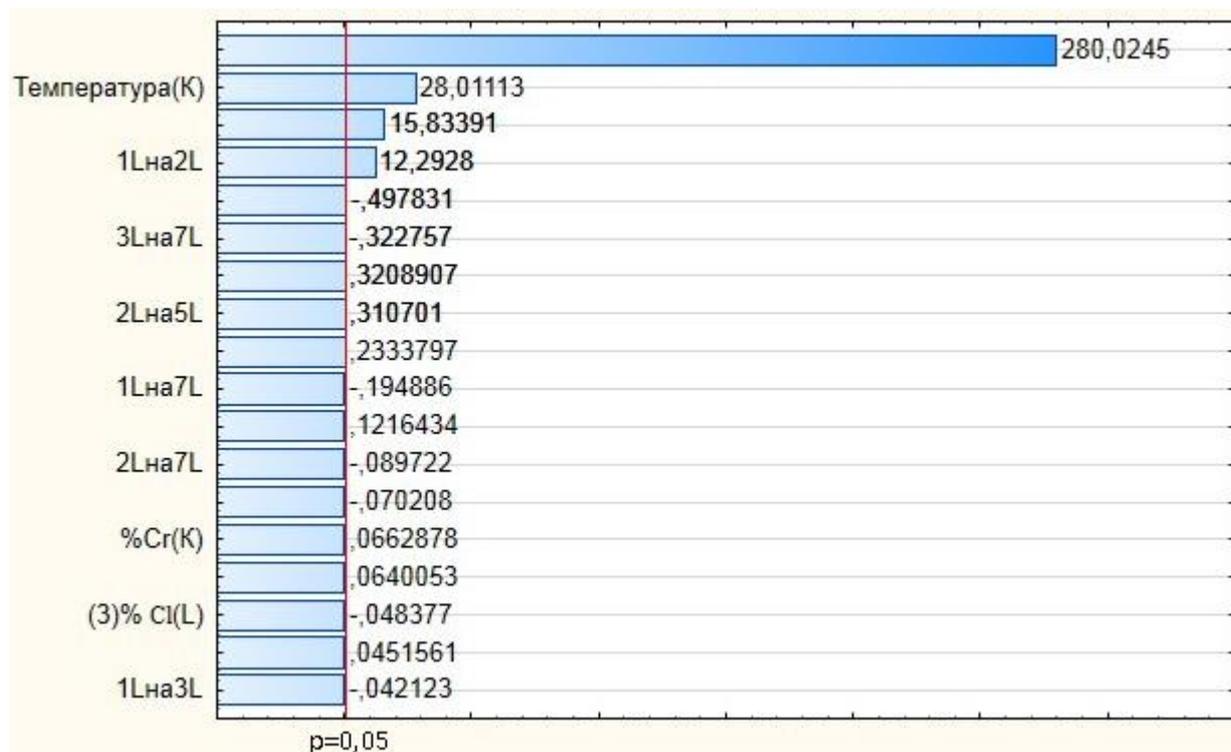


Рисунок 4.11 Диаграмма Парето определения уровня значимости факторов в регрессионной модели толщины диффузионного покрытия

По результатам оптимизации, оптимальный состав насыщающей среды для одновременного диффузионного насыщения стали 45 бором, хромом и титаном следующий:

$33\% \text{B}_4\text{C} + 4\% \text{NH}_4\text{Cl} + 3\% \text{NaF} + 9\% \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 18\% \text{FeCr} + 11\% \text{FeTi} + 12\% \text{C} + 2\% \text{Na}[\text{BF}_4] + 8\% \text{K}_2\text{TiF}_6$.

Оптимальные параметры насыщения: время – 110 мин, температура – 950°C, либо 150 мин при температуре 920°C. Оптимальное время механоактивации – 7–9 мин в режиме самоизмельчения.

По результатам расчета был проведен проверочный эксперимент, данные по которому также были внесены в программный комплекс STATISTICA. И были построены графики наблюдаемых и предсказанных значений, приведенные на рисунках 4.12 и 4.13.

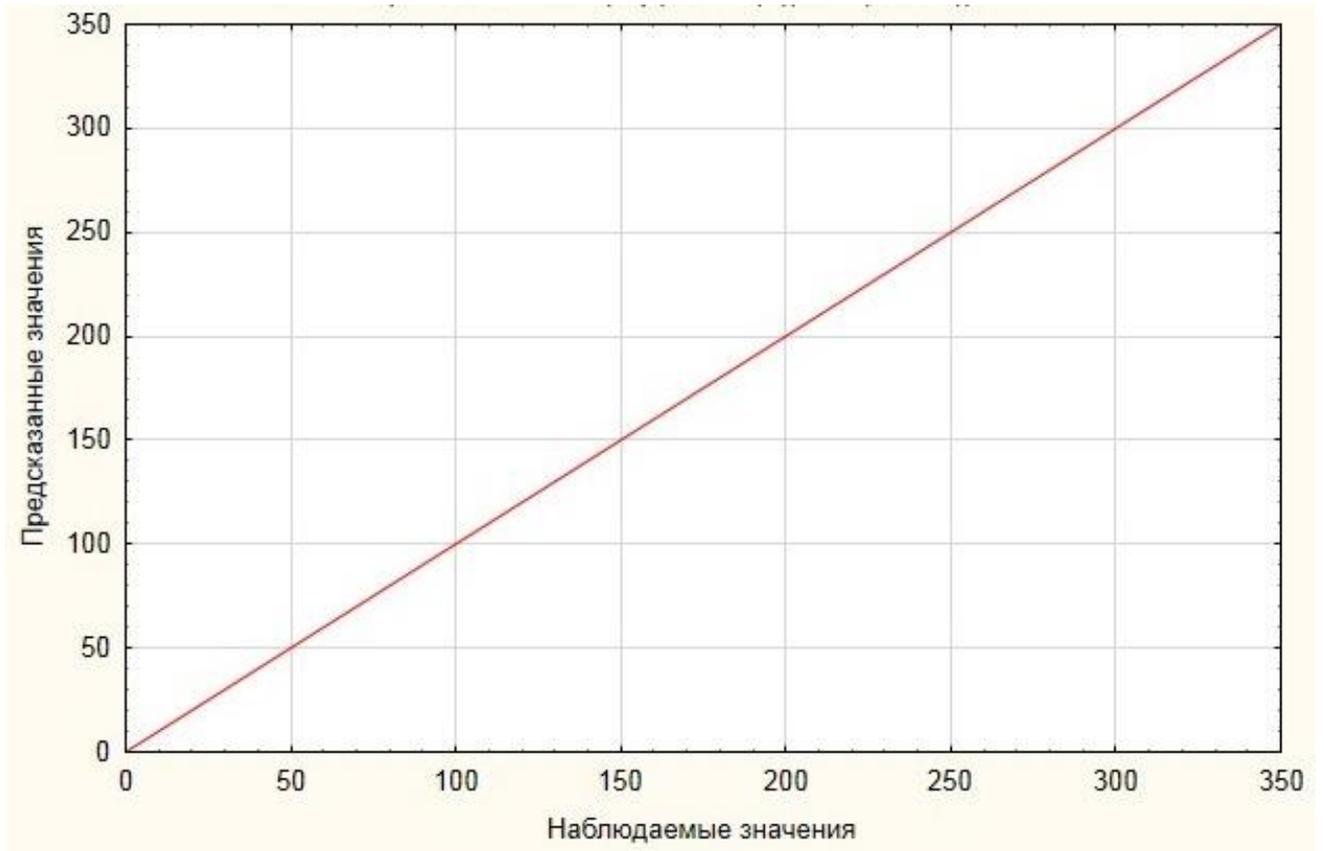


Рисунок 4.12 График предсказанных и ожидаемых значений толщины слоя при оптимальных параметрах насыщения и составе насыщающей смеси

