

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

На правах рукописи



Иванов Сергей Геннадьевич

**РАЗВИТИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ
ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ
С ПРИМЕНЕНИЕМ СОВМЕЩЕННОГО ДИФФУЗИОННОГО
НАСЫЩЕНИЯ БОРОМ, ХРОМОМ И ТИТАНОМ**

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

Диссертация
на соискание учёной степени доктора технических наук

Научный консультант:
д. т. н., профессор
Гурьев Алексей Михайлович

Барнаул – 2019

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДИФфуЗИОННОГО УПРОЧНЕНИЯ. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ	17
1.1. Механизмы протекания процессов диффузионного упрочнения	17
1.2 Процессы однокомпонентного диффузионного насыщения	27
1.3. Процессы двух- и более компонентного диффузионного насыщения	40
1.4. Существующие технологии и составы для диффузионного борирования	54
1.5. Выводы по главе и постановка задач исследования	57
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	62
2.1. Применяемые материалы	62
2.2. Объекты исследований	63
2.3. Методы исследований	63
2.4. Подготовка объектов для исследований	64
2.5. Методика структурных исследований и определения фазового состава	66
2.6. Методика химико-термической обработки	69
ГЛАВА 3. РАЗВИТИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ ПРОЦЕССОВ ОДНОВРЕ- МЕННОГО МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ДИФфуЗИОННОГО НАСЫЩЕНИЯ БОРОМ, ХРОМОМ И ТИТАНОМ	71
3.1. Анализ закономерностей протекания термохимических реакций в насыщающих смесях на основе карбида бора	71
3.2. Диффузионные процессы	106
3.3. Уравнение Онзагера для расчета одновременной трехкомпонентной диффузии бора, хрома и титана	132
3.4. Результаты и выводы	146

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ НАСЫЩАЮЩИХ СРЕД И ТЕХНОЛОГИЙ КОМПЛЕКСНОГО ДИФфуЗИОННОГО НАСЫЩЕНИЯ БОРОМ, ХРОМОМ И ТИТАНОМ	148
4.1. Структура и свойства диффузионных покрытий на основе бора	148
4.2. Технологические параметры приготовления насыщающих сред	191
4.3. Влияние активаторов	200
4.4. Разработка насыщающих сред для комплексного многокомпонентного борирования	201
4.5. Особенности термодинамического моделирования реакций в насыщающей среде и на поверхности насыщаемой детали в условиях одновременного насыщения бором, хромом и титаном.....	207
4.6. Результаты и выводы	213
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ДИФфуЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ, ФОРМИРУЕМЫХ НА СТАЛЯХ И СПЛАВАХ В РЕЗУЛЬТАТЕ ОДНОВРЕМЕННОГО ДИФфуЗИОННОГО НАСЫЩЕНИЯ БОРОМ, ХРОМОМ И ТИТАНОМ	214
5.1. Насыщение углеродистых сталей.....	215
5.2. Насыщение легированных сталей	258
5.2.1. Комплексное насыщение быстрорежущих вольфрамсодержащих сталей .	258
5.2.2. Комплексное насыщение штамповых сталей	270
5.3. Насыщение титана и карбидовольфрамовых твердых сплавов	276
5.3.1. Насыщение титановых сплавов	276
5.3.2. Насыщение карбидовольфрамовых твердых сплавов.....	293
5.4. Результаты и выводы	298
ГЛАВА 6. СВОЙСТВА И ИСПЫТАНИЯ ДИФфуЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ	301
6.1. Износостойкость сталей, упрочненных методами ХТО	301

6.1.1. Испытания на износостойкость при сухом абразивном изнашивании	301
6.1.2. Испытания на износостойкость при абразивном изнашивании и наличии агрессивной среды.....	306
6.2. Промышленные испытания и внедрение в производство изделий, упрочненных по разработанной технологии одновременного бор-хром-титанирования.....	313
6.3. Использование результатов исследования в учебном процессе.....	325
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	326
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	330
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	352
ПРИЛОЖЕНИЕ А	353
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	354
ПРИЛОЖЕНИЕ В	355
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	356

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Эффективность работы машиностроительной отрасли определяется повышением качества выпускаемой продукции наряду с уменьшением металлоемкости производства, что в свою очередь, приводит к снижению себестоимости и обеспечивает конкурентоспособность производимой продукции. Решение этой проблемы имеет комплексный характер: снижение материалоемкости производства, повышение ресурсо- и энергоэффективности производства, оптимизация технологических процессов, внедрение новых материалов, разработка новых способов увеличения эксплуатационного уровня материалов.

Внедрение новых технологических процессов и конструктивных решений достаточно часто не имеет должного эффекта по причине отсутствия материалов, работоспособных в условиях сложного, комплексного нагружения, например, одновременного воздействия коррозионно-активных агентов и абразивного износа при повышенных температурах и т.п. Несмотря на постоянно растущие объемы производства и появление на рынке новых марок все более легированных сталей, они не могут удовлетворять рост требований к эксплуатационным свойствам. Улучшение физико-механических свойств сталей возможно не только при помощи объемного легирования, кроме этого могут применяться такие варианты, как производство малоуглеродистых сталей (с малым и очень малым содержанием углерода), применение специальных методов производства сталей (электрошлаковый, вакуумный переплав и т.п.), производство так называемых «экономнолегированных сталей» - когда легирующие элементы в стали содержатся в максимально узких пределах (в качестве примеров таких сталей можно привести стали торговой марки «Хардокс», имеющие допуски на разброс содержания легирующих элементов, измеряемые сотыми долями процента).

Большая часть деталей и рабочих органов машин и инструмента выходит из строя по причине обусловленного износом изменения геометрии поверхности. В связи с этим в промышленности повышенное внимание уделяется применению более дешевых и простых материалов, но при этом в комбинации с различными способами их поверхностной обработки, позволяющей в значительных пределах регулировать требуемые свойства.

Химико-термическая обработка (ХТО) особенно эффективна, когда необходимо получить материал с требуемыми физико-механическими свойствами. При этом применение ХТО экономически выгоднее, чем использование материала с аналогичными свойствами, но получаемого методом объемного легирования. Кроме того, ХТО, как правило, может быть произведена на любом предприятии, имеющем термические печи, подходящие для операций термообработки большинства сталей.

Наиболее часто в условиях массового производства в Российской Федерации и за рубежом применяются только лишь основные, хорошо изученные способы химико-термической обработки как: цементация, азотирование, хромирование, цианирование, нитроцементация, карбонитрирование. Намного реже, в условиях единичного производства, реализованы силицирование, борирование, алитирование, титанирование. При этом растет интерес, проявляемый как исследователями, так и промышленными предприятиями к перспективным способам ХТО, в число которых входят борирование, а также насыщение титаном, кремнием, алюминием и другими элементами, еще больший интерес представляют различные процессы двух и трехкомпонентного насыщения несколькими элементами. Область применения и номенклатура изделий, упрочняемых при помощи этих способов постоянно увеличиваются.

Развитие известных и разработка эффективных способов химико-термической обработки, является актуальной задачей, решением которой занимаются большое количество исследователей как в РФ так и в мире (США, Китай, Турция, Индия, Германия, Франция, Италия и т.д.). Для успешного решения данной задачи необходимо совершенствовать существующие, а также разработать новые методы химико-термической обработки материалов, в том числе за счет разработки и внедрения новых технологий одновременного многокомпонентного диффузионного насыщения несколькими элементами.

Степень разработанности темы.

Процессы химико-термической обработки в промышленных масштабах получили широкое распространение, начиная с первой трети XX в. Также к этому периоду относится практически взрывной рост количества исследований и числа

публикаций, посвященных теме химико-термической обработки различными элементами, как металлами, так и неметаллами.

В разработку новых способов и развитие новых технологий борирования внесли вклад как отечественные, так и зарубежные ученые-металловеды: Л.С. Ляхович, Л.Г. Ворошнин, М.Г. Крукович, Г.В. Земсков, Р.Л. Коган, М.В. Ситкевич, Г.В. Самсонов, Е.И. Бельский, Б.С. Кухарев, Я. Б. Чернов, А. И. Анфиногенов, A. Graf von Matuschka, H. Kunst, H. Noguerra, G. Palombarini, M. Carbucicchio, S. Motojima, G. Sambogna, R. Chatterjee-Fischer, N. Trausner и др.

Интерес в исследованиях по развитию и внедрению диффузионных покрытий на основе бора в настоящее время смещается в сторону изучения способов получения многокомпонентных покрытий на основе бора и других элементов (хрома, титана, кремния, алюминия, ванадия, меди, никеля и др.) а также исследования закономерностей формирования таких покрытий на различных материалах.

Получение диффузионных боридных покрытий на сталях, имеет целью повышение износостойкости, хром, алюминий, кремний в виде покрытий – повышают коррозионную стойкость сталей в окислительных атмосферах, а также теплостойкость, диффузионное хромирование в значительной степени может повысить жаростойкость. Кроме того, физико-механические свойства однокомпонентного покрытия и присущие ему недостатки могут быть нивелированы при одновременном, либо последовательном насыщении несколькими элементами, т.е. при получении многокомпонентных покрытий. Например, покрытие из борида железа, легированное хромом, имеет меньшую хрупкость по сравнению с однокомпонентным борированием, а также более высокие показатели коррозионной, износо- и теплостойкости. Борид железа, легированный титаном, имеет более высокую износостойкость, в сравнении с боридом железа и более высокую коррозионную стойкость в растворах кислородсодержащих кислот.

Цель работы: Повышение износостойкости деталей машин и механизмов из сталей и сплавов химико-термической обработкой с применением совмещенного диффузионного насыщения поверхностей бором, хромом и титаном.

Для достижения цели необходимо решить следующие **задачи:**

1. Установить закономерности формирования структурно-фазового состава диффузионных покрытий на сталях и сплавах, получаемых комплексным их насыщением бором, хромом и титаном.
2. Выявить связь физико-механических свойств и структурно-фазового состояния комплексных бор-хром-титановых диффузионных покрытий с технологическими параметрами процесса упрочнения и химическим составом насыщаемого материала и насыщающей среды.
3. Разработать составы насыщающих сред и технологии одновременного бор-хром-титанирования углеродистых и легированных сталей и сплавов.
4. Развить теоретические основы повышения эксплуатационных свойств многокомпонентных диффузионных покрытий, получаемых при совмещенном насыщении бором, хромом и титаном сталей и сплавов.
5. Научно обосновать закономерности формирования комплексных диффузионных бор-хром-титановых покрытий на сталях и их влияния на эксплуатационные свойства упрочненных рабочих органов машин и инструмента.
6. Разработать ресурсо- и энергоэффективную технологию химико-термической обработки с применением насыщающей обмазки и совмещенной термической обработки.
7. Провести промышленные испытания и внедрить упрочненные одновременным диффузионным бор-хром-титанированием изделия (ножи для измельчения аккумуляторных батарей, фильеры для прессования катализаторной массы, твердосплавный инструмент, сопла пескоструйных аппаратов и др.) в условиях эксплуатации на предприятиях.

Научная новизна.

1. Проведены комплексные исследования условий формирования диффузионных покрытий на сталях и сплавах в результате одновременного диффузионного насыщения тремя элементами: бором, хромом и титаном. Выявлено, что одновременное диффузионное насыщение сталей хромом, титаном и бором позволяет повысить скорость формирования диффузионного слоя в среднем на 10–15 %

по сравнению с двухкомпонентным насыщением бором и хромом. Кроме того, на 10–30 % повышается износостойкость в коррозионно-активных средах.

2. Получено частное решение уравнения Онзагера для случая одновременного трехкомпонентного насыщения железа бором, хромом и титаном относительно функций толщины диффузионного покрытия с непрерывно изменяющимся коэффициентом диффузии атомов бора, хрома и титана.

3. Установлено, что образование атомов бора при разложении карбида бора возможно и термодинамически выгодно в присутствии кислорода. При температурах, больше 920 °С активируются дополнительные реакции образования атомов хрома и титана, происходящие также с участием кислорода.

4. Методом рентгеновской дифрактометрии установлено, что при одновременном насыщении железоуглеродистых сплавов бором, хромом и титаном, на углеродистых сталях диффузионные покрытия содержат высокобористую (Fe_3B) и низкобористую (Fe_2B) фазы, а также бориды и карбобориды хрома и железа. Титан в случае насыщения сталей с содержанием углерода до 0,5 масс. % собственных боридов не образует, а легирует бориды и карбобориды железа, также образует карбид титана TiC и силид Ti_5Si_3 . На высокоуглеродистых и легированных сталях отмечается присутствие боридов титана TiB и Ti_2B а также карбида TiC .

5. Получены новые научные данные о структурно-фазовом состоянии диффузионных покрытий на титановых сплавах для случаев их одновременного комплексного диффузионного насыщения из насыщающих сред, содержащих бор, хром и титан. Формируются диффузионные покрытия толщиной до 75 мкм, состоящие из ди- и моноборида титана, карбида титана, переходная зона содержит интерметаллидные соединения титана и хрома типа TiCr_2 , TiFe_2 , FeTi и т.д. Микротвердость комплексных покрытий на титане достигает 3500 $\text{HV}_{0,1}$.

6. Показано, что совмещенное одновременное бор-хром-титанирование твердых сплавов ВК8 и Т5К10 позволяет получить диффузионные покрытия толщиной до 80 – 90 мкм, имеющие микротвердость до 4300 $\text{HV}_{0,1}$ на Т5К10 и 2400 $\text{HV}_{0,1}$ на ВК8 при исходной твердости этих материалов 1650–1740 $\text{HV}_{0,1}$.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. На основе результатов теоретических и экспериментальных исследований разработаны технологические решения по упрочнению сталей и сплавов методами химико-термической обработки, обеспечивающие повышение ресурса работы упрочненных изделий в 2 – 50 раз. Разработана математическая модель, позволяющая прогнозировать толщину комплексных бор-хром-титановых диффузионных покрытий на сталях, определять основные технологические параметры процесса насыщения с целью получения диффузионного слоя с требуемой толщиной и фазовым составом.

2. Разработанные технологические решения и составы насыщающих сред позволяют получать диффузионные покрытия с высокими эксплуатационными свойствами:

- для одновременного бор-хром-титанирования углеродистых и легированных сталей с содержанием углерода до 0,4 масс. % предложен состав, содержащий бориды хрома и титана, карбид бора в качестве основных компонентов-поставщиков активных атомов бора, хрома и титана.

- для углеродистых и легированных сталей с содержанием углерода свыше 0,4 масс. % предложен состав, основными поставщиками активных атомов бора, хрома и титана в котором являются карбид бора, феррохром и ферротитан.

Разработанные технологии обеспечивают повышение поверхностной твердости при одновременном комплексном насыщении бором, хромом и титаном: на углеродистой стали (стали типа Ст3, сталь 45) – до 2200–2500 HV₁, на легированных сталях (стали типа 5ХНВМФ, 7ХГ2ВМФ) – до 2400–2900 HV₁, на высоколегированных сталях (стали типа Р6М5, Х12М) – до 2700–3200 HV₁.

3. Методами совмещенного диффузионного насыщения бором, хромом и титаном из твердофазных насыщающих сред (порошковым и из насыщающих обмазок) получены упрочняющие покрытия на титановых сплавах ВТ1-0 и ОТ-4, имеющие протяженность до 75 мкм. Насыщение титановых сплавов из порошковых сред и насыщающих обмазок более технологичны, а также не требуют специальных инертных атмосфер из аргона, либо криптона в сравнении с борированием из расплавов.

4. На спеченных сплавах с кобальтовой связкой ВК8 и Т5К10, используемых для производства металлорежущего инструмента, способом комплексного бор-хром-титанирования получены диффузионные покрытия толщиной до 90 мкм, которые в 10–15 раз превышают толщину покрытий, получаемых другими способами диффузионного насыщения на материалах данных классов.

5. Упрочненные по разработанным способам изделия внедрены на промышленных предприятиях Алтайского края (ООО «МОКВИН», ООО «Алтайский завод прецизионных изделий», ООО «РАКУРС», ООО «СВЭЛ», ООО «Вектор»), Новосибирской области (ПАО «Новосибирский завод химконцентратов»), Республики Бурятия (ООО «Теплоарматура»), Вологодской области (завод «Северсталь-метиз», ПАО «Северсталь», г. Череповец,). Практическая реализация результатов работы на предприятиях Алтайского края отмечена Премией Алтайского края в области науки и техники за 2014 год (проект «Разработка насыщенных сред и технологий диффузионного поверхностного упрочнения стальных изделий бором, хромом и титаном») и 2018 год (проект «Разработка насыщающих сред на основе бора и технологий одновременного трехкомпонентного диффузионного поверхностного упрочнения стальных изделий»).

6. Результаты работы используются в учебном процессе при подготовке магистров по направлению 22.04.01. «Материаловедение и технология материалов» и 15.04.05. «Конструкторско-технологическое обеспечение машиностроительных производств», обучающихся по направлению «22.06.01 Технологии материалов» подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре.

Работа относится к приоритетному направлению развития науки, технологий и техники Российской Федерации «Индустрия наносистем» и отвечает критериям перечня критических технологий Российской Федерации в части «Технологии получения и обработки функциональных наноматериалов». Исследования частично проводились при финансовой поддержке РФФИ (Грант РФФИ «Сибирь_а» Проект № 13-08-98107 на 2013–2014гг), Грантов Президента РФ для молодых кандидатов наук 2014 (№14.Z56.14.656–МК), государственного задания Минобрнауки РФ (№2014/885), государственного задания Минобрнауки РФ № 11.1085.2017/4.6 - ПЧ, гранта Администрации г. Барнаула «Исследование диффузионных покрытий на

сталиях, полученных вакуумной химико-термической обработкой» 2012–2013 гг. Практическая реализация результатов работы на предприятиях Алтайского края отмечена Премией Алтайского края в области науки и техники за 2014 год (проект «Разработка насыщенных сред и технологий диффузионного поверхностного упрочнения стальных изделий бором, хромом и титаном»).

Методология и методы исследований.

Исследования в рамках работы проводились на оборудовании в лабораториях «Проблемная научно-исследовательская лаборатория самораспространяющегося высокотемпературного синтеза» (ПНИЛ СВС) и «Центра коллективного пользования лабораторным оборудованием» (ЦКПЛО) АлтГТУ, центра коллективного пользования «Лаборатория электронной микроскопии» Новосибирского государственного технического университета, центра коллективного пользования «Прогресс» Восточно-Сибирского государственного университета технологий и управления, центра коллективного пользования «Физико-химические методы исследования» (ФХМИ) Волгоградского государственного технического университета, лаборатории электронной микроскопии Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН.

Химико-термическая обработка проводилась в камерных печах типа СНОЛ, оснащенных программируемыми пропорционально-интегрально-дифференцирующими регуляторами (ПИД-регулятор) «Термодат». Химико-термическая обработка в условиях скоростного нагрева производилась на установке ТВЧ-нагрева «ЭЛСИТ» мощностью 210 кВА, частотой 20–40 кГц. Исследования микроструктуры проводили на оптических микроскопах Carl Zeiss Axio Observer Z1m, совмещенном с программным комплексом «Thixomet Pro», сканирующих электронных микроскопах Carl Zeiss EVO 50 XVP, Jeol JSM 6510-LV, Phenom 2G Pro, MIRA 3, Versa 3D с приставками для рентгеноспектрального энергодисперсионного анализа (EDS X-Max). Для идентификации фазового состава использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-6. Исследования износостойкости проводили по схеме «диск-палец» на машине трения МФТ-1, регистрацию износа производили периодическим взвешиванием на лабораторных аналитических весах с точностью 10^{-8} кг. Микротвердость измеряли на микротвердомере МН-6 по ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007

при нагрузках 25, 50 и 100 г ($HV_{0,025}$, $HV_{0,05}$, $HV_{0,1}$), поверхностную твердость измеряли при нагрузке 1000 г (HV_1).

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности формирования структурно-фазового состояния диффузионных покрытий, полученных комплексным насыщением сталей бором, хромом и титаном.
2. Составы насыщающих смесей для диффузионного комплексного насыщения бором, хромом и титаном. Рациональный химический и фазовый состав основных компонентов насыщающей среды и количественное содержание комплексного активатора – смеси фторида натрия, хлорида аммония.
3. Результаты экспериментальных исследований формирования работоспособных диффузионных слоев при одновременном диффузионном насыщении бором, хромом и титаном, имеющих толщину: на сталях – до 650 мкм, на титановых сплавах – до 75 мкм, на твердых сплавах ВК8, Т5К10 – до 90 мкм.
4. Результаты математического моделирования формирования диффузионного слоя на сталях при насыщении одновременно бором, хромом и титаном.
5. Зависимости и закономерности влияния параметров химико-термической обработки, химического состава насыщаемых сталей и насыщающих сред для комплексного диффузионного насыщения бором, хромом и титаном на структурно-фазовый состав и свойства комплексных диффузионных покрытий.
6. Результаты испытаний комплексных бор-хром-титановых диффузионных покрытий в производственных условиях, работающих на изнашивание, в том числе при наличии коррозионно-активной среды в виде растворов азотной и серной кислот.

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность представленных результатов обеспечивается:

- объемом полученных в ходе работы экспериментальных данных;
- сопоставлением и непротиворечивостью оригинальных теоретических и экспериментальных результатов с данными, полученными другими исследователями, имеющимися в литературе;

– высокой воспроизводимостью разработанных технологических приемов в лабораторных и производственных условиях при проведении работ по комплексному бор-хром-титанированию деталей машин, оснастки и инструмента;

– корреляцией результатов лабораторных и промышленных испытаний упрочняющих комплексных покрытий, полученных одновременным бор-хром-титанированием, подтвержденных актами промышленных испытаний и внедрением в производство.

Результаты исследований докладывались на региональных, всероссийских и международных конференциях:

Международной научно-технической конференции «Композиты в народное хозяйство», Барнаул 2005 г.; Научной конференции «Актуальные проблемы науки и образования» 2006 г. Куба (Варадеро), Международной научно-практической конференции «Nowadays, future and faced problems of metallurgy and machinery field» 2006 in Ulaan baatar, Mongolia (Монголия), VII Miedzynarodowa Konferencja Naukowa «Nowe technologie i osiagniecia w metalurgii i inzynierii materialowej 2006», Czestochowa, Politechnica Czestochowska (Польша); III научной конференции с международным участием «Современные проблемы науки и образования», Хорватия, 2006г.; XVII петербургских чтениях по проблемам прочности, Санкт-Петербург, 2007 г.; VIII Miedzynarodowa Konferencja Naukowa. Czestochowa, 2007 g (Польша); XIII Международной научно-практической конференции «Современные техника и технологии», Томск, 2007 г., Научной международной конференции «Перспективы развития вузовской науки», Сочи, 2007 г.; 6-й Всероссийской научно-практической конференции «Проблемы повышения эффективности металлообработки в промышленности на современном этапе», Новосибирск, 2008 г.; 9-й Международной научно-технической конференции «Технологии термической и химико-термической обработки сталей и сплавов», Харьков, 2008 г.; V Еразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур», Москва, 2008 г., Всероссийской научной конференции «Перспективы развития ВУЗовской науки», Сочи (Дагомыс), 2008 г.; XIV и XV Международных научно-практических конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (Томск, 2008, 2009 г.); Международной научной школе-конференции «Фун-

даментальное и прикладное материаловедение» (Барнаул, 2009 г.); Общероссийской научной конференции «Новые технологии, инновации, изобретения» (Иркутск, 2010); Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов НФМ'10» (Санкт-Петербург, 2010 г.); VI сессии Научного совета РАН по механике Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (2012); «Перспективные материалы и технологии в строительстве» (ПМТС-13–16), г.Томск, 2013–2016г.; External fields processing and treatment technology and preparation of nanostructure of metals and alloys. (China, 2014 г.), XIII – XV Международных школах-семинарах «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах» (Барнаул, 2014–2018гг.), VII–XVIII Международной научно-практической конференции «Проблемы и перспективы развития литейного, сварочного и кузнечно-штамповочного производств» (Барнаул, 2004–2017гг.), Proceedings of the 4th 2016 International Conference on Material Science and Engineering (ICMSE 2016, China, 2016), The 3rd International Conference on New Material and Chemical Industry (China, Sanya, 2018), «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах» XV Международной школы-семинара (2018), «Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business, and Innovations» 14th International Symposium (Россия, 2018), «Инновации в машиностроении» – IX Международной научно-практической конференции (2018) и др.

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 195 работах, в том числе в 3 коллективных монографиях, 74 статьях в журналах из перечня ВАК, 9 статьях, индексируемых в наукометрических базах Web of Science и Scopus, 10 патентах РФ на изобретение.

Личный вклад автора состоит в постановке цели, задач, выборе экспериментальных и теоретических методов исследования, обработке, анализе и обобщении полученных результатов, формулировке выводов. В теоретической части разработана модель одновременной диффузии бора, хрома и титана в железе, приведено решение теоремы Онзагера для случая одновременной трехкомпонентной диффузии бора, хрома и титана в железе. Лично, либо при непосредственном участии автора, выполнены работы по упрочнению деталей и оснастки машин и инструмента, проведены лабораторные и промышленные испытания упрочненных по разработанным технологиям изделий.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения и шести глав, выводов по работе и приложений. Общий объем работы составляет 356 страниц машинописного текста, содержит 165 рисунков, 31 таблицу, список литературы на 227 наименований.

Соответствие диссертации паспорту специальности.

Диссертационная работа по своим целям, задачам, методам исследования, научной новизне и содержанию соответствует паспорту научной специальности 05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов» по п. 2 «Теоретические и экспериментальные исследования фазовых и структурных превращений в металлах и сплавах, происходящих при различных внешних воздействиях», п. 4 «Теоретические и экспериментальные исследования термических, термоупругих, термопластических, термохимических, термомагнитных, радиационных, акустических и других воздействий изменения структурного состояния и свойств металлов и сплавов», п.6 «Разработка новых и совершенствование существующих технологических процессов объемной и поверхностной термической, химикотермической, термомеханической и других видов обработок, связанных с термическим воздействием, а также специализированного оборудования».

ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДИФфуЗИОННОГО УПРОЧНЕНИЯ. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1. Механизмы протекания процессов диффузионного упрочнения

В результате все более широкого применения в народном хозяйстве высоколегированных инструментальных и конструкционных сталей, имеющих специальные свойства, растет их цена и дефицит. Роль способов повышения эксплуатационных характеристик материалов, в том числе и химико-термической обработки (ХТО), позволяющей в некоторых случаях заменить специальные сплавы на более дешевые при условии нанесения на изделие диффузионного покрытия, возрастает с каждым годом. Анализ публикационной активности по базам издательства Springer за последние 10 лет по тематике диффузионного насыщения сталей бором (борирования) опубликовано более 160 работ, при этом количество публикуемых статей ежегодно растет. Географически публикации принадлежат как промышленно развитым странам (США, Германии, Франции, Китаю, России), так и развивающимся – Мексике, Турции, Индии.

Одним из важнейших условий получения и роста диффузионного слоя на насыщаемой поверхности является растворимость диффундирующего насыщаемую поверхность элемента при текущей температуре. Также возможно получение диффузионного покрытия с элементами, имеющими сравнительно низкую растворимость в насыщаемом материале, но, если при этом возможно образование химического соединения. Диффузионное покрытие будет образовано в случае соблюдения этих условий и при условии, что выдержана необходимая температура для активации атомов диффузанта. Кроме того, все диффузионные процессы как правило длительны.

Эксплуатационные свойства диффузионных покрытий могут быть сформированы в процессе непосредственно химико-термической обработки, либо в условиях сопутствующей или последующей термообработки. Кроме того, последующая или сопутствующая термообработка необходима для придания сердцевине детали

высоких механических свойств. Если диффузионная обработка производится при температурах ниже 550–600 °С (азотирование, цинкование, нитроцементация, алитирование в расплавах, и т.п.), то в этом случае термическую обработку детали производят перед процессом насыщения, в случае высокотемпературных (протекающих при температурах выше 700°С) процессов (цементация, хромирование, силицирование и т.д.) – термообработка возможна, либо непосредственно с температуры насыщения (сопутствующая), либо после химико-термической обработки, с повторного нагрева (последующая) [1-22].

Следует подчеркнуть, что в результате сочетания химико-термической и термической обработки возможно придать деталям комплекс эксплуатационных свойств, недостижимый или невозможный объемным легированием (примеры таких процессов: азотирование, борирование, фосфорирование, сульфидирование) [23-35]. Иногда результаты объемного легирования материала и химико-термической обработки сопоставимы, но объемное легирование экономически затратно (например, такие процессы ХТО, как хромирование, титанирование, молибденирование, ванадирование). Бор и азот в значительной степени увеличивают прочность сталей, но при этом значительно снижают другие свойства – ковкость, пластичность, ударную вязкость и др. [1, 2]. Такие элементы, как, например, сера и фосфор, считаются вредными примесями при объемном легировании ими сталей, потому как приводят к снижению эксплуатационных свойств сталей и различным дефектам. Однако сульфидные покрытия имеют распространение в качестве антифрикционных [5]. Объемное легирование такими элементами, как хром, титан, ниобий, тантал, вольфрам, никель и т.п. значительно удорожает сталь.

ХТО наиболее часто подвергают сплавы на основе железа (стали и чугуны), значительно реже – сплавы на основе других металлов, иногда – спеченные материалы и керамики. При этом практически все металлы могут образовывать соединения с подавляющим большинством элементов периодической системы.

В сравнении с иными методами поверхностного упрочнения металлов (дробеструйный наклеп, накатка роликами, индукционная, электролитная и газопламенная закалка, лазерная обработка, напыление покрытий) химико-термическая обработка имеет ряд неоспоримых преимуществ:

1. При наличии соответствующего оборудования и инвентаря, ХТО не предъявляет высоких требований к форме и размерам упрочняемых изделий – в силу возможности проведения местного упрочнения, диффузионному насыщению можно подвергать детали практически любых размеров, а благодаря возможности реализации процессов диффузионного упрочнения в газовых средах, имеющих высокую проникающую способность, любая, даже самая сложная конфигурация упрочняемого изделия не будет являться проблемой. Зачастую изделия сложной формы либо имеющие большие размеры, подвергнуть упрочнению путем поверхностного наклепа либо способом закалки токами высокой частоты крайне сложно или невозможно.

2. Применение химико-термической обработки может в больших пределах регулировать физико-механические свойства как поверхности, так и сердцевины. Причина расширения вариации характеристик материала связана с тем, что при химико-термической обработке возможно изменение не только структурного состояния поверхности и сердцевины, но и значительно более широкая вариация в химическом и элементном составе между сердцевиной и диффузионно насыщаемой поверхностью.

3. Основная опасность, часто встречающаяся при термических видах поверхностного упрочнения – перегрев и как следствие, формирование неблагоприятной структуры с пониженными свойствами, в случае химико-термической обработки как правило, не встречается, либо устраняется последующей или сопутствующей термообработкой.

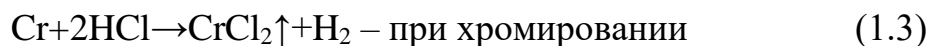
Для проведения любого процесса ХТО, независимо от его типа, подлежащие упрочнению изделия необходимо нагреть в реакционно-активной среде до темпе-

ратуры активации этой среды и выдержать в течение достаточного для формирования покрытия времени. Реакционно-активные среды в условиях насыщения могут находиться в твердом, жидком, или газообразном состоянии.

Для формирования покрытий на сплавах железа используются многие металлы и неметаллы, при этом насыщать ими можно как отдельными элементами, так и в различных их сочетаниях [5, 6].

Для протекания любого процесса ХТО в реакционной системе «изделие – насыщающая среда» протекают определенные реакции, приводящие к массопереносу активированных атомов в пределах системы. Для упрощения анализа, процесс химико-термической обработки представим в виде следующих простейших, последовательно реализующихся этапов [7, 15]:

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



Уравнения (1.1–1.3) наглядно демонстрируют, что перенос диффундирующего элемента в объеме насыщающей среды осуществляется обычно через газовую фазу, причем механизм переноса не зависит от того, находится насыщающая среда в твердом либо газообразном состоянии. В случае диффузионного насыщения из расплавов, механизм переноса активных атомов изменяется. При этом справедливым будет утверждение о том, что реакции (1.1–1.3) могут протекать вне зависимости от наличия либо отсутствия насыщаемых деталей. Реализация реакций образования активированных соединений целевых атомов позволяет получать активные газы в специальных генераторах, вынесенных, как правило, за пределы основной насыщающей камеры. Раздельные процессы получения активных газов и их применение для химико-термической обработки позволяют путем контроля и управления процессом газообразования и, в некоторой степени, составом газовой атмосферы, контролировать процесс химико-термической обработки, а также управлять им, получая диффузионные слои с заранее известными толщиной и свойствами.

Стадия 2. Процесс диффузии соединений активных элементов в реакционной среде с подводом насыщающего элемента непосредственно к насыщаемой поверхности. Движущей силой диффузии в реакционной (насыщающей) среде может являться разность парциальных давлений газов, содержащих необходимые для диффузионного насыщения элементы, либо разница химических потенциалов газов, содержащих насыщающие элементы в объеме насыщающей среды, а также разница их электрохимических потенциалов на поверхности, подлежащей насыщению. При ХТО в расплавах безэлектролизным способом, насыщающие элементы переносятся к насыщаемой поверхности по объему насыщающей среды путем диффузии различных ионов, субионов или комплексных соединений. Разница между активностью либо массой соответствующих переносчиков насыщающих элементов в объеме расплава насыщающей среды будет являться определяющей силой процесса доставки насыщающих элементов к насыщаемой поверхности. Реакции самоокисления-самовосстановления соединений расплава на насыщаемой поверхности наряду с отводом активированных нейтральных атомов диффузанта вглубь насыщаемой поверхности, обеспечивает непрерывность процесса.

Перенос соединений или более сложных заряженных радикалов при ХТО с приложением внешнего электрического поля происходит значительно быстрее.

Как показали исследования других авторов [1–8], ускорение массопереноса в объеме газообразной насыщающей среды можно добиться путем создания направленных конвективных потоков. Для этого агрегаты для ХТО из газовой атмосферы в обязательном порядке оборудуют различными мешалками либо вентиляторами. Положительным эффектом от создания направленных потоков насыщающей среды также будет являться повышение равномерности толщины диффузионных покрытий и некоторое увеличение их толщины.

Стадия 3. Реакции на границе раздела происходят только в присутствии насыщаемой поверхности. С одной стороны, в результате этих реакций образуются атомы насыщающих элементов при протекании реакций самоокисления-самовосстановления или обмена (1.4–1.5):





либо по реакции замещения (1.6):



Образующиеся помимо нейтральных атомов насыщающего элемента, продукты реакции удаляются с границы раздела обратно в насыщающую среду.

Насыщаемая поверхность захватывает (адсорбирует) образовавшиеся нейтральные атомы насыщающих элементов и отводит его вглубь насыщаемого материала. Таким образом, в условиях постоянного отвода одного из продуктов реакций (1.4–1.6) равновесие в них всегда смещено в сторону образования продуктов, т.е. вправо. Поверхность насыщаемого материала в этом случае будет играть определенную роль:

- в случае реализации реакций (1.4–1.5), поверхность насыщаемого материала будет являться катализатором, смещающим равновесие реакций в сторону образования продуктов;
- при реализации обменных реакций по типу (1.6), насыщаемая поверхность будет являться одним из реагентов.

Сорбционные процессы. Различают физическую и химическую адсорбцию (хемосорбцию). Адсорбция начинается, прежде всего, на тех участках поверхности, энергия которых максимальна. Адсорбированные атомы удерживаются на поверхности благодаря стремлению системы уменьшить запас свободной энергии. Адсорбция - всегда экзотермический процесс, приводящий к уменьшению свободной энергии, исключение может составлять хемосорбционный механизм адсорбции, который может сопровождаться как поглощением, так и выделением энергии [9–11].

Как следует из [9–11], повышение температуры приводит к ухудшению условий адсорбции и снижению количества адсорбированного вещества. Аналогично действует увеличение скорости потока газа, содержащего адсорбируемые атомы и омывающего поверхность-адсорбер. Повышение парциального давления адсорбируемого вещества прямо коррелирует с величиной адсорбции.

Если в процессе адсорбции принимает участие более одного элемента, ситуация осложняется конкуренцией адсорбируемых атомов. Особенно сложно и непредсказуемо процесс адсорбции протекает в случае, если оба элемента при взаимодействии с поверхностью-адсорбером образуют частицы, обладающие одинаковой электрической направленностью к поверхности-адсорберу. Тогда все атомы потенциальных адсорбатов будут атаковать те же самые участки поверхности-адсорбера и условия адсорбции ухудшатся. Таким образом, исходя из анализа процесса адсорбции, можно сделать вывод, что адсорбция является естественным процессом, ограничивающим скорость роста диффузионного покрытия.

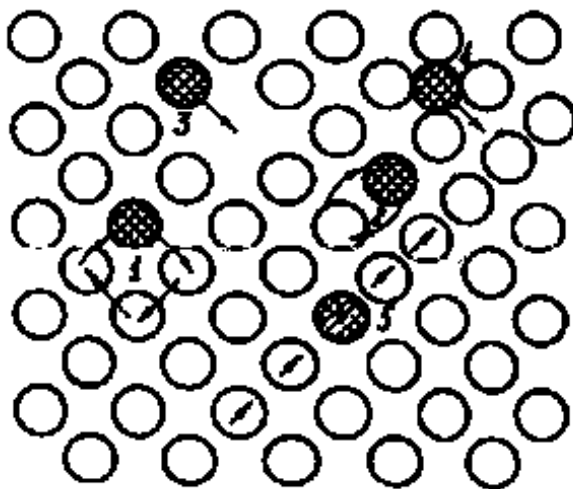
Стадия 4. Диффузия в металле. Диффузия – это перемещение инородных атомов на дистанции больше средних межатомных расстояний, которые характерны для данного вещества, в котором происходит процесс диффузии. В случаях, когда диффузия не приводит к изменению концентрации диффундирующих атомов в локальных объемах, то речь может вестись о самодиффузии. Перемещения атомов диффундирующего вещества в этом случае описывается исходя из принципов теории случайных блужданий.

В случаях, когда растворенный атом имеет сопоставимые с атомами матрицы размеры, то вносимые им локальные искажения решетки при перескоке из одного узла в другой приближаются к критическим, а сам механизм диффузии по узлам кристаллической решетки в этих условиях маловероятен.

В качестве возможных механизмов диффузии по междоузлиям железа достаточно крупных атомов (Cr, Ti, B, W, и т.д.) авторами работ [7, 12] предложены механизмы реализации диффузии сопоставимых по размерам атомов по узлам и междоузлиям кристаллической решетки путем вытеснения и краудинный (рисунок 1.1).

Диффузия насыщающего элемента в направлении от поверхности к сердцевине в насыщаемом материале практически всегда сопровождается формированием диффузионного слоя, имеющего отличные от насыщаемого и насыщающего материалов свойства. Структура и фазовый состав сформированного в результате

диффузии слоя также отличаются от структуры и фазового состава исходных материалов, а сам диффузионный как правило состоит из нескольких фаз. В настоящее время для объяснения структуры, фазового состава и механизмов формирования диффузионных покрытий принято две теории формирования: «атомная» и «реакционная» [28]. При этом обе теории имеют как слабые, так и сильные стороны. Так, например теория «атомной» диффузии имеет затруднения с объяснением характерной для боридных слоев игольчатой морфологии. Тогда как теория «реакционной» диффузии затрудняется с объяснением механизмов подвода реагирующих атомов бора к фронту реакции и фазовым составом боридного слоя. Нам видится комбинированный механизм формирования диффузионных покрытий, когда подвод атомов бора к фронту реакции происходит по механизмам атомной диффузии преимущественно по границам зерен и фаз. А в окрестностях фронта реакции вступает в действие реакционный механизм диффузии [7, 12, 13].



1 – циклический; 2 – обменный; 3 – вакансионный;
4 – межузельный; 5 – краудсионный

Рисунок 1.1 – Механизмы диффузии атомов [12]

В условиях как единичного, мелкосерийного и массового промышленного производства упрочненных химико-термической обработкой изделий распространены следующие методы:

Насыщение из порошковых смесей (порошковый метод): следует отметить, что это один из старейших методов ХТО. Благодаря простоте технологического

процесса нашел широкое применение в массовом производстве для цементации, алитирования, хромирования, борирования, силицирования, и т.д.

Прямоточный и циркуляционный методы диффузионного насыщения из газовых сред: заключается в нагреве изделий в герметичных печах, куда постоянно подается насыщающий газ. Отработанный газ отводится из печи и, как правило, утилизируется. Данный метод более производительен, чем порошковый, также он позволяет в значительных пределах регулировать активность насыщающей атмосферы (потенциал атмосферы) и, соответственно расширить диапазон свойств изделий. Имеет широкое применение в массовом производстве для цементации, нитроцементации и азотирования. Циркуляционный метод является закономерным развитием газового метода насыщения и отличается от него повторным использованием насыщающего газа при систематическом его восстановлении. Данный метод находит все более широкое применение при насыщении металлами (хромирование, алитирование и т.п.) и кремнием. Газовый метод насыщения обеспечивает высокое качество диффузионного слоя и поверхности обрабатываемого изделия. Метод характеризуется высокой экономичностью и экологичностью, так как выбросы насыщающих компонентов в окружающую среду минимальны.

Диффузионное насыщение из расплавов металлов и солей, содержащих насыщающий элемент. При данном способе возможно обрабатывать материалы с электролизом или без него. Данный метод позволяет сократить длительность обработки, недостатки его заключаются в нестабильности толщины диффузионного слоя, необходимости очистки готового изделия от остатков расплава, иногда – в невысоком качестве поверхности. Однако его часто применяют в серийном производстве.

Насыщение в псевдокипящем слое – данный способ является подвидом порошкового насыщения. Данный метод по скорости нагрева практически не уступает расплавам, что позволяет сократить время обработки при неизменной или большей толщине слоя [14–16].

Насыщение из паст и суспензий. – Эти методы не всегда обеспечивают получение равномерной толщины покрытия, поэтому довольно редко применяется в

настоящее время. Однако его можно рекомендовать для местного упрочнения, либо для обработки крупногабаритных изделий [17–19].

Диффузионное насыщение в вакууме – заключается в испарении насыщающего элемента в вакууме. Метод диффузионного насыщения в вакууме можно рекомендовать для борирования, хромирования, силицирования и т.д. Данный метод также позволяет попутно удалить из металла некоторые вредные примеси, что в свою очередь может привести к повышению эксплуатационных свойств всего изделия в целом [6].

Необходимо уточнить и дополнить, что независимо от способа насыщения, после либо перед химико-термической обработкой должна быть проведена термическая обработка. Химико-термическая обработка является одним из простых, но эффективных способов повышения ресурса изделий из железо-углеродистых сплавов, так как позволяет в широких пределах изменять химический и фазовый состав, а следовательно и структуру, поверхности упрочненного материала, которая работает преимущественным образом в условиях комбинированного воздействия изнашивающих факторов различного генезиса и высоких температурно-силовых воздействий зачастую в коррозионно-активной среде. Исходя из этого, ХТО чаще всего производится для повышения износостойкости, поверхностной, коррозионной и усталостной прочности стальных деталей и рабочих органов машин, а также инструмента [5, 20–25].

Большинство процессов многокомпонентного насыщения реализуют в виде многостадийного последовательного насыщения каждым элементом. В итоге общая длительность процессов многокомпонентной ХТО при многостадийной реализации может достигать десятков часов. Для понимания сущности многокомпонентного насыщения рассмотрим вначале одностадийные процессы насыщения каждым из элементов: борирование, хромирование, титанирование.

1.2 Процессы однокомпонентного диффузионного насыщения

Борирование. Борирование проводят с целью повышения износостойкости (в условиях трения скольжения со смазкой или без нее, абразивного износа, фреттинг-коррозии и т.д. и т.п.), коррозионной стойкости железоуглеродистых сплавов во многих агрессивных средах и окалинстойкости при температурах до 650 °С [29, 30].

Диаграмма равновесного состояния бор-железо по данным [31, 32] приведена на рисунке 1.2. Анализ приведенной на рисунке 1.2 диаграммы показывает, что теоретически возникновение различных боридов железа возможно при минимальных температурах от 870 – 890 °С. Согласно диаграмме, при насыщении армко-железа в направлении от поверхности к сердцевине последовательно образуются следующие соединения: моноборид железа FeB, имеющий долю бора около 49 ат. %, который плавно либо резко на некоторой глубине переходит в гемиборид железа, имеющий содержание бора около 34 ат. %.

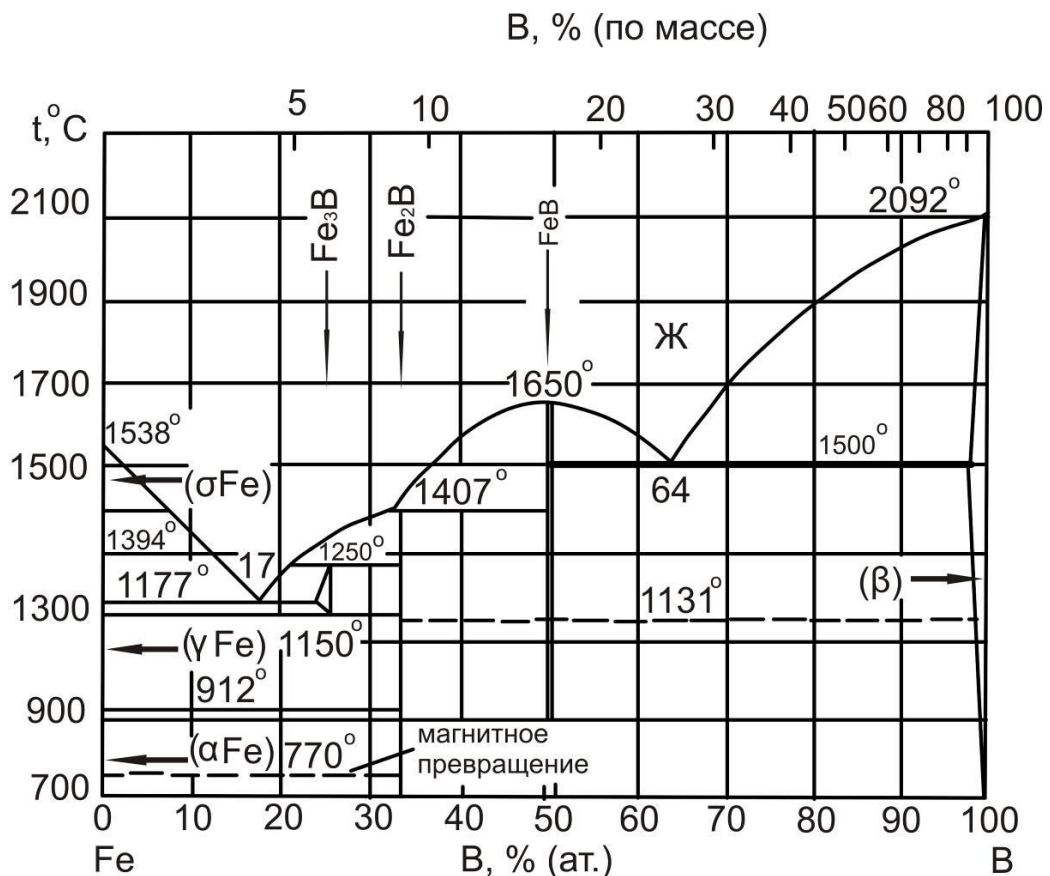


Рисунок 1.2 – Диаграмма состояния бор-железо

Как моноборид, так и гемиборид железа являются устойчивыми соединениями и не претерпевают каких-либо фазовых или полиморфных превращений в случае охлаждения от температуры образования вплоть до комнатной. Моноборид железа образуется на поверхности сразу же после достижения концентрации бора требуемой для его образования концентрации и далее осуществляется рост диффузионного слоя, состоящего из моноборида.

Гемиборид железа образуется под слоем моноборида при наличии свободных атомов железа по перитектической реакции при охлаждении моноборида до температуры 1407°C:



и далее существует в неизменном виде в равновесии с моноборидом при охлаждении вплоть до комнатной температуры.

В поле концентраций бора порядка 24–27 ат. % в температурном интервале 1150 – 1250 °C по перитектическим реакциям:



возможно образование соединения Fe_3B изоморфное карбиду железа Fe_3C и имеющее схожие с ним свойства. При скорости охлаждения от температуры его наименьшей устойчивости, равной 1150 °C менее 600 °C/с, происходит распад бористого цементита Fe_3B на железо, твердый раствор бора в железе и гемиборид железа. В случае, если скорость охлаждения от температуры наименьшей устойчивости превышает величину 600 °C/с, часть Fe_3B не подвергается распаду и может быть обнаружено при комнатной температуре. Однако данное соединение является метастабильным с периодом полураспада 150 лет. При самопроизвольном распаде оно распадается на твердый раствор бора в железе. Даже небольшие примеси углерода в железе стабилизируют бористый цементит путем замены части атомов бора на атомы углерода. Образовавшиеся соединения получили название карбобориды и имеют брутто-формулу $Fe_3(C,B)$. Содержание углерода в карбоборидах может колебаться от 0,05 до 0,8 ат. %. Из анализа диаграммы следует, что интервал температур, пригодных для осуществления диффузионного борирования не превышает

300 °С и находится в пределах от 870 до 1177 °С. Причина этого кроется в том, что при 1177 °С и общем содержании бора в железе около 17 ат. % образуется легкоплавкая эвтектика. В результате чего, в случае борирования железа при температурах, превышающих 1177 °С, при достижении концентрации 17% в боридном слое будет существовать перемещающаяся в направлении от поверхности к сердцевине область расплава, что может привести к потере геометрии насыщаемой детали. Во избежание оплавления деталей, процесс диффузионного борирования в промышленных условиях ограничивают верхним пределом температуры насыщения 1150 °С, при этом наибольшая температура борирования большинства сталей, установленная в большинстве литературных источников и нормативно-технической документации на процесс борирования находится в интервале температур 870 – 950 °С. Исключение могут составлять высоколегированные стали, когда предел максимальной температуры процесса борирования можно повысить до 1050 °С, однако даже такая температура редко используется.

Применяемые в промышленности методы диффузионного борирования: борирование в порошковых смесях, жидкостное электролизное и безэлектролизное борирование – имеют наибольшее распространение и применимы в условиях производства от единичного до массового в зависимости от массо-габаритных параметров упрочняемых изделий. Методы борирования из насыщающих обмазок и паст, а также борирование в псевдокипящем слое распространены гораздо меньше и применяются как правило, в условиях единичного и мелкосерийного производства [6, 14–17, 33, 34].

Встречаемые в литературных источниках насыщающие среды для борирования всеми способами за исключением газового и борирования из расплавов, основаны на аморфном либо кристаллическом боре, карбиде и других соединениях бора. В качестве так называемых «балластных» добавок, регулирующих насыщающую способность смеси и предотвращающих спекания в составы вводят инертные соединения Al_2O_3 или каолин. Для активации бора и интенсификации процесса доставки активированных его атомов к насыщаемой поверхности добавляют неболь-

шое количество добавок-активаторов, в качестве которых обычно выступают галогидные соединения щелочных и щелочноземельных металлов (фториды, хлориды). Большинство насыщающих смесей, встреченных в литературных источниках являются вариациями смеси состава $99,5\% [70\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 30\% \text{B}_4\text{C}] + 0,5\% \text{NaF}$ [6, 29]. Диффузионное борирование порошковым способом проводят в герметизируемых контейнерах, изготовленных из коррозионно-стойкой и жаростойкой стали. Интервал температур выбирается исходя из требований для термообработки насыщаемой марки стали и находится в пределах $900\text{--}1100^\circ \text{C}$. Время выдержки при температурах насыщения отсчитывают по прогреву всего контейнера с упрочняемыми деталями до температуры насыщения и составляет обычно от 4 до 6 часов. Общее время процесса насыщения в герметизируемых контейнерах с порошковой засыпкой, отсчитываемое от момента помещения контейнера в печь до его выгрузки как правило начинается от 8 ч и может достигать 24–36 ч в случае упрочнения больших партий деталей в одну садку либо деталей, имеющих большие массо-габаритные параметры. Получаемая в результате насыщения толщина слоя боридов зависит от основных факторов, как-то элементный состав насыщаемой стали, температура насыщения, время выдержки при температуре насыщения и может колебаться в пределах 50–300 мкм. Получение боридных слоев большей толщины, по мнению авторов работ [30, 35] и других, нецелесообразно в силу высокой хрупкости слоя боридов большой толщины. При этом хрупкость боридных слоев в зависимости от толщины возрастает экспоненциально, начиная с некоторого значения, характерного для каждой марки стали.

Первым этапом протекания процесса диффузионного насыщения является образование активных атомов насыщающего агента. Так как в борлирующих средах чистый бор используется крайне редко, в силу его дороговизны, (средняя цена порядка 60 тыс. рублей за кг в ценах на начало 2017 года), наибольшее распространение получили его соединения: оксиды, гидроксиды, бориды, бораты, карбид бора и т.д. Для образования активных атомов бора необходимо разложение, либо восстановление соединений-прекурсоров до элементарного бора или активных в диффузионном отношении соединений [5, 29, 32–73].

Составы насыщающих сред необходимо разрабатывать с учетом термохимических потенциалов компонентов, чтобы в итоге при заданной температуре насыщения получить активные атомы бора, способные к поглощению насыщаемой поверхностью. Наиболее предпочтительными, с точки зрения цены, компонентом-поставщиком активированных атомов бора являются бура (тетраборат натрия) и оксид бора (борный ангидрид). В настоящее время в связи с растущим дефицитом карбида бора и ростом его стоимости, направление научных исследований смещается в сторону замены, хотя бы даже частичной, карбида бора на более распространенные соединения бора. К числу таких соединений относятся, в первую очередь, тетраборат бора, который является природным минералом бора и борный ангидрид, который несложно получить из тетрабората натрия. Оба соединения имеют стоимость, в 3–5 раз ниже стоимости карбида бора. Однако данные соединения, как правило, используются только в жидкостных способах диффузионного насыщения, так как использование их в порошковых средах не приводит к образованию атомов бора в газообразном виде [74]. Кроме того, образование расплава на поверхности детали в процессе насыщения значительно усложняет последующую операцию отмывки остатков насыщающей смеси с поверхности детали. В литературе, однако, встречаются противоречивые сведения об использовании тетрабората натрия и борного ангидрида в качестве добавок-заменителей в количестве до 20 масс. % части карбида бора. При этом в ряде публикаций отмечается, что замена части карбида бора тетраборатом натрия либо оксидом бора не оказывает какого-либо влияния на фазовый состав и свойства диффузионных боридных покрытий. В некоторых публикациях отмечается положительная роль таковой замены: снижается количество высокобористой фазы FeB, несколько (на 3–7 %) возрастает толщина боридного слоя. При этом авторы всех публикаций сходятся во мнении, что большие количества буры или оксида бора в качестве замены карбида бора приводят к поверхностным дефектам диффузионного покрытия вследствие приваривания расплавленных частиц этих соединений к насыщаемой поверхности.

Главным препятствием для прямой замены части карбида бора на другие соединения бора является вероятность изменения насыщающей способности сред, а

также вероятность появления жидкой фазы в объеме насыщающей среды в результате расплавления тетрабората натрия или борного ангидрида при температурах диффузионного насыщения. Кроме того, изменение химического состава насыщающей среды в любом случае будет менять термодинамический потенциал генерации активных атомов насыщающих элементов. С учетом того, что термодинамические параметры распада тетрабората натрия, либо борного ангидрида отличаются от параметров распада карбида бора, то для восполнения потерь в количестве генерируемых атомов бора необходим ввод элементов или соединений, способных дополнительно активировать процессы генерации активированных атомов бора.

Восстановление тетрабората натрия или борного ангидрида, как показано в литературных данных [3, 4, 28, 29], посвященных жидкостному безэлектролизному насыщению из соответствующих расплавов – в расплавах достаточной восстановительной способностью обладает и карбид бора. Однако при объемах насыщающей среды, характерных для способов порошкового насыщения, возможно припекание части насыщающей среды к упрочняемой поверхности. При этом очистка поверхности после насыщения может быть затруднена, либо невозможна. И сопряжена с большими трудностями, либо экономическими затратами, нивелирующими экономический эффект от применения диффузионного борирования в сравнении с другими способами. Кроме того, при использовании расплавленных сред на основе буры или борного ангидрида требуется проводить процессы насыщения в специализированных тиглях, обязательно изготовленных из высоколегированных коррозионно- и жаростойких сталей ввиду крайне высокой коррозионной активности таких расплавов. Использование в технологическом процессе дорогих тиглей из специальных сталей также снижает экономическую эффективность применения диффузионного борирования в качестве альтернативы другим способам повышения поверхностной эксплуатационной стойкости упрочняемых деталей.

В случае проведения процесса диффузионного борирования из насыщающих обмазок, паст и шликеров, необходимость в дорогостоящих тиглях из специальных сталей отпадает. Кроме того, в некоторой степени решается проблема появления

жидкофазного расплава, так как нагрев системы «насыщаемая поверхность – насыщающая среда» происходит через слой насыщающей среды, то появление расплава произойдет с наибольшей вероятностью ближе к поверхности. Образовавшийся расплав может быть вытянут на поверхность насыщающей обмазки, прилегающей к печной атмосфере, благодаря силам поверхностного натяжения. Образование расплава на поверхности насыщающей обмазки, прилегающей к печной атмосфере, во-первых, неизбежно в результате окисления компонентов насыщающей среды на поверхности обмазки, во-вторых, образовавшаяся пленка расплава, состоящего из окислов соединений бора и других элементов, входящих в состав насыщающей среды, защищает реакционное пространство под пленкой от воздействия избытка кислорода. При этом небольшие объемы кислорода в результате диффузии в реакционное пространство все-таки проникают и стимулируют окислительно-восстановительные реакции образования активных атомов бора и других насыщающих элементов. Как уже упоминалось ранее, благодаря меньшей толщине насыщающей обмазки по сравнению с толщиной насыщающей среды при порошковом способе насыщения, в случае шликерного способа требуется меньшее время для прогрева упрочняемого изделия до температуры насыщения и, соответственно, начала процесса диффузии.

В тех случаях, когда помимо высокой поверхностной твердости, требуются высокие показатели твердости основного металла, борированные детали могут быть термообработаны. Одним из технологически и экономически выигрышных методов борирования считается способ упрочнения из обмазок [4, 33, 36–38,] к тому же химико-термическая обработка из обмазок позволяет местно упрочнять детали больших и очень больших размеров. Шликерный метод насыщения позволяет проводить последующую термическую обработку, не прибегая к повторным нагревам и оставшийся после ХТО на поверхности насыщаемой детали шликер, во-первых, стабилизирует скорость охлаждения стали при закалке, во-вторых, защищает от окисления диффузионно-упрочненную поверхность при переносе детали из нагревательной печи в закалочную среду. Экономичность этого способа по срав-

нению с порошковыми и жидкостными заключается в значительно меньших затратах насыщающей смеси на единицу насыщаемой поверхности, достигающих да 10 крат. Кроме того, меньшая толщина малотеплопроводной насыщающей среды позволяет значительно (в разы – от 3 до 15 раз) сократить время прогрева упрочняемой детали в обмазке до величин, соответствующих прогреву необмазанной детали при термической обработке, что позволяет повысить энергоэффективность химико-термической обработки. К недостаткам шликерного способа диффузионного насыщения относятся нестабильность толщины диффузионного слоя и вероятность прогара насыщающей обмазки в процессе насыщения в случае недостаточности ее слоя.

По сведениям авторов [20], из основных легирующих сталь элементов, никель, алюминий, кремний, медь, марганец оказывают слабое влияние на толщину боридного слоя. Углерод и сильные карбидообразующие элементы – хром, молибден, вольфрам, ниобий, титан, ванадий и цирконий приводят к снижению толщины слоя боридов. Сила их влияния на уменьшение толщины слоя боридов возрастает от углерода к цирконии. В работах [6, 30] также приведены рекомендуемые максимальные величины толщины боридного слоя на сталях различных классов: для нелегированных и легированных сталей с содержанием углерода до 0,4 масс. % и общим содержанием легирующих элементов, не превышающим 5–7 масс. %, толщину слоя боридов не рекомендуется превышать более 300 мкм, для нелегированных и легированных сталей с содержанием углерода от 0,4 до 0,8 масс. % и общим содержанием легирующих элементов, не превышающим 5–7 масс. % – 250 мкм, для сталей с любым содержанием углерода и общим содержанием легирующих элементов, превышающим 5–7 масс. % не рекомендуется превышать толщину слоя боридов больше 100 мкм. Данные рекомендации объяснены высокой хрупкостью диффузионных боридных покрытий и высокой вероятностью растрескивания и самоскола боридного слоя при превышении рекомендованных его толщин.

В силу того, что основным легирующим элементом подавляющего большинства сталей является углерод, то представляет интерес вероятность образования диффузионных слоев на стали, частично либо полностью состоящих из карбида

бора. Диаграмма равновесного состояния бор-углерод по данным работ [32, 39] представлена на рисунке 1.3.

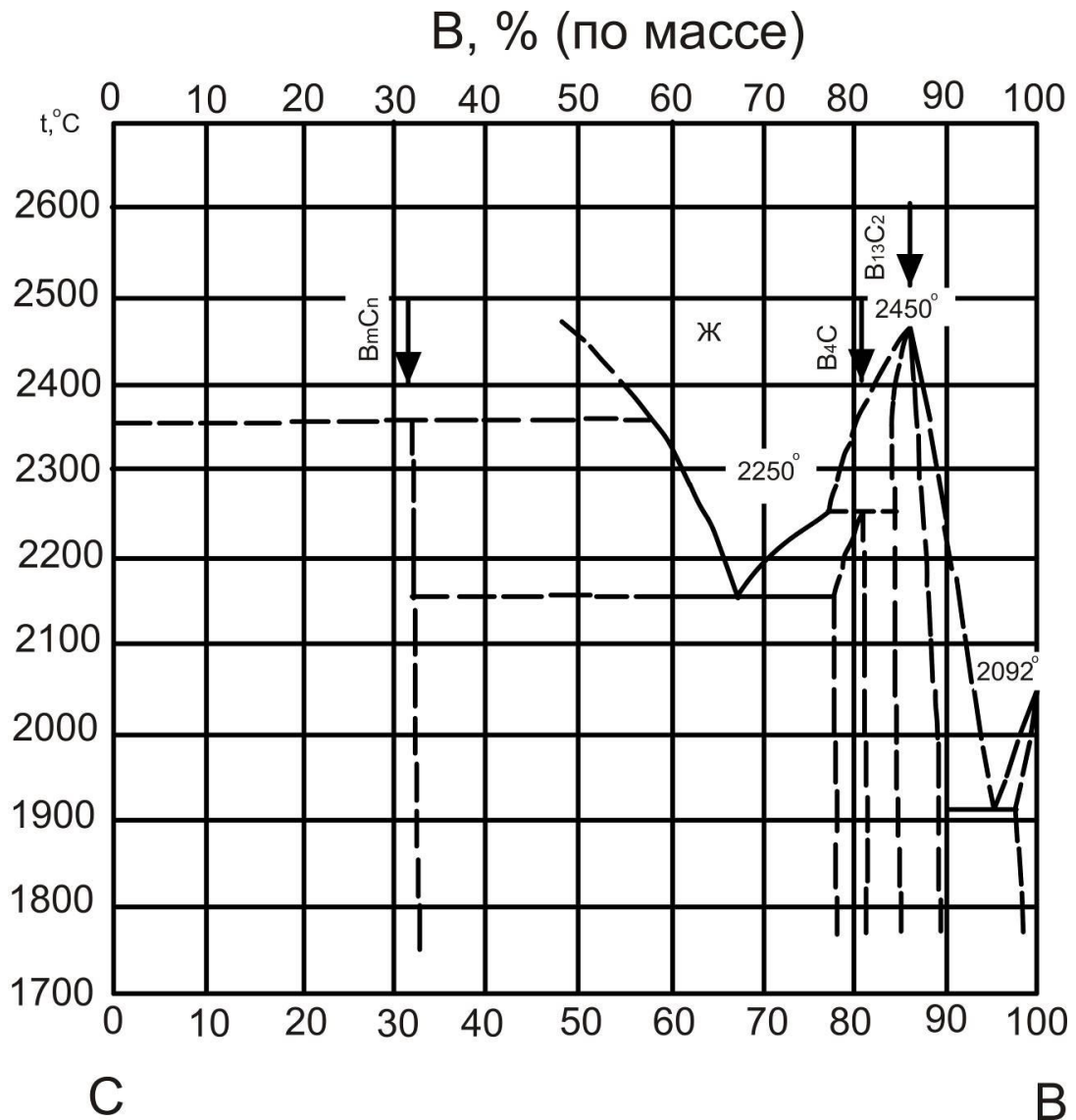


Рисунок 1.3 – Диаграмма равновесного состояния бор – углерод

В нашем случае наибольший интерес представляет часть данной диаграммы, до концентрации бора, равной 50%, где показаны соединения бора и углерода различного состава с общей формулой B_mC_n . Исходя из диаграммы, образование карбидов бора если и возможно, то их содержание в диффузионном покрытии на сталях будет ничтожно мало так по причине того, что содержание углерода в большинстве используемых в народном хозяйстве сталей не превышает 1 масс. %. И маловероятно, что весь углерод из этого количества может быть израсходован на образование карбидов бора.

При борировании чугунов, содержащих значительно большее количество углерода, возможность образования и последующего обнаружения в слое боридов соединений бора и углерода должно возрасть. По крайней мере, по мнению авторов работы [30], существует очень высокая вероятность, что при борировании чугунов карбиды бора будут образовываться на границах графитных фаз.

Однако, ни в одной работе, посвященной борированию железоуглеродистых сплавов сведений об обнаружении карбидов бора не обнаружено. То есть, данные соединения либо не образуются при реализуемых способах борирования железоуглеродистых сплавов, либо их содержание находится в следовых количествах, не обнаруживаемых использованным для анализа оборудованием. Авторы ряда работ [14, 20, 24] приходят к мнению, что карбиды бора все же не образуются при борировании железоуглеродистых сплавов в силу невысокого энергетического эффекта их образования по сравнению с образованием соединений с железом. Кроме того, исследуя диаграмму, приведенную на рисунке 1.3, можно прийти к выводу, что для образования карбидов бора при диффузионном борировании железоуглеродистых сплавов требуются температуры, превышающие температуру плавления всех железоуглеродистых сплавов (соответственно порядка 2350 °С для образования карбидов бора и 1300–1500 °С – температура плавления большинства железоуглеродистых сплавов).

Хромирование. Хромированию подвергают изделия, работающие: а) в условиях износа при низких и высоких температурах в воздушной атмосфере; б) при высоких и низких температурах в средах, вызывающих химическую и электрохимическую коррозию; в) работающие в условиях усталостного нагружения различного генезиса – механическую, термическую, коррозионную и т.д. усталость.

Диффузионное хромирование в промышленных условиях осуществляют в основном четырьмя методами: из порошковых засыпок, из паровой фазы в вакууме, газовым прямоточным либо циркуляционным, насыщением в расплавах солей.

В случае насыщения из порошковых засыпок и газовом методе насыщения основным переносчиком атомов хрома выступают хлориды хрома, основным среди которых является дихлорид хрома CrCl_2 , который при температурах насыщения

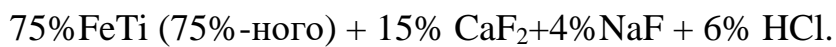
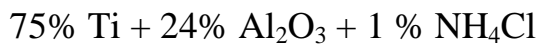
находится в газообразном состоянии. При насыщении из порошковых засыпок ди-хлорид хрома образуется в результате реакций компонентов порошковой смеси. В случае насыщения из газов CrCl_2 может быть получен в ходе реакции между газообразным хлором и гранулированным хромом как непосредственно в рабочем объеме, так и специализированном реакционном объеме и затем только доставлен в рабочий объем. Процесс диффузионного хромирования как правило, ведут при температурах от 1000 до 1200° С, длительность насыщения находится обычно в пределах от 3 до 6 ч. На всех сталях образуются диффузионные слои, имеющие четкую, гладкую границу раздела с основным материалом. На углеродистых сталях типа Ст3, имеющих содержание углерода до 0,35 масс. % образуются диффузионные слои, имеющие толщину до 0,25 мм. Фазовый состав таких слоев представляет собой с поверхности слоя твердый раствор железа в хrome и далее, по мере удаления от поверхности покрытия переходящий в твердый раствор хрома в железе. На углеродистых сталях с содержанием углерода более 0,4 масс.% в диффузионном покрытии начинают появляться карбиды хрома, толщина диффузионных хромистых покрытий может достигать 0,18 мм. На углеродистых сталях, начиная с эвтектоидных сталей типа стали У8 толщина слоя при равных условиях может достигать 0,03–0,07 мм, при этом сам слой представляет собой различные карбиды хрома, легированные железом [3, 5, 26–28].

Жидкостное хромирование обычно проводят в ванне, составленной из хлористых солей калия, магния, бария, кальция, натрия. Состав ванны подбирают таким образом, чтобы температура плавления ванны была меньше на 50–100 °С температуры термической обработки насыщаемой стали. Содержание хлоридов хрома CrCl_2 и CrCl_3 находится в пределах 15–20 % от массы ванны. Соотношение $\text{CrCl}_3 \div \text{CrCl}_2$, может колебаться в пределах от 1÷5 до 1÷7 в зависимости от состава хромируемого сплава и оказывает определенное влияние на толщину и качество получаемого диффузионного покрытия.

Хромирование из паровой фазы ведут в вакууме также при температуре 1000 – 1200 °С, при этом на армко-железе толщина слоя достигает 0,7 мм при времени насыщения 12 ч, на стали 40 при тех же условиях – 0,1 мм [5, 6].

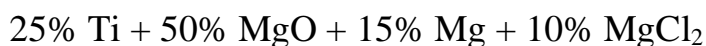
Титанирование. Титанирование проводят с целью повышения коррозионной стойкости железо-углеродистых сплавов, а также с целью повышения твердости, износостойкости и кавитационной стойкости, средне- и высокоуглеродистых сталей. По данным работ [5, 6, 38], титанирование можно проводить в порошковых средах, в расплавах солей (электролизным и безэлектролизным способами), в паровой фазе (в вакууме) и в газовой фазе.

Для порошкового титанирования рекомендуют смеси следующего состава [52, 53]:



Процесс ведут при 1000-1200° С в течение времени порядка 10 часов. На стали с 0,3 % углерода, при 1150° С в течение 8 часов формируется титанированный слой толщиной 300-500 мкм, с концентрацией титана на поверхности до 80 %. Слой состоит из столбчатых зерен α - фазы. По границам столбчатых зерен и внутри их, располагается карбид титана (TiC), в результате чего, поверхностная микротвердость достигает 22000-27000 МПа.

Для титанирования чугунов рекомендуется смесь:



Титанирование из паровой фазы проводят в контейнерах с полками, на которых укладывают титан, а между ним изделия. Изделия следует располагать в непосредственной близости от титана. Заполненный контейнер закрывают крышкой и помещают в муфель с внешним обогревом. По достижении вакуума 10^{-2} - 10^{-3} Па, муфель нагревают до 950-1000 °С и дают выдержку для получения требуемой толщины слоя. При 1050° С и $\tau=16$ часов, толщина слоя на сталях 08кп, 30 и 45, составляет 340, 130 и 80 мкм соответственно.

Газовое титанирование проводят в газовых смесях: $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2$, $\text{TiI}_4 + \text{H}_2$ и $\text{TiBr}_4 + \text{H}_2$ отечественная промышленная технология газового титанирования основана на взаимодействии титановой губки или титанового порошка с парами четыреххлористого углерода (CCl_4), при температуре 1000 °С и давлении 10^{-1} Па. В ре-

зультате чего образуются хлориды титана (TiCl_2 , TiCl_3 и TiCl_4), в которых и производится процесс титанирования. Атомарный титан образуется за счет реакций диспропорционирования.