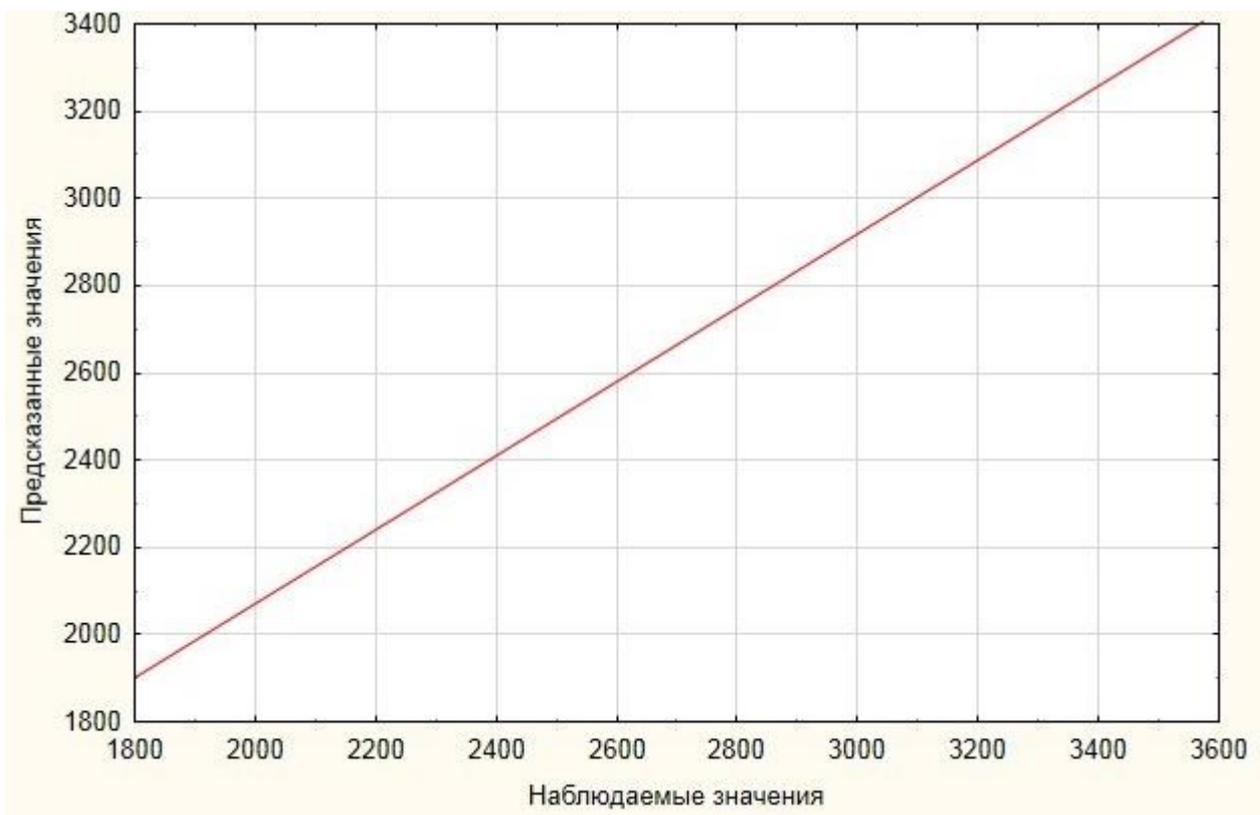


Рисунок 4.13 График предсказанных и ожидаемых значений микротвердости слоя при оптимальных параметрах насыщения и составе насыщающей смеси

Как видно из представленных на рисунках 4.12 и 4.13 графиков, коэффициент корреляции между предсказанными и наблюдаемыми при проверочном эксперименте значений толщины слоя составляет 0,99, а коэффициент корреляции для предсказанных и наблюдаемых значений микротвердости – 0,87, что вполне достаточно для промышленного применения. Таким образом, цель оптимизации технологических параметров процесса насыщения и состава насыщающей среды считается достигнутой.

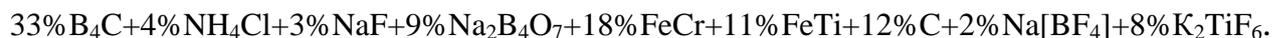
Выводы по главе

Таким образом, по результатам моделирования и оптимизации составов насыщающих смесей для комплексного насыщения сталей бором, хромом и титаном установлено:

1. На толщину диффузионного слоя преимущественно влияют способ приготовления насыщающей среды, температура и время процесса насыщения, содержание титана в насыщающей среде. При этом, такие параметры, как механоактивация насыщающей среды, повышение температуры и увеличение времени прямо пропорциональны толщине диффузионного слоя, тогда как содержание титана в насыщающей среде обратно пропорционально толщине диффузионного слоя. При приготовлении насыщающей смеси в планетарной мельнице происходит доизмельчение и смешивание компонентов наряду с образованием развитой поверхности, имеющей высокую поверхностную энергию. Кроме того, при обработке в планетарной мельнице с высоким уровнем нагрузок возможно протекание химических реакций между компонентами в твердой фазе и образование в их результате соединений, не встречающихся при проведении реакций, стимулированных либо инициированных каким-либо другим способом.

2. Физико-механические и эксплуатационные свойства диффузионных покрытий определяются в основном химическим составом и концентрацией соответствующих элементов в насыщающей среде.

3. в результате проведенной оптимизации химического состава насыщающей среды определен ее оптимальный состав:



4. Определены оптимальная область температурно-временных параметров диффузионного насыщения: температура находится в интервале от 920 до 950°C, а время насыщения – соответственно в пределах 150–110 минут. При этих значениях температуры и времени и при условии оптимального состава на стали 45 образуются диффузионные покрытия толщиной 200-230 мкм с микротвердостью 2500-2780 HV¹⁰⁰.

5. ВНЕДРЕНИЕ В ПРОИЗВОДСТВО ТЕХНОЛОГИИ ОДНОВРЕМЕННОГО ПОВЕРХНОСТНОГО НАСЫЩЕНИЯ БОРОМ, ХРОМОМ И ТИТАНОМ

Для ООО «Ракурс» была изготовлена опытная партия ножей из стали Ст3 для измельчения полипропиленовых корпусов аккумуляторных батарей (АКБ) с применением одновременного комплексного насыщения бором, хромом и титана по разработанной в данной работе технологии. Насыщение производили из обмазки, разведенной в воде, нанесенной на поверхность ножей и просушенной перед помещением в печь. Насыщение вели при температуре 950°С в течение 2ч. После насыщения упрочняемые детали подвергли закалке непосредственно с температуры насыщения. После отпуска при температуре 200°С в течение 1,5ч оставшуюся обмазку удалили с поверхности.

Упрочненные таким образом изделия передали на производственные испытания. Испытания показали, что износостойкость упрочненных деталей из сталей Ст3 и 40Х 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 стойкости не уступают ножам из стали 65Г2С и в 2,12 раза и превосходят ножи из стали У8А упрочненные методом борохромирования [приложение 2].

На данный способ упрочнения и разработанный состав обмазки получены патенты РФ на изобретения [113 – 116]. По данным ООО «РАКУРС» расчетный экономический эффект от применения упрочненных ножей из углеродистой стали Ст3 по сравнению с применяемыми ранее закаленными ножами из стали Х12М составляет 12 тыс. руб. на один комплект.

Фотографии ножа для измельчения корпусов АКБ на этапах упрочнения и износа представлены на рисунке 5.1. на рисунке 5.2 представлены конструктивные параметры ножа для измельчения полипропиленовых корпусов АКБ.



а



б



в

Рисунок 5.1 Нож из стали Ст3 для измельчения полипропиленовых корпусов АКБ, а) – в насыщающей обмазке до помещения в печь, б) – упрочненный нож до снятия насыщающей обмазки, в) – нож после выработки 160 – 180 т измельченных корпусов АКБ

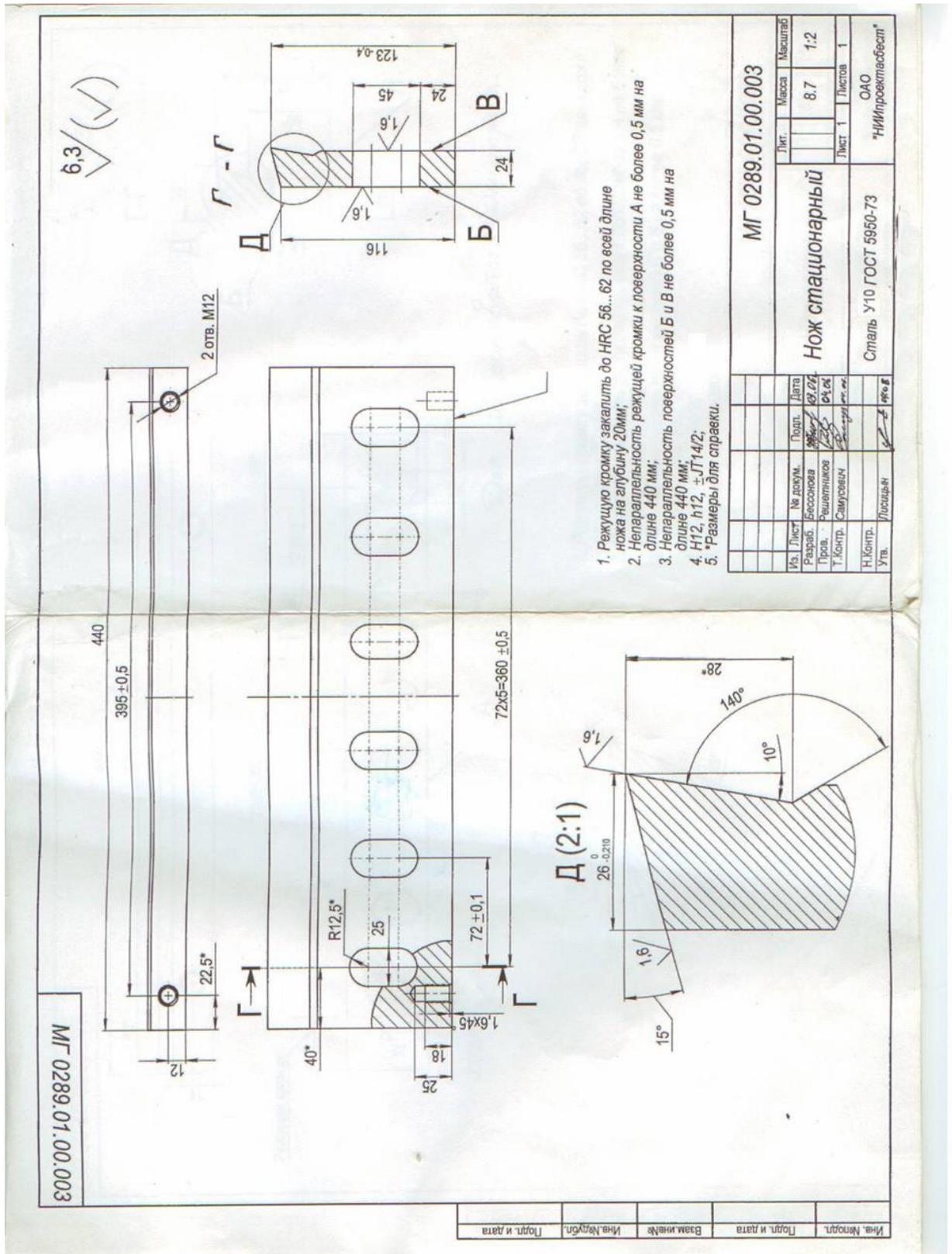


Рисунок 5.2 Конструктивные параметры ножа для измельчения полипропиленовых корпусов АКБ

Проведены испытания упрочненной фильеры гранулятора по выпуску катализатора на ПАО «Новосибирский завод химконцентратов» (ПАО «НЗХК») [Приложение 3].

Основной состав катализаторной массы, формуемой при помощи гранулятора – оксиды кремния и алюминия SiO_2 и Al_2O_3 и имеет среднюю твердость порядка 1100 HV. Кроме того, в качестве пластификатора катализаторной массы используется слабый раствор азотной кислоты. Первоначальный диаметр рабочих отверстий фильеры составляет 3,2 мм по внутреннему ряду и 3,4 мм – по внешнему. Предельный размер формирующих отверстий – 4,2 мм. Материал фильеры – стали X12BMФ либо 7ХГ2BMФ, подвергнутые закалке и отпуску на твердость 52–56 HRC. Предельная выработка отверстий на данных фильерах достигается при продавливании от 0,6 до 1,2 т катализаторной массы. Условия работы фильеры – абразивный износ, сопряженный с коррозией в кислой среде.

В условиях реального производства проведены сравнительные испытания двух технологий, выбранных ПАО «НЗХК» в качестве меры по повышению ресурса фильер:

1. Технология газового азотирования в среде разреженного аммиака ALLNIT[®], реализуемая в условиях ООО «Термомет» (г. Новосибирск, Академгородок) на вакуумной печи В-63 (Франция). При упрочнении азотированием на поверхности фильер образуется диффузионный азотированный слой, имеющий высокую микротвердость (до 1150 HV⁵) а также высокую коррозионную стойкость.

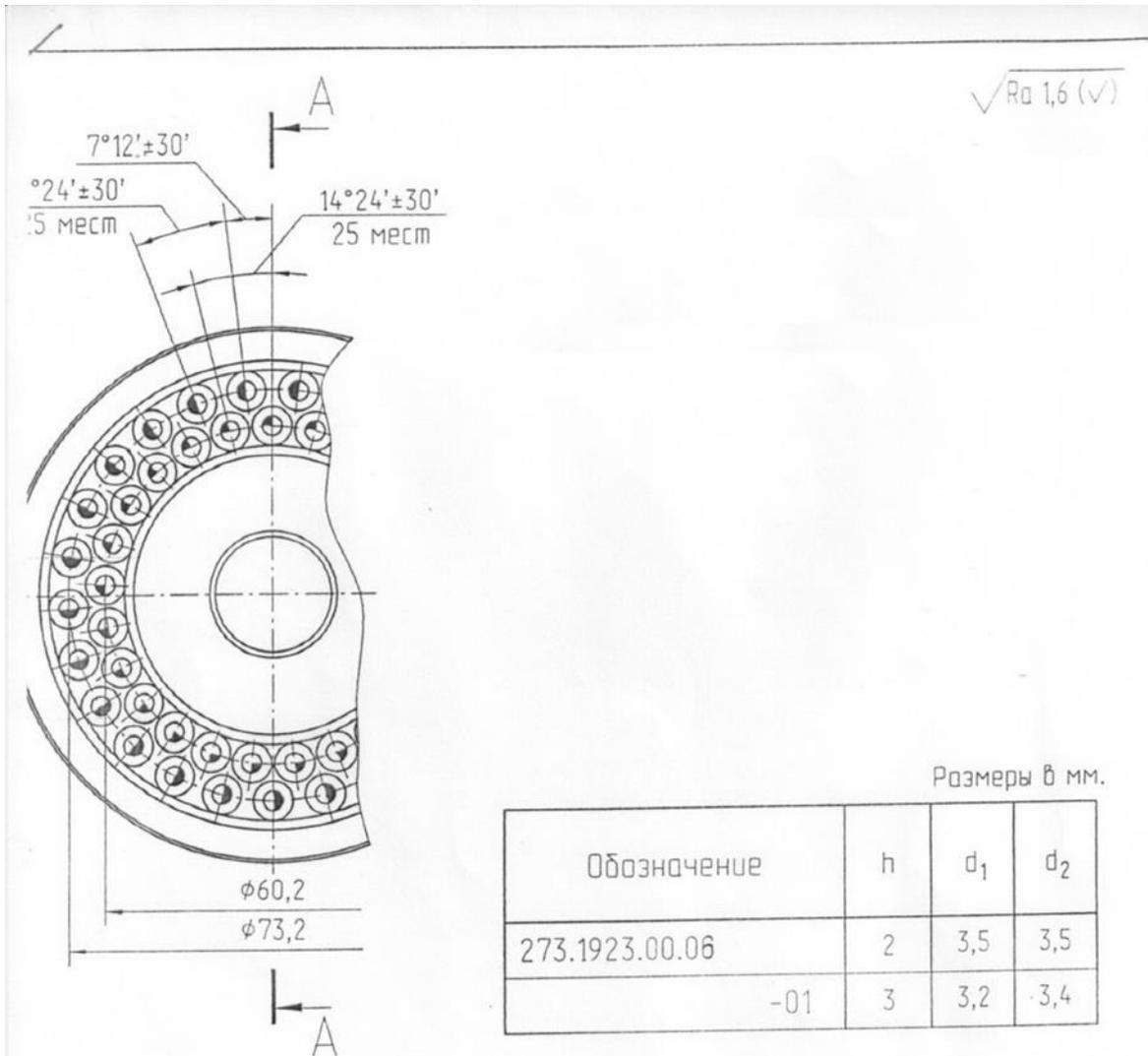
2. Технология комплексного диффузионного насыщения бором, хромом, титаном и кремнием, разработанная в результате изучения комплексной диффузии бора в условиях многокомпонентной диффузии в сталях. В результате диффузионного упрочнения с применением специальных сред и по технологии, разработанных при непосредственном участии автора, на поверхности фильеры образуется диффузионный слой, имеющий протяженность 45–50 мкм и микротвердость до 3900 HV⁵, поверхностная твердость материала фильеры после упрочнения достигает 2200–2250 HV¹⁰⁰⁰). Сколов при нагрузке на индентор до 1 кг (9,8 Н) не наблюдается вплоть до расстояния между диагоналями отпечатков, равному 0,4–0,5 размера диагонали, что является хорошим показателем устойчивости к ударам.