При электролизном титанировании используют расходуемый титановый электрод или ведут электролиз самого расплава. В первом случае, используют расплавы системы KCl-NaCl-TiCl_2 , при содержании TiCl_2 в пересчете на титан $\sim 5\%$. Растворимым электродом (анодом) служит титановый тигель. Электролиз ведут в атмосфере аргона над зеркалом ванны при плотности тока $0,1-0,3 \text{ А/см}^2$, при температурах $800-900^\circ\text{C}$. Толщина слоя достигает нескольких десятков микрон (при $\tau=4-6 \text{ ч.}$)

При отсутствии растворимого титанового анода, процесс можно вести в расплаве $16\% \text{ K}_2\text{TiF}_6 + 84\% \text{ NaCl}$.

Анодом служит графит, катодом - обрабатываемая деталь. Процесс проводят при $800-900^\circ\text{C}$ и плотности тока 95 А/дм^2 . Процесс ведут до получения слоя толщиной $20-75 \text{ мкм}$. Этого достаточно для придания поверхности антикоррозионных свойств.

Безэлектролизное титанирование можно проводить в расплаве $90\% \text{ NaCl} + 10\% \text{ TiO}_x$, где $x < 1$ (сильно загрязненный кислородом титан либо титановая губка).

При 950°C в течение 4 ч. На стали 08 образуется слой толщиной 75 мкм , из которых 10 мкм , приходится на интерметаллид TiFe_2 (с поверхности), остальное - на α -фазу. При 1000°C за 4 ч на сталях У12, ШХ15 и Х12М образуется слой карбида титана толщиной $15-27 \text{ мкм}$.

После титанирования детали подвергают закалке и отпуску с целью устранения продавливания тонкого поверхностного слоя при эксплуатации изделия. Структура, фазовый и химический состав титанированного слоя зависят главным образом от химического состава стали, содержания в ней углерода и режима насыщения.

На поверхности железа и низкоуглеродистых сталей образуется интерметаллидная зона TiFe_2 ($30\% \text{ Ti}$) и (или) TiFe ($46,1\% \text{ Ti}$), под которой за линией раздела

располагается зона твердого раствора титана в α -железе (α -фаза). И лишь при вакуумном титанировании (очень высокая активность) на поверхности железа концентрация титана повышается до 70-75% и возникает зона α - титана с редкими включениями TiFe, далее следует интерметаллидная зона и зона α - фазы.

На сталях с содержанием углерода выше 0,1% C, всегда образуется зона карбида титана (TiC).

На сером чугуна при титанировании в вакууме образуется зона TiC. Концентрация в ней титана достигает 80-87 %. Следующая за ней зона представляет собой легированный перлит, в котором располагаются округлые включения графита и на границе с основной третью зона - зона α - фазы.

При титанировании, как сталей, так и чугунов благодаря встречной диффузии углерода из подложки в карбидный слой под титанированным слоем возникает зона частичного обезуглероживания.

Титанированные низкоуглеродистые стали обладают высокой коррозионной стойкостью в морской воде, холодной и кипящей HNO_3 , в промышленных водах, в яблочном соке и т.д. Титанирование при температурах 900-1050 °C в течение 3-5 ч резко повышает эрозионную и кавитационную стойкость сталей. Слои из карбида титана помимо высокой коррозионной стойкости имеют высокую твердость и износостойкость. Микротвердость слоя TiC составляет 30000-38000 МПа и доходит до 40000-45000 МПа.

Титанирование повышает износостойкость стали X12M в условиях сухого трения скольжения без смазки в 7 раз, а абразивную износостойкость стали У10 - в 7,5 раз.

1.3. Процессы двух- и более компонентного диффузионного насыщения

Процессы однокомпонентного насыщения бором, хромом и титаном имеют различные недостатки, которые ограничивают область применения упрочненных

однокомпонентным насыщением изделий. Основными недостатками однокомпонентных покрытий являются:

- высокая хрупкость диффузионных боридных покрытий, особенно ярко проявляющаяся в условиях, когда на упрочненной поверхности присутствует моноборид железа FeB;
- образование обезуглероженной прослойки между диффузионным покрытием и основным материалом в случае хромирования и титанирования;
- образование диффузионных покрытий, представляющих собой твердые растворы или интерметаллидные соединения, обладающие низкой износостойкостью в случае хромирования или титанирования сталей с содержанием углерода менее 0,4 масс. %.

При комбинации соответствующих однокомпонентных процессов в многостадийном процессе либо, если это технологически возможно, то в условиях одновременного насыщения одновременно несколькими элементами возможно получение покрытий, которые имеют более высокие по сравнению с однокомпонентными свойства. А недостатки, такие как высокая хрупкость боридных слоев, обезуглероженный подслоя при хромировании и титанировании – нивелируются.

Боротитанирование. Применение комплексного насыщения поверхности одновременно бором и титаном обусловлено, прежде всего, необходимостью улучшения механических свойств диффузионного боридного слоя. В случаях, когда поверхность с диффузионным слоем высокой хрупкости интенсивно изнашивает рабочую поверхность сопрягаемой детали.

Диаграмма состояния бор – титан приведена на рисунке 1.4 согласно этой диаграмме, конгруэнтно плавится диборид титана, моноборид титана образуется по перитектической реакции.

Диборид титана TiB_2 имеет высокие микротвердость (34000 МПа), износо- 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, боротитанированные слои получают с помощью последовательного насыщения [3, 6, 40]. 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, что толщина боридного слоя в процессе титанирования практически не изменяется, это свидетельствует о том, что в данных условиях не происходит рассасывание боридного слоя.

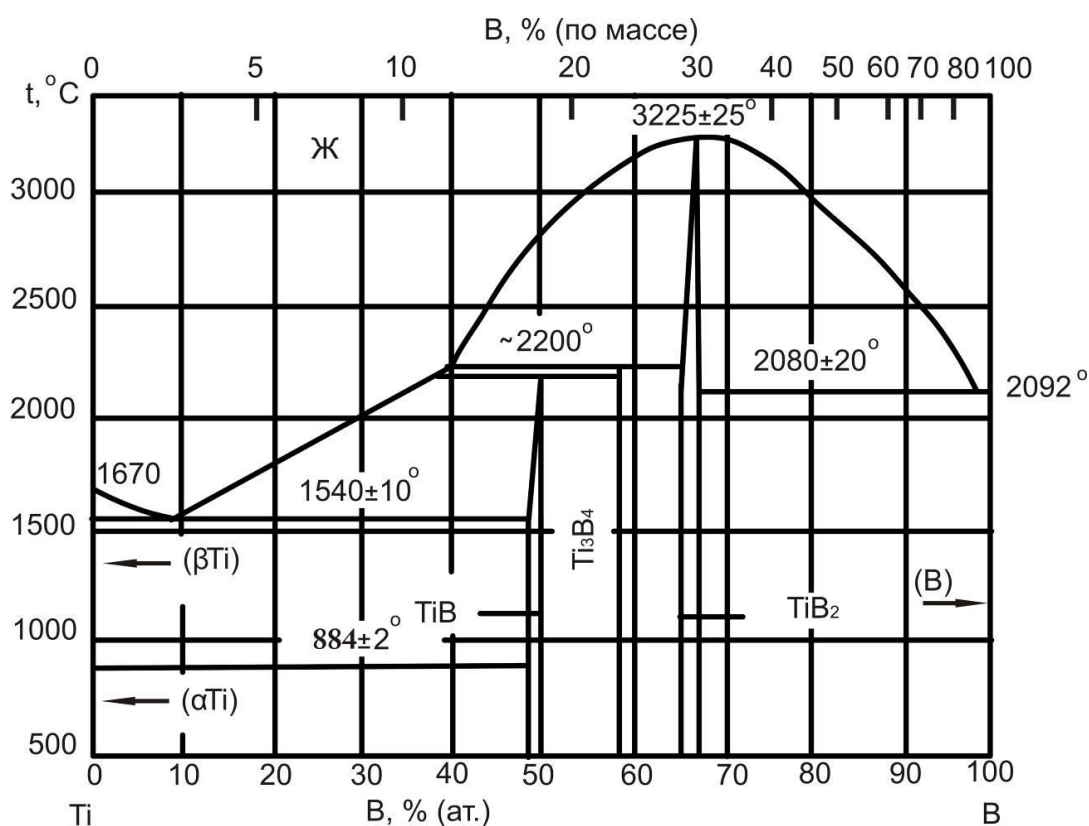


Рисунок 1.4 – Диаграмма состояния бор – титан [32]

Борирование железа и сталей после титанирования незначительно влияет на структуру и микротвердость титанированного слоя. Слои, полученные борированием титанированных слоев как правило представляют собой на поверхности 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. В данном случае верхняя часть диффузионного слоя состоит из боридов железа, легированных 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. При этом стойкость изделий выше, чем после борирования, хромирования, борохромирования и других высокоэффективных процессов ХТО.

В качестве активаторов для процессов боротитанирования можно использовать фторид натрия, фторид аммония, хлорид аммония, тетрафторборат калия, тетрафторборат натрия, тетрафторборат аммония [3, 5, 6, 38]. В качестве насыщающих компонентов используют карбид бора, оксид бора, ферротитан, титан, окись титана. Окись титана предварительно восстанавливают методом алюмотермии.

При титанировании сталей на поверхности зачастую образуются диффузионные слои, состоящие из карбидов титана и титанатов железа. Как сильный карбидообразующий элемент, титан вытягивает углерод из стали, при этом под титанированным слоем образуется обезуглероженный подслой, имеющий пониженную твердость. При комплексном насыщении по результатам измерения микротвердости диффузионного и переходного слоев, обезуглероженного подслоя обнаружено не было.

Так как диффузия легче протекает по границам зерен, имеющих большое количество дефектов кристаллического строения, то на границах зерен также можно увидеть включения и прослойки боридов, карбидов и карбоборидов. Прилегающая к границам часть зерен также легирована бором и титаном, что приводит к повышению микротвердости переходной зоны по сравнению с основным металлом.

Данный эффект положительно сказывается на повышении износостойкости диффузионного слоя, так как приводит к снижению вероятности его продавливания.

Боротитанирование малоуглеродистой мартенситно - стареющей стали H18K8M5T не привело к образованию явного диффузионного слоя, но на поверхности стали микротвердость достигает 17000 МПа [4]. Согласно дюрOMETрическим данным, возможно предположить взаимодействие бора, титана, железа с легирующими элементами и образование достаточно сложных соединений. При этом нужно учитывать химическую активность элементов в различные периоды насыщения.

Здесь имеет место распределение диффузионной активности бора и титана по времени. Если же, в первоначальный период насыщения наблюдается активная диффузия бора вглубь металла, то в последующем идет рост диффузионного слоя за счет диффузии титана. В промежутке между этими слоями обнаруживается подслой с достаточно низкой микротвердостью. Предположительно это обезуглероженные соединения железа с титаном, учитывая, что бор оттесняет углерод вглубь металла, а титан, наоборот, вытягивает [41].

Комплексное (одновременное) насыщение бором и титаном является перспективным методом повышения эксплуатационных свойств поверхности деталей машин. Комплексные боротитанированные слои особенно актуальны для поверхности деталей, работающих в условиях гидроабразивного износа. Износостойкость возрастает до 7 раз вследствие изменения коэффициента трения.

Борохромирование. Диаграмма состояния бор-хром приведена на рисунке 1.5. Наибольший интерес представляют фазы CrB и CrB₂, которые являются стабильными (плавятся без разложения соответственно при 2100 и 2200 °C). Остальные фазы образуются по перитектическим реакциям. Имеются области твердых растворов B в Cr и Cr в B.

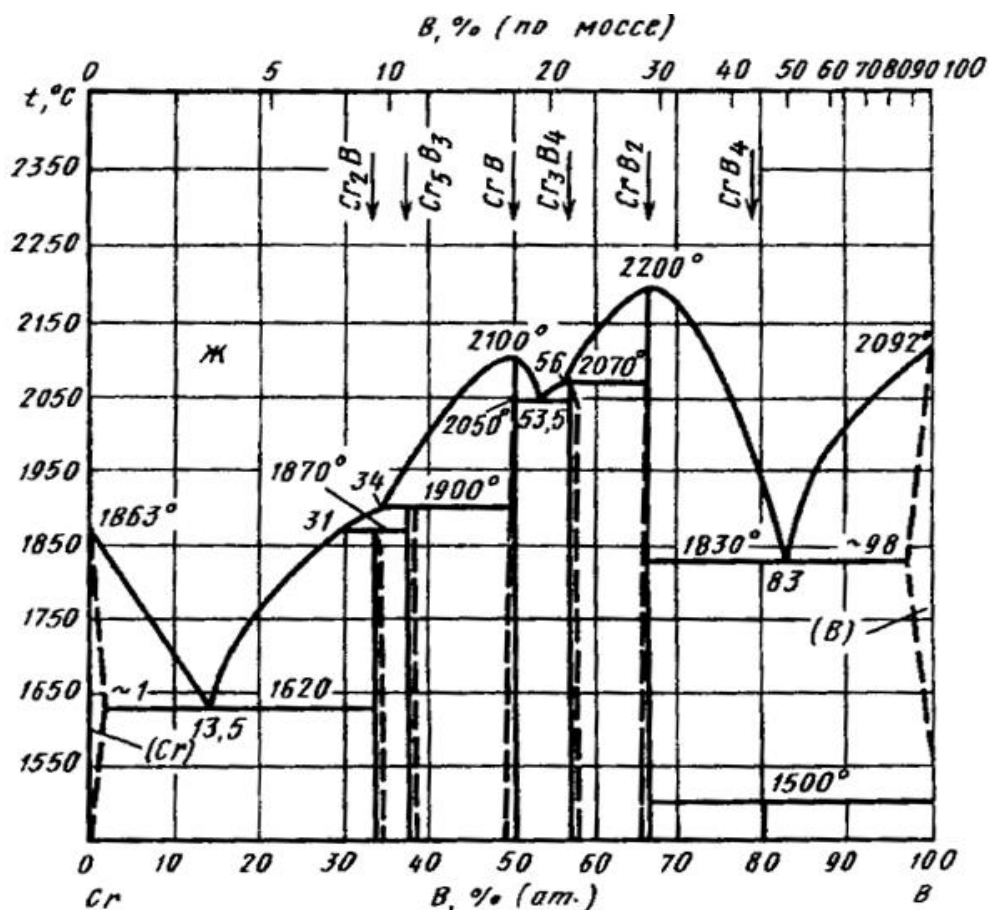


Рисунок 1.5 – Диаграмма состояния бор-хром [46]

Борохромированные слои имеют более высокую нагрузочную способность по сравнению с боридными слоями за счет большей твердости. Нагрузочная способность и износостойкость борохромированных слоев по сравнению с борированными выше соответственно в 1,75 и 2-4 раза [4-18].

В литературе описаны различные способы получения борохромированных покрытий на сталях, осуществляемых как правило, последовательным насыщением. При этом в зависимости от последовательности насыщения получают покрытия, имеющие несколько различные свойства: при борировании предварительно хромированного покрытия в большей степени повышается износостойкость, тогда как при хромировании предварительно борированного материала в большей степени растет коррозионная стойкость [1–25]. Одновременное борохромирование разработано и опробовано в лабораторных условиях. В АлтГТУ им.

И.И. Ползунова, под руководством А.М. Гурьева разработаны составы и технологии одновременного борохромирования из насыщающих обмазок [4, 7, 8, 36], опробованные в реальной эксплуатации и показавшие более высокие показатели износостойкости и коррозионной стойкости по сравнению с борированием.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что двухкомпонентное насыщение бором и хромом, а также бором и титаном позволяет улучшить характеристики как самих покрытий, так и переходной зоны под этими покрытиями: избавиться, либо в значительной степени снизить толщину обезуглероженного подслоя, характерного для хромирования и титанирования, повысить пластичность для боридных покрытий при сохранении износостойкости. Однако, двухкомпонентные покрытия обладают также некоторыми недостатками, к числу которых можно отнести все еще достаточно высокую хрупкость диффузионного слоя, пониженную коррозионную и износостойкость в условиях, когда сочетаются различные виды износа и воздействие коррозионно-активных сред (кислот, щелочей и т.д.) и в условиях воздействия высоких температур.

Таким образом, анализируя технологии получения диффузионных покрытий на сталях и свойства диффузионных покрытий, получаемых одно- и двухкомпонентным насыщением бором, хромом и титаном, будет логичным предположить, что одновременное насыщение бором, хромом и титаном позволит получить покрытия с более высокими эксплуатационными свойствами: благодаря насыщению бором будет получен игольчатый слой, имеющий высокую адгезию к основному материалу и будет исключена обезуглероженная зона, присущая хромированию и титанированию. Совмещенное с борированием насыщение одновременно хромом и титаном позволит повысить одновременно твердость и пластичность диффузионного покрытия и кроме того, имеется высокая вероятность повысить коррозионную стойкость диффузионного покрытия как в растворах кислородсодержащих так и бескислородных кислот а также стойкость против высокотемпературной коррозии. Для выяснения возможности одновременного насыщения металлов бором, хромом и титаном и прогнозирования структурно-фазового состояния трехкомпонентных

покрытий необходимо рассмотреть теоретические основы одновременной многокомпонентной химико-термической обработки.

Для объяснения и прогнозирования структурно-фазового состояния диффузионных покрытий преобладают две теории формирования диффузионных покрытий [42–44]: атомная и реакционная (реактивная).

Согласно теории реакционной диффузии [42, 44], для образования диффузионных слоев обязательно концентрация диффундирующего элемента должна достигать предельной растворимости – образование диффузионного покрытия может происходить по механизму образования и последующего роста зародышей новых фаз, представляющих собой соединения диффундирующего и основного элементов. Одной из «сильных» сторон данной теории является то, что она позволяет объяснить твердофазные реакции формирования диффузионных покрытий, фазовый состав которых не соответствует равновесному, приведенному на диаграммах состояния. В дальнейшем, при развитии процесса реакционной диффузии, система может прийти в равновесное состояние либо состояние, близкое к равновесному. Кроме того, благодаря теории реакционной диффузии достаточно хорошо можно объяснить характерное игольчатое строение боридных слоев либо формирование столбчатых, либо «пальцевидных» кристаллоподобных фаз при других методах химико-термической обработки (цинковании, хромировании и т.д.). Также благодаря теории реакционной диффузии легко объясняется присутствие в диффузионных покрытиях «новых» метастабильных фаз, не формирующихся при данной температуре в равновесных условиях. Либо отсутствие некоторых фаз, которые можно ожидать в соответствии с диаграммой состояния. К недостаткам теории реакционной диффузии можно отнести относительно слабую трактовку следующих положений:

- 1) механизм подвода диффузионно-активных атомов к фронту реакции – согласно теории, атомы диффундирующего элемента подводятся к границе реакции путем «квазиатомной» диффузии, так как в ходе формирования диффузионного покрытия, сформировавшиеся новые фазы представляют собой не молекулы и соеди-

нения, а некие комплексы, имеющие такую же химическую формулу, как у соответствующих молекул и соединений, но связь между формирующими атомами в которых осуществляется по механизмам, аналогичным хемосорбции;

2) неопределенность в вопросе приоритета формирования новых фаз в случае нестационарных условий химико-термической обработки характеризующихся относительно высокими скоростями нагрева/охлаждения и/или длительности выдержки при температуре насыщения. – Последовательность формирования фаз не всегда подчиняется стандартным термодинамическим условиям, а может зависеть от таких факторов, как агрегатное состояние реагирующих веществ (нахождение хотя бы одного из реагентов в газообразном, кристаллическом либо жидком состоянии), аллотропическая модификация реагентов (применительно к борированию из чистого бора, например, - нахождение его в аморфной либо в кристаллической форме), чистота поверхности реагирующих материалов, наличие в реагентах примесей и т.д.;

3) концентрационной зависимости коэффициента диффузии, характеризующего скорость диффузии и кинетику формирования диффузионного слоя.

Теория атомной диффузии является наиболее полно изученным процессом и легче поддается интерпретации с позиций физики твердого тела [42–48]. В процессе атомной диффузии перемещение атомов диффузанта осуществляется по механизмам, приведенным на рисунке 1.1 и в результате такой диффузии в первую очередь образуются твердые растворы диффундирующих атомов в кристаллической решетке металла-растворителя. По достижении предельной концентрации при данной температуре возможно формирование новых фаз либо соединений. Фазообразование в диффузионном покрытии по теории атомной диффузии происходит в последовательности, определяемой соответствующим температуре насыщения изотермическим сечением диаграммы состояния диффузанта и материала-растворителя (рисунок 1.6).

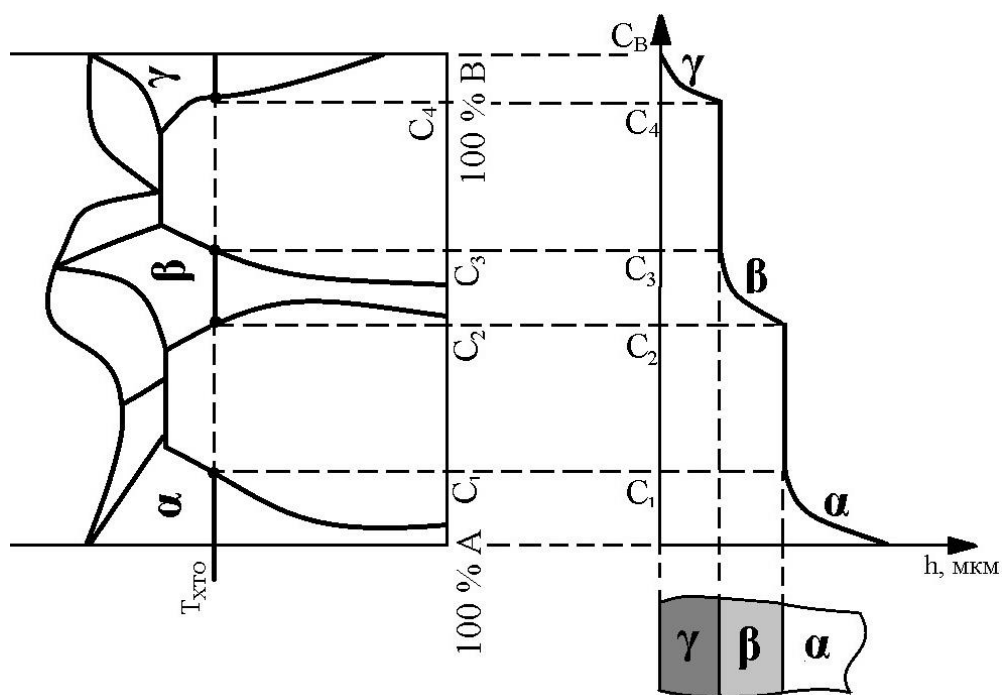


Рисунок 1.6 – Схема образования диффузионных слоев в соответствии с равновесной диаграммой состояния и формирование структурно-фазового состояния диффузионного слоя при химико-термической обработке согласно теории атомной диффузии

Согласно схеме, приведенной на рисунке 1.6, в начальный момент времени на поверхности насыщаемого материала (материал «А» на диаграмме) образуется твердый раствор с переменной концентрацией насыщающего элемента «В» в насыщаемом материале «А». По мере роста концентрации и по достижении предельного значения концентрации (точка C_1) элемента «В» в твердом растворе, на насыщаемой поверхности будут возникать зародыши, а затем и слой α -фазы.

По мере роста слоя α -фазы и дальнейшего накопления на поверхности диффундирующего элемента «В» по достижении концентрации C_2 на поверхности начинают появляться зародыши β -фазы. По мере дальнейшего течения процесса диффузии, сопряженного с ростом слоев α - и β -фаз, по мере достижения на поверхности насыщаемого материала «А» диффундирующим элементом «В» концентрации C_4 , на поверхности образуются зародыши γ -фазы.

Так как согласно диаграмме, равновесное состояние достигнуто, новых фаз не образуется. Происходит рост диффузионного слоя за счет увеличения толщины

слоев всех трех фаз. Рост диффузионного слоя в металлах, согласно теории атомной диффузии, пропорционален коэффициенту диффузии D , зависимость которого можно описать уравнением Аррениуса [42, 44]:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}. \quad (1.1)$$

А сам закон роста диффузионного слоя, имеющего однофазное строение может быть выражен через коэффициент диффузии [42, 44]:

$$h^2 = 2D \cdot \tau, \quad (1.2)$$

Теория атомной диффузии также имеет слабости:

1) Накоплено достаточно экспериментальных данных, в которых в диффузионном покрытии одна из фаз в процессе диффузионного насыщения либо не формируется вовсе, либо формируется позже, чем это соответствует на диаграмме состояния;

2) слабо объясняется диффузия малорастворимых элементов, не образующих твердые растворы, либо образующие их в исчезающе малых концентрациях.

Таким образом при рассмотрении основных существующих теорий диффузии выявлено, что процессы химико-термической обработки в полной мере не может описать ни одна – каждая из теорий описывает процесс лишь частично.

Наиболее логично будет соединение сильных положений каждой из теорий там, где это необходимо. То есть, в случае взаимной диффузии малорастворимых элементов, образование диффузионного слоя наилучшим образом можно описать исходя из теории реакционной диффузии, согласно которой наибольшим приоритетом образования обладает фаза, термодинамический потенциал формирования которой будет минимальным. Подвод диффундирующих атомов к фронту реакции удобно описывать исходя из положений атомной диффузии.

Кроме непосредственно параметров диффузии на диффузионную активность диффундирующих атомов в значительной степени будет оказывать структурно-фазовое состояние насыщаемого материала: возможность фазовых переходов при температуре насыщения, размер зерна, состояние и площадь границ между зернами и фазами и т.д. Влияние структурно-фазового состояния хорошо прослеживается

при сравнении экспериментальных данных в случае многократных дублирований опыта на одном и том же материале, имеющем некоторые различия в исходном структурно-фазовом составе.

Согласно теории атомной диффузии, переходы диффундирующих в кристаллической решетке атомов могут осуществляться преимущественно по ее дефектам. Накопленный на настоящее время массив экспериментальных данных по изучению диффузии в моно- и поликристаллических материалах свидетельствует о различии параметров диффузии в них. Одним из факторов влияния на скорость диффузии является ориентация кристаллической решетки по отношению к градиенту диффузии. Разница скоростей диффузии по различным кристаллографическим плоскостям в основном характерна для несимметричных кристаллических решеток, например, гексагональной решетки. Для материалов с кубической решеткой разность скорости диффузии находится на уровне ошибки эксперимента. Также необходимо отметить, что по мере повышения температуры процесса диффузии даже в несимметричных кристаллических решетках происходит снижение разницы коэффициентов диффузии по разным кристаллографическим плоскостям.

Резюмируя вышесказанное, можно сделать вывод, что деформация кубических решеток также способна увеличить скорость диффузии по некоторым кристаллографическим плоскостям. Добиться деформации кристаллической решетки можно различными способами: механическим наклепом, термическим наклепом и т.п. Кроме того, наклепанное состояние также характеризуется высокой плотностью и повышенным количеством дефектов кристаллической решетки, возникающим при ее деформации. В случае осуществления диффузии при температурах ниже предела рекристаллизации, такой прием как деформация кристаллической решетки позволит повысить скорость диффузии.

По данным авторов [9, 42, 44–45, 49,], процессы диффузии относятся к структурно-чувствительным свойствам кристаллической решетки материалов. Данное утверждение означает, что наличие дефектов кристаллического строения, обусловленное дефектами строения, в том числе атомами примесей даже в исчезающе малом количестве, способно приводить к изменению скорости диффузии в широких

пределах. Особенно сильно на скорость диффузии влияют примеси, причем независимо от того, будут это примеси внедрения либо замещения. Кроме того, кристаллическая решетка реальных материалов, являющаяся одновременно поверхностью материала, как правило, претерпевает некоторое сжатие в результате действия сил поверхностного натяжения и других поверхностных эффектов. Все дефекты кристаллического строения, независимо от их природы, как правило, имеют положительную корреляцию со скоростью диффузии.

При анализе экспериментальных данных по изучению диффузии в моно- и поликристаллы, отмечено, что диффузия в поликристаллические материалы протекает быстрее, причем прирост скорости диффузии может колебаться от разов до порядков. Анализируя структурное состояние и степень поликристалличности, характеристикой которой является размер зерна, можно прийти к выводу, что размер зерна может оказывать определяющее влияние на увеличение коэффициента диффузии. Объяснить явление увеличения скорости диффузии можно исходя из следующего:

1) поверхность кристаллической решетки монокристаллов, составляющих поликристаллическое тело, испытывает те же воздействия, что и поверхность кристаллической решетки (см. предыдущий пункт);

2) согласно данным многих исследователей [9, 42, 50], на границах зерен сосредоточено значительно больше дефектов кристаллической решетки, чем в теле зерна, аналогично это касается и концентрации примесей – на границах зерна она максимальна;

3) Опыты по определению разницы коэффициентов диффузии по границам и по телу зерна дают коэффициенты диффузии, различающиеся в 10^2 – 10^3 раз [5, 51].

При этом отмечается, что наибольший эффект увеличения скорости зерно-граничной диффузии характерен преимущественно для атомов, формирующих дефекты замещения, то есть, имеющих размеры, большие либо сопоставимые с атомами насыщаемого материала. Взаимодействие атомов, формирующих примеси внедрения на коэффициенте диффузии сказывается не так однозначно. Это связано с тем, что атомы примесей внедрения могут без видимых проблем диффундировать

по межатомным плоскостям кристаллической решетки растворителя. Согласно экспериментальным данным [5, 51], энергия активации, а соответственно и коэффициент зернограницной диффузии не зависит от размеров зерна, то есть, влияние размера зерна на прирост коэффициента диффузии носит экстенсивный характер.

Резюмируя вышесказанное, приходим к выводу, что, изменяя размер зерна в насыщаемых материалах можно управлять скоростью диффузии – для ускорения процессов диффузионного насыщения желательно проводить химико-термическую обработку на мелкозернистых материалах при возможно меньшей температуре процесса.

Исходя из экспериментальных данных, а также анализируя выражение (1.2) для толщины диффузионного слоя, очевидно, что коэффициент диффузии имеет некоторую зависимость от концентрации диффундирующего вещества. При этом, согласно данным. Полученным другими исследователями, коэффициент диффузии зависит от температуры процесса, и размера атомов диффундирующего элемента. При этом, температурные прямые коэффициента диффузии различных атомов пересекаются в одной точке на графике при температуре, близкой к температуре плавления с одной стороны, с другой стороны, значение коэффициента диффузии в точке пересечения приближается к коэффициенту самодиффузии. Концентрации самих диффундирующих элементов при этом приближаются к нулю.

В целом, увеличение концентрации диффундирующего элемента в твердом растворе растворителя обычно отрицательно коррелирует с коэффициентом диффузии диффузанта. Однако, в некоторых случаях, особенно при одновременной диффузии нескольких элементов при этом могущих образовывать соединения как между собой, так и с растворителем, энергия активации диффузии диффузантов может уменьшаться, а, следовательно, коэффициент их диффузии может возрастать. Данный факт некоторые исследователи [5, 12, 51] связывают с образованием новых соединений и связей между атомами при возрастании концентрации диффузантов. Кроме того, по свидетельствам [9, 42, 50], предэкспоненциальный множитель D_0 в выражении (1.1), имеющий физический смысл в том, что он показывает элементарный объем, требуемый для осуществления элементарного акта диффузии

[42], может существенно изменяться в большую сторону при росте концентрации диффундирующих атомов. Наряду с предэкспоненциальным множителем при росте концентрации диффузанта имеет место рост и энергии активации диффузии. При этом характер этого роста экспериментальные данные показывают не непрерывный, а скачкообразный, происходящий по достижении определенной концентрации диффузанта. При этом каждому диффузанту свойственно индивидуально значение концентрации в твердом растворе, при которой происходит изменение предэкспоненциального множителя и энергии активации.

1.4. Существующие технологии и составы для диффузионного борирования

На сегодняшний день процессы многокомпонентного насыщения в промышленности практически не применяются, так как требуют высокой культуры производства и высокой квалификации работников. Соответственно и составов для многокомпонентного насыщения на основе бора на российском рынке не существует. На зарубежных рынках таких составов также не найдено. Составы для однокомпонентного насыщения бором российского производства на рынке отсутствуют, на мировом рынке присутствуют составы подразделения hef Groupe немецкой компании Durferfrit GmbH а также составы Borocoat®, BORINOX® и EKABOR® немецкой компании BorTec GmbH & Co. KG. Данные составы могут поставляться как в виде гранул либо порошка (DURBORID® G, EKABOR®, Borocoat®) так и в виде пасты (DURBORID® PASTE, BORINOX®). Характеристики составов приведены в таблице 1.1.

Во всех случаях при насыщении из порошковых смесей производители рекомендуют использовать герметизируемые контейнера с плавким затвором, либо наличие в печи защитной атмосферы из аргона или азота, а при насыщении из насыщающей пасты – обязательное наличие защитной атмосферы [52]. Предпочтение должно отдаваться защитной атмосфере на основе аргона, что само по себе удорожает процесс. Кроме того, для удержания защитной атмосферы необходимо применять либо специальные печи с контролируемой атмосферой (газовые печи), либо контейнеры специальной конструкции со сложной системой клапанов.

Таблица 1.1 – Характеристики составов для борирования

Продукт	DURBORID® G	DURBORID® PASTE	EKABOR®, Borocoat®	BORINOX®
Температура насыщения, °С	850–1000	850–1000	750–950	750–950
Консистенция	Порошок или гранулы от 0,25 до 2 мм	Паста для нанесения кистью либо распылителем	Порошок от 0,25 до 2 мм	Порошок либо паста
Время насыщения, ч	3,5–6	3,5–6	2,5–6	2,5–6
Толщина слоя	60–150	60–135	10–250	10–60
Особенности	–	На водной основе		
Твердость покрытия	до 2000 HV	до 2000 HV	до 2000 HV	до 2500 HV

При насыщении из коммерческих насыщающих сред при условии соблюдения рекомендованных параметров насыщения, образуются равномерные по толщине диффузионные слои, состоящие преимущественно из гемиборида железа Fe_2B .

Таким образом, существующие на рынке в настоящее время коммерческие насыщающие среды для борирования обладают рядом недостатков:

1. Требуется защита насыщающей среды от агрессивной атмосферы путем ведения процесса насыщения в герметичном контейнере, либо использованием печей с контролируемой атмосферой на основе аргона или азота.
2. Имеют достаточно высокую стоимость для российского рынка – порядка 160–190 €/кг.
3. Низкая энерго- и ресурсоэффективность, так как данные составы рекомендуется использовать однократно и после использования их насыщающая способность падает в среднем на 60%, время насыщения из данных смесей также достаточно велико (от 2,5 до 6 ч (в зависимости от марки стали) при температуре 950°C для получения слоя толщиной 70–100 мкм), что приводит к дополнительным энергетическим затратам на поддержание температуры в печи. Информация о многокомпонентных диффузионных покрытиях, получаемых промышленным способом, отсутствует.

Согласно проведенному элементному EDX анализу, основу данных насыщающих сред составляет карбид бора, а активатором выступают карбонаты кальция и бария, так как галогенидных соединений в данных насыщающих смесях не обнаружено. Синтез брутто-формулы составов данных насыщающих сред по данным EDX анализа показал, что они с высокой степени вероятности соответствует составам, описанным в [3, 6, 28, 30, 120, 137] и рекомендованным в качестве борирующих сред для однокомпонентного борирования широкого спектра сталей. Насыщающие среды DURBORID® характеризуются высокой насыщающей способностью – по заявлению производителя, борирование стали 45 в герметизируемом контейнере с плавким затвором в течение 4–6 часов при температуре 900–920°C позволяет достичь толщины боридного слоя 80–160 мкм. Максимальную температуру процесса борирования производитель не рекомендует поднимать выше 950°C, так как при более высокой температуре увеличивается скорость обеднения насыщающей смеси и увеличивается ее спекаемость. Кратность использования порошковой насыщающей среды DURBORID® G по заявлениям производителя 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 условиях атмосферы данная паста применению не подлежит. Аналогичные рекомендации приводятся и на насыщающую среду ECABOR®. В Россию данные составы практически не поставляются в силу их высокой стоимости и малого спроса. Судя по публикациям в российских журналах, предприятия, использующие в своем производстве процессы химико-термического борирования предпочитают пользоваться своими, оригинальными составами.