Фотографии фильеры до и после упрочнения способом одновременного диффузионного насыщения бором, хромом, кремнием и титаном, разработанным в данной работе, представлены на рисунке 5.3.



Рисунок 5.3 Изображение фильеры гранулятора по выпуску катализатора ПАО «НЗХК» из стали 7ХГ2ВМФ, а) – до упрочнения, б) – после упрочнения

Для контроля и замера диаметров отверстий фильеры использовали измерительный инструментальный микроскоп ИМЦ 150x50 с дискретностью отсчета измерительного устройства $1 \cdot 10^{-6}$ м. Замеры производили в двух противоположных секторах по 3 отверстия в секторе на каждой секции.



1. 52 ... 56 HRC.
2. Общие допуски по ГОСТ 30893.1: H14, h14, ±IT14/2.
3. Маркировать: обозначение.

					273.1923.00.06			
1	Зам.1	273.3123	<i>Handwritten</i>	03.04.08	Фильера	Лист	Масса	Масштаб
					Лист		Листов 1	
					Сталь X12VMФ			
					ГОСТ 5950-2000			
					ОГТ 2008			

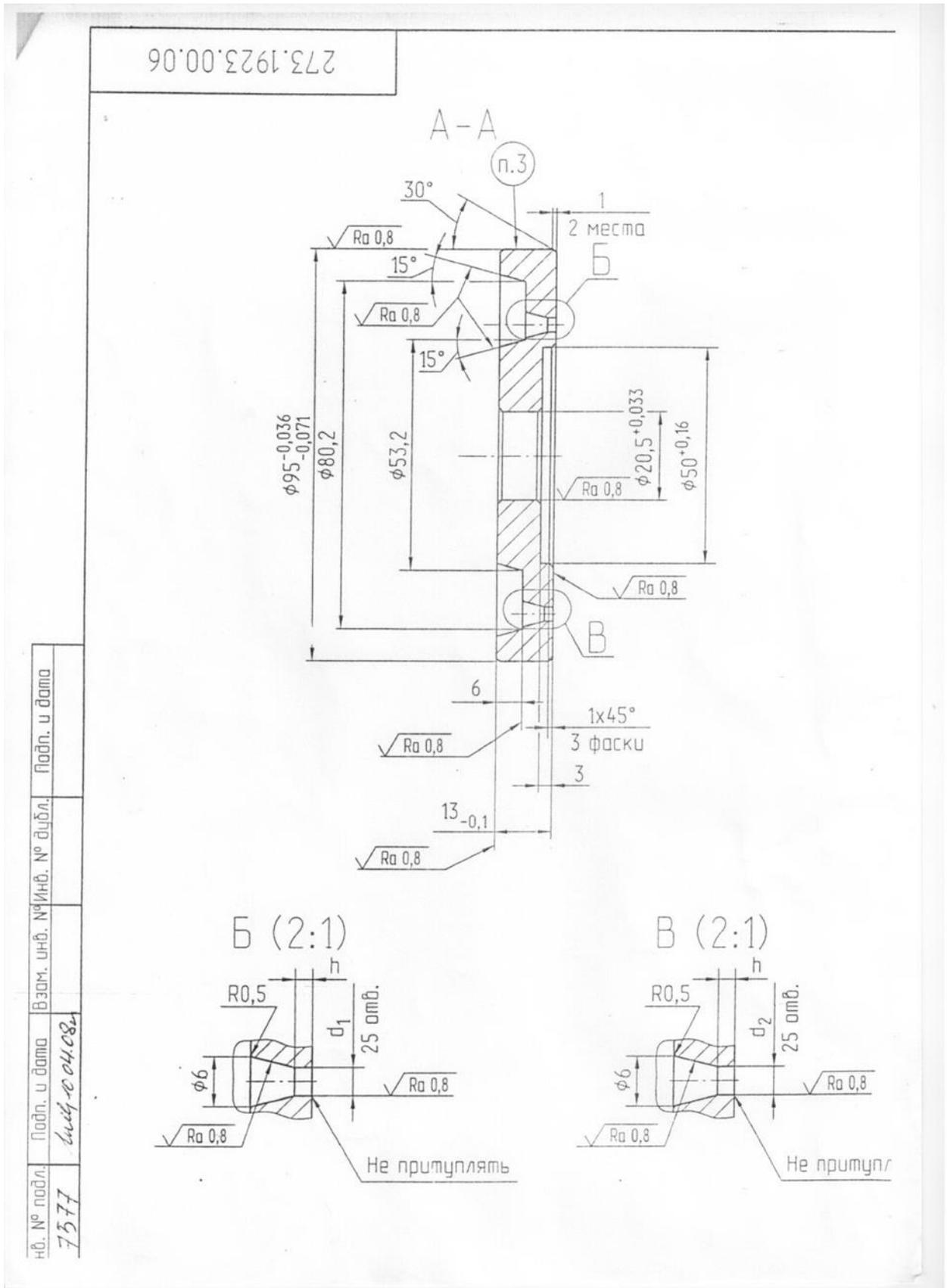


Рисунок 5.4 Конструктивные параметры фильеры гранулятора

Стойкость упрочненной комплексным диффузионным насыщением бором, хромом, кремнием и титаном фильеры 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/100 кг катализаторной массы, что в 6,7–7,2 раза ниже, чем скорость износа неупрочненной фильеры (0,08–0,1 мм/100 кг катализаторной массы).

После выработки упрочненного слоя фильера была демонтирована и представлена на повторную обработку с целью «залечивания» отверстий и продления ресурса работы. Итоговая стойкость упрочненной фильеры из стали 7ХГ2ВМФ до выработки диффузионного покрытия толщиной 45–50 мкм превысила в 2,53 раза стойкость фильеры из этой же стали, подвергнутой объемной закалке и отпуску на твердость 52–56 НРС.

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

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

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} на 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 1 т отгранулированной катализаторной массы согласно данным ПАО «НЗХК».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ворошнин Л.Г. Борирование промышленных сталей и чугунов. – Минск: Научная думка, 1981. – 205 с.
2. А.М. Г. Новые материалы и технологии для литых штампов. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2016. – 216 с.
3. Ворошнин Л.Г. Многокомпонентные диффузионные покрытия. – Минск: Наука и техника, 1981. – 296 с.
4. Гурьев А.М. Экономнолегированные стали для литых штампов горячего деформирования и их термоциклическая и химико-термоциклическая обработка. Дисс. докт. техн. наук по спец. 05.16.01 "Металловедение и термическая обработка металлов". – Томск: ИФПМ СО РАН, 2001. – 487 с.
5. Ворошнин Л.Г., Ляхович Л.С. Борирование стали. Москва: – Металлургия, 1978. – 178 с.
6. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. – Москва: Металлургия, 1978. – 248 с.
7. Борисенок Г.В., Васильев Л.А., Ворошнин Л.Г. и др. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. Справочник. – Москва: Металлургия, 1981. – 424 с.
8. Кристалл М.А. Механизм диффузии в железных сплавах. – Москва: Металлургия, 1972. – 400 с.
9. ASM Handbook. Volume 5. Surface Engineering. ASM International Handbook Committee, 1994. – 2535 pp.
10. ASM Handbook. Volume 4. Heat Treating. ASM International Handbook Committee, 1991. – 2173 pp.
11. Земляков С.А. Закономерности формирования структуры и свойств инструментальных сталей для холодного деформирования в процессе циклического теплового воздействия. Дисс. канд. техн. наук. – Барнаул. 2006. – 156 с.
12. Гурьев А.М., Евтушенко А.Т. Новые материалы и технологии для литых штампов горячего деформирования. – Барнаул: АлтГТУ, 1998. – 208 с.

13. Лахтин Ю.М. *Металловедение и термическая обработка металлов.* – Москва: *Металлургия*, 1983. – 360 с.
14. Лахтин Ю.М. *Химико-термическая обработка металлов.* – Москва: *Металлургия*, 1985. – 256 с.
15. Хараев Ю.П. *Термоциклическая закалка литой быстрорежущей стали // Ползуновский альманах,* – 2004. – № 4. – С. 54-55.
16. Хараев Ю.П. *Структура и свойства литого инструмента.* – Барнаул: *АлтГТУ*, – 2004. – 144 с.
17. Федюкин В.К..С.М.Е. *Термоциклическая обработка металлов и деталей машин.* – Ленинград: *Машиностроение. Ленинград. отд-ние*, 1989. – 255 с.
18. Сагарадзе В.В., Уваров А.И. *Упрочнение и свойства аустенитных сталей.* – Екатеринбург: *РИО УрО РАН*, 2013. – 720 с.
19. Юкин Г.И. *Химико-термическая обработка металлов и сплавов. Сб. статей под ред. Регирера.* – Рига: *Дои техники*, 1961. – 58-63 с.
20. Циммерман Р., Гюнтер К. *Металлургия и материаловедение. Справ. изд. Пер. с нем.* – Москва: *Металлургия*, 1982. – 480 с.
21. N. T. *Vorieren - Hinweise nicht nur fur den Praktiker // Der Konstrukteur*, 1986. – No. 6, – pp. 48-62.
22. Ворошнин Л.Г., Борисенок Г.В., Керженцева Е.Ф. *Химико-термическая обработка металлов и сплавов с использованием паст и суспензий // БПИ.* – 1976. – № 8. – С. 21-25.
23. Бельский Е.И., Ситкевич М.В., Понкратин Е.И., Стефанович В.А. *Химико-термическая обработка инструментальных материалов.* – Минск: *Наука и техника*, 1986. – 247 с.
24. Арзамасов Б.Н. *Химико-термическая обработка металлов в активизированных газовых средах.* – Москва: *Машиностроение*, 1979. – 224 с.
25. Ситкевич М.В., Бельский Е.И. *Совмещенные процессы химико-термической обработки с использованием обмазок.* – Минск: *Высшая школа*, 1987. – 156

с.

26. Шматов А.А., Побережный С.В. Взаимная растворимость карбидов в многокомпонентных диффузионных слоях, образованных на твердом сплаве // Вестник Белорусского национального технического университета, –2008. – № 4, – С. 43-51.
27. Bartkowski D., Mlynarczak A., Goscianski M. The effect of diffusion boriding on durability of the agricultural tools used in the soil // Archives of Mechanical Technology Automation, Vol. 32, – No. 4, – 2012. – pp. 635-637.
28. Hudakova M., Jurci P., Sedlicka V. Metal 2012, 23.-25.5.2012 // Diffusion boronizing of Cr-V ledeburitic steels. Brno, Czech Republic, EU. – 2012. – pp. 456-463.
29. Kulka M., Pertek A., Klimek L. The influence of carbon content in the borided Fe-alloys on the microstructure of iron borides // Materials Characterization, Vol. 56, – No. 3, – 2006. – pp. 232-240.
30. Salak A., Selecka M. New aspects for sinter boriding of PM steels // Powder Metallurgy Progress, Vol. 2, – No. 3, – 2002. – pp. 267-274.
31. Schaetzel P., Auclair B. The generalized multicomponent nernst-planck diffusion equation - diffusion and self diffusion coefficients // Electrochimica Acta, Vol. 43, – No. 21-22, – 1998. – pp. 3375-3377.
32. Загуляева С.В., Денисюк А.К., Макашова Л.С. Борирование и разгаростойкость стали и чугуна // МиТОМ, – 1999. – № 11, – С. 21-23.
33. Гурьев А.М., Козлов Э.В., Игнатенко Л.Н., Попова Н.А. Физические основы термоциклического борирования. – Барнаул: АлтГТУ, 2000. – 216 с.
34. Лыгденов Б.Д. Фазовые превращения в сталях с градиентными структурами, полученными химико-термической и химико-термоциклической обработкой. Дисс. канд. техн. наук. – Новокузнецк: СибГИУ, 2004. – 226 с.
35. Лыгденов Б.Д. Интенсификация процессов формирования структуры диффузионного слоя при химико-термической обработке сталей. Дисс. докт. техн. наук. / – Барнаул: ГОУ ВПО "Алтайский государственный

- технический университет им. И.И. Ползунова", 2009. – 335 с.
36. Хараев Ю.П. Научные и технологические основы формирования структурных факторов эксплуатационной стойкости литого инструмента. Дисс. докт. техн. наук. – Барнаул. 2006. – 345 с.
37. Гармаева И.А. Фазовый состав и кинетика формирования диффузионных слоев при борировании сталей. Дисс. канд. техн. наук. – Барнаул: Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, 2008. – 137 с.
38. Иванов С.Г. Разработка состава насыщающей среды и технологии диффузионного борхромирования тяжело нагруженных деталей машин и инструмента. Дисс. канд. техн. наук. – Барнаул: Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, 2007. – 175 с.
39. Иванов С.Г., Куркина Л.А., Грешилов А.Д., Гурьев А.М. Исследование зависимости морфологии диффузионных боридных покрытий на углеродистых сталях от состава и фракции насыщающей смеси // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*, Т. 9, – 2012. – № 4, – С. 556-559.
40. Иванов С.Г., Гурьев М.А., Иванова Т.Г., Гармаева И.А., Яджи Д., Шунчи М. Исследование переходной зоны упрочненного слоя борированной низкоуглеродистой стали // *Grand Altai Research & Education*, – 2015. – № 2, – С. 97-103.
41. Гринберг Е.М. *Металловедение борсодержащих конструкционных сталей*. – Москва: МИСИС, 1997. – 198 с.
42. Глухов В.П. *Боридные покрытия на железе и стали*. – Киев: Наукова думка, 1970. – 208 с.
43. Yorulmaz M.A. An investigation of boriding of medium carbon steels, T.C. Marmara University, faculty of engineering, Istanbul, Thesis for the degree of undergraduate in materials science and engineering programme. 2007. – 48 pp.
44. Suwattananont N. Multi-component boron coatings on low carbon steel AISI

- 1018, New Jersey Institute of Technology, New Jersey, Dissertation of doctor of Philosophy in Materials Science and Engineering. May 2010. – 226 pp.
45. Иванов С.Г., Гурьев А.М., Зобнев В.В., Кириенко А.М. Особенности физико-химических свойств мелкодисперсных материалов // Ползуновский альманах, – 2011. – № 2, – С. 195-196.
 46. Диаграммы состояния двойных металлических систем. В 3-х т. Под общ. ред. академика РАН Н.П. Лякишева. – Москва: Машиностроение, 1996. т.1. – 992 с.
 47. Кузьма Н.Ф., Чабан Н.Ф. Двойные и тройные системы, содержащие бор. – Москва: Metallurgy, 1990. – 317 с.
 48. Коган Я.Д., Серeda Б.П., Костогоров Е.П. Получение борированных покрытий в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // МиТОМ, № 1, 1996. – С. 19-20.
 49. Баландин Ю.А. Упрочнение поверхности штамповых сталей диффузионным борированием, боромеднением и борохромированием в псевдооживленном слое // МиТОМ, – 2005. – № 3, – С. 27-30.
 50. Котов О.К. Поверхностное упрочнение деталей машин химико-термическими методами. – Москва: Машгиз, 1961. – 279 с.
 51. Филинов С.А., Фиргер И.В. Справочник термиста. – Ленинград: Машиностроение, 1975. – 352 с.
 52. Иванов С.Г., Гурьев А.М., Иванова Т.Г. Физико-химические процессы генерации защитной пленки в обмазках для диффузионного борирования сталей // Ползуновский альманах, – 2014. – № 3, – С. 125-128.
 53. Тарасов С.Ю., Трусова Г.В., Колубаев А.В., Сизова О.В. Структурные особенности боридных покрытий триботехнического назначения // МиТОМ, – 1995. – № 6, – С. 35-38.
 54. Polyakov B.N. Mechanism of oxygen activation of the boriding process in the presense of a liquid phase // Metal Science and Heat Treatment, Vol. 30, – 1989. – No. 11-12, – pp. 895-899.