В результате исследований на кафедре «МиТОМ» БНТУ под руководством д.т.н., проф. Л.Г. Ворошниина, а затем и в АлтГТУ под руководством его ученика, д.т.н., проф. А.М. Гурьева разработаны составы самозащитных насыщающих сред и технологии как для однокомпонентного насыщения бором, так и для комплексного насыщения

бором, хромом, титаном и т.д. [138–146]. Данные среды характеризуются более 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 соизмеримые с составами DURBORID® по толщине (80–150 мкм) диффузионные покрытия на стали 45 при температуре 920–950°C, при в 2 раза меньшем времени насыщения, находящимся в интервале от 1,5 до 3ч. Насыщающая способность практически не изменяется с течением кратности использования вплоть до значения в 12 крат. После истечения кратности использования данные смеси могут быть 100% регенерированы и пущены далее в оборот, обеспечивая, таким образом, безотходное использование насыщающих сред. 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 2017 г.), стоимость регенерации использованной смеси составляет от 40 до 60% стоимости свежей смеси.

1.5. Выводы по главе и постановка задач исследования

Исходя из анализа литературных источников, в российской промышленности из способов химико-термической обработки (ХТО) относительно широко применяются только процессы цементации и азотирования, а также совмещенные процессы насыщения азотом и углеродом. Общая доля ХТО в упрочняющих технологиях не превышает 7–12%, тогда как в Европейском Союзе и США доля ХТО достигает 30% от общего количества поверхностно-упрочненных деталей и активно ведутся исследования по таким процессам как хромирование, титанирование, борирование. Причем, не только сталей, но также титана, алюминия, бериллия, металлокерамических композиционных материалов и др.

Диффузионные покрытия, полученные цементацией, азотированием, нитроцементацией, уступают покрытиям, полученным хромированием, титанированием, борированием, борохромированием, карбоборированием, бороалитированием, бо-

росилицированием, хромотитанированием и т.д. Поэтому разработка новых и совершенствование существующих технологических процессов многокомпонентного насыщения бором совместно с хромом, титаном, алюминием, кремнием и другими элементами позволят значительно повысить эксплуатационные свойства упрочненных деталей.

При формировании диффузионных покрытий методами химико-термической обработки карбидообразующими элементами (хром, титан и т.п.) под диффузионным слоем вследствие восходящей диффузии углерода, образуется обезуглероженная прослойка, что наряду с гладкой границей контакта диффузионного слоя с упрочняемым материалом снижает эксплуатационные характеристики диффузионно-упрочненного изделия в целом и ограничивает область применения диффузионных хромированных и титанированных деталей. Разработка одновременных способов совмещенных с борированием и цементацией процессов хромирования и титанирования в единый процесс бор-хром-титанирования позволит избежать обезуглероживания переходной зоны и, таким образом, повысить механические свойства как диффузионного слоя, так и всего изделия в целом.

Процессы многокомпонентного насыщения неметаллом, в качестве которого могут выступать углерод, бор, кремний и т.д. и металлом (хром, титан, ванадий, никель и т.д.) в современной промышленности реализуются, как правило, в двухстадийных процессах: сначала происходит насыщение одним элементом, затем – другим. Такая организация процесса насыщения нетехнологична, трудоемка и энергозатратна. Необходимо разработать технологичные насыщающие среды и процессы одновременного совмещенного насыщения бором, хромом и титаном. Установление основных механизмов процессов фазо- и структурообразования комплексных диффузионных бор-хром-титановых покрытий позволит управлять свойствами этих покрытий. Большие перспективы в плане повышения ресурса работы стальных деталей и рабочих органов машин имеются у комплексных покрытий на основе бора, легированных хромом и титаном в процессе диффузионного насыщения одновременно всеми тремя элементами: в этом случае возрастают как микротвердость и износостойкость диффузионного покрытия, так и эксплуатационные

качества за счет развитой поверхности контакта диффузионного слоя с упрочняемым материалом, присущей боридным диффузионным слоям.

При анализе современных представлений о диффузии в процессе химико-термической обработке установлено, что на процессы диффузии оказывают влияние такие факторы, как концентрация диффундирующих атомов в насыщаемом веществе, исходное и текущее структурно-фазовое состояние насыщаемого вещества. Также немаловажное влияние на процессы диффузии оказывают наличие и вид примесей в насыщаемом материале и даже тип элементарной ячейки кристаллической решетки материала растворителя. Таким образом, диффузионными процессами при химико-термической обработке можно управлять не только путем изменения температурно-временных параметров, но так же и путем управления структурно-фазовым состоянием растворителя и даже путем одновременной диффузии нескольких элементов. Структурно-фазовое состояние растворителя можно менять непосредственно в процессе насыщения, если насыщаемый материал имеет область полиморфного превращения в температурном интервале, близком к температуре химико-термической обработки. Отсюда: совмещенное одновременное насыщение железоуглеродистых сплавов бором, хромом и титаном способно повысить соответствующие парциальные коэффициенты диффузии индивидуальных компонентов и, таким образом, привести к формированию принципиально новых диффузионных покрытий, сильно отличающихся от соответствующих однокомпонентных покрытий, полученных в аналогичных условиях. Необходимо разработать модель процессов одновременной диффузии этих элементов, которая наглядно продемонстрирует возможности улучшения многокомпонентных бор-хром-титановых покрытий.

Согласно проведенного анализа, как на мировом, так и на Российском рынке, присутствует несколько коммерческих составов для борирования, при этом, в РФ не производится ни одного.

Задачи исследования:

Проведенный анализ состояния проблемы многокомпонентной химико-термической обработки сталей и сплавов свидетельствует о высоком интересе к данной теме как научного сообщества, так и производственных предприятий в части повышения таких характеристик поверхностей изделий из сталей и сплавов, как износостойкость, тепло-, жаро- и коррозионная стойкость. При этом отмечается относительная простота и технологичность процессов химико-термической обработки, а также высокая совместимость процессов ХТО с технологическими процессами термической обработки.

На основании анализа и систематизации литературных данных можно сделать вывод, что помимо ставших уже традиционными процессов азотирования и цементации, достаточно широкое применение приобретают такие способы химико-термической обработки, как борирование, хромирование, титанирование, силицирование, а также совмещенные процессы насыщения несколькими элементами. При этом непрерывно ведутся исследования, открывающие возможность перехода к одновременному насыщению несколькими элементами взамен многостадийного процесса насыщения.

Переход к процессам многокомпонентного насыщения позволяет существенно улучшить характеристики диффузионных покрытий и при этом заменить дорогие легированные стали на более дешевые в комплексе с их поверхностным упрочнением и, таким образом, снизить себестоимость производства при одновременном повышении эксплуатационных характеристик изделий.

На сегодняшний день однозначного мнения научного сообщества по вопросам одновременного многокомпонентного диффузионного насыщения пока не сформировано. Анализ результатов исследований, опубликованных в литературе, и проведенные предварительные исследования позволяют сформулировать следующие задачи:

1. Установить закономерности формирования структурно-фазового состава диффузионных покрытий на сталях и сплавах, получаемых комплексным их насыщением бором, хромом и титаном.

2. Выявить связь физико-механических свойств и структурно-фазового состояния комплексных бор-хром-титановых диффузионных покрытий с технологическими параметрами процесса упрочнения и химическим составом насыщаемого материала и насыщающей среды.
3. Разработать составы насыщающих сред и технологии одновременного бор-хром-титанирования углеродистых и легированных сталей и сплавов.
4. Развить теоретические основы повышения эксплуатационных свойств многокомпонентных диффузионных покрытий, получаемых при совмещенном насыщении бором, хромом и титаном сталей и сплавов.
5. Обосновать закономерности формирования комплексных диффузионных бор-хром-титановых покрытий на сталях и их влияния на эксплуатационные свойства упрочненных рабочих органов машин и инструмента.
6. Разработать ресурсо- и энергоэффективную технологию химико-термической обработки с применением насыщающей обмазки и совмещенной термической обработки.
7. Провести промышленные испытания и внедрить упрочненные одновременным диффузионным бор-хром-титанированием изделия (ножи для измельчения аккумуляторных батарей, фильеры для прессования катализаторной массы, твердосплавный инструмент, сопла пескоструйных аппаратов и др.) в условиях эксплуатации на предприятиях.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Применяемые материалы

Для приготовления насыщающих сред, использованных в работе, применяли реактивы и вещества классификации «ХЧ», «Ч», «ЧДА». Размер фракции используемых порошков не превышал 0,2 мм. Перечень использованных веществ приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Материалы для приготовления насыщающих сред

№ п/п	Наименование, Марка	ГОСТ или ТУ
1.	Бор карбид	ГОСТ 5744-85
2.	Хром борид	ТУ 6-09-03-385-76
3.	Хром оксид	ТУ 6-07-641-79
4.	Натрий фторид	ГОСТ 4463-76
5.	Аммоний фторид	ТУ 6-09-827-71
6.	Аммоний хлорид	ТУ 6-09-823-76
7.	Натрий хлорид	ГОСТ 51574-2000
8.	Оксид алюминия	ГОСТ 1414-89
9.	Алюминий порошок (ПАП-1)	ГОСТ 5494-95
10.	Титана борид Ч	ТУ 6-09-03-7-75
11.	Феррохром ФХ850	ГОСТ 4757-91
12.	Ферротитан ФТи 35С8	ГОСТ 4761-91
13.	Ферротитан ФТи 70С0	ГОСТ 4761-91
14.	Бор аморфный Б99А	ТУ 1-92-154-90
15.	Феррохром ФХ025	ГОСТ 4757-91
16.	Калия тетрафторборат	ТУ 6-09-5304-86
17.	Натрия тетрафторборат	ТУ 6-09-1460-84
18.	Натрия тетраборат	ГОСТ 4199-76
19.	Аммония тетрафторборат	ТУ 6-09-1080-84
20.	Графит ГЛ-1	ГОСТ 5279-74

2.2. Объекты исследований

Объектами исследований являлись поверхность диффузионных покрытий на углеродистых сталях Ст3сп (ГОСТ 380-2005), 45 (ГОСТ 1050-2013), У8 (ГОСТ 1435-99), а также легированных сталях 5ХНВМФ, Х12М, (ГОСТ 5950-2000), Р6М5 (ГОСТ 19265-73). Выбор сталей обусловлен стремлением изучить зависимости параметров одновременной диффузии бора, хрома и титана от содержания углерода (стали Ст3, сталь 45, У8) и легирующих элементов, прежде всего, хрома, вольфрама и молибдена (стали 5ХНВМФ, Х12М, Х12ВМФ, Р6М5) в стали. А также определить влияние содержания легирующих элементов на структурно-фазовое состояние комплексных диффузионных покрытий на углеродистых и легированных сталях, чаще всего применяемых в производстве. Кроме сталей диффузионному насыщению бором, хромом и титаном в различных сочетаниях подвергали титановые сплавы ВТ 1-0, ОТ4, (ГОСТ 19807-91) а также твердые сплавы ВК8 и Т5К10 (ГОСТ 3882-74). Кроме вышеперечисленных, применяли также и другие марки сталей (110Г13Л (ГОСТ 21357-87), 7ХГ2ВМФ (ГОСТ 5950-2000), 30ХМ (ГОСТ 4543-2016), Х12МФ (ГОСТ 5950-2000) и др.) – использование данных сталей в исследованиях было обусловлено работами по упрочнению реальных изделий для промышленных предприятий.

2.3. Методы исследований

Изучали элементный и фазовый состав диффузионных комплексных боридных покрытий, их строение, механические и эксплуатационные свойства. 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 мм², входящего в состав аналитического комплекса AZTEC. Металлографические исследования диффузионных покрытий проводили с помощью оптического микроскопа Carl Zeiss Axio Observer Z1m, вхо-

дящего в состав аналитического комплекса Thixomet Pro, электронных микроскопов Tescan Mira 3, Tescan Vega 3, JEOL 7070, Carl Zeiss EVO 25, сканирующего зондового микроскопа Femtoskan FBM–29. Механические свойства изучали с помощью микротвердомера МН–6, входящего в аналитический комплекс Thixomet Pro. Эксплуатационные свойства изучали с помощью машины Амслера, позволяющей оценить ресурс работы упрочненных образцов в условиях абразивного и адгезионного износа в условиях воздушной и коррозионно-активной атмосферы, максимально приближенным к реальным. Также проводили натурные испытания опытных партий упрочненных изделий.

2.4. Подготовка объектов для исследований

Подготовку для исследования методами оптической, электронной и сканирующей микроскопии осуществляли с помощью прецизионного отрезного станка MICRACUT–201. Далее образцы для оптической микроскопии запрессовывали в бакелитовый компаунд с помощью автоматического программируемого прессы METAPRESS, после чего осуществляли шлифовку на автоматическом шлифовально-полировальном станке DIGIPREP. Для исследования методами электронной и сканирующей зондовой микроскопии образцы готовили следующим образом: вырезали плоскопараллельную пластину, которую подвергали шлифовке и полировке без запрессовки в компаунд – с целью обеспечения стока заряда при электронно-микроскопических исследованиях и для обеспечения максимальной точности изготовленного образца в случае зондовой микроскопии. Либо производили запрессовку в специализированный электропроводящий компаунд Aka-Resin Phenolic SEM.

Шлифовку производили на алмазных шлифовальных кругах MAGNETO I 54 grid, далее – на дисках MAGNETO II с зернистостью 18 grid. В качестве смазочно-охлаждающей жидкости использовали воду. Полировку осуществляли на полировочных кругах с периодической подачей алмазной суспензии зернистостью 9, 6, 3, 1 мкм. На окончательном этапе электролитическую полировку в электролите сле-

дующего состава: фосфорная кислота – 45 мас. %, серная кислота – 55 мас. %, уротропин – 10 г/л раствора. Рабочая температура раствора – 60–70°C, плотность тока – 25–50 А/дм² [53–60].

Травление приготовленных шлифов осуществляли следующими реактивами:

- 5% спиртовой раствор йода: позволяет идентифицировать боридные фазы (высокобористая фаза FeB не травится, оставаясь светлой, низкобористая фаза Fe₂B окрашивается в темный цвет).

- 5% спиртовой раствор азотной кислоты («Ниталь») – выявление общей микроструктуры, идентификация фазового состава боридных покрытий и основного материала.

- Пересыщенный водный раствор пикрата натрия – идентификация боридных фаз. Высокобористая фаза окрашивалась в темный цвет, низкобористая – в светлый.

- Для травления титана применяли реактив Кролла, представляющий собой 10% водный раствор плавиковой и азотной кислот в соотношении 1:1. Для осветления протравленных поверхностей использовали 50% раствор азотной кислоты. Реактив Века (100 мл воды, 50 мл этилового спирта, 2 г бифторида аммония) дает более тонкое травление и в некоторых случаях более контрастную картину, поэтому шлифы титана травили также этим реактивом.

- Для травления твердых сплавов использовали реактив Бераха (2 г NH₄F, 0,3 г K₂S₂O₅, 100 мл дистиллированной воды и 18 мл HCl) и реактив Мураками (10 г гидроксида калия, 10 г гексацианоферрата калия, 100 мл воды).

- Для цветного травления сталей, подвергнутых диффузионному насыщению использовали специальное травление, которое заключалось в следующем:

- 1) Запрессованный в проводящий компаунд образец проходил шлифовку и полировку на алмазных кругах зернистостью 54, 15 и 3 мкм. Финишную полировку производили водной либо спиртовой суспензией поликристаллических алмазов зернистостью 1 мкм. Суперфинишную полировку осуществляли в основном растворе оксида кремния SiO₂, зернистостью 0,05 мкм.

- 2) Осуществляли ионную полировку и последующее ионное травление при помощи плазмы аргона. Режим ионной полировки: напряжение на источнике ионов – 500 В, сила тока – 0,008 А, время экспозиции – 30 минут. По окончании

времени экспозиции ионного травления, напряжение и силу тока увеличивали соответственно до 950 В и 0,045 А, для перевода источника ионов в режим травления. Время экспозиции в режиме травления подбирали экспериментально от 20 до 50 минут. По окончании травления источник обесточивали, образец выдерживали в вакууме $8 \cdot 10^{-7}$ Па в течение 20 минут для остывания и во избежание излишней адсорбции воздуха. Затем вакуум сбрасывали и извлекали протравленные образцы.

3) Протравленные ионами образцы последовательно травились в:

- а) пересыщенном водном растворе пикрата натрия;
- б) реактиве Бераха;
- в) свежем водном растворе перманганата калия.

При этом время от извлечения образцов из вакуумной камеры после ионного травления и химическим дотравливанием не превышало 15-20 минут. В случае сильного потемнения образцов, они подвергались суперфинишной полировке по п 1) и далее по пунктам.

2.5. Методика структурных исследований и определения фазового состава

Оптическая микроскопия. С помощью оптической микроскопии исследовали поверхностное строение, а также морфологию диффузионных покрытий на косых и поперечных шлифах. Исследования на оптическом микроскопе Axio Observer Z1m проводили по методикам светлого и темного полей, поляризованного света, а также по методике кругового дифференциально-интерференционного контраста – С-DIC. Методика С-DIC позволяет получать высококонтрастные изображения микроструктуры и дополнительно путем изменения угла «закручивания» плоскости поляризации производить идентификацию фаз без применения методов специального травления образцов [61–65].

Электронная микроскопия. Изучение морфологии и микроструктуры боридных покрытий производили на сканирующих электронных микроскопах (SEM). Важным преимуществом SEM является большая глубина фокуса – 15–25 мм у микроскопа JEOL 7070 и до 40 мм у TESCAN MIRA, что позволяет получать высоко-

контрастные изображения. Использование детектора отраженных электронов служит для визуализации различий в химическом составе компонентов образца: объекты микроструктуры, имеющие меньший «средний» атомный вес (номер) выглядят на таком изображении более темными, а более «тяжелые» выглядят более светлыми.

С помощью энергодисперсионного анализатора возможен полуколичественный анализ состава исследуемого материала – определение среднего содержания элементов и распределения этих элементов по объему.

Как правило, определение содержания углерода, а иногда азота и серы с помощью энергодисперсионного анализа затруднены, так как эти элементы (углерод и сера) могут быть результатом загрязнения исследуемой поверхности в результате небрежного приготовления шлифа, а азот может быть результатом адсорбции азота воздуха. Кроме того, определение содержания «легких» элементов, к которым принадлежит бор, представляет определенные трудности: в силу малого количества электронов, тип соединения легких элементов оказывает существенное влияние на результат энергодисперсионного анализа. В зависимости от того, отдает легкий атом свои электроны либо наоборот, принимает их – результат анализа может отличаться на величину порядка 2–8 мас. %. Поэтому, перед каждым анализом необходимо калибровать датчик по предполагаемому типу соединения. В данной работе оценивалось содержание бора в комплексных диффузионных покрытиях, где бор является акцептором электронов (т.е. проявляет окислительные свойства) по отношению к атомам железа, хрома, титана и др. элементов. Соответственно, необходимо калибровать датчик анализатора по боридам [58, 66–68]. В качестве калибров в данной работе были использованы:

- гексаборид лантана LaB_6 чистотой 99,97 % со степенью стехиометричности состава 0,98
- карбид бора B_4C чистотой 99,83 %
- диборид циркония ZrB_2 чистотой 99,98 % со степенью стехиометричности состава 0,99

из набора стандартных образцов для микроанализа производства фирмы «Micro-Analysis Consultants Ltd». Кроме того, результат анализа прямо пропорционален времени накопления данных анализа и площади датчика анализатора. В данной работе использовалась система рентгеновского энергодисперсионного микроанализа с беззотным детектором X-max 80 Standard (кремний-дрейфовый детектирующий элемент активной площадью 80 мм²; разрешение на линии Mn K α — 127 эВ), входящая в состав аналитического комплекса Oxford Instruments AZtecEnergy Automated. Время накопления данных составляло от 2 до 4 часов.

Сканирующая зондовая микроскопия. Топографические изображения поверхности шлифов получали в режиме полуконтактной атомно-силовой микроскопии, так как полуконтактный режим позволяет получать высококонтрастные изображения поверхности в большем числе случаев по сравнению с контактным режимом. Кроме того, некоторые изображения были получены в режиме измерения латеральных (боковых) сил трения, что позволяет в некоторой степени исследовать фазовый состав материала и изучать локальные фрикционные характеристики составляющих покрытия, так как каждая фаза обладает собственным набором физико-механических характеристик (коэффициент трения, твердость и т.д.).

Используемый прибор – сканирующий зондовый микроскоп «FEMTOSKAN FBM 9–30», производства ООО «Центр перспективных технологий», позволяющий работать как в режиме туннельного, так и в режиме атомно-силового микроскопов.

Методика рентгенофазового анализа. Съемку дифрактограмм осуществляли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6.0 в Cu-K α излучении. Идентификацию фаз проводили при помощи программного комплекса «Match! v 3.4.2» с входящими в комплект базами данных «COD» (Crystallography Open Database), PDF Database и ICDD Database. Программный комплекс Match! позволяет индцировать дифрактограммы, производить их предварительную обработку, а также благодаря подключаемым базам данных дифрактограмм эталонных веществ, производить идентификацию фаз. Кроме того, комплекс позволяет рассчитывать относительное содержание идентифицированных фаз.

В качестве критерия правильности идентификации был выбран критерий совпадения пиков на дифрактограмме и эталонах с точностью не менее 0,8.

2.6. Методика химико-термической обработки

Насыщение сталей и сплавов проводили из насыщающих порошковых засыпок в герметизируемых контейнерах, а также в насыщающих обмазках.

Герметизируемые контейнеры представляли собой сосуды с крышками, изготовленные из жаростойких сталей типа 12Х17, 08Х18Н10, AISI 403 и т.п. Использование менее легированных сталей не очень эффективно по причине низкого ресурса контейнеров: так, контейнер, изготовленный из стали Ст3 толщиной 3-4 мм выдерживает не более 3-4 садок. Герметизация контейнеров осуществлялась путем фиксации и прижима крышки к фланцу контейнера при помощи болтов, также изготовленных из жаростойких сталей. Использование плавкого затвора приводит к коррозии контейнера в зоне образования расплава и снижению ресурса работы контейнеров. Поэтому плавкий затвор в проводимых экспериментах не использовали. Размер контейнеров выбирали исходя из размеров насыщаемых образцов с учетом того, чтобы между образцами и стенками контейнера обеспечивался зазор 10-15 мм, который при упаковке образцов засыпался порошковой средой.

Более предпочтительным является проведение процесса ХТО из насыщающих обмазок – в этом случае не требуются контейнера, а расход насыщающей смеси ниже по сравнению с порошковым способом в 5-8 раз. Для насыщения из обмазок, насыщающую порошковую среду разводили в воде до пастообразной консистенции. Полученную пасту наносили на насыщаемую поверхность при помощи шпателя либо кисти. Рекомендуемая толщина насыщающей обмазки - 4–5 мм. Далее деталь с нанесенной обмазкой просушивали на воздухе до полного высыхания и получения твердой корки. После чего помещали в предварительно прогретую до температуры насыщения печь. Как для порошкового, так и для шликерного способа применяли камерную печь СНОЛ 5.8.5/13,5–И1, оснащенную ПИД-контроллером

«Термодат 16Е3». Температуру процесса насыщения выбирали, исходя из температуры нагрева под закалку, присущей марке насыщаемой стали, но не менее 920 °С и не более 1050 °С. Так как при температурах ниже 920 °С процессы диффузионного насыщения бором, хромом и титаном не реализуются, а при температурах выше 1050 °С возможно частичное оплавление поверхности насыщаемой детали. При насыщении из обмазок возможно проведение сопутствующей термической обработки непосредственно с температуры насыщения. В качестве закалочной среды выбирают воду либо масло, исходя из характерной для данной марки стали закалочной среды. Очистку насыщаемой детали от остатков насыщающей обмазки проводят после завершения всех операций термической обработки во избежание повреждения диффузионного покрытия.

Для химико-термической обработки неконтактным способом применяли модификацию герметизируемого контейнера с полками, на которых размещали насыщаемые образцы. Насыщающую среду насыпали на дно контейнера слоем 25-35 мм. После контейнер герметизировали и в дальнейшем процесс насыщения ничем не отличался от порошкового способа. Распаковку контейнера осуществляли после его извлечения из печи и остывания до комнатной температуры. В случае газового насыщения детали отличаются высокой чистотой поверхности. Однако толщина диффузионного слоя, как правило, в 2–4 раза ниже по сравнению с аналогичными покрытиями, формируемыми при порошковом либо шликерном способе.

ГЛАВА 3. РАЗВИТИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ ПРОЦЕССОВ ОДНОВРЕМЕННОГО МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ДИФФУЗИОННОГО НАСЫЩЕНИЯ БОРОМ, ХРОМОМ И ТИТАНОМ

3.1. Анализ закономерностей протекания термохимических реакций в насыщающих смесях на основе карбида бора

В данной работе рассмотрены реакции, происходящие в насыщающих средах на основе смеси карбида бора и тетрабората натрия в количестве до 10 масс. % от соответствующего содержания карбида бора. Карбид бора является наиболее распространенным борирующим агентом в подавляющем большинстве насыщающих сред как в отечественной, так и в зарубежной практике из-за его физических и химических свойств, оптимальных для его применения в качестве поставщика активных атомов бора. Выбор тетрабората натрия (буры) обусловлен тем, что данное соединение является одним из перспективных соединений, используемых в процессах диффузионного борирования и при этом имеет на рынке минимальную по сравнению с другими соединениями бора, стоимость. При этом плавления смеси и ее компонентов в случае добавок буры в количестве до 10 масс. % от массы смеси не наблюдалось.

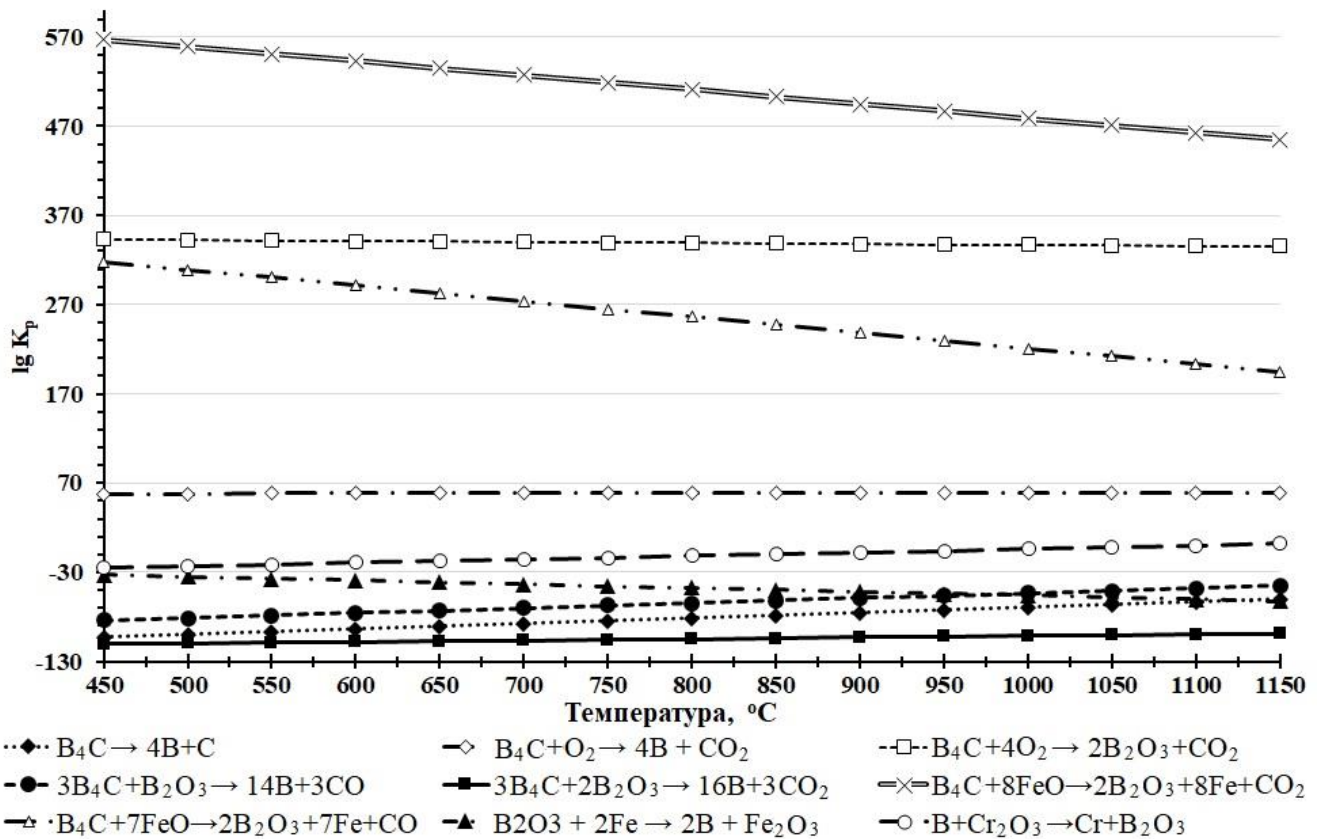
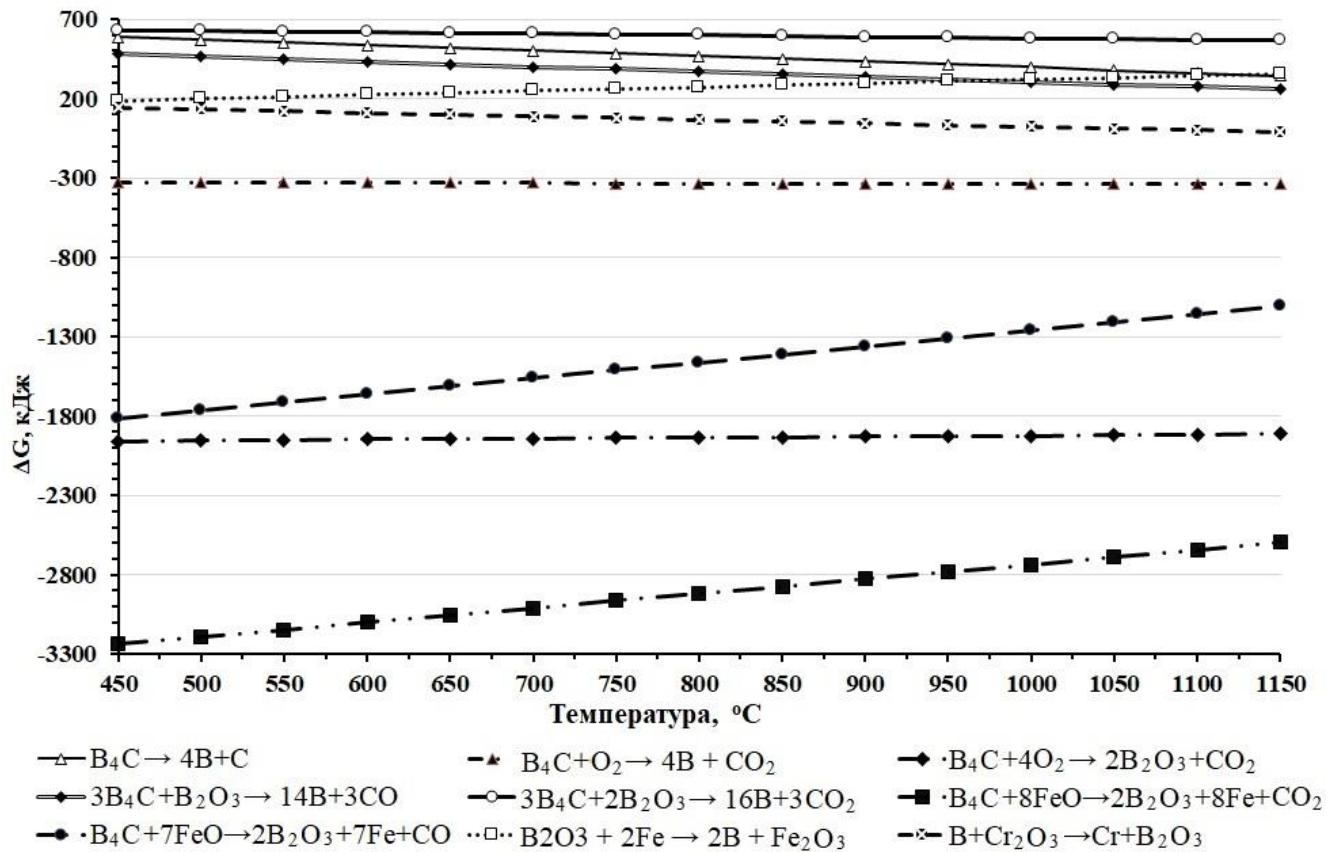
Для реакций, по которым имелись справочные данные, с учетом возможных полиморфных превращений веществ (плавление, кипение и т.д.), в интервале температур 450–1150 °С, были выполнены расчеты термодинамических потенциалов с шагом 50 К ($\Delta G_{\text{обр}}$) для установления возможности их самопроизвольного протекания, определяли энергии Гиббса $dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$ и константу равновесия реакций $\Delta G_{p,T}^0 = \sum \nu_i \mu_i^0$. Для удобства, результаты расчетов термодинамического потенциала и десятичного логарифма константы равновесия реакций образования представлены в таблице 3.1. Представленные в таблице значения ΔG и $\lg K_p$ вычислены при температуре 950°С.

Таблица 3.1 – Изобарно-изотермический потенциал и константы равновесия реакций распада компонентов насыщающей смеси при температуре 950°C

№ п/п	Реакция	$\Delta G_{обр}$, кДж	$\lg K_p$
1.	$B_4C \rightarrow 4B + C$	62,39	-10,9
2.	$B_4C + 4O_2 \rightarrow 2B_2O_3 + CO_2$	-2721,87	476,69
3.	$3B_4C + 2B_2O_3 \rightarrow 16B + 3CO_2$	1389,71	-243,38
4.	$3B_4C + B_2O_3 \rightarrow 14B + 3CO$	967,01	-169,35
5.	$B_4C + O_2 \rightarrow 4B + CO_2$	-335,60	58,774
6.	$B_4C + 8FeO \rightarrow 2B_2O_3 + 8Fe + CO_2$	-2780,63	486,91
7.	$B_4C + 7FeO \rightarrow 2B_2O_3 + 7Fe + CO$	-1311,63	229,71
8.	$B_2O_3 + 2Fe \rightarrow 2B + Fe_2O_3$	307,20	-53,80
9.	$B + Cr_2O_3 \rightarrow Cr + B_2O_3$	32,74	-5,73
10.	$B + Fe_2O_3 \rightarrow Fe + B_2O_3$	-280,85	49,19
11.	$B_4C + 3Fe_2O_3 \rightarrow 2B_2O_3 + 4Fe + CO + 2FeO$	-70,91	12,42
12.	$Fe_2B \rightarrow 2Fe + B$	58,21	-10,19
13.	$FeB \rightarrow Fe + B$	40,96	-7,17
14.	$CrB_2 \rightarrow Cr + 2B$	131,17	-22,97
15.	$Cr_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2CrCl_3 + 3H_2O$	300,87	-52,69
16.	$2CrCl_3 + B_4C \rightarrow CCl_4 + 2CrB + 2BCl$	939,61	-164,56
17.	$Cr_2O_3 + 6HF \rightarrow 2CrF_3 + 3H_2O$	331,63	-58,08
18.	$2CrF_3 + B_4C \rightarrow CF_4 + 2CrB + 2BF$	649,15	-113,69
19.	$CrF_3 + Fe \rightarrow Cr + FeF_3$	13,64	-2,39
20.	$CrF_3 + FeB \rightarrow Cr + Fe + BF_3$	-225,93	39,57
21.	$2HCl \rightarrow H_2 + Cl_2$	-209,27	-36,65
22.	$2CrB_2 + 9Cl_2 \rightarrow 2CrCl_3 + 4BCl_3$	-1678,24	294,03
23.	$2Cr + Cl_2 \rightarrow 2CrCl$	47,03	-8,23
24.	$Cr + Cl_2 \rightarrow CrCl_2$	-186,02	32,58
25.	$2Cr + 3Cl_2 \rightarrow 2CrCl_3$	-570,09	99,84
26.	$2Cr + F_2 \rightarrow 2CrF$	-189,35	33,16
27.	$Cr + F_2 \rightarrow CrF_2$	-463,82	81,24
28.	$2Cr + 3F_2 \rightarrow 2CrF_3$	-1603,11	280,76

Бор в качестве исходного реагента может быть введен в реагирующую систему извне заранее, но может образоваться и самопроизвольно по реакциям, у которых изобарно-изотермический потенциал ($\Delta G_{\text{обр}}$) остаётся отрицательным во всем исследованном интервале температур, а десятичный логарифм константы равновесия имеет положительное значение. Кроме того, в данных расчетах не учтена роль каталитического действия насыщаемой поверхности, которая поглощая активированные атомы реагентов способна сдвигать равновесие в ту или иную сторону. Таким образом анализируя совокупность изобарно-изотермического потенциала и десятичного логарифма константы равновесия химических реакций №№1-28, (см. таблицу 3.1), можно прийти к выводу, что при температурах борирования (850-1050°C), возможно самопроизвольное протекание реакций (1, 2, 5–7, 9–12, 19, 20, 24–28). Изменение изобарно-изотермического потенциала и десятичного логарифма константы равновесия химических реакций №№1-28, (см. таблицу 3.1) в интервале температур 450–1150°C представлено на рисунках 3.1–3.6.