55. Чернов Я.Б., Анфиногенов А.И., Веселов И.Н. Особенности технологии борирования сталей в расплаве хлорида кальция // МиТОМ, –1999. – № 12, – С. 37-39.
56. Смольников Е.А., Сарманова Л.М., Ковалева Л.И. Применение борирования для повышения стойкости режущего и штампового инструмента // В кн.: Сб. трудов ВНИИинструмент. 1982. – С. 181-184.
57. Грачев С.В., Мальцева Л.А., Мальцева Т.В., Колпаков А.С., Дмитриев М.Ю. Борирование и борохромирование в виброкипящем слое // МиТОМ, – 1999. – № 11, – С. 3-7.
58. Иванов С.Г., Иванова Т.Г., Гурьев М.А., Черных Е.В., Бильтриков Н.Г., Гурьев А.М. Микроструктура диффузионной зоны в железоуглеродистых сплавах после совмещенного поверхностного диффузионного насыщения бором и хромом // Фундаментальные проблемы современного материаловедения, Т. 12, – 2015.– № 2, – С. 223-226.
59. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. – Москва: Атомиздат, 1975. – 376 с.
60. Байдак Н.П., Фоменко В.Д., Горбунов Н.С. Диффузионное хромирование и титанирование в вакууме деталей сернокислотного производства // В кн.: Защитные покрытия на металлах. – Киев: Наукова думка, 1979. – С. 62-64.
61. Баландин Ю.А. Бороазотирование штамповых сталей в псевдооживленном слое // МиТОМ. – 2004. –№ 9. – С. 17-19.
62. Кайдаш Н.Г. Влияние диффузионного насыщения на жаростойкость стали // В кн.: Жаропрочность и жаростойкость металлических материалов. – Москва: Наука, 1976. – С. 216-220.
63. Иванов С.Г., Гурьев М.А., Гурьев А.М. Влияние добавок легирующих элементов в обмазку на процессы комплексного диффузионного насыщения стали // Современные наукоемкие технологии, – 2010. – № 7, – С. 170-172.
64. Гурьев А.М., Жданов А.Н., Ворошнин Л.Г. Тез. докл. Международной научно-технической Российско-Германской конференции "Пластическая и

- термическая обработка современных металлических материалов" // Высокоэффективная технология диффузионного упрочнения штампового инструмента. – Санкт-Петербург. 1995. – С. 109.
65. Лыгденов Б.Д., Гармаева И.А., Попова Н.А., Козлов Э.В., Гурьев А.М., Иванов С.Г. Исследование фазового состава и дефектного состояния градиентных структур борированных сталей 20Л, 45, 55 и 5ХНВ // Фундаментальные проблемы современного материаловедения, Т. 9, – 2012. – № 4-2, – 2012. – С. 681-689.
66. Шлямнев А.П., Свистунова Т.В., Лапшина О.Б.и.д. Коррозионностойкие, жаростойкие и высокопрочные стали и сплавы: справ. изд. Москва: Интермет инжиниринг, 2000. – 232 с.
67. Химическая энциклопедия. Т1. – Москва: Советская энциклопедия, 1990. – 623 с.
68. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А.и.д. Введение в физику поверхности / под ред. В.И. Сергиенко. – Москва: Наука, 2006. – 490 с.
69. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела. 3-е изд. Москва: Высшая школа, 2000. – 494 с.
70. С.И. Л. Физическая и коллоидная химия. Конспект лекций для студентов РГУ. 2004. – 27 с.
71. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Пер. с англ. 2-е изд. Москва: Бинوم. Лаборатория знаний, 2010. – 533 с.
72. Гурьев А.М., Иванов С.Г., Грешилов А.Д., Земляков С.А. Механизм образования боридных игл при диффузионном комплексном борировании из насыщающих обмазок // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты), – 2011. – № 3, – С. 34-40.
73. В.И. М. Двухкомпонентное диффузионное упрочнение поверхности литых деталей машин. Дисс. канд. техн. наук. – Барнаул. 2011. – 137 с.
74. Гурьев А.М. Новые материалы и технологии для литых штампов. – Барнаул: АлтГТУ, 2000. – 216 с.

75. Гурьев А.М., Власова О.А., Лыгденев Б.Д., Гармаева И.А., Кошелева Е.А., Иванов С.Г., Гурьев М.А. Новые методы диффузионного термоциклического упрочнения поверхности стальных изделий совместно с титаном и хромом // Успехи современного естествознания, – 2007. – № 10, – С. 89-91.
76. Гурьев А.М., Хараев Ю.П. Теория и практика получения литого инструмента. – Барнаул: АлтГТУ, 2005. – 222 с.
77. Гурьев А.М., Иванов С.Г., Власова О.А. Фазовый состав и механизм образования диффузионного слоя при борировании сталей в условиях циклического теплового воздействия // Упрочняющие технологии и покрытия, – 2008. – № 1, – С. 20-27.
78. Гуревич Ю.Г., Овсянников В.Е., Фролов В.А. Диффузионное хромирование деталей из феррито-перлитного чугуна // Машиностроение и инженерное образование, – 2011. – № 2, – С. 2-10.
79. Гурьев М.А., Фильчаков Д.С., Иванов С.Г., Гурьев А.М., Деев В.Б. Технология упрочнения стальных изделий в процессе литья // Литейщик России, – 2013. – № 6, – С. 34-40.
80. Гюлиханданов Е.Л., Хайдоров А.Д. Ускорение процессов диффузионного насыщения при неизотермической обработке // МиТОМ, – 2001. – № 6, – С. 16-20.
81. Ковнеристый Ю.К., Осипов Э.К., Трофимова Е.А. Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов. – Москва: Наука, 1983. – 145 с.
82. Колубаев А.В., Тарасов С.Ю., Трусова Г.В., Сизова О.В. Структура и свойства однофазных боридных покрытий // Изв. вузов. Черная металлургия, – 1994. – № 7, – С. 49-50.
83. Мельник П.И. Диффузионное насыщение железа и твердофазные реакции в сплавах. – Москва: Металлургия, 1993. – 128 с.
84. Ляхович Л.С., Ворошнин Л.Г. Борирование стали. – Москва: Металлургия,

1967. – 119 с.