Как видно из приведенных рисунков 3.1 – 3.6, при повышении температуры большинство реакций протекают в благоприятном направлении – с образованием активных атомов, участвующих в дальнейших процессах адсорбции и диффузии. Кроме того, многие реакции (например, (3.11)) при температурах выше 750 °C начинают протекать в прямом направлении, дополнительно активируя поверхность насыщаемого материала. Важную роль во многих реакциях образования активных атомов бора играет как газообразный кислород, который содержится в небольших количествах в порах обмазки, так и в виде соединений (примесь борного ангидрида в карбиде бора, окисная пленка на поверхности насыщаемой детали).



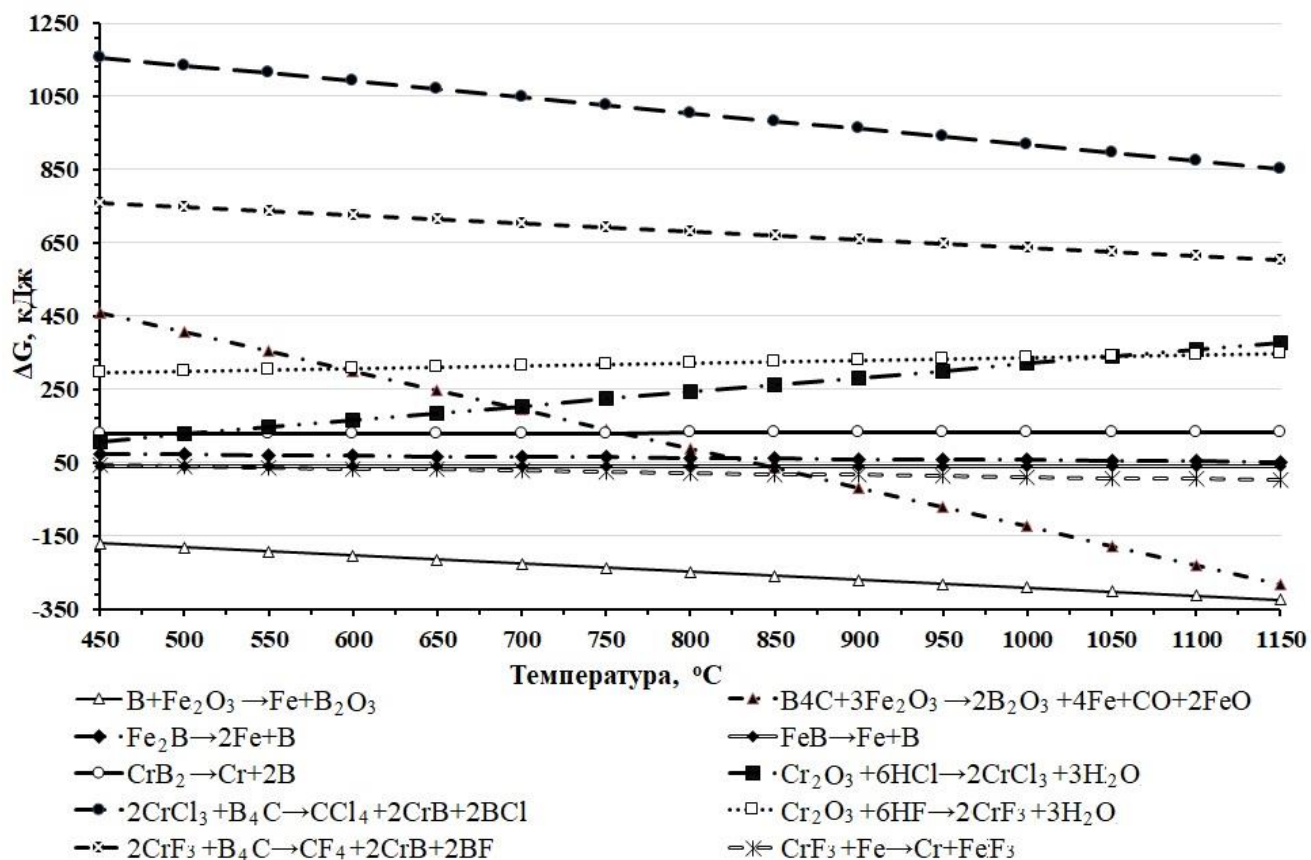


Рисунок 3.3 – Изменение энергии Гиббса реакций №№10–19 (таблица 3.1) в интервале температур 450–1150°C

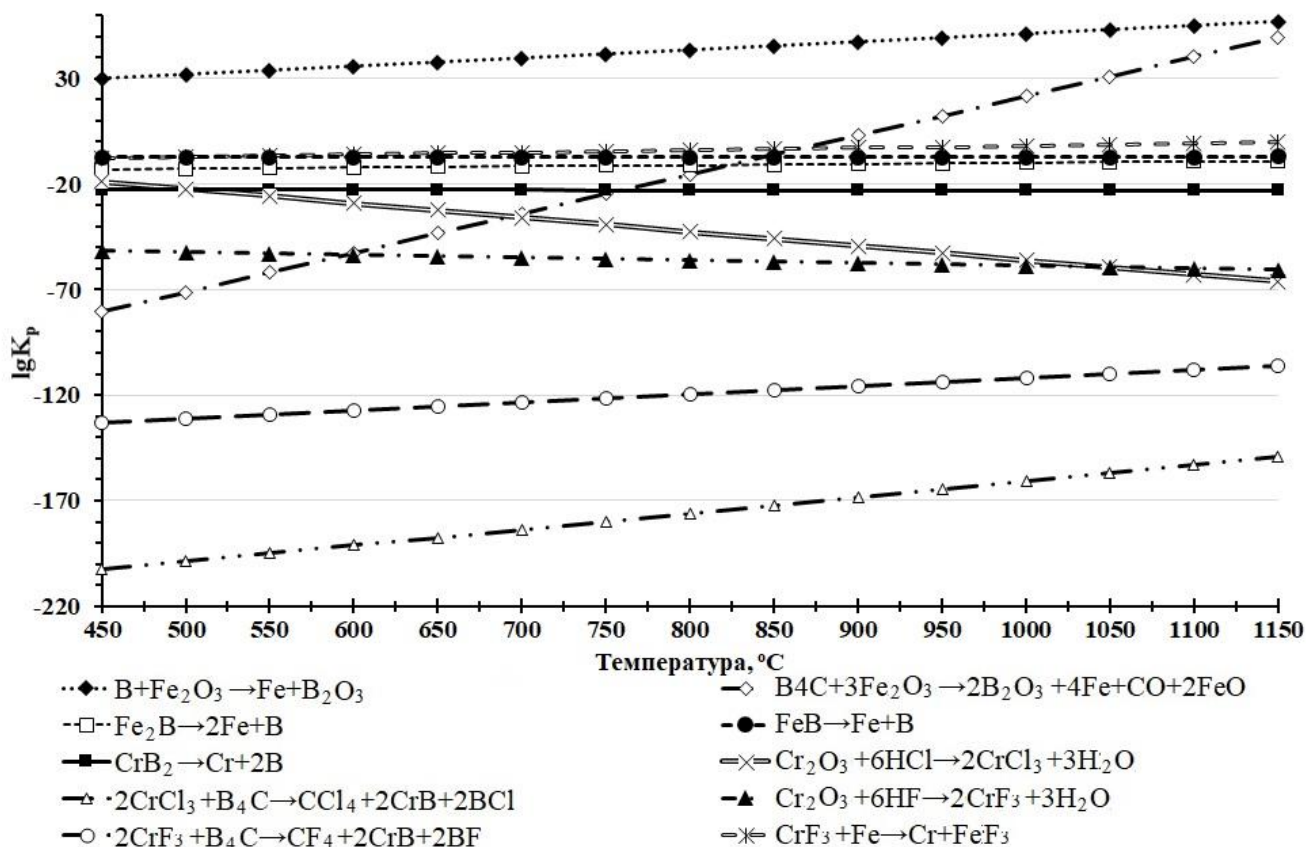
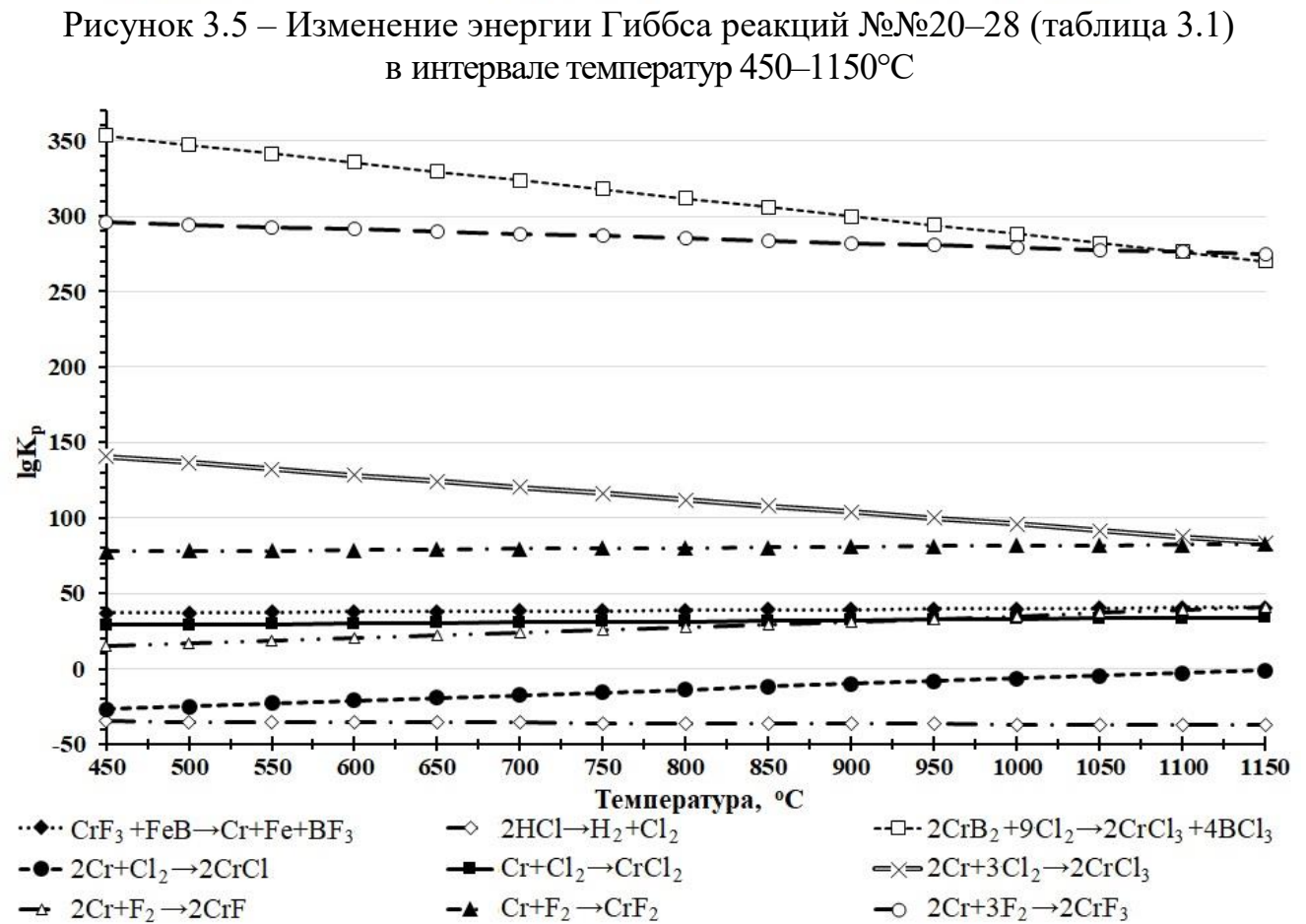
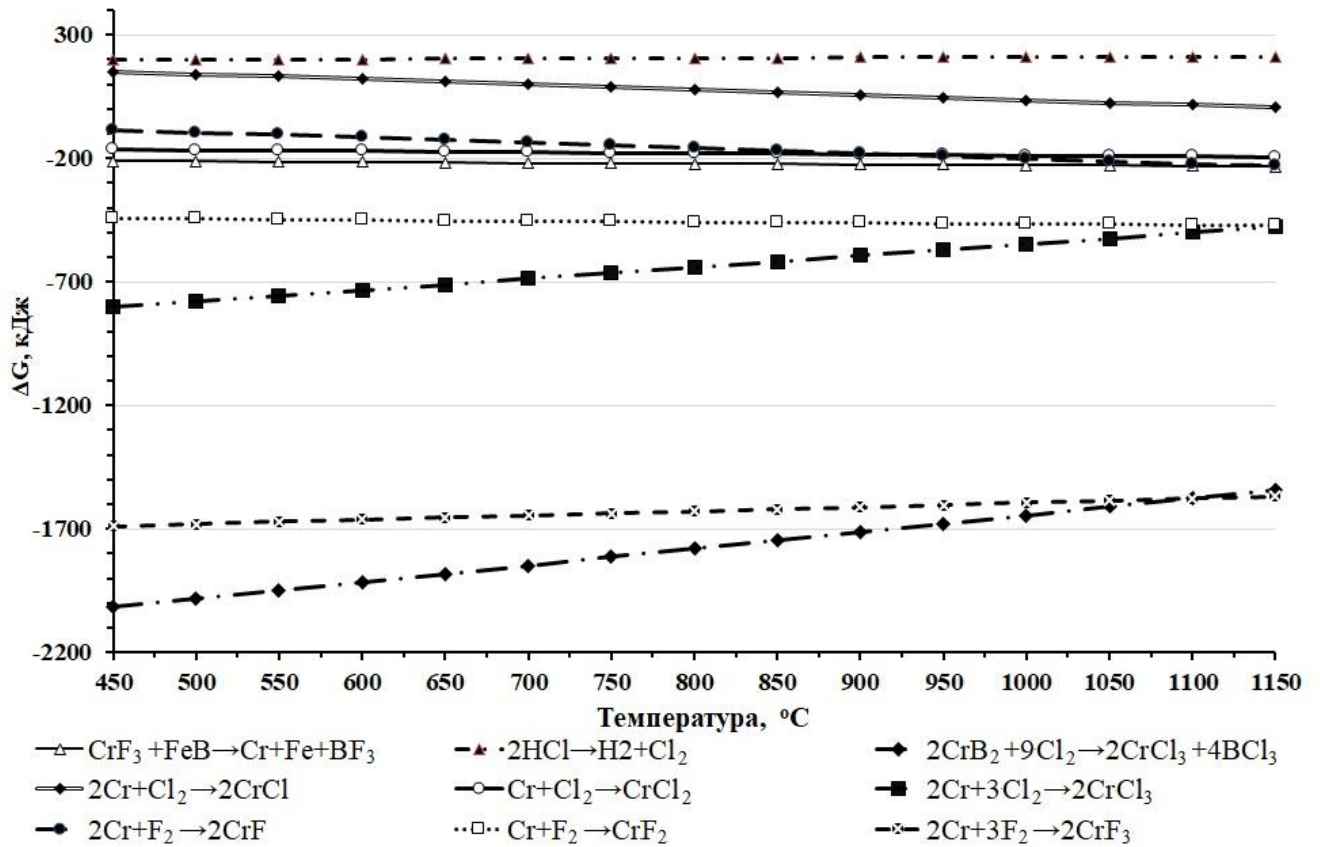


Рисунок 3.4 – Изменение константы равновесия реакций №№10–19 (таблица 3.1) в интервале температур 450–1150°C



За счёт реакции восстановления окисной пленки на насыщаемой поверхности карбидом бора, при температурах выше 750 °С, активируются процессы адсорбции и дальнейшие реакции образования соединений, формирующих покрытие по уравнениям, приведенным в таблице 3.2:

Таблица 3.2 – Изобарно-изотермический потенциал и константы равновесия реакций образования боридов на насыщаемой поверхности при температуре 950°С

№ п/п	Реакция	$\Delta G_{обр}$, кДж	$\lg K_p$
29.	$B_4C + 7Fe \rightarrow 4FeB + Fe_3C$	-82,18	14,39
30.	$B_4C + 4Fe + O_2 \rightarrow 4FeB + CO_2$	-499,43	83,44
31.	$B_4C + 11Fe \rightarrow 4Fe_2B + Fe_3C$	-170,22	29,81
32.	$B_4C + 8Fe + O_2 \rightarrow 4Fe_2B + CO_2$	-568,44	99,55
33.	$B_4C + 4FeO \rightarrow 2Fe_2B + B_2O_3 + CO$	-1497,20	262,21
34.	$B_4C + Fe_3O_4 \rightarrow B_2O_3 + Fe_2B + FeB + CO$	-356,80	62,49
35.	$CrB_2 + Fe \rightarrow CrB + FeB$	173,52	-30,39
36.	$Fe + B \rightarrow FeB$	-40,96	7,17
37.	$2Fe + B \rightarrow Fe_2B$	-58,21	10,19
38.	$4Fe + B_4C \rightarrow 4FeB + C$	-101,31	17,74
39.	$8Fe + B_4C \rightarrow 4Fe_2B + C$	-170,33	29,83
40.	$Fe_2B + B \rightarrow 2FeB$	-23,70	4,15
41.	$FeB + Fe \rightarrow Fe_2B$	-17,25	3,02
42.	$CrB_2 + 2Fe \rightarrow CrB + Fe_2B$	151,53	-26,54
43.	$CrB + Fe \rightarrow Cr + FeB$	-124,27	21,76
44.	$CrB + 2Fe \rightarrow Cr + Fe_2B$	-141,52	24,78
45.	$TiB_2 + 2Fe \rightarrow TiB + Fe_2B$	3554,76	-605,04
46.	$TiB + Fe \rightarrow TiB + FeB$	3471,58	-607,98
47.	$CrB_2 + 2Fe \rightarrow Cr + 2FeB$	49,26	-8,59
48.	$CrB_2 + 4Fe \rightarrow Cr + 2Fe_2B$	14,75	-2,58
49.	$TiB_2 + 4Fe \rightarrow Ti + 2Fe_2B$	164,41	-28,79
50.	$Cr + TiB_2 \rightarrow CrB + TiB$	3596,28	-629,82
51.	$Cr + TiB_2 \rightarrow CrB_2 + Ti$	149,66	-26,21
52.	$Ti + CrB_2 \rightarrow TiB_2 + Cr$	-149,66	26,21
53.	$Ti + CrB_2 \rightarrow TiB + CrB$	3446,62	-603,61
54.	$3Ti + B_4C \rightarrow 2TiB_2 + TiC$	-694,82	121,68
55.	$7Cr + 2B_4C \rightarrow 4CrB_2 + Cr_2C_3$	-500,65	87,68
56.	$Ti + 2Cr + B_4C \rightarrow TiC + CrB_2$	-222,18	38,91

Проведенный анализ реакций 29–56 (таблица 3.2), показал, что в исследованном интервале температур 450–1150 °С, самопроизвольно протекают и термодинамически разрешены все процессы (рисунки 3.7 – 3.12) за исключением реакций №№35, 42, 45–51, 53 – соединения бора с титаном термодинамически устойчивы во всем исследованном интервале температур. При этом реакции образования боридов хрома и титана в реакциях с карбидом бора протекают в некоторой степени энергичнее, чем между карбидом бора и железом. Однако реакции между карбидом бора, хромом и титаном на поверхности насыщаемого материала, а также вблизи этой поверхности не могут рассматриваться как «положительные», так как в большинстве случаев они приводят к сокращению генерации активных атомов в силу высокой устойчивости боридов хрома и титана.

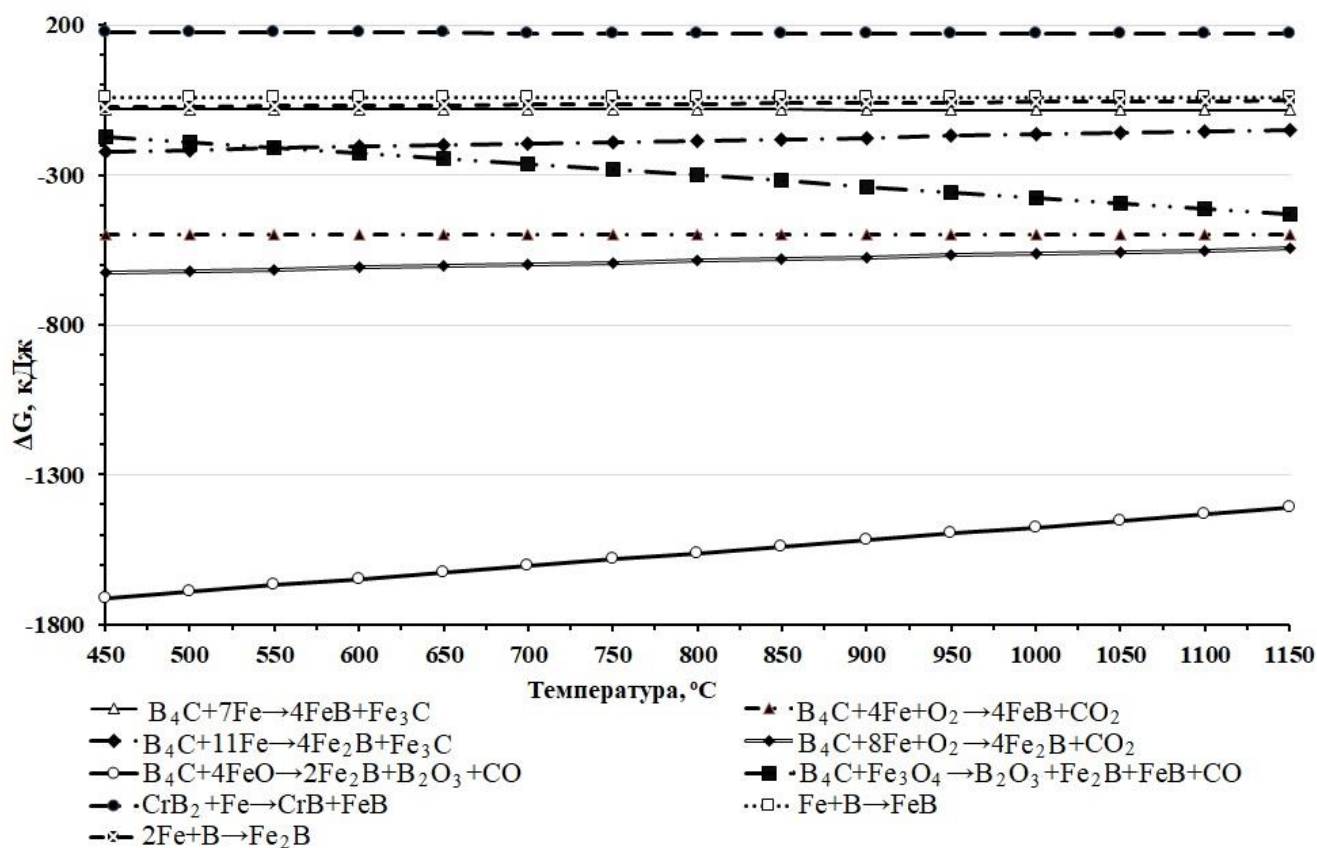


Рисунок 3.7 – Изменение энергии Гиббса реакций №№29–27 (таблица 3.2) в интервале температур 450–1150°С

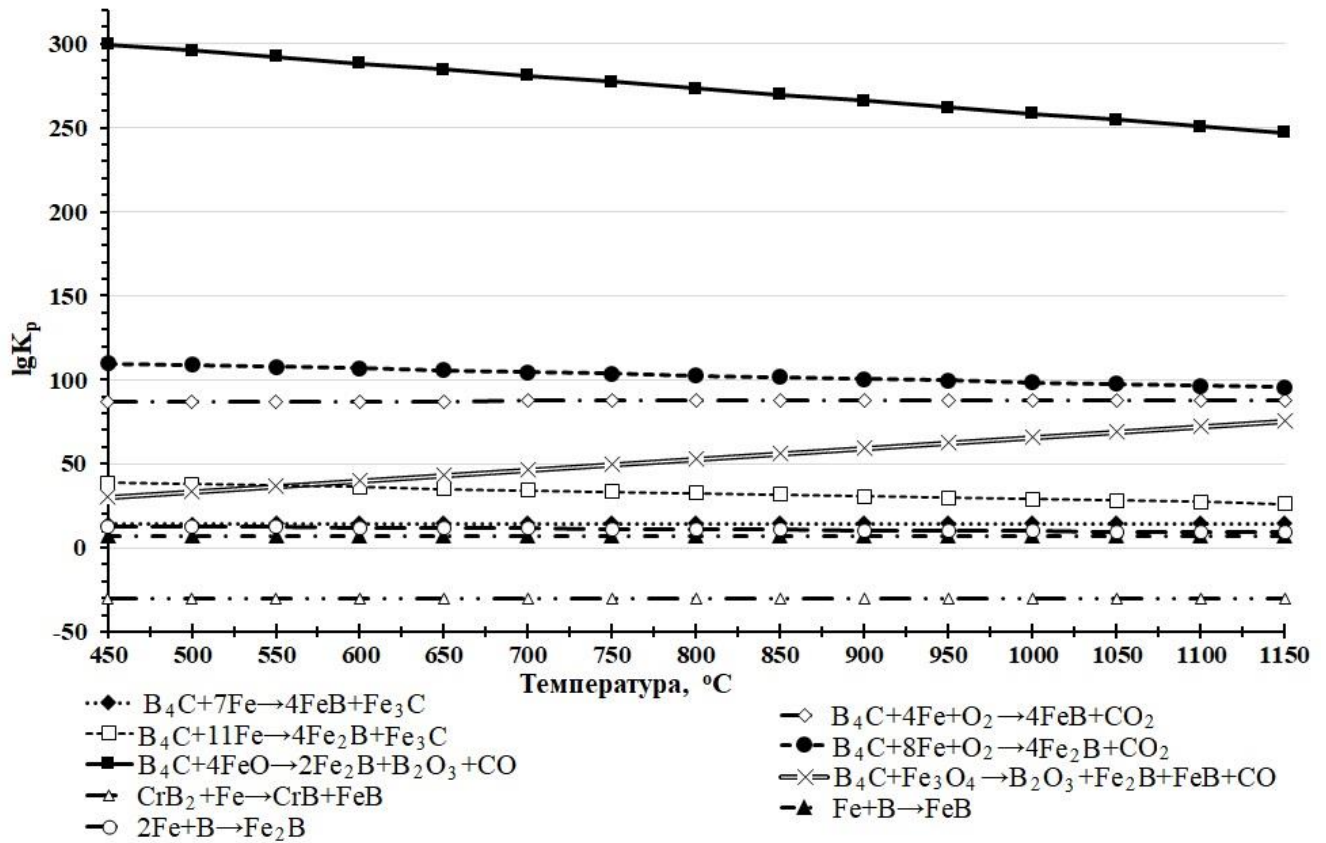


Рисунок 3.8 – Изменение константы равновесия реакций №№29–27 (таблица 3.2) в интервале температур 450–1150°C

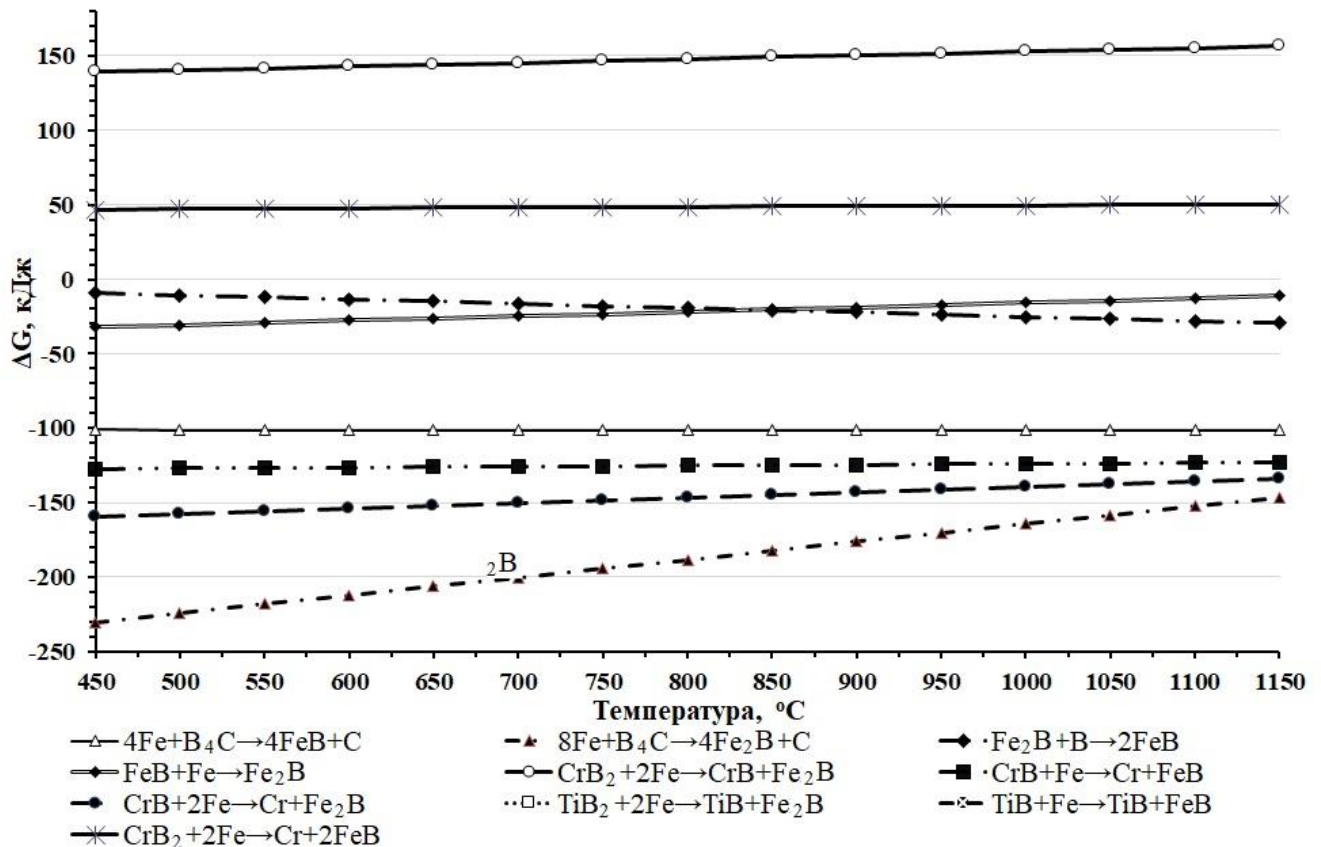


Рисунок 3.9 – Изменение энергии Гиббса реакций №№38–47 (таблица 3.2) в интервале температур 450–1150°C

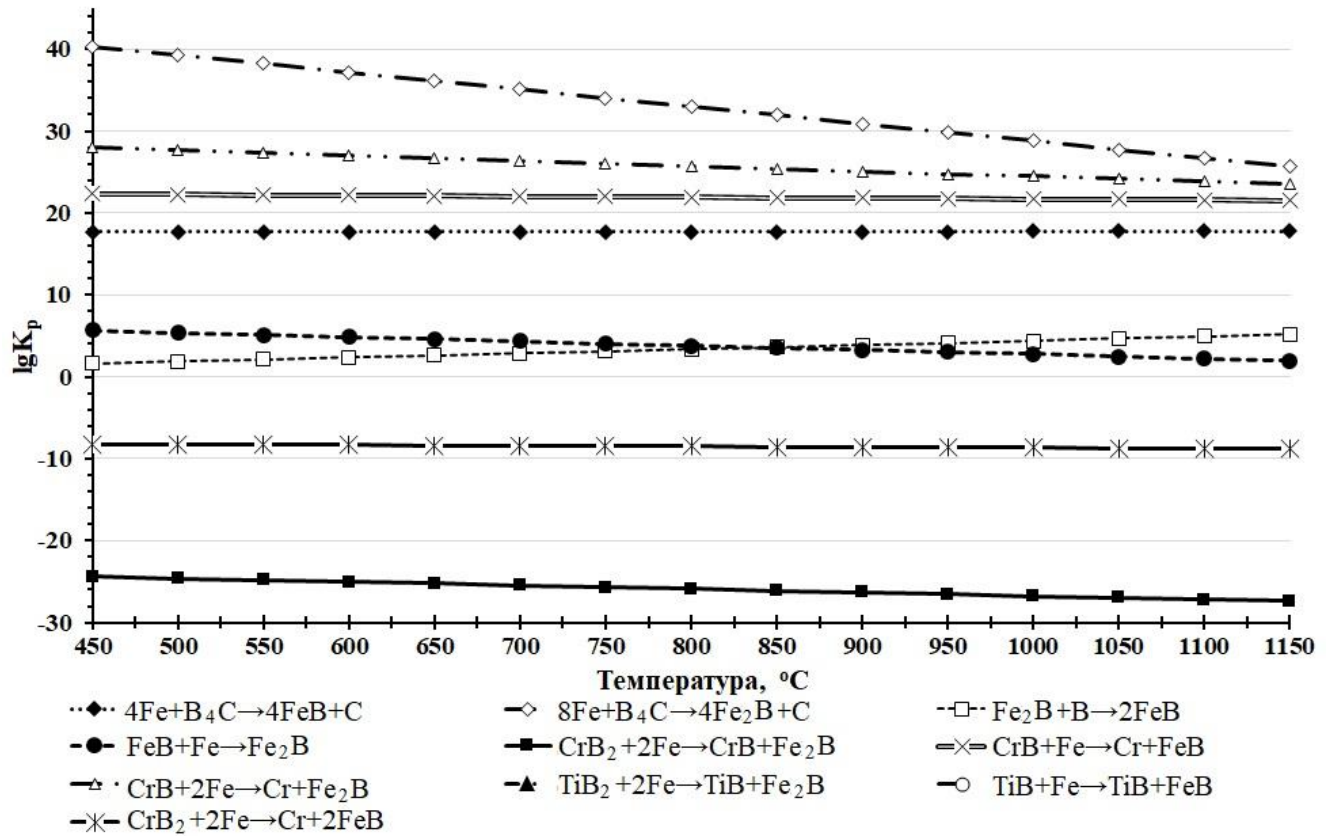


Рисунок 3.10 – Изменение константы равновесия реакций №№38–47 (таблица 3.2) в интервале температур 450–1150°C

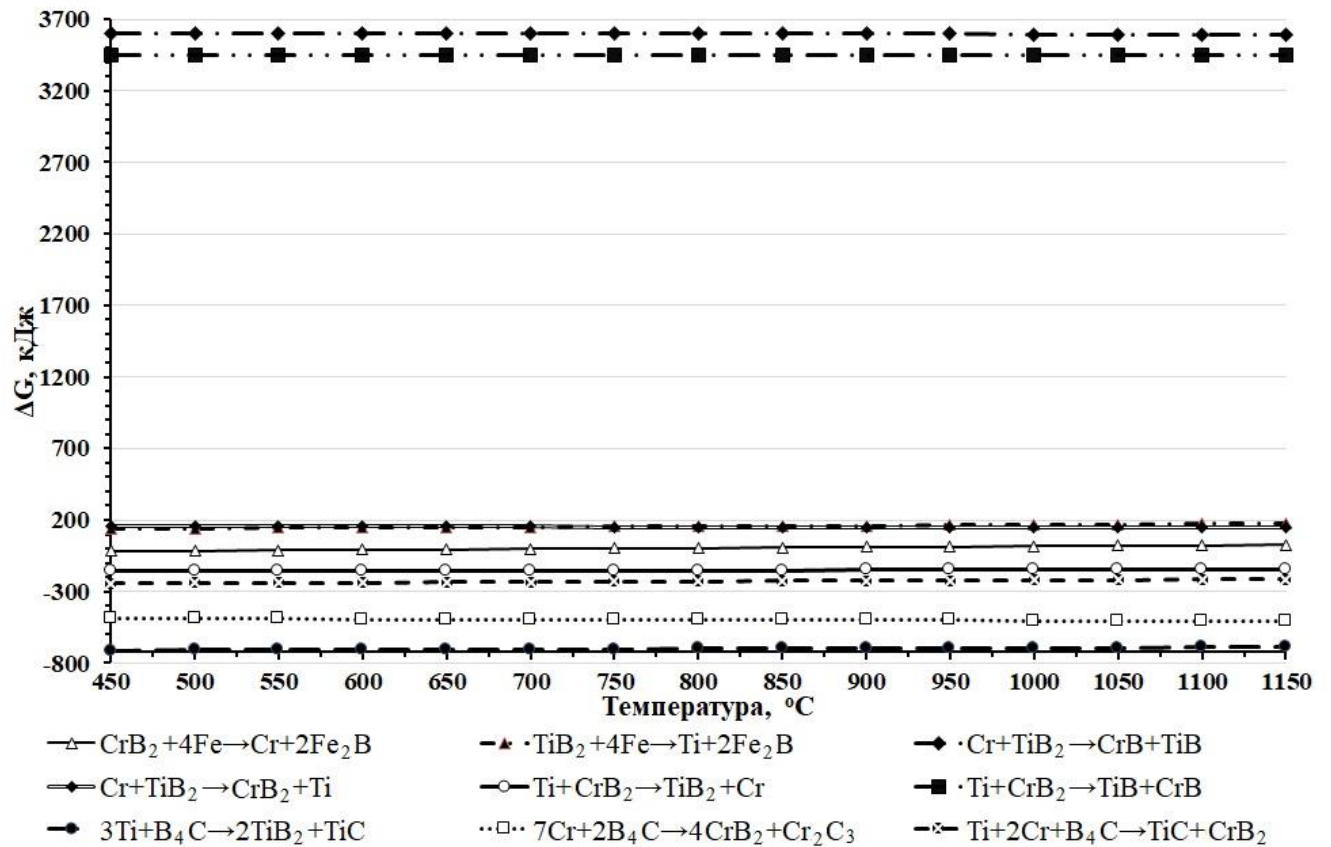


Рисунок 3.11 – Изменение энергии Гиббса реакций №№48–56 (таблица 3.2) в интервале температур 450–1150°C

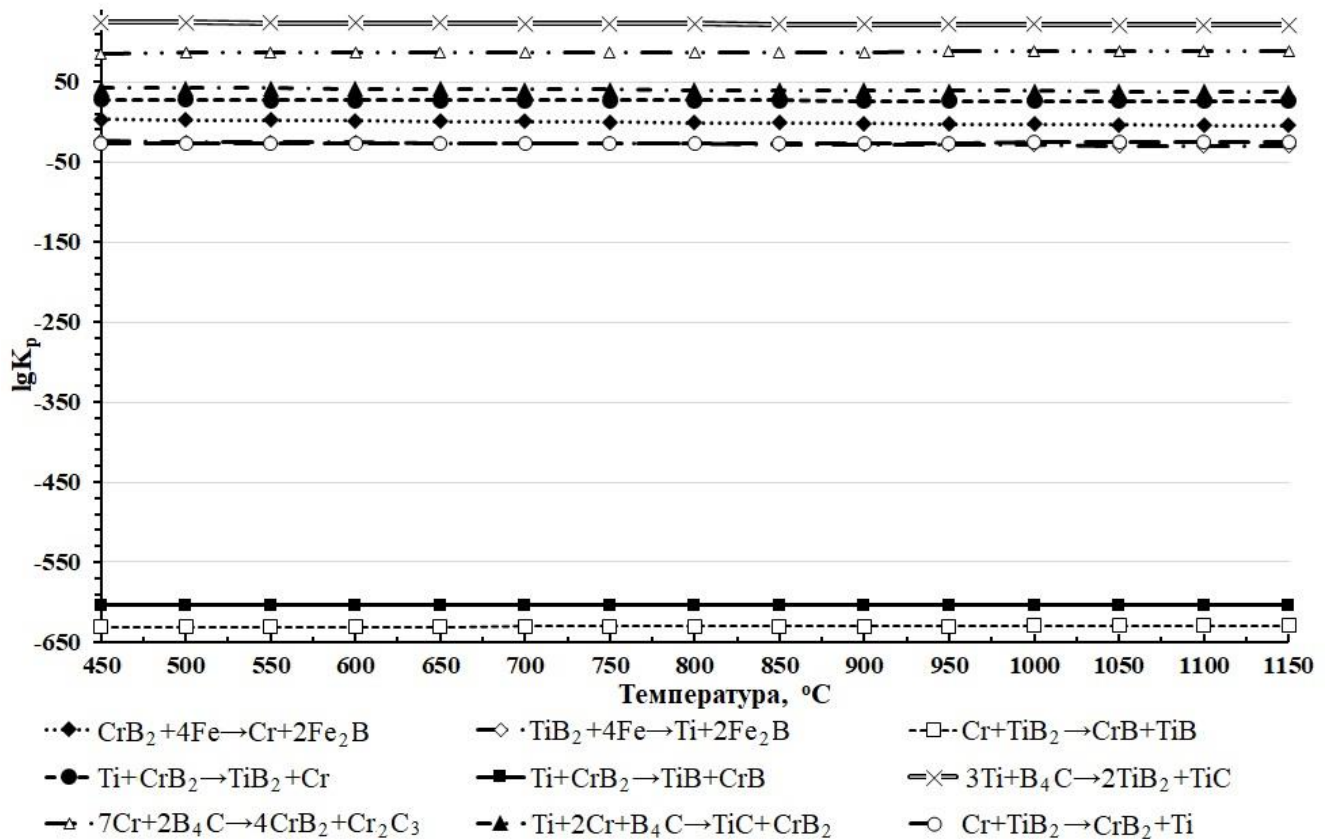


Рисунок 3.12 – Изменение константы равновесия реакций №№48–56 (таблица 3.2) в интервале температур 450–1150°C

При этом необходимо отметить, что возможность реакции между железом, хромом и титаном имеет большие нуля константы равновесия, то соответственно карбид бора в диффузионном покрытии будет термодинамически неустойчив и поэтому даже если он и был найден в работах по борированию [5, 30, 74–80,], то в следовых количествах. Хотя по мнению всех авторов, соединения бора и углерода могли бы быть важным компонентом диффузионных покрытий на сталях и сплавах.

Как видно из графиков изменения энергии Гиббса, при практически применяемых температурах насыщения бором (850–1050°C) многие реакции, за исключением №№ 35, 38, 42, 43, 47–56 имеют явную зависимость от температуры: равновесие в них сдвинуто в сторону образования продуктов, т.е. целевых соединений бора и железа – боридов. Причем, эти реакции в исследованном интервале температур практически инвариантны по отношению к влиянию температуры, следовательно, температура начала этих реакций находится значительно выше. Это может

быть связано с агрегатным состоянием этих веществ, так как значение энергии Гиббса свидетельствует о возможности их протекания в исследованном интервале температур. Однако в силу того, что соединения бора с хромом и титаном тугоплавки и термодинамически устойчивы, реакции могут протекать лишь на поверхности частиц этих соединений. При наличии на поверхности жидкой фазы, например, оксидов бора либо соединений типа боратов, реакции с участием соединений хрома и титана значительно ускоряются, о чем свидетельствует содержание хрома и титана в боридном слое. При этом, по мере роста кратности использования насыщающей среды, содержание хрома и титана в диффузионном покрытии также растет, наряду с ростом загрязнения насыщающей среды оксидами бора и различными боратами. Реакции образования моноборида железа FeB из чистых веществ практически не подвержены влиянию температуры, однако, скорость их образования, судя по значениям константы равновесия, не слишком велика. Скорость образования гемиборида железа Fe_2B приблизительно на 3-4 порядка выше по сравнению со скоростью реакции образования FeB и при этом имеет тенденцию к снижению при повышении температуры. Тогда как скорость реакции образования FeB из гемиборида Fe_2B повышается по мере роста температуры. Таким образом, при однокомпонентном борировании в боридном слое всегда имеются обе фазы, как FeB , так и Fe_2B , однако в силу разницы в скорости протекания реакций их образования, высокобористая фаза обнаруживается при значительных выдержках, как правило, превышающих 2,5-3ч.

Исследования и модельные эксперименты подтвердили вышеперечисленные предположения. Также были зафиксированы конкурирующие экзотермические реакции окисления как железа, так и его боридов, возможные при осуществлении борирования на воздухе, которые замедляют процесс образования износостойкого покрытия [47, 81–87].

При одновременном насыщении сталей бором, хромом и титаном добавляются дополнительные процессы, смоделировать которые и предсказать результат их взаимного наложения крайне затруднительно. Экспериментально установлено, что при одновременном трехкомпонентном насыщении бором, хромом

и титаном, образование высокобористой фазы не фиксируется при температурах вплоть до 1050°C и временах выдержки вплоть до 150 минут. По мере повышения температуры, начиная с 950°C, в диффузионном покрытии фиксируются рентгеновские спектры боридов титана (преимущественно TiB, TiB₂) и легированных хромом боридов железа, изоморфных гемибориду железа (например, (Fe,Cr)₂B, (Fe,Cr)₂B₂). В случае одновременного насыщения бором, хромом и титаном при температурах, больших 1000°C, в диффузионном слое фиксируются фазы, изоморфные дибориду хрома, легированные железом, типа (Cr,Fe)₂B₄.

Химические реакции образования активированных атомов хрома и титана представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Изобарно-изотермический потенциал и константы равновесия реакций образования активированных атомов хрома и титана при температуре 950°C

№ п/п	Реакция	$\Delta G_{обр}$, кДж	$\lg K_p$
57.	$2Cr_2O_3 + 2B_4C + O_2 \rightarrow 2CO + 4CrB + 2B_2O_3$	-82,18	14,39
58.	$Cr_2O_3 + B_4C + FeO \rightarrow CO + CrB + FeB + B_2O_3$	-183,28	32,10
59.	$2CrCl \rightarrow CrCl_2 + Cr$	-233,05	40,81
60.	$CrCl + CrCl_2 \rightarrow CrCl_3 + Cr$	-122,55	21,46
61.	$2CrCl_3 + Cr \rightarrow 3CrCl_2$	12,04	-2,11
62.	$3CrCl_2 \rightarrow 2CrCl_3 + Cr$	-12,04	2,108
63.	$3CrCl \rightarrow CrCl_3 + 2Cr$	-355,59	62,28
64.	$9CrCl + 4BCl_3 \rightarrow 2CrB_2 + 7CrCl_3$	-1098,10	192,31
65.	$B_2O_3 + CrCl_3 \rightarrow Cr_2O_3 + BCl_3$	-90,50	15,85
66.	$3CrCl_3 + 2B_4C \rightarrow Cr_3C_2 + 7BCl + BCl_2$	733,54	-128,47
67.	$Cr_3C_2 + 14CrCl_3 \rightarrow 17CrCl_2 + 2CCl_4$	20097,68	-3519,73
68.	$3CCl_4 + 2Cr_2O_3 \rightarrow 4CrCl_3 + 3CO_2$	-1171,48	205,16
69.	$3CCl_4 + 2B_2O_3 \rightarrow 4BCl_3 + 3CO_2$	-1423,69	249,33
70.	$3CCl_4 + B_2O_3 + Cr_2O_3 \rightarrow 2BCl_3 + 2CrCl_3 + 3CO_2$	-1297,59	227,25
71.	$CrCl_3 + Fe \rightarrow FeCl_3 + Cr$	53,21	-9,33
72.	$2CrCl_3 + 3TiO_2 \rightarrow Cr_2O_3 + 3TiCl_2$	1356,27	-237,53
73.	$2CrCl_3 + Ti \rightarrow 2CrCl_2 + TiCl_2$	-114,17	20,00
74.	$CrB_2 + 8CrCl_3 \rightarrow 9CrCl_2 + 2BCl_3$	51,78	-9,07

Динамика изменения энергии Гиббса и константы равновесия реакций представлена на рисунках 3.13-3.16.

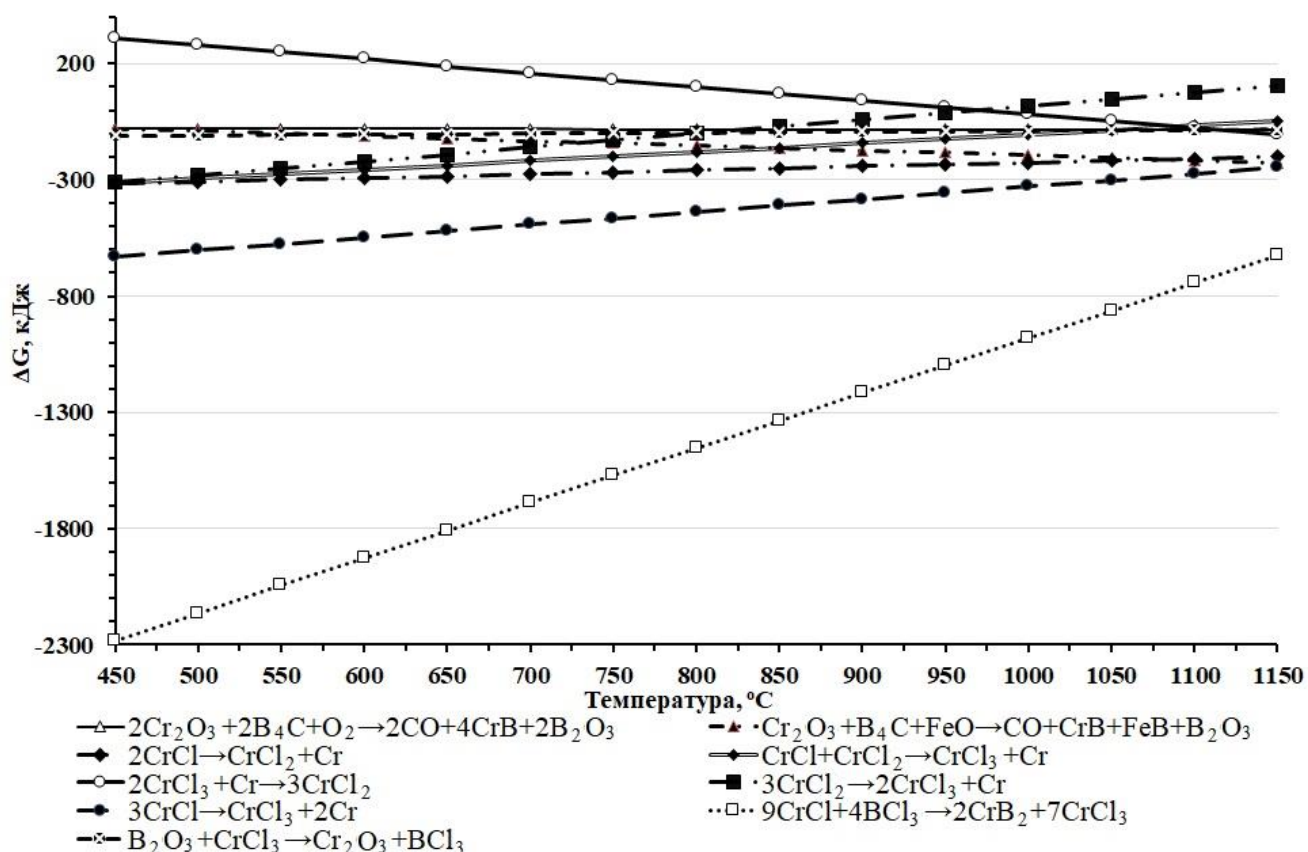


Рисунок 3.13 – Изменение энергии Гиббса реакций №№ 57–65 (таблица 3.3) в интервале температур 450–1150 $^{\circ}\text{C}$

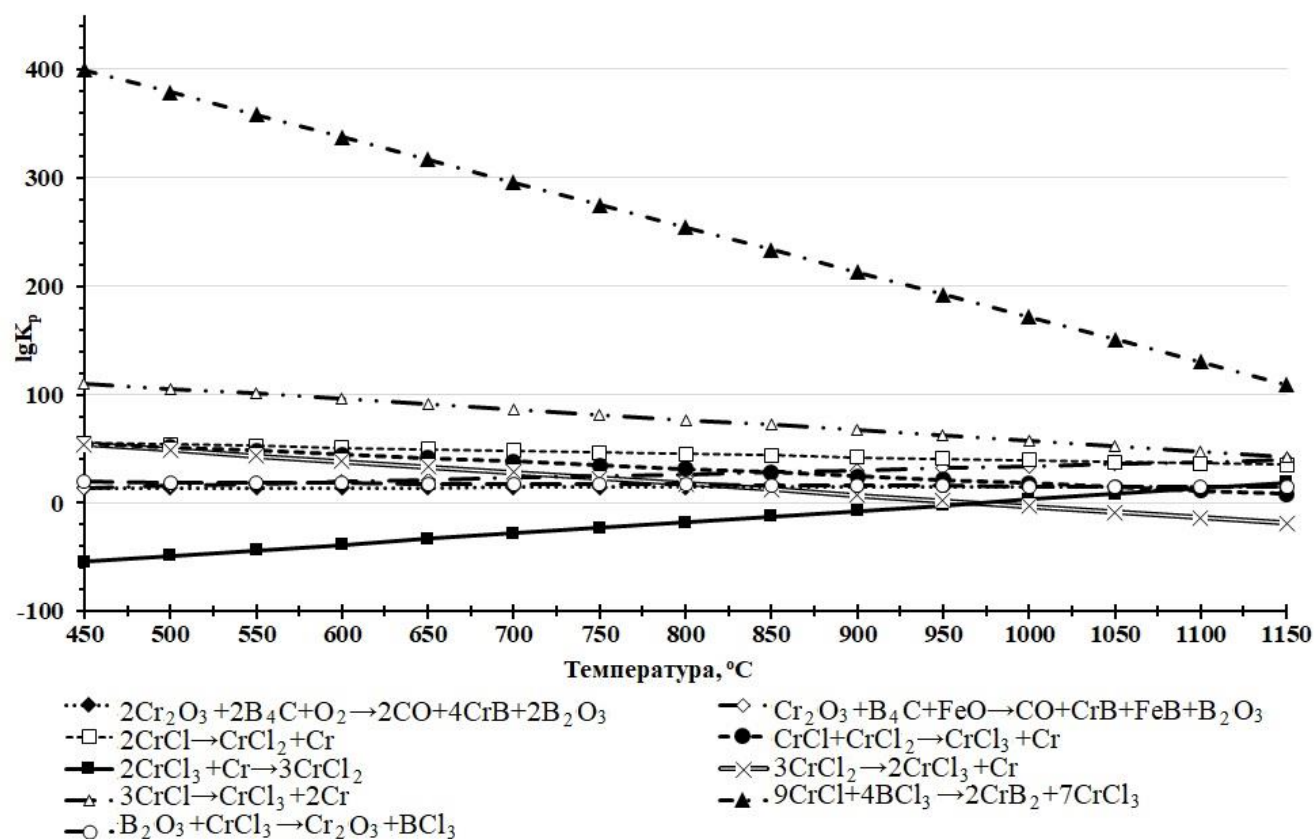


Рисунок 3.14 – Изменение константы равновесия реакций №№ 57–65 (таблица 3.3) в интервале температур 450–1150 $^{\circ}\text{C}$

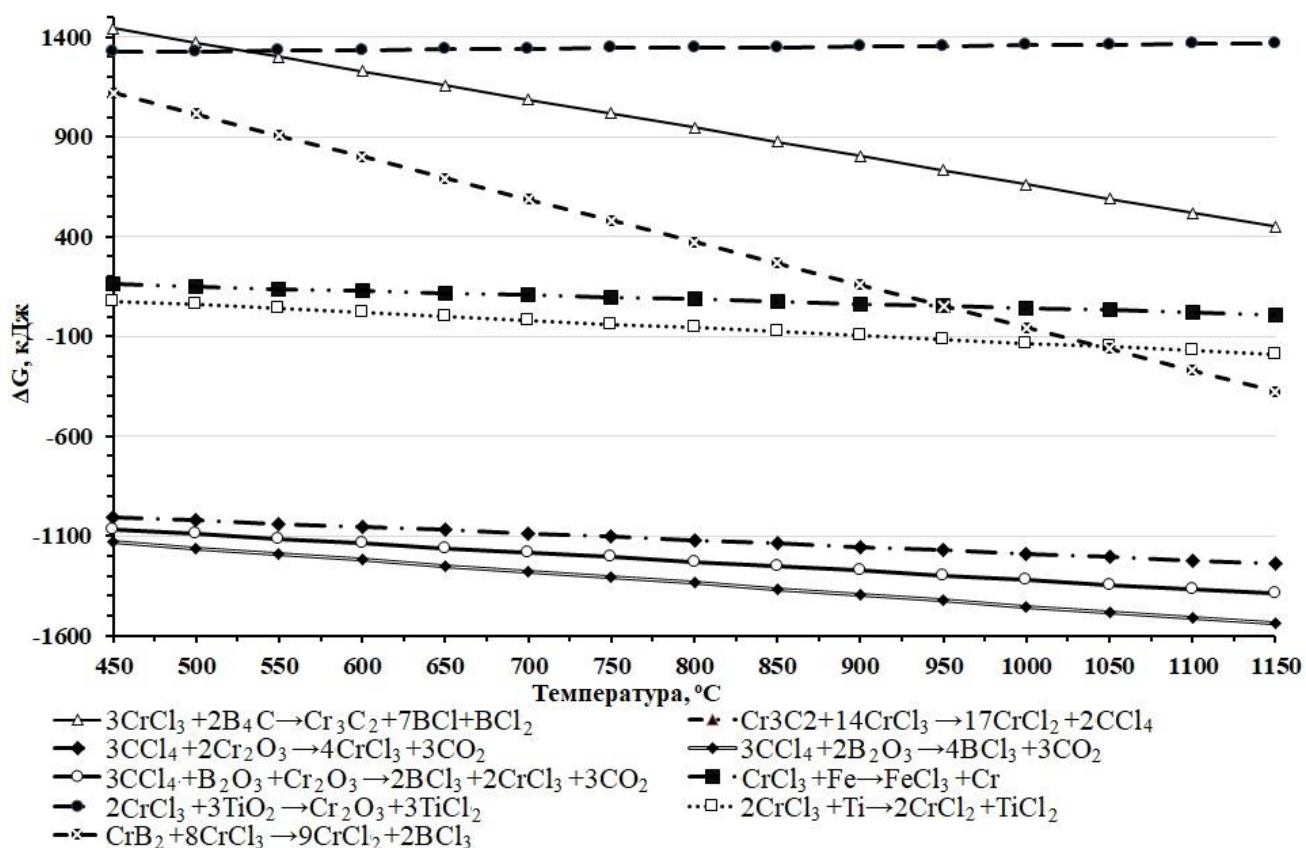


Рисунок 3.15 – Изменение энергии Гиббса реакций №№ 66–74 (таблица 3.3) в интервале температур 450–1150°C

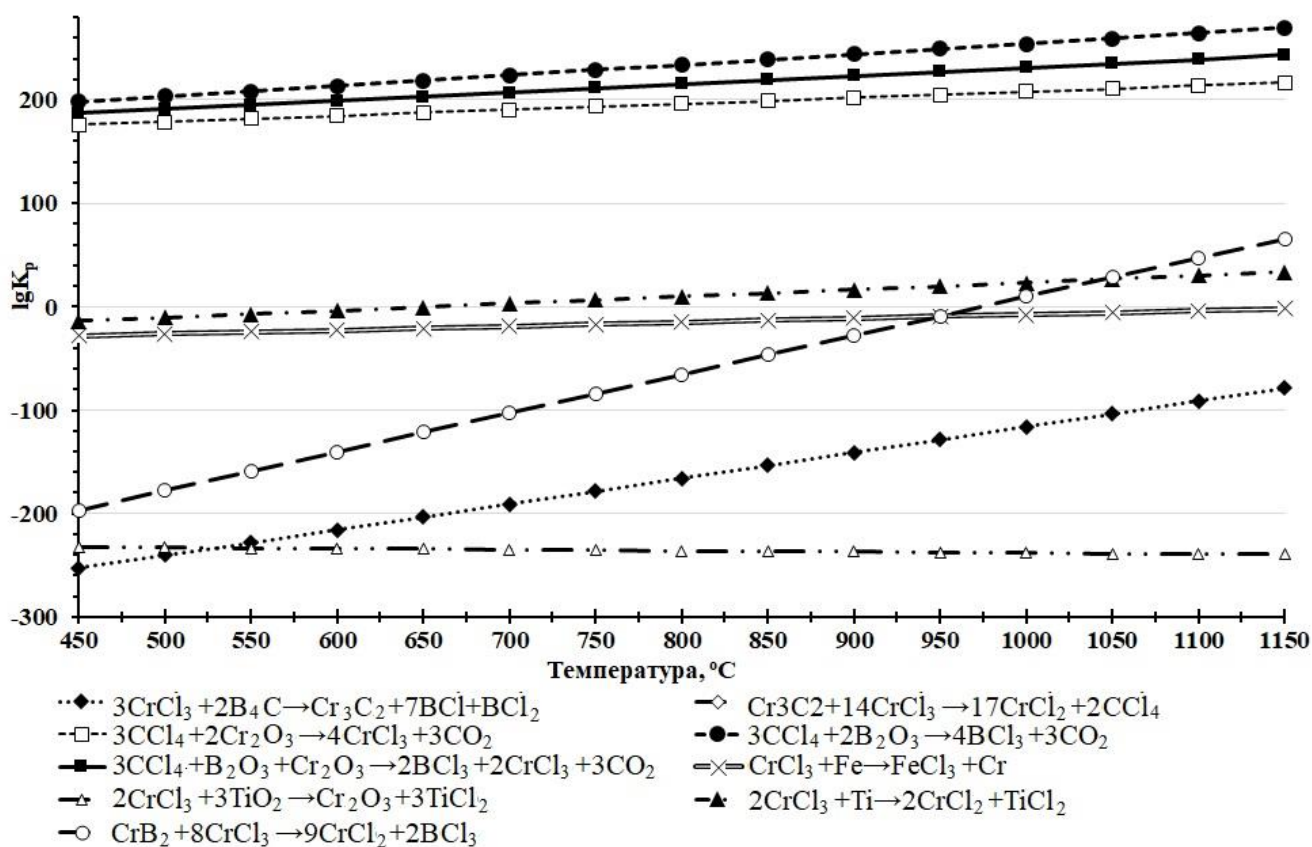


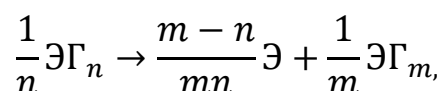
Рисунок 3.16 – Изменение константы равновесия реакций №№ 66–74 (таблица 3.3) в интервале температур 450–1150°C

Как видно из приведенных графиков на рисунках 3.13–3.16, минимальная температура начала протекания реакций образования активированных атомов 900°C и выше. При этом добавка диборида титана способна дополнительно активировать реакции хромирования в условиях одновременного трехкомпонентного насыщения бором, хромом и титаном. Кроме того, направление протекания реакции между боридами хрома и титана носят колебательный характер, и направления протекания реакции определяется концентрацией одного из соединений и температурой процесса насыщения в данный момент времени. Таким образом, управляя концентрациями хрома и титана при смешивании компонентов насыщающей среды, а также температурой процесса насыщения можно в достаточно широких пределах варьировать как фазовый состав получаемого диффузионного покрытия, так и свойства упрочненных изделий.

На границе между насыщаемой поверхностью и насыщающей средой происходят реакции, в ходе которых образуются активные атомы насыщающих элементов, которые тут же захватываются поверхностью упрочняемого химико-термической обработкой материала.

Возбужденные свободные атомы насыщающих элементов на насыщаемой поверхности образуются в результате:

1. Реакций дисмутации:



где Γ – галоиды (F, Cl, Br, J), в некоторых случаях – кислород (O)

Э – насыщающий элемент

m, n – целые числа

Равновесие в протекании реакций дисмутации постоянно смещается в сторону образования активных атомов в результате их отвода от поверхности в сторону сердцевины изделия. Таким образом, насыщаемая поверхность может ускорять реакции как химическим путем – за счет непосредственно химических реакций с активными

компонентами насыщающей среды, так и физическим путем, меняя термодинамическое равновесие химических реакций путем поглощения и отвода от поверхности реакции активных атомов.

2. Второй тип реакции, протекающий на поверхности раздела – это реакции обмена:



При реализации процесса образования активных атомов насыщающих элементов по типу данной реакции, поверхность изделия будет являться реагентом и реакция обмена может реализоваться только в случае наличия всех реагентов. Кроме того, и в данном случае насыщаемая поверхность также является катализатором химических реакций, смещая равновесие химической реакции в сторону образования продуктов за счет отвода продуктов реакции вглубь материала и, таким образом, смещая равновесную концентрацию химических реакций на поверхности в сторону образования новой порции продуктов.

По причине непосредственного участия насыщаемой поверхности в осуществлении вышеперечисленных реакций образования свободных атомов насыщающих элементов, ни дисмутации, ни процесс обмена не будут относиться к реакциям, имеющим место в объеме насыщающей среды.

Сорбционно-десорбционные процессы, включающие поглощение насыщаемой поверхностью возбужденных атомов насыщающих элементов и наоборот, высвобождение в насыщающую среду продуктов реакций получения дисмутации либо обмена, также могут протекать только при наличии насыщаемой поверхности. Процесс десорбции не представляет особого интереса, так как он в большинстве случаев не реализуется, потому что в противном случае диффузионного насыщения поверхности не происходило бы, либо диффузионные слои имели бы исчезающе малую толщину.

Большой интерес представляют физический и химический механизмы захвата и поглощения активированных атомов насыщаемой поверхностью.

Оба механизма, как правило, накладываются друг на друга, но в большинстве случаев тот или иной механизм преобладает. Механизм физической адсорбции, который в литературе часто называют также «истинной адсорбцией» реализуется при участии ван-дер-ваальсовых сил межатомарного притяжения. Такой механизм относится к равновесным процессам, равновесие в которых легко может быть смещено в ту или иную стороны даже при незначительном стороннем воздействии: изменении температуры, либо давления в системе «адсорбент–адсорбат». Корреляция между количеством адсорбированных атомов и давлением имеет положительный характер, в то время как изменение температуры отрицательно коррелирует с количеством адсорбированных атомов.

При хемосорбции происходит взаимодействие между атомами адсорбата и адсорбента, которое по своему характеру и силе близко к химическому. В этом случае десорбция, как правило, невозможна. Повышение температуры при хемосорбции, в отличие от «истинной» адсорбции, активизирует процесс.

По данным авторов [9, 10, 48, 49, 83, 88, 89,] в результате адсорбции энтропия системы убывает, то этот процесс должен сопровождаться поглощением энергии. Следовательно, адсорбция, по крайней мере, ее физический вариант – эндотермический процесс. В этом случае процесс захвата и поглощения активированных атомов насыщаемой поверхностью будет являться потенциальным «узким местом» скорости роста диффузионного слоя.

Участки насыщаемой поверхности, которые имеют максимум поверхностной энергии в наибольшей степени будут предпочтительными для процессов адсорбции, по мере их заполнения адсорбатом, процесс будет смещаться на свободные участки, имеющие меньшую поверхностную энергию и так до полного заполнения всей поверхности адсорбированными атомами. При одновременной адсорбции нескольких типов разнородных атомов для каждого типа атомов предпочтительные для адсорбции участки будут индивидуальны.

Приведенная в [47, 50, 87, 90,] зависимость количества захваченных и поглощенных поверхностью атомов от условий адсорбции выглядит следующим образом:

$$n = K \frac{e^{-\frac{Q}{R}}}{\sqrt{T}} \quad (3.1)$$

где n – количество адсорбированных атомов;

K – константа адсорбции для данной пары веществ (адсорбат-адсорбент);

Q – теплота адсорбции;

T – температура адсорбции;

R – термодинамическая константа.

В условиях одновременной адсорбции более одного типа атомов процесс адсорбции может ослабляться, либо усиливаться. В случае, когда адсорбируемые атомы принадлежат к одному типу (металлы, либо неметаллы), в этом случае они будут взаимно ослаблять адсорбцию друг друга, так как предпочтительные области преимущественной адсорбции у них будут совпадать. Относительная адсорбция может быть определена из соотношения теплот (энергий активации) соответствующих элементов:

$$\frac{e_1}{e_2} = \frac{P_1}{P_2} e^{\frac{Q_1 - Q_2}{RT}} \quad (3.2)$$

где e_1 и e_2 – степень заполнения поверхности 1-м и 2-м элементом ;

P_1 и P_2 – парциальное давление каждого из элементов;

Q_1 и Q_2 – теплоты адсорбции.

Исходя из смысла выражения (3.2), приходим к выводу, что разница в теплотах адсорбции одного из атомов, особенно в случае адсорбции атомов, принадлежащих к одному типу, преимущество в покрытии будет у атомов, имеющих большую теплоту адсорбции.

В случае одновременной адсорбции металлов и неметаллов, предпочтительные области адсорбции с наибольшей вероятностью будут различаться, и в этом случае существует высокий шанс усиления одновременной адсорбции обоих видов атомов. Кроме того, в выражении (3.2) один из элементов будет иметь положительное значение теплоты адсорбции, тогда как другой элемент с большой вероятностью будет иметь отрицательное значение. Такой парадокс объясняется не тем, что в случае адсорбции одного из атомов теплота адсорбции будет выделяться, а тем,

что разные атомы с очень высокой вероятностью будут иметь разные дипольные моменты с адсорбирующей поверхностью. Поэтому конкуренция за преимущество в заполнении оставшихся незаполненных адсорбированными атомами областей поверхности адсорбента будет иметь место на конечном этапе адсорбции.

Даже в случае адсорбции разнородных атомов, принадлежащих к разным типам элементов по мере развития процесса адсорбции во времени и пространстве, будут непрерывно изменяться как потенциал поверхности-адсорбента, так и условия адсорбции. Поэтому для изучения столь сложного процесса, условия адсорбции часто формализуют, вводя те или иные условия и ограничения.

Для определения параметров адсорбции активированных атомов бора, хрома и титана – количества адсорбированных атомов, являющегося показателем мощности источника диффузии, применяемого в дальнейших расчетах параметров диффузии, а также энергии активации адсорбции, определяющей тип преобладающего в данном случае механизма адсорбции, в работе была разработана оригинальная методика.

Для определения параметров адсорбции были выбраны весовой и структурный методы определения адсорбции в силу их простоты и доступности технологической реализации в лабораторных условиях при минимальном наборе специального оборудования.

Наиболее часто применяемыми в физикохимии поверхности методами изучения адсорбции являются объемный и весовой методы, а также их комбинации. В основе объемного метода изучения адсорбции лежат законы идеальных газов, в основе весовых – измерение и фиксация изменения массы образца-адсорбента на специальных весах, имеющих высокую чувствительность. В большей степени универсальным способом изучения адсорбции является комбинация, называемая объемно-весовым методом, когда насыщение производят на партии аналогичных образцов при разных давлениях насыщающих газов, фиксируя при этом изменение массы образцов. Из полученных данных строят зависимости величины адсорбции от условий ее протекания.

Для изучения величины адсорбции в системах газ – поверхность твёрдого тела объемно-весовым методом, обычно пользуются допущениями Лэнгмюра для адсорбции [9]:

- 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.

Еще одним важным допущением является допущение, что все активированные газообразные соединения в реакционном пространстве являются «идеальными» газами – то есть газами, взаимодействующими с другими веществами, не вступая с ними в соединение.

В этом случае можно записать условие подобия адсорбции:

$$\frac{n_i}{S} \equiv \frac{n_i}{m} \equiv \frac{n_i}{V} \quad (3.3)$$

где: n_i - число адсорбированных частиц;

S – поверхность адсорбента;

m – масса адсорбированного вещества;

V – объем адсорбента.

Количество адсорбированных частиц можно вычислить по формуле:

$$n = \frac{m N_a}{M} \quad (3.4)$$

где: n - число адсорбированных частиц;

N_a – число Авогадро;

m – масса адсорбированного вещества;

M – молярная масса адсорбата.