85. Смирнягина Н.Н., Сизов И.Г., Семенов А.П., Ванданов А.Г. Термодинамический анализ синтеза в вакууме боридов титана на поверхности углеродистых сталей // МиТОМ, – 2002. – № 1, – С. 32-36.
86. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – Москва: Химия, 1989. – 464 с.
87. Зобнев В.В., Иванов С.Г., Гурьев М.А., Черных Е.В., Гурьев А.М., Марков А.М. Упрочнение поверхностей стальных деталей наплавочным материалом на основе борида железа // Фундаментальные проблемы современного материаловедения, Т. 11, – 2014. – № 3, – С. 398-401.
88. Зобнев В.В., Иванов С.Г., Гурьев А.М., Марков А.М. Технологические основы создания износостойкого инструмента // Ползуновский альманах, – 2012. – № 1, – С. 271-273.
89. Иванов А.С., Соколов А.Н. Поверхностное упрочнение низкоуглеродистых мартенситных сталей борированием // МиТОМ, – 1998. – № 7, – С. 6-9.
90. Иванов А.С., Карманов Д.В., Вдовина О.В. Поверхностное насыщение низкоуглеродистых мартенситных сталей бором и медью // МиТОМ, – 1999. – № 6, – С. 38-41.
91. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – Москва: Наука, 1987. – 502 pp.
92. Степанкин И.Н., Кенько В.М., Панкратов И.А. Влияние технологии диффузионного упрочнения на деформационные характеристики высоколегированных сталей // Вестник Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого, – 2011. – № 4, – С. 47-52.
93. Старк Д.П. Диффузия в твердых телах: пер. с англ. – Москва: Энергия, 1980. – 330 с.
94. Чейлях А.П., Рябикина М.А., Куцомеля Ю.Ю. Моделирование влияния параметров диффузионного хромирования на эксплуатационные и физико-механические свойства сталей для штампового инструмента // Вестник

- Приазовского государственного технического университета, – 2014. – № 29, – С. 56-64.
95. Глинка Н.Л. Общая химия. – Ленинград: Химия, 1982. – 720 с.
96. Гольдшмидт Х.Д. Сплавы внедрения. В 2-х т. – Москва: Мир, 1971. Т1. – 424с.; Т2. – 464 с.
97. Сизов И.Г., Смирнягина Н.Н., Семенов А.П. Особенности электронолучевого борирования сталей // МиТОМ, – 1999. – № 12, – С. 8-11.
98. Лыгденов Б.Д., Гурьев А.М., Грешилов А.Д., Мосоров В.И., Хараев Ю.П. Проблемы механики современных машин. Сб. науч. тр // Структура малоуглеродистой стали после борирования для деталей машин, работающих в условиях абразивного износа. – Улан-Удэ. 2006. – С. 7-9.
99. Мосоров В.И., Гурьев А.М., Лыгденов Б.Д., Фильчаков Д.С. Упрочнение поверхностных слоев литой стали комплексным одновременным диффузионным насыщением // Обработка металлов, – 2011. – № 2, – С. 23-26.
100. Шадричев Е.В., Иванов А.Е. Относительная износостойкость однофазных и двухфазных боридных слоев // МиТОМ, – 1984. – № 3, – С. 44-47.
101. Лабунец В.Ф., Ворошнин Л.Г., Киндарчук М.В. Износостойкие боридные покрытия. – Киев: Техника, 1989. – 158 с.
102. Гурьев А.М., Иванов С.Г., Гурьев М.А., Иванова Т.Г., Старостенков М.Д. Эволюция химического состава поверхности стали при комплексном насыщении бором, хромо и титаном // Ползуновский альманах, – 2014. – № 2, – С. 164-166.
103. Гурьев А.М., Лыгденов Б.Д., Черепанова Е.С. Сборник работ НТК // Выбор способа ХТО для литых штампов горячего деформирования. – Барнаул. 2000. – С. 41-45.
104. В.С. У. Теоретическая кристаллохимия. – Москва: Изд-во МГУ, 1987. – 275 с.
105. Геллер Ю.А. Инструментальные стали. – Москва: Машиностроение, 1975. –

584 с.

106. Гурьев А.М., Иванов С.Г. Механизм диффузии бора, хрома и титана при обновленном многокомпонентном насыщении поверхности железоуглеродистых сплавов // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*, Т. 8, – 2011. – № 3, – С. 92-96.
107. Власова О.А., Иванов С.Г., Гурьев А.М., Кошелева Е.А., Чех С.А. Оптимизация многокомпонентной химико-термической обработки стали 30Х // *Современные наукоемкие технологии*, – 2008. – № 3, – С. 32.
108. Шмыков А.А., Хорошайлов В.Г., Гюлиханданов Е.Л. Термодинамика и кинетика процессов взаимодействия контролируемых атмосфер с поверхностью стали. – Москва: *Металлургия*, 1991. – 160 с.
109. Куркина Л.А., Иванов С.Г., Гурьев А.М., Земляков С.А., Грешилов А.Д., Хараев Ю.П. Влияние фракционного состава насыщающей смеси на изменение размеров образцов при борировании // *Ползуновский альманах*, – 2012. – № 1, – С. 268-270.
110. Куркина Л.А., Гурьев А.М., Иванов С.Г., Земляков С.А., Грешилов А.Д., Хараев Ю.П. Влияние времени диффузионного насыщения на размеры борированных образцов // *Ползуновский альманах*, – 2012. – № 1, – С. 256-258.
111. Гурьев А.М., Иванова Т.Г., Гурьев М.А., Иванов С.Г., Черных Е.В. Математическое моделирование и оптимизация состава насыщающей среды // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*, Т. 12, – 2015. – № 3, – С. 366-372.
112. Гурьев А.М., Лыгденов Б.Д., Малькова Н.Ю., Шаметкина О.В., Мосоров В.И., Раднаев А.Р. Высокоэффективный способ химико-термической обработки инструментальных сталей // *Ползуновский альманах*, – 2004. – № 4, – С. 91-93.
113. Гурьев А.М., Иванов С.Г., Земляков С.А., Власова О.А., Кошелева Е.А., Гурьев М.А. Способ упрочнения деталей из штамповых сталей, Патент на

- изобретение. RUS 2360031, 18.07.2007.
114. Гурьев А.М., Гурьев М.А., Гурьева С.А., Иванов С.Г., Иванова Т.Г., Бильтриков Н.Г. Способ упрочнения стальных деталей, Патент на изобретение. RUS 2556805, 18.07.2007.
115. Гурьев А.М., Иванов С.Г., Власова О.А., Кошелева Е.А., Гурьев М.А., Лыгденов Б.Д. Способ упрочнения стальных деталей, Патент на изобретение RUS 2381299, 12.05.2008.
116. Гурьев А.М., Иванов С.Г., Гурьев М.А., Земляков С.А., Грешилов А.Д., Иванов А.Г. Способ изготовления и упрочнения деталей из чугунов и сталей, Патент на изобретение RUS 2440869, 10.11.2010.

ПРИЛОЖЕНИЯ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU**⁽¹¹⁾ **2 556 805**⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК

B22D 19/00 (2006.01)*C23C 12/02* (2006.01)**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2014108454/02, 04.03.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
04.03.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 04.03.2014

(45) Опубликовано: 20.07.2015 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2345175 C1, 27.01.2007. RU 2391177
C2, 10.06.2010. SU 1271621 A1, 23.11.1986. RU
2440869 C1, 27.01.2012. GB 1434344 A, 05.05.1976

Адрес для переписки:

656038, Алтайский край, г.Барнаул, пр. Ленина,
46, АлтГТУ, ОИПС

(72) Автор(ы):

Гурьев Алексей Михайлович (RU),
Гурьев Михаил Алексеевич (RU),
Гурьева Светлана Адольфовна (RU),
Иванов Сергей Геннадьевич (RU),
Иванова Татьяна Геннадьевна (RU),
Бильтриков Николай Георгиевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования "Алтайский
государственный технический университет
им. И.И. Ползунова" (АлтГТУ) (RU)**(54) СПОСОБ УПРОЧНЕНИЯ СТАЛЬНЫХ ДЕТАЛЕЙ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к упрочнению и восстановлению стальных и чугунных деталей с помощью химико-термической обработки. На поверхность детали наносят обмазку, содержащую, мас.-%: диборид титана - 20-25, карбид бора - 40-60, фторид натрия - 3-7, хлорид аммония - 5-7, буру - 3-8, бориды железа - 8-20, которую предварительно разводят в воде до пастообразного состояния. После деталь с

нанесенной обмазкой сушат до получения твердой корки. Нагревают в термической печи до температуры 850-1150°C с выдержкой при этой температуре в течение 0,5-3,5 ч. После окончания выдержки деталь закалывают, проводят низкий отпуск при температуре 180-200°C в течение 2 ч. Обеспечивается повышение стойкости, технологичности и энергоэффективности процесса. 1 з.п. ф-лы, 1 табл.

RU 2 556 805 C1

RU 2 556 805 C1

**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«РАКУРС»**

Юридический адрес: 656065, г. Барнаул, ул. Попова, 114/99

Фактический адрес: 656012, г. Барнаул, ул. Заозерная, 190а

Почтовый адрес: 656010, г. Барнаул, а/я 2083

ИНН 2222807293

КПП 222201001

ОГРН 1122223011900

ОКПО 10020038

Р/сч. 40702810900003205477 в ООО КБ «Алтайкапиталбанк» г.Барнаул

К/сч.30101810900000000771, БИК 040173771

АКТ

Производственных испытаний и использования
ножей из стали Ст3 для резки аккумуляторных корпусов,
упрочненных способом последовательного боротитанирования

Ножи из стали Ст3 для резки корпусов свинцово-кислотных аккумуляторных батарей были упрочнены по технологии последовательного насыщения бором и титаном, предложенной ООО «Технологии упрочнения». Нож был подвергнут диффузионному борированию.

Результаты испытаний показали высокую стойкость упрочненных по предложенной технологии ножей из стали Ст3, не уступающую ножам из стали 65Г2С, упрочненных методом одновременного диффузионного борохромирования, что составляет в среднем 110 т измельченных корпусов, и в 2,12 раза выше стойкости ножей из стали У10А, подвергнутых борохромированию (стойкость – 52т).

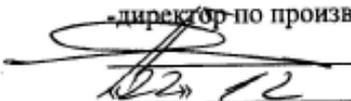
От разработчика

Гурьев А.М.

Иванова Т.Г.



СКТО
«23» 12, 2014 №21/55-04/25595-БК

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель генерального директора
- директор по производству

А.Г.Евсеев
2014 г.

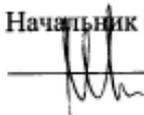
ТЕХНИЧЕСКОЕ СООБЩЕНИЕ

« Результаты предварительных испытаний опытных фильер при грану-
лировании катализаторной массы»
(промежуточный)

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель проекта
 М.В. Чувашов

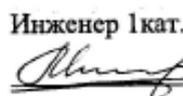
Начальник цеха №7
 В.П. Шевкунов

Начальник СКТО
 В.В. Мухин

Ответственные исполнители:

Ведущий - инженер технолог цеха №7
 В.В. Шейн

Инженер 1 кат. СКТО
 С.Ю. Соломенцев

Инженер 1 кат. цеха №7
 А.С. Молоков

ОАО «НЗХК»

2014г.

Таблица 1. Результаты промежуточного контроля формирующих отверстий фильеры №2 до и после испытаний с борированным слоем при гранулировании катализаторной массы.

Среднее значение диаметра формирующих отверстий фильеры №2, мм			
Место контроля	до борирования	борированной после гранулирования 24,5 лодочек (245-306) кг катализаторной массы	Изменение диаметра, мм
наружный ряд	3,801	3,807	+ 0,006
внутренний ряд	3,939	3,898	- 0,041

Таблица 2. Результаты контроля формирующих отверстий фильеры №2 до и после испытаний с борированным слоем при гранулировании катализаторной массы.

Исходная фильера			Фильера борированная в АлГТУ после 45 лодочек (450-540) кг катализаторной массы		
Значения диаметра формирующих отверстий фильеры до борирования, мм			Значения диаметра формирующих отверстий фильеры, мм		увеличение диаметра, мм
		среднее		среднее	
Наружный ряд		3,815		4,270	Слой борирован 19-28 мкм
		3,777		4,250	
	среднее	3,796	среднее	4,260	
Внутренний ряд		3,922		4,230	
		3,913		4,230	
		4,004		4,170	
	среднее	3,946	среднее	4,210	
Наружный ряд		3,830		0,000	
		3,783		0,000	
	среднее	3,807	среднее		
Внутренний ряд		3,880		0,000	
		3,913		0,000	
		4,004		0,000	
	среднее	3,932	среднее		
Среднее значение по наружному ряду, мм		3,801	Среднее значение по наружному ряду, мм	4,260	+ 0,459
Среднее значение по внутреннему ряду, мм		3,939	Среднее значение по внутреннему ряду, мм	4,210	+ 0,271

Таблица 3. Результаты контроля формирующих отверстий фильеры №3 до и после испытаний с борированным слоем при гранулировании катализаторной массы.

Место контроля	Исходная фильера			Фильера борированная АлтГТУ после 184 лодочек с сырыми гранулами (1840-2200) кг			Увеличение диаметра формирующего отверстия, мм
	Значения диаметра формирующих отверстий фильеры, мм			Значения диаметра формирующих отверстий фильеры, мм			
			среднее			среднее	Борированный слой 42-48 мкм
Верхний ряд	3,499	3,512	3,506	3,759	3,769	3,764	0,294
	3,442	3,455	3,449	3,771	3,783	3,777	
		среднее	3,477		среднее	3,771	
Нижний ряд	3,228	3,297	3,263	3,471	3,509	3,490	0,219
	3,268	3,274	3,271	3,469	3,492	3,481	
	3,223	3,266	3,245	3,451	3,478	3,465	
		среднее	3,259		среднее	3,478	
Верхний ряд	3,503	3,497	3,500	3,835	3,809	3,822	0,305
	3,465	3,47	3,468	3,76	3,752	3,756	
		среднее	3,484		среднее	3,789	
Нижний ряд	3,301	3,248	3,275	3,481	3,48	3,481	0,230
	3,288	3,268	3,278	3,487	3,531	3,509	
	3,275	3,258	3,267	3,537	3,502	3,520	
		среднее	3,273		среднее	3,503	
Среднее значение по наружному ряду, мм			3,480	Среднее значение по наружному ряду, мм		3,780	0,299
Среднее значение по внутреннему ряду, мм			3,266	Среднее значение по внутреннему ряду, мм		3,491	0,225

Следует отметить, что по результатам испытаний (данные таблицы 3) средняя скорость износа диаметра формирующих отверстий наружного ряда составила ~ 0,015 мм, а внутреннего ряда ~ 0,011 мм на 100 кг катализаторной массы. Упрочнённый слой (борированный) был выработан. Этот показатель лучше штатного для неупрочнённой фильеры составляющего примерно 0,08-0,1 мм на 100 кг катализаторной массы.

Поскольку в течение работы выработку диаметра отверстий не контролировали, сказать когда выработался упрочнённый слой не представляется возможным.

Заключение

При выпуске катализатора КН-30 проведены предварительные испытания фильер черт. №273.1923.00.06 упрочнённых методами азотирования и борирования на операции гранулирования катализаторной массы.

При испытании новой борированной и б/у азотированной фильер получены результаты показывающие повышенную их износостойкость относительно штатных фильер. Через частично выработанную борированную фильеру (35%) отгранулировано в два раза больше катализаторной массы (1840 – 2200) кг, чем при использовании штатной фильеры (~1000) кг.

В связи с тем, что цена операции упрочнения (как борирования, так и азотирования) не превышает 3000 рублей и значительно ниже стоимости новой фильеры (45 000 рублей), предлагается продолжить работы по определению срока службы фильеры (срока износа упрочнённого слоя) и возможности их повторного и многократного упрочнения.

Для проведения сравнительных испытаний при одинаковых условиях фильер упрочнённых разными методами заказать в ООО «Термомет» упрочнённую методом азотирования новую фильеру.

С целью установления порога начала интенсивного износа упрочненного покрытия и своевременного проведения операции повторного упрочнения, сравнительные испытания упрочнённых фильер провести по программе с контролем выработки формующих отверстий после гранулирования 300 – 350 кг катализаторной массы. При выработке диаметра формующих отверстий более двух толщин упрочнённого слоя проводить повторно новый цикл упрочнения.

Рекомендовать разработчикам технологии упрочнения предусмотреть обработку упрочнённой поверхности заходного конуса и формующего отверстия с целью устранения шероховатости обработанной поверхности.

Рекомендовать ОГТ внести в черт. №273.1923.00.06 упрочнение фильер методами азотирования или борирования.

Согласно предварительным расчетам и полученным данным указанные работы позволят получить при выпуске 40 т катализатора КН-30 экономический эффект не менее 1 000 000 рублей (25 000 рублей на 1 тонну катализатора).