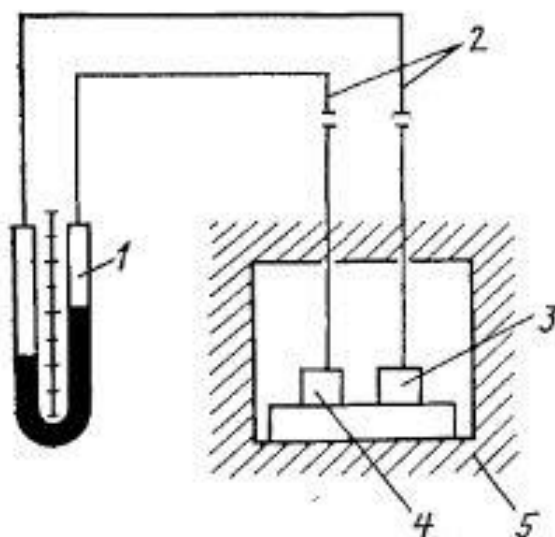
Определение величины адсорбции:

$$a = \frac{m \cdot N_a}{MS} \quad (3.5)$$

Тогда, преобразуя (3.1) с использованием условия (3.3) и выражений (3.4-3.5), получим выражение для вычисления теплоты адсорбции:

$$Q = \ln\left(\frac{N_a \cdot \sqrt{T} \cdot m}{K \cdot M}\right) \cdot R \cdot T \quad (3.6)$$

Масса адсорбированного вещества в нашем случае будет соответствовать изменению массы образца до и после протекания процесса адсорбции. Желательным условием для чистоты эксперимента будет являться то, чтобы на поверхности образца еще не начало формироваться диффузионное покрытие. Начало формирования диффузионного слоя определяли металлографически на поперечных шлифах. Обычно, начало формирования диффузионного слоя соответствовало времени выдержки порядка 3-5 минут при температуре насыщения после прогрева образцов. Состояние образцов после кратковременной выдержки фиксировали охлаждением в воде образца в насыщающей обмазке непосредственно с температуры насыщения по окончании необходимого времени выдержки. Так же путем нанесения второго слоя специальной обмазки из тонкодисперсного оксида кремния на образце создавался барьерный слой определенной толщины, в результате чего при температуре насыщения под ним создавалось определенное давление, которое измерялось на оригинальном стенде, впервые приведенном в работе [41] и на рисунке 3.17 в настоящей работе. Там же, в [41] приведена оригинальная методика измерения давления газов, содержащих насыщающие элементы.



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

Рисунок 3.17 – Схема измерения давления в борирующей системе

Полученные в ходе реализации экспериментов по однокомпонентному и многокомпонентным процессам химико-термической обработки данные сведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Данные эксперимента по определению величин адсорбции

Образец	m, кг	S, м ²	P, Па	a, г/г
Борирование				
Обмазка	$33,6 \cdot 10^{-6}$	$11,01 \cdot 10^{-6}$	84	0,282
Обмазка+1мм SiO ₂	$34,7 \cdot 10^{-6}$	$11,07 \cdot 10^{-6}$	93	0,290
Обмазка+2мм SiO ₂	$39,4 \cdot 10^{-6}$	$11,02 \cdot 10^{-6}$	147	0,331
Обмазка+3мм SiO ₂	$42,8 \cdot 10^{-6}$	$11,04 \cdot 10^{-6}$	265	0,359
Борохромирование				
Обмазка	$33,8 \cdot 10^{-6}$	$11,03 \cdot 10^{-6}$	97	0,293
Обмазка+1мм SiO ₂	$36,2 \cdot 10^{-6}$	$11,05 \cdot 10^{-6}$	121	0,314
Обмазка+2мм SiO ₂	$37,3 \cdot 10^{-6}$	$11,01 \cdot 10^{-6}$	183	0,367
Обмазка+3мм SiO ₂	$44,3 \cdot 10^{-6}$	$11,03 \cdot 10^{-6}$	293	0,395
Боротитанирование				
Обмазка	$33,6 \cdot 10^{-6}$	$11,01 \cdot 10^{-6}$	63	0,271
Обмазка+1мм SiO ₂	$34,2 \cdot 10^{-6}$	$11,03 \cdot 10^{-6}$	81	0,289
Обмазка+2мм SiO ₂	$34,8 \cdot 10^{-6}$	$11,02 \cdot 10^{-6}$	123	0,306
Обмазка+3мм SiO ₂	$36,7 \cdot 10^{-6}$	$11,07 \cdot 10^{-6}$	196	0,333
Одновременное насыщение бором, хромом и титаном				
Обмазка	$36,2 \cdot 10^{-6}$	$11,05 \cdot 10^{-6}$	96	0,303
Обмазка+1мм SiO ₂	$38,1 \cdot 10^{-6}$	$11,07 \cdot 10^{-6}$	116	0,348
Обмазка+2мм SiO ₂	$41,7 \cdot 10^{-6}$	$11,03 \cdot 10^{-6}$	163	0,404
Обмазка+3мм SiO ₂	$46,5 \cdot 10^{-6}$	$11,05 \cdot 10^{-6}$	243	0,483

Зависимость обратной величины адсорбции от обратной величины давления, необходимая для нахождения константы адсорбции K, приведена на рисунке 3.18.

Исходя из рисунка 3.18 имеем константу адсорбции K для пары «сталь-адсорбат» при температуре насыщения, равной 950°C:

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

в случае борохромирования:
$$K = \frac{tg\alpha}{a_0} = \frac{0,324}{2,848} = 0,114$$

в случае боротитанирования:
$$K = \frac{tg\alpha}{a_0} = \frac{0,105}{3,299} = 0,032$$

в случае одновременного насыщения бором, хромом и титаном:

$$K = \frac{tg\alpha}{a_0} = \frac{0,366}{3,146} = 0,116$$

где $tg\alpha$ – тангенс угла наклона прямой, приведённой в уравнениях на графике 3.18;

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

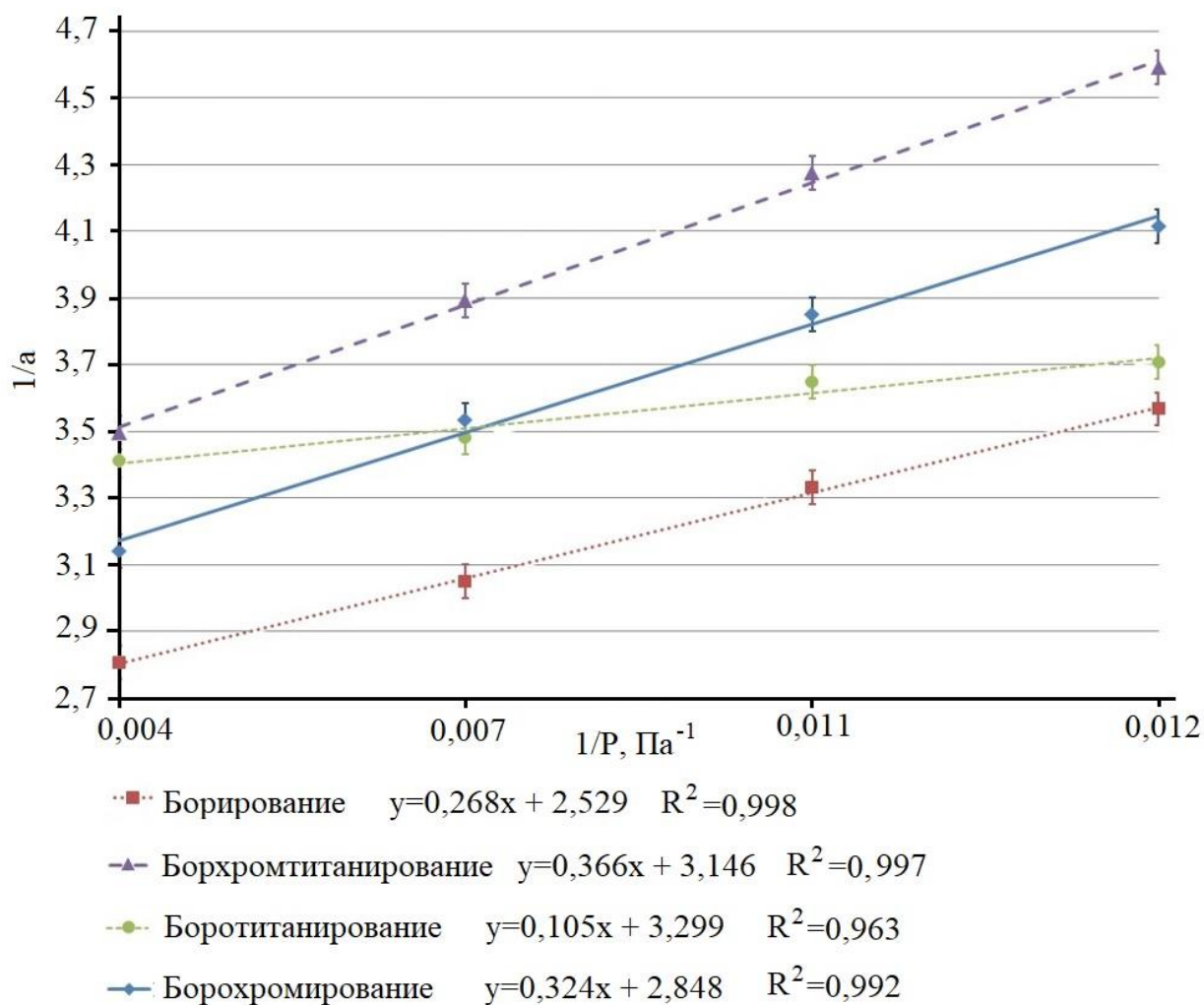


Рисунок 3.18 – Зависимости обратной величины адсорбции от обратной величины парциального давления в системе «насыщающая среда – сталь» в случае насыщения стали 45 при температуре 950 °С

Незначительный разброс экспериментальных точек на графике, приведенном на рисунке 3.18, свидетельствуют об изменении условий адсорбции и, как следствие, некотором изменении энергии активации процессов адсорбции. Однако приведенные коэффициенты корреляции, представленные на графике экспериментальных данных, по отношению к прямым даже в «худшем» случае не снижались ниже 0,963, чего вполне достаточно для дальнейших расчетов.

Решая (3.76), получим:

в случае борирования:

$$Q = 146,5 \text{ кДж/моль,}$$

в случае борохромирования:

$$Q = 150,4 \text{ кДж/моль,}$$

в случае боротитанирования:

$$Q = 148,5 \text{ кДж/моль,}$$

в случае насыщения бором, хромом и титаном:

$$Q = 150,9 \text{ кДж/моль,}$$

Из анализа экспериментальных данных, приходим к выводу, что преобладающим механизмом адсорбции будет являться механизм химического взаимодействия с насыщаемой поверхностью и формирование в результате этого взаимодействия активированных комплексов, содержащих атомы бора, хрома и титана. В пользу данного утверждения свидетельствует тот факт, что приведенные в литературных источниках [31, 32] предельные величины физической адсорбции не превышают значений 50 кДж/моль. Столь низкие значения теплоты физической адсорбции позволило применять эти процессы в технике для разделения веществ, элементов и т.д. Приводимые в литературе теплота хемосорбции находится в интервале от 120 до 300 кДж/моль. Соответственно, применение процессов хемосорбции в промышленности для разделения веществ и элементов будет энергетически затратно и по этой причине считается необратимой.

Дублирующий эксперимент по определению величины адсорбции весовым методом позволил рассчитать величину адсорбции применительно к конкретным маркам сталей а также проследить динамику изменения величины адсорбции по мере изменения содержания легирующих элементов в стали.

Результаты определения массы, измерений размеров образцов и вычисления величины адсорбции по выражению (3.78), представлены в таблице 3.5.

Из таблицы 3.5 очевидно, что величина адсорбции положительно коррелирует с содержанием легирующих элементов в стали: увеличение общего содержания легирующих элементов приводит к росту количества поглощенных в результате адсорбции атомов.

Такая зависимость величины адсорбции от содержания легирующих элементов может быть объяснена тем, что, во-первых, повышение степени легирования стали приводит к усложнению комплексных соединений бора на адсорбирующей поверхности, так как хром, а тем более вольфрам, ванадий и т.п. имеют большую массовую долю бора в соединениях по сравнению с железом.

Таблица 3.5 – Изменение массы, размеров образцов и величина адсорбции активированных атомов бора сталями Ст3, сталь 45, 5ХНВМФ, Х12МФ при температуре 950°C

Масса, г				Диаметр, мм		Высота, мм		Адсорб- ция, а, м ⁻²
Началь- ная	конечная	Средняя началь- ная	Средняя конечная	Значе- ние	Среднее значе- ние	Значе- ние	Среднее значе- ние	
Ст 3								
19,36897	19,37059	19,36757	19,36899	18,369	18,367	9,784	9,783	7,19 · 10 ²⁵
19,37898	19,38013			18,366		9,782		
19,35936	19,36118			18,363		9,779		
19,36294	19,36408			18,370		9,785		
19,36762	19,36895			18,368		9,783		
Сталь 45								
22,97633	22,97869	22,97061	22,97369	18,218	18,218	11,345	11,346	1,47 · 10 ²⁶
22,97365	22,97637			18,215		11,347		
22,96284	22,96881			18,221		11,347		
22,97188	22,97344			18,218		11,344		
22,96833	22,97112			18,218		11,345		
Сталь 5ХНВМФ								
21,653	21,657	21,5164	21,5224	17,543	17,546	11,614	11,616	2,98 · 10 ²⁶
21,781	21,789			17,547		11,617		
21,346	21,352			17,545		11,616		
21,463	21,468			17,547		11,617		
21,339	21,346			17,546		11,615		
Сталь Х12МФ								
20,804	20,814	20,806	20,813	17,978	17,997	10,367	10,364	3,36 · 10 ²⁶
20,806	20,812			18,016		10,356		
20,809	20,813			17,996		10,357		
20,805	20,811			17,992		10,372		
20,807	20,814			18,002		10,369		

Во-вторых, увеличение степени легирования стали вероятно должно приводить к перераспределению поверхностной энергии и увеличению ее уровня. В-третьих, большинство легирующих элементов в большинстве случаев тормозит диффузию атомов и рост диффузионного слоя, в результате чего процессы диффузии в некоторой степени могут становиться «узким местом» и приводить к скоплению на поверхности большего количества захваченных в результате хемосорбции атомов в виде комплексных соединений железа и легирующих элементов с бором.

Выбор сталей для изучения параметров адсорбции и последующего изучения параметров диффузии обусловлен изучением влияния химического состава стали на параметры диффузионных процессов и как следствие – характеристики самих покрытий, получающихся при одновременном диффузионном насыщении бором, хромом и титаном. Тем более, такие стали как Ст3 и сталь 45, У8 являются основными сталями для производства технологической оснастки, деталей и рабочих органов машин, а стали типа 5ХНВМФ, Х12МФ, Р6М5 применяются в производстве штампового (5ХНВМФ, Х12МФ) и режущего инструмента (Р6М5), стали Х12МФ и У8 используются также для изготовления деревообрабатывающего режущего инструмента. Кроме того, все выбранные стали можно отнести к сталям, имеющим разную степень легирования. Полученные в работе на этих сталях теоретические и экспериментальные данные позволяют распространить результаты исследований на близкие по содержанию легирующих элементов стали: толщина диффузионных покрытий, их структурно-фазовое состояние и эксплуатационные характеристики.

По результатам изучения элементного состава диффузионных покрытий на поверхности сталей выявлены зависимости распределения бора, хрома и титана на поверхности сталей (рисунки 3.19-3.22).

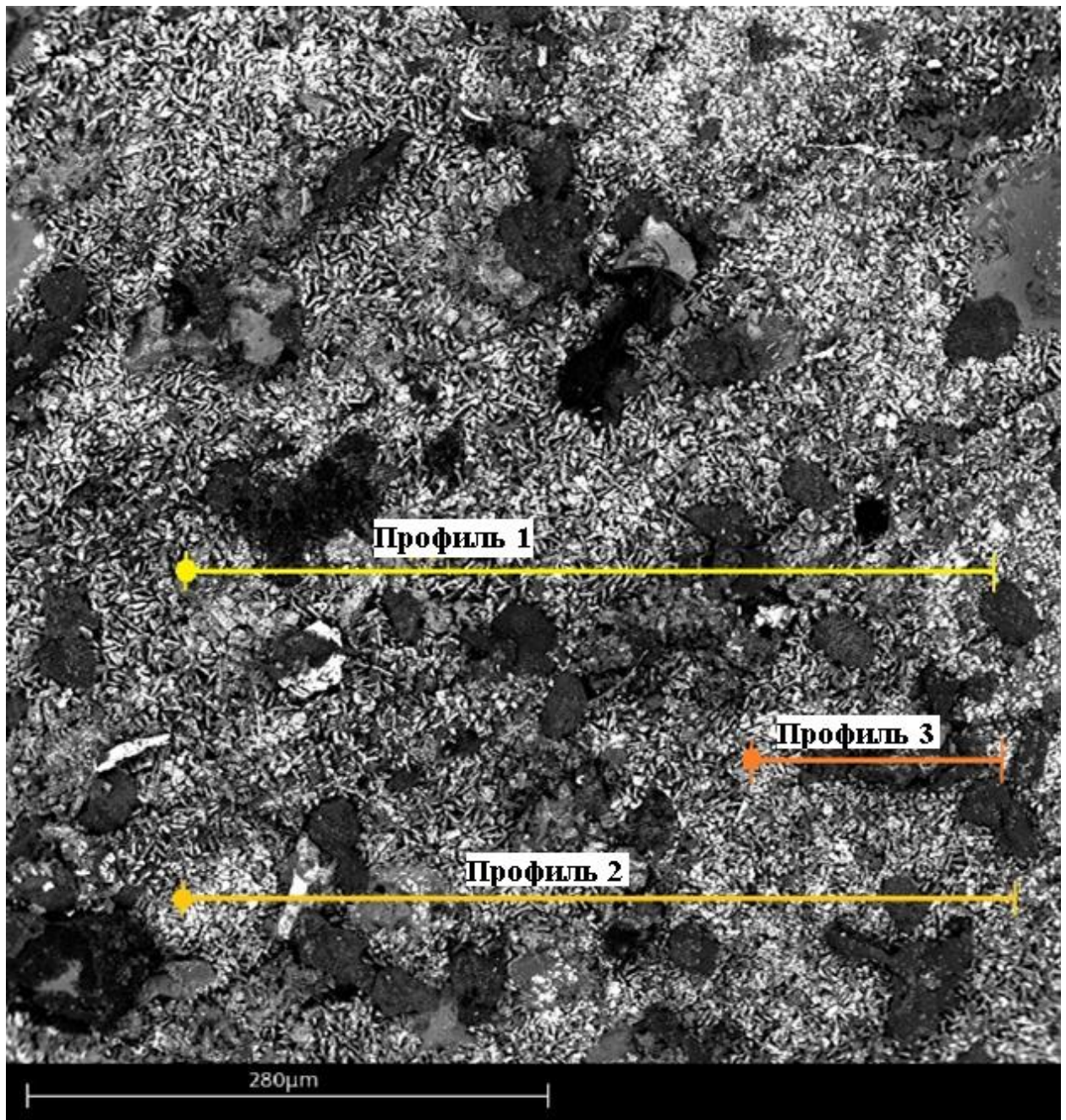


Рисунок 3.19 – Электронно-микроскопическое изображение микроструктуры поверхности диффузионного слоя на стали 5ХНМВФ, полученного одновременным насыщением бором, хромом и титаном с нанесенными метками энергодисперсионного анализа

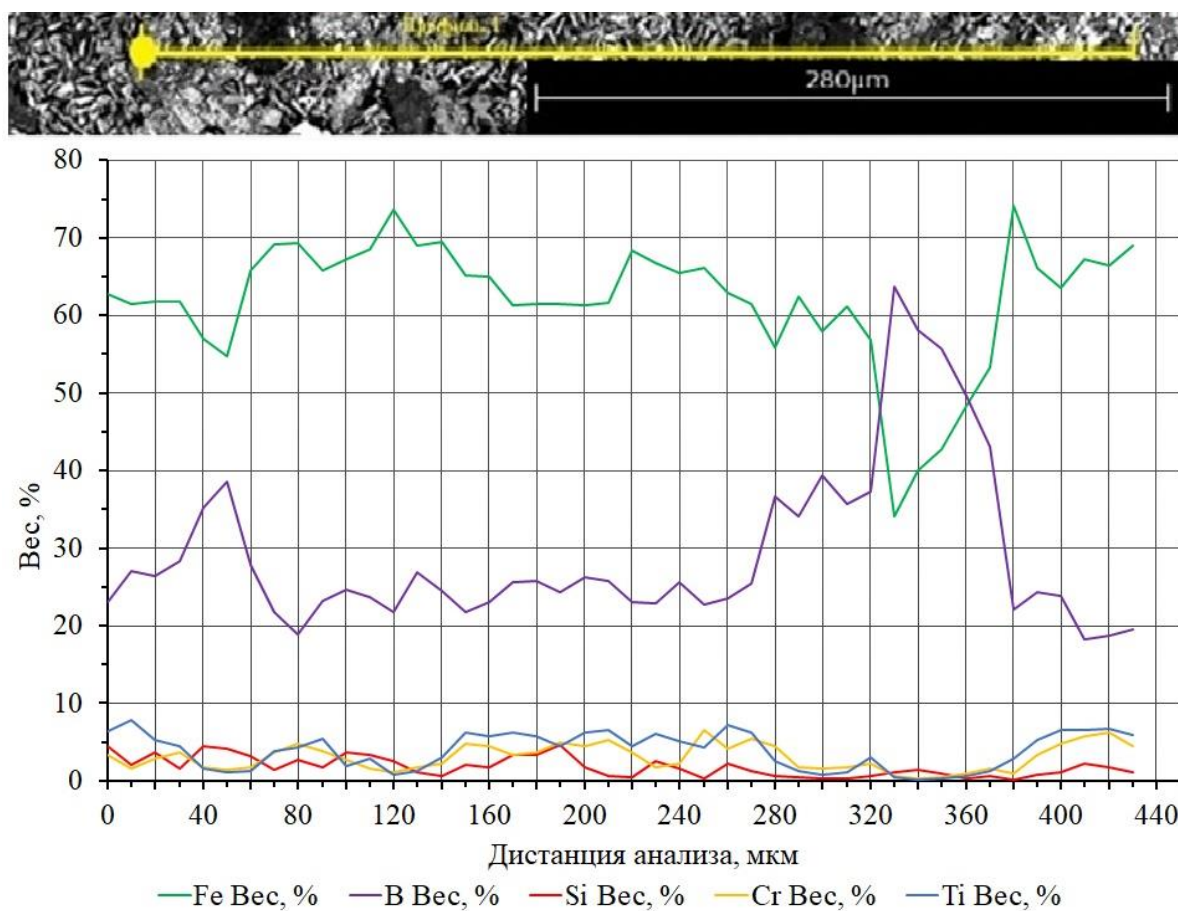


Рисунок 3.20 – Результаты энергодисперсионного анализа (EDX-анализа) поверхности насыщаемого бором, хромом и титаном образца стали 5XНМВФ по профилю 1 (верхняя линия на рисунке 3.19)

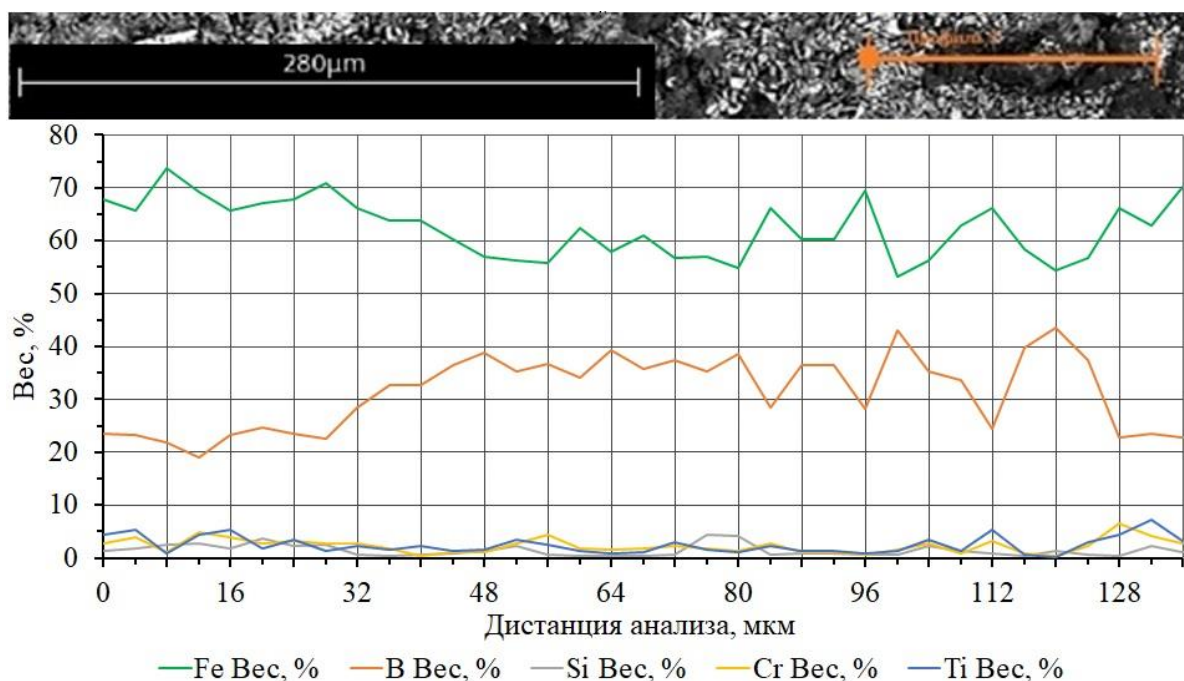


Рисунок 3.21 – Результаты энергодисперсионного анализа (EDX-анализа) поверхности насыщаемого бором, хромом и титаном образца стали 5XНМВФ по профилю 2 (средняя линия на рисунке 3.19)

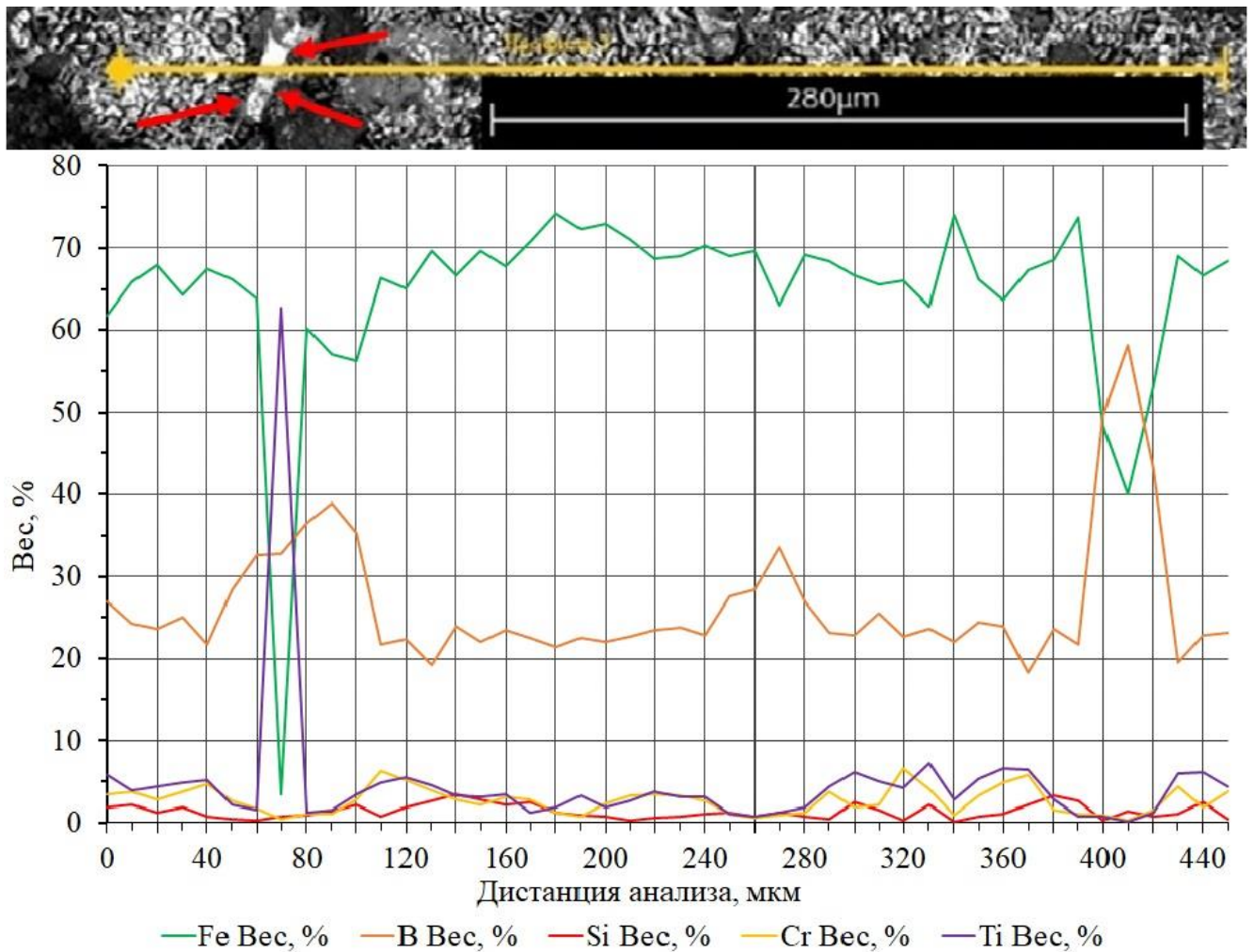


Рисунок 3.22 – Результаты энергодисперсионного анализа (EDX-анализа) поверхности насыщаемого бором, хромом и титаном образца стали 5ХНМВФ по профилю 3 (нижняя линия на рисунке 3.19). Стрелками обозначена частица борида титана

При допущении, что поглощенные при адсорбции элементы (бор, хром, титан) покрывают поверхность насыщаемого изделия моноатомным слоем, а глубина анализа EDX-детектора не превышает 1-4 мкм, то, если пренебречь результатами анализа по железу и кремнию, можно посчитать парциальные коэффициенты адсорбции для бора, хрома и титана. И таким образом установить парциальное содержание адсорбированных бора, хрома и титана на поверхности насыщаемого материала. При анализе электронномикроскопического изображения на рисунке 3.19 видно, что адсорбция по поверхности протекает в достаточной степени неравномерно – на поверхности присутствуют как темные области, где преобладает элемент с низким атомным номером (в основном это бор), так и области, где наблюдается совместная адсорбция бора, хрома и титана. Также на поверхности присутствуют в небольшом количестве борида титана,

(см. рисунок 3.22). Усредненные результаты анализа частот процентного содержания адсорбированных поверхностью стали 5ХНВМФ атомов бора, хрома и титана приведены на рисунках 3.23–3.25.

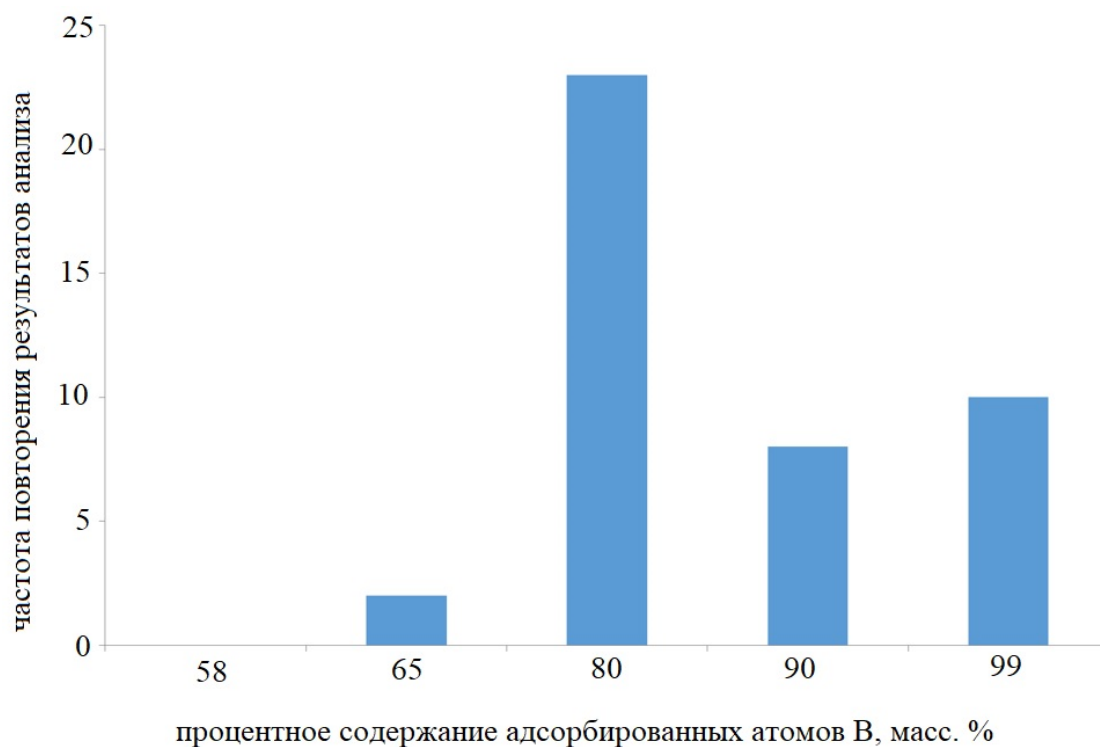


Рисунок 3.23 – Частота повторения в результатах анализа значений процентного содержания адсорбированных атомов бора в поверхности стали 5ХНВМФ

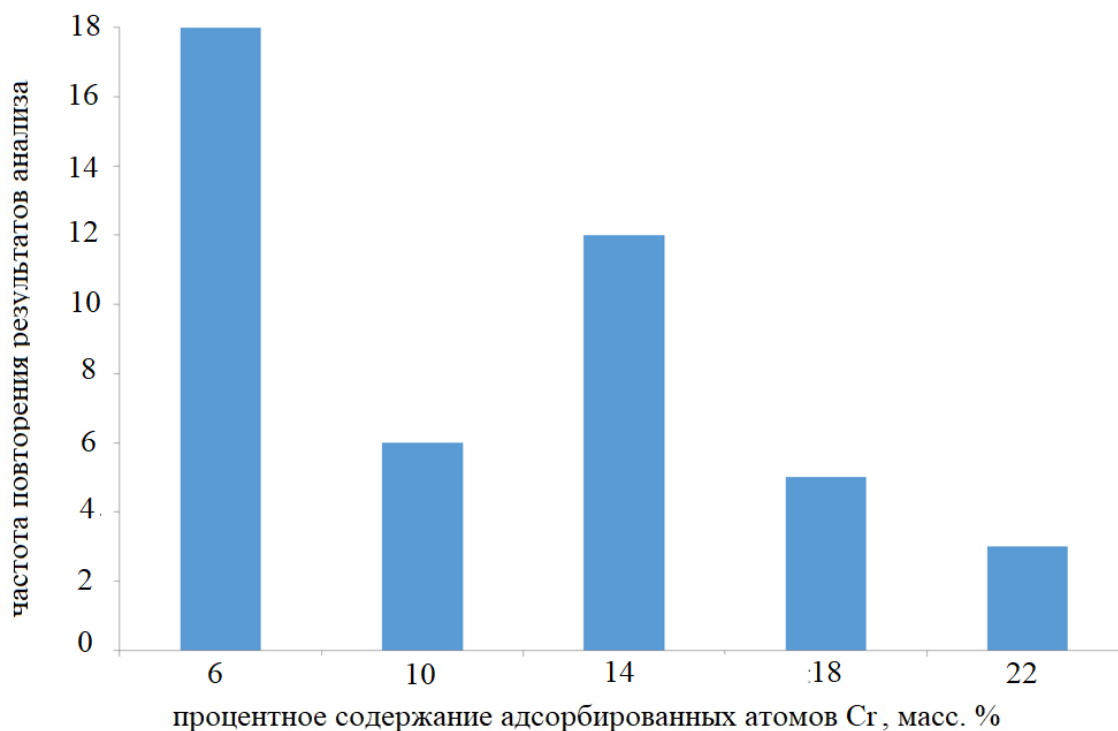


Рисунок 3.24 – Частота повторения в результатах анализа значений процентного содержания адсорбированных атомов хрома в поверхности стали 5ХНВМФ

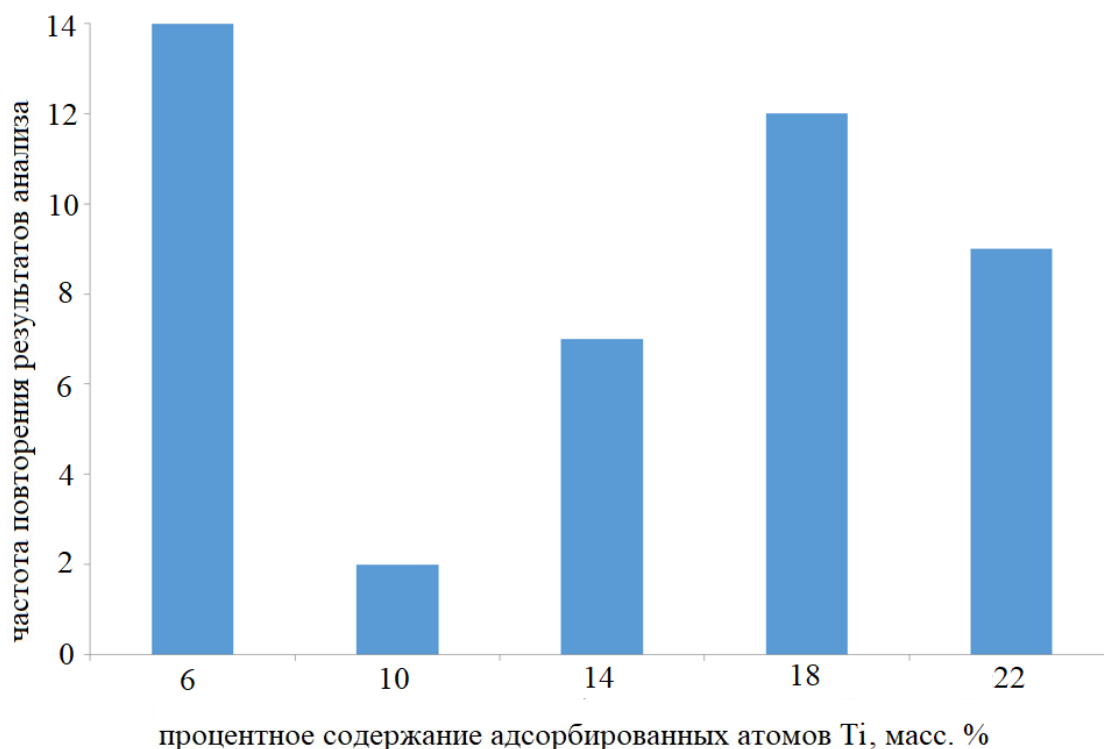


Рисунок 3.25 – Частота повторения в результатах анализа значений процентного содержания адсорбированных атомов титана в поверхности стали 5ХНВМФ

Среднее содержание адсорбированных на поверхности стали 5ХНВМФ атомов бора, хрома и титана при температуре 950 °С по результатам EDX-анализа находится в соотношении 79,3:9,0:11,6. Такое соотношение соответствует брутто-формуле $B_{42,3}CrTi_{1,4}$. При комплексном анализе гистограмм частот распределения (рисунки 3.23–3.25), графиков распределения поверхностного содержания элементов в адсорбированном слое (рисунки 3.19–3.22), можно прийти к выводу, что каждый из элементов, по крайней мере на начальном этапе процесса адсорбции имеет свои области приоритетной адсорбции. При этом уже на этапе адсорбции возникают комплексные соединения, имеющие брутто-формулу Me_xB_y , при этом значения $x \ll y$. В случае совместной адсорбции титана и бора возможно образование соединения бора с титаном, имеющего соотношение атомов, близкое к стехиометрическому составу TiB_2 .

Аналогичным образом проводились исследования на сталях 45, У8, Х12М, Р6М5. Как уже ранее отмечено в работе [41], наиболее точным способом определения параметров адсорбции, таких как концентрация адсорбированных атомов и т.д.,

является весовой метод. Таким образом, применительно к исследованным сталям СтЗ, сталь 45, У8, 5ХНВМФ, Х12М, Р6М5 изменение веса приведено в таблице 3.6.

Концентрацию адсорбированных бора, хрома и титана можно посчитать:

$$\chi_{\text{Э}} = \frac{m_{\text{Э}}}{\Delta m} \cdot 100\% \quad (3.7)$$

где $\chi_{\text{Э}}$ – массовый процент вещества, определяемый аналитическим методом;

$m_{\text{Э}}$ – масса элемента в исследуемом материале;

Δm – изменение массы образца в процессе адсорбции.

$$C_{\text{Э}} = \frac{m_{\text{Э}}}{m_0 V} \quad (3.8)$$

где m_0 – элементарная масса одного атома;

V – занимаемый объем.

Тогда:

$$C_{\text{Э}} = \frac{\chi_{\text{Э}} \cdot \Delta m}{100 \cdot m_0 \cdot V} = \frac{\chi_{\text{Э}} \cdot \Delta m \cdot N_A}{100 \cdot V \cdot M} \quad (3.9)$$

где N_A – число Авогадро;

M – молярная масса;

За занимаемый адсорбированными атомами объем можно принять изменение объема образцов, вычисленное как разность между объемом до и после насыщения в диффузионно-активной среде (Таблица 3.7). Для измерения образцов использовали измерительный микроскоп ИМЦ 150х50, имеющий максимальную погрешность измерения линейных размеров $3 \cdot 10^{-6}$ м. Размер в каждом из трех направлений измеряли не менее чем в 5 точках. После чего вычисляли среднее, которое в свою очередь приводили к среднему значению изменения размера ребра куба.

Далее, воспользовавшись экспериментальными данными, приведенных в таблицах 3.6, 3.7, посчитаем поверхностные концентрации адсорбированных бора, хрома и титана. Полученные данные сведем в таблицу 3.8.

Таблица 3.6 – Изменение массы образцов в результате одновременного насыщения бором, хромом и титаном при температурах 850, 950, 1050°C

Ст 3		Сталь 45		У8		5ХНВМФ		Х12М		Р6М5	
Δ m, кг	среднее	Δ m, кг	среднее	Δ m, кг	среднее	Δ m, кг	среднее	Δ m, кг	среднее	Δ m, кг	среднее
850°C											
1,355·10 ⁻⁸	1,355·10 ⁻⁸	1,334·10 ⁻⁸	1,335·10 ⁻⁸	1,291·10 ⁻⁸	1,293·10 ⁻⁸	1,304·10 ⁻⁸	1,303·10 ⁻⁸	1,185·10 ⁻⁸	1,187·10 ⁻⁸	1,165·10 ⁻⁸	1,164·10 ⁻⁸
1,354·10 ⁻⁸		1,336·10 ⁻⁸		1,293·10 ⁻⁸		1,302·10 ⁻⁸		1,188·10 ⁻⁸		1,165·10 ⁻⁸	
1,357·10 ⁻⁸		1,335·10 ⁻⁸		1,295·10 ⁻⁸		1,304·10 ⁻⁸		1,187·10 ⁻⁸		1,163·10 ⁻⁸	
950°C											
1,979·10 ⁻⁸	1,981·10 ⁻⁸	1,897·10 ⁻⁸	1,899·10 ⁻⁸	1,483·10 ⁻⁸	1,485·10 ⁻⁸	1,545·10 ⁻⁸	1,548·10 ⁻⁸	1,296·10 ⁻⁸	1,296·10 ⁻⁸	1,285·10 ⁻⁸	1,284·10 ⁻⁸
1,983·10 ⁻⁸		1,901·10 ⁻⁸		1,486·10 ⁻⁸		1,547·10 ⁻⁸		1,294·10 ⁻⁸		1,283·10 ⁻⁸	
1,980·10 ⁻⁸		1,899·10 ⁻⁸		1,485·10 ⁻⁸		1,551·10 ⁻⁸		1,298·10 ⁻⁸		1,283·10 ⁻⁸	
1050°C											
2,327·10 ⁻⁸	2,325·10 ⁻⁸	2,305·10 ⁻⁸	2,304·10 ⁻⁸	1,947·10 ⁻⁸	1,945·10 ⁻⁸	1,895·10 ⁻⁸	1,893·10 ⁻⁸	1,468·10 ⁻⁸	1,467·10 ⁻⁸	1,483·10 ⁻⁸	1,484·10 ⁻⁸
2,325·10 ⁻⁸		2,303·10 ⁻⁸		1,943·10 ⁻⁸		1,893·10 ⁻⁸		1,463·10 ⁻⁸		1,485·10 ⁻⁸	
2,323·10 ⁻⁸		2,305·10 ⁻⁸		1,945·10 ⁻⁸		1,892·10 ⁻⁸		1,469·10 ⁻⁸		1,483·10 ⁻⁸	

Таблица 3.7 – Изменение размеров и объема образцов в результате насыщения в диффузионно-активной среде

Изменение размеров, м ⁶						Изменение объема, м ¹⁸					
Ст 3	Сталь 45	У8	5ХНВМФ	X12M	P6M5	Ст 3	Сталь 45	У8	5ХНВМФ	X12M	P6M5
850°C											
2,362	2,434	2,332	2,562	2,308	1,987	13,178	14,420	12,682	16,817	12,294	7,845
950°C											
2,592	2,658	2,564	2,766	2,536	2,316	17,414	18,779	16,856	21,162	16,310	12,423
1050°C											
2,814	2,876	2,908	2,946	2,762	2,618	22,283	23,789	24,591	25,568	21,070	17,944

Поверхностную концентрацию атомов бора, хрома и титана для случая мономолекулярного покрытия поверхности адсорбированными атомами можно рассчитать по формуле:

$$C_3 = \frac{N}{S} \quad (3.10)$$

где N – число адсорбированных атомов;

S – площадь адсорбирующей поверхности;

Таблица 3.8 – Средние значения поверхностной концентрации бора, хрома и титана, м⁻²

	Ст 3	Сталь 45	У8	5ХНВМФ	X12M	P6M5
850°C						
B	$3,3 \cdot 10^{21}$	$3,1 \cdot 10^{21}$	$2,7 \cdot 10^{21}$	$1,3 \cdot 10^{21}$	$1,1 \cdot 10^{21}$	$8,5 \cdot 10^{20}$
Cr	$6,1 \cdot 10^{19}$	$4,4 \cdot 10^{19}$	$3,5 \cdot 10^{19}$	$3,1 \cdot 10^{19}$	$1,8 \cdot 10^{19}$	$2,6 \cdot 10^{19}$
Ti	$7,2 \cdot 10^{19}$	$6,5 \cdot 10^{19}$	$6,1 \cdot 10^{19}$	$4,3 \cdot 10^{19}$	$4,4 \cdot 10^{19}$	$3,7 \cdot 10^{19}$
950°C						
B	$4,5 \cdot 10^{21}$	$4,2 \cdot 10^{21}$	$3,9 \cdot 10^{21}$	$2,7 \cdot 10^{21}$	$1,9 \cdot 10^{21}$	$1,2 \cdot 10^{21}$
Cr	$5,9 \cdot 10^{19}$	$6,3 \cdot 10^{19}$	$4,9 \cdot 10^{19}$	$4,6 \cdot 10^{19}$	$2,5 \cdot 10^{19}$	$3,5 \cdot 10^{19}$
Ti	$6,9 \cdot 10^{19}$	$7,1 \cdot 10^{19}$	$8,7 \cdot 10^{19}$	$4,8 \cdot 10^{19}$	$5,6 \cdot 10^{19}$	$4,8 \cdot 10^{19}$
1050°C						
B	$5,3 \cdot 10^{21}$	$5,8 \cdot 10^{21}$	$4,7 \cdot 10^{21}$	$3,3 \cdot 10^{21}$	$2,6 \cdot 10^{21}$	$1,8 \cdot 10^{21}$
Cr	$7,1 \cdot 10^{19}$	$6,4 \cdot 10^{19}$	$5,5 \cdot 10^{19}$	$5,1 \cdot 10^{19}$	$4,8 \cdot 10^{19}$	$4,2 \cdot 10^{19}$
Ti	$8,4 \cdot 10^{19}$	$7,7 \cdot 10^{19}$	$9,1 \cdot 10^{19}$	$6,3 \cdot 10^{19}$	$6,4 \cdot 10^{19}$	$5,9 \cdot 10^{19}$

Зная радиусы соответствующих атомов бора, хрома и титана, можно рассчитать с достаточно высокой точностью поверхностную концентрацию атомов, требуемую для покрытия площади в 1 м^2 . Исходя из того, что радиусы атомов бора, хрома и титана соответственно равны 85, 128 и 147 пм, можно вычислить соответствующие поверхностные концентрации.

Согласно теоретическим оценкам параметра диффузии при условии покрытия всей площади образца моноатомным слоем, поверхностная концентрация бора, хрома и титана соответственно будет: для бора – $3,46 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$, для хрома – $1,53 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$, для титана – $1,16 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$. Далее, разделив полученные экспериментальные поверхностные концентрации на данные, полученные теоретическими расчетами, получим, что адсорбированные атомы покрывают поверхность более, чем одним слоем.

Так, для атомов металлов толщина адсорбированного слоя приближается к моноатомному – соответственно 4 и 2 слоя для хрома и титана. Тогда как толщина адсорбированного слоя бора в среднем соответствует 38 атомным слоям. Результаты расчетов параметров адсорбции дополнительно подтверждают, что механизм адсорбции – химический (хемосорбция), так как для истинно физической адсорбции характерны моноатомные адсорбированные слои [9].

3.2. Диффузионные процессы

Как следует из литературных данных [42-44], наиболее вероятным и простым механизмом является механизм диффузии по вакансиям. Акт единичной диффузии в случае ее реализации по вакансионному механизму происходит в результате скачкообразного перемещения атома в соседнее свободное междоузлие кристаллической решетки материала, называемое вакансией с образованием на месте начала перескока новой вакансии. В случае технической возможности наблюдения таких перескоков у наблюдателя может сложиться впечатление, что вместо диффузии атомов осуществляется диффузия вакансий, при этом вакансия будет двигаться хоть и хаотично, однако, общий вектор ее перемещения будет совпадать с направлением

к поверхности. Убедительным подтверждением очевидным и реализованным на практике, реализации вакансионного механизма диффузии в твердых растворах замещения по типу Fe-Cr является эффект Киркендалла.

Согласно данным [32], хром неограниченно растворим в α -железе, тогда как в γ -железе растворимость хрома ограничена 11,9 ат. %. При этом в интервале концентраций хрома в железе 7–8 ат. % и температуре 820–850 °C имеется минимум γ -области твердого раствора хрома в железе.

Исходя из диаграммы состояния «железо-титан», также приведенной в [32], максимальная растворимость титана в α -железе составляет от 8 до 13,7 ат.%, тогда как в γ -железе растворимо лишь 0,76 ат.% Ti. Температура существования γ -области твердого раствора титана в железе начинается от 912 °C, при этом максимальная концентрация титана в γ -железе достигается при температуре 1100 °C.

В целом, исходя из анализа бинарных диаграмм состояния твердых растворов хрома и титана в железе можно сделать вывод о том, что хром и титан повышают температуру существования α -фазы железа, обеспечивая таким образом достаточно высокие концентрации растворов в интересующем нас температурном интервале 850–950 °C, характерном для процессов борирования.

Реализация вакансионного механизма диффузии бора в железе маловероятна, потому что в случае его реализации имеет смысл говорить о растворах, но по причине того, что растворимость бора в α - и γ -железе пренебрежимо мала и не превышает сотых долей процента для γ -железа (0,025 ат.%) и 0,13 ат.% для α -железа при температуре 910 °C.

Проанализируем возможность образования твердых растворов в железе бора, хрома и титана в соответствии с правилами Юм-Розери [2, 35, 42, 45, 47, 123, 147, 198, 200,]:

1. Для растворов замещения:

– растворы замещения возможны в том случае, если совпадают параметры кристаллических решеток растворителя и растворимого. Общеизвестно, что железо может иметь всего два типа решеток – объемно-центрированную кубическую при

температуре до 911 °С, при превышении температуры этого значения, кристаллическая решетка железа изменяется на гранецентрированную кубическую. Хром и титан имеют возможность растворения в γ -железе. Так как начиная с температуры 820–850 °С для хрома и 912 °С для титана имеется область значимой их растворимости. В аморфной модификации бора кристаллическая решетка отсутствует. Кристаллическая модификация бора имеет ромбоэдрическую кристаллическую решетку, которая сложнее кристаллических решеток, встречающихся у металлов.

– Твердый раствор может иметь место в случаях, когда разница между радиусами атомов растворителя ($r_{solvent}$) и растворенного (r_{solute}) не превосходят величины 15%:

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

Расчеты возможности образования твердого раствора бора в железе показывают разницу между размерами атомов в 22,2%, которая противоречит условию в 15%.

Расчеты возможности образования твердого раствора хрома в железе показывают разницу между размерами атомов в 4,1%, что свидетельствует в пользу неограниченной растворимости.

Для твердого раствора титана в железе разница несколько превышает условие растворимости (16,2%), что может свидетельствовать об ограниченной растворимости.

2. Для твердых растворов внедрения:

– согласно правилу Хэгга должно выполняться условие:

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

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

Для железа и хрома: $31,5 \cdot 10^{-12} \leq 130 \cdot 10^{-12} \leq 74,34 \cdot 10^{-12}$.

Для железа и титана $31,5 \cdot 10^{-12} \leq 147 \cdot 10^{-12} \leq 74,34 \cdot 10^{-12}$.

То есть, ни один из интересующих нас элементов твердый раствор внедрения образовывать не может.

Согласно правилам Хэгга и Юм-Розери, бор не может образовать с железом какие-либо твердые растворы, а в случае их образования, растворимость бора в железе должна находиться на ничтожном уровне. При этом даже ничтожные количества бора, растворенные в железе должны создавать значительные напряжения в кристаллической решетке последнего. Согласно литературным данным, растворимость бора в α -железе составляет около 0,003–0,007%. Хром и титан, исходя из анализа, могут образовывать твердые растворы замещения, при этом, в силу большего, чем у железа, размера атомов, хром и тем более титан будут вносить существенные искажения в кристаллическую решетку железа. А наиболее вероятные механизмы диффузии для титана будут являться в порядке убывания приоритета: граничный, вакансионный. Соответственно для хрома как вакансионный, так и граничный механизмы диффузии будут иметь равный приоритет в силу малой разницы в размерах атома по сравнению с железом.

Таким образом, проанализировав возможность образования твердых растворов бора в железе, приходим к выводу, что механизмами диффузии бора будут являться другие, исключая механизм диффузии по вакансиям: реакционный, крутильный, кольцевой, диффузия по дислокациям и т.п. Подвод «свежих» атомов в этом случае к фронту реакции в случае реализации реакционного механизма диффузии осуществляется по границам фаз и структурных составляющих.

Основным критерием диффузионных процессов является коэффициент диффузии, с помощью которого характеризуют скорость диффузии и далее, скорость роста диффузионного слоя.

Для большинства инженерных расчетов справедлива эмпирическая зависимость толщины диффузионного слоя [5, 51]:

$$h^2 = D \cdot \tau, \quad (3.11)$$

где

h – толщина диффузионного покрытия, м;

D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$;

τ – продолжительность процесса, с.

Коэффициент диффузии можно рассчитать, пользуясь уравнением Аррениуса, согласно которому:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}, \quad (3.12)$$

где:

D_0 – константа или «базовый коэффициент» диффузии, или предэкспоненциальный множитель [$\text{м}^2/\text{с}$];

e – основание натурального логарифма;

Q – энергия активации, Дж/моль;

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

Извлекая натуральный логарифм из выражения (3.12), получаем:

$$\ln D = \ln D_0 - \left(\frac{Q}{RT} \right) \quad (3.13)$$

Выражение (3.13) линеаризует зависимость коэффициента диффузии от температуры из чего 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:

$$Q = -R \cdot \text{tg} \varphi \quad (3.14)$$

где:

$\text{tg} \varphi$ – тангенс угла наклона графика температурной зависимости;

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

Для построения графика зависимости коэффициента диффузии от времени, воспользовавшись выражением (3.11), можно записать:

$$D = \frac{h^2}{\tau} \quad (3.15)$$

Таким образом, прологарифмировав обе части выражения (3.15), получим:

$$\ln D = \ln \left(\frac{h^2}{\tau} \right) \quad (3.16)$$

Графическая интерпретация зависимости натурального логарифма коэффициента диффузии $\ln D$ от обратной температуры приведена на рисунках 3.26–3.28.

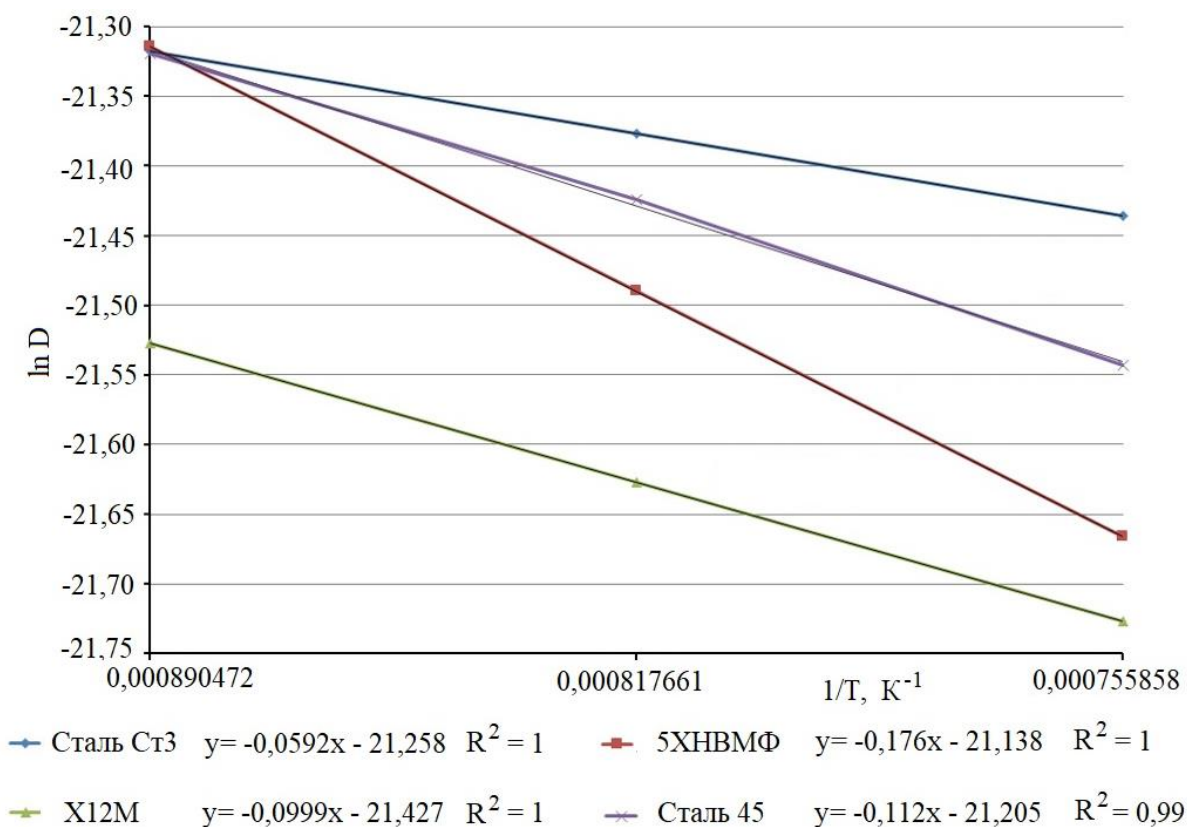


Рисунок 3.26 – Натуральный логарифм константы скорости роста диффузионного слоя бора в зависимости от обратной температуры ($\frac{1}{T}$)

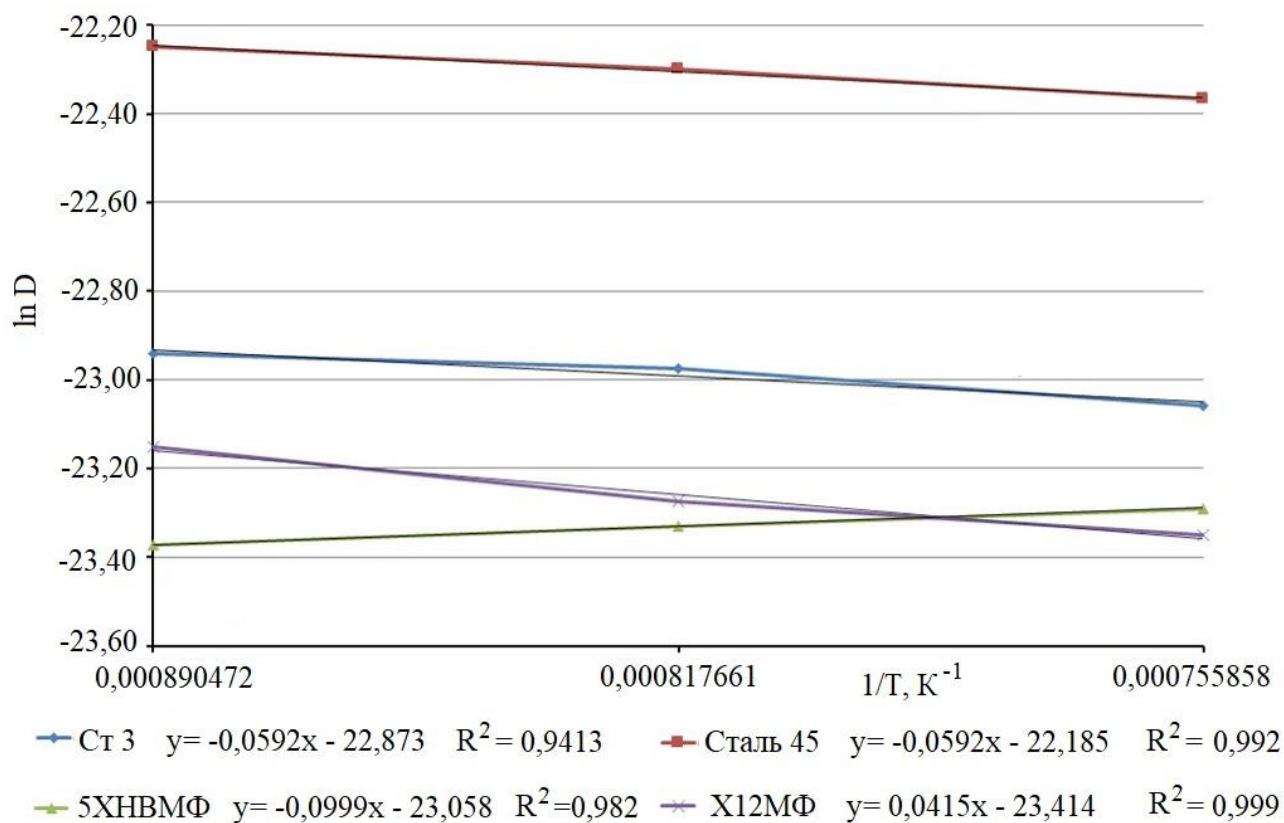


Рисунок 3.27 – Натуральный логарифм константы скорости роста диффузионного слоя титана в зависимости от обратной температуры ($\frac{1}{T}$)

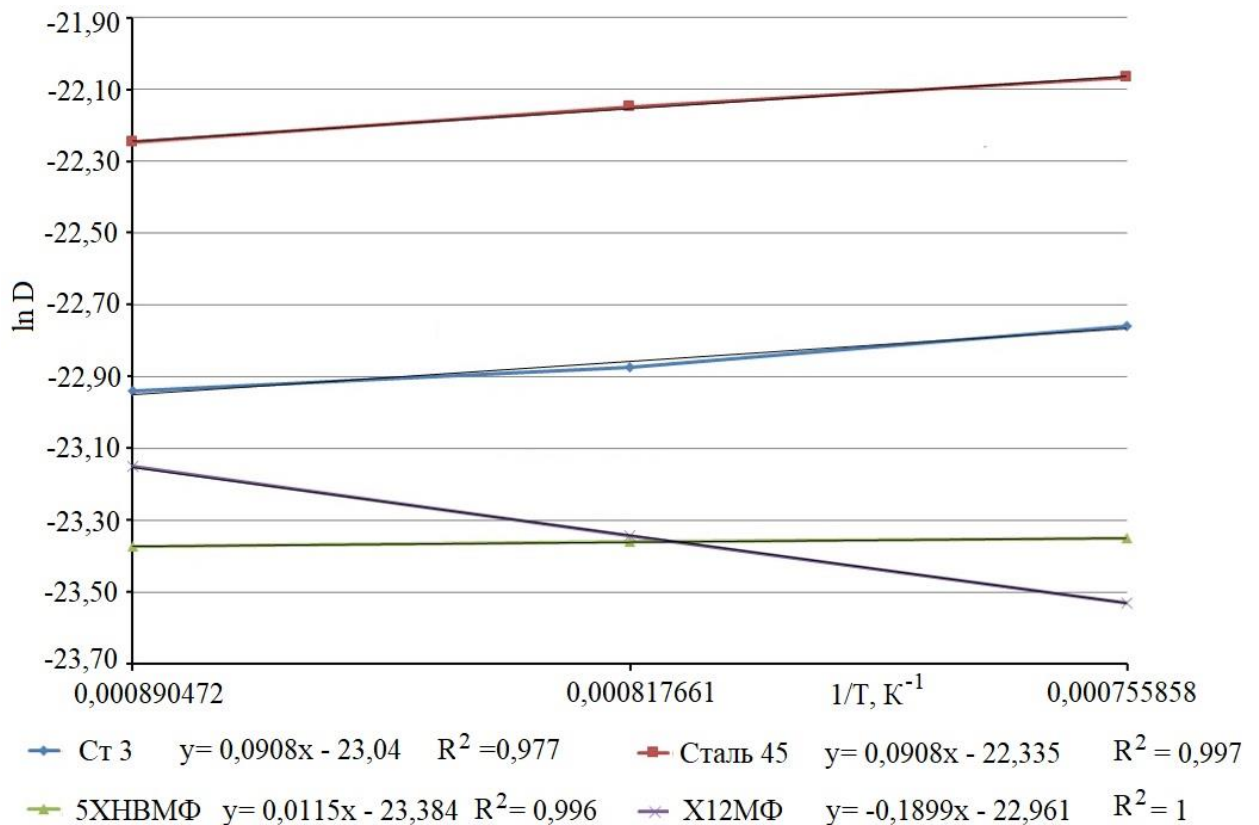


Рисунок 3.28 – Натуральный логарифм константы скорости роста диффузионного слоя хрома в зависимости от обратной температуры ($\frac{1}{T}$)

Как видно из рисунков 3.26 – 3.28, параметры роста диффузионного покрытия подчиняются закону Аррениуса. Значение энергии активации Q , рассчитанное графически (33369 Дж/моль) и по уравнению (3.17) – 33691,13 Дж/моль согласно работе [41], полученному при условии, что известны значения скорости диффузии D при двух температурах:

$$Q = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{D_1}{D_2} \quad (3.17).$$

При этом зависимость энергии активации, вычисленной по формуле (3.17), в зависимости от степени легирования насыщаемой стали при температуре процесса 950 °С, наиболее часто применяемой для процессов диффузионного борирования и совмещенных с ним, выглядит следующим образом:

Для стали Ст3	$Q \approx 33,7$ кДж/моль;
Для стали 45	$Q \approx 33,5$ кДж/моль;
Для стали 5ХНВФМ	$Q \approx 33,4$ кДж/моль;
Для стали Х12МФ	$Q \approx 33,6$ кДж/моль.

При сравнении полученных графическим и аналитическим путем значения энергии активации Q имеют коэффициент корреляции не менее 0,94, что более чем достаточно для технологических расчетов.

При анализе графиков температурной зависимости скоростей диффузии бора, хрома и титана очевидно, что по мере роста температуры, скорость диффузии бора в случае одновременной диффузии бора, хрома и титана, уменьшается, что может быть связано с растущей диффузионной активностью атомов хрома и титана. При этом в диффузионном покрытии образуются сложные комплексные соединения бора, углерода, железа, хрома и титана – карбобориды. А под слоем игольчатых боридов возможно образование карбидов хрома и титана, также, в свою очередь, тормозящих диффузию бора. Кроме того, вытесняемый с насыщаемой поверхности углерод приводит к появлению под слоем игольчатых боридов перистых выделений цементита и карбоборидов железа. Это также способно тормозить диффузию бора. И чем выше температура, тем интенсивнее комплексное взаимодействие диффундирующих атомов.

Скорость диффузии атомов титана по мере повышения температуры также несколько снижается, однако, не так интенсивно, как для атомов бора. А на стали 5ХНВМФ даже растет. Рост скорости диффузии титана при комплексном бор-хром-титанировании стали 5ХНВМФ, вероятно, связан с образованием дополнительных границ раздела, по которым диффундируют дополнительные объемы титана в результате образования различных новых фаз.

Скорость диффузии хрома при комплексном бор-хром-титанировании сталей различного класса в значительной степени коррелирует со степенью легированности сталей: чем выше степень легирования и чем больше карбидообразующих элементов в стали содержится, тем сильнее снижение скорости диффузии хрома. Так, например, при комплексном бор-хром-титанировании стали Х12М прирост скорости диффузии хрома имеет отрицательное в абсолютном измерении значение, тогда как на сталях Ст3, сталь 45, 5ХНВМФ, скорость диффузии хоть и имеет тенденцию к замедлению, однако, в абсолютном измерении прирост ее все-таки положителен.

Предположительно, в качестве основных механизмов диффузии можно рассматривать объемный и граничный механизмы. Объемный механизм представляет собой механизм диффузии по объему зерен насыщаемого материала и осуществляется, прежде всего, по дефектам кристаллического строения (вакансиям, дислокациям и т.п.). Граничный механизм можно условно разделить на два подвида – диффузия по границам зерен и диффузия по границам фаз. В случае диффузии по границам зерен в силу их большей ширины, длина свободного пробега диффундирующего атома намного больше, чем длина свободного пробега атома, диффундирующего по границам фаз. При этом, атомы, диффундирующие по границам фаз, как правило, участвуют в различных химических реакциях с образованием соединений. В нашем случае – боридов и карбоборидов смешанного состава. В этом случае возможно образование новых межфазных границ, и как следствие, увеличение скорости диффузии с образованием «аномальных» по протяженности покрытий, при этом имеющих высокие эксплуатационные свойства [5, 41, 51, 72, 115, 190].

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

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3.18)$$

где:

c – концентрация диффундирующих атомов;

t – время;

x – глубина диффузии.

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

1. Диффузия из постоянного источника

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

$$\begin{cases} C(x, t) = C_0 \text{ при } x = 0 \text{ для всех } t \\ C(x, t) = 0 \text{ при } x > 0 \text{ и } t = 0 \\ C(x, t) = C \text{ при } x > 0 \text{ и } t > 0 \end{cases}$$

Решением уравнения (4.8) в этом случае будет:

$$C(x, t) = C_0 \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-z^2) dz \right) \quad (3.19)$$

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 (3.19) в этом случае [181] записывают в виде:

$$C(x, t) = C_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) = C_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (3.20)$$

где erfc – сокращенная форма записи дополнительной функции ошибок:

$$\operatorname{erf} x = 1 - \operatorname{erfc} x \quad (3.21)$$

Функция изменения концентрации по выражению (3.20) будет, в свою очередь, зависеть от функций: распределения концентрации атомов диффундирующего элемента C_0 , коэффициента его диффузии через единицу площади D и функции времени протекания процесса диффузии t . Уравнение адекватно может описать и, соответственно, применимо в случае описания закона распределения концентрации атомов диффундирующего элемента по сечению насыщаемого материала в направлении по нормали к поверхности. Зависимость распределения концентрации диффундировавших атомов от расстояния и времени процесса насыщения, представлена на рисунке 3.29.

Начальное значение кривых распределения концентраций постоянно, изменениям подвергается лишь углы наклона касательных к кривым распределения.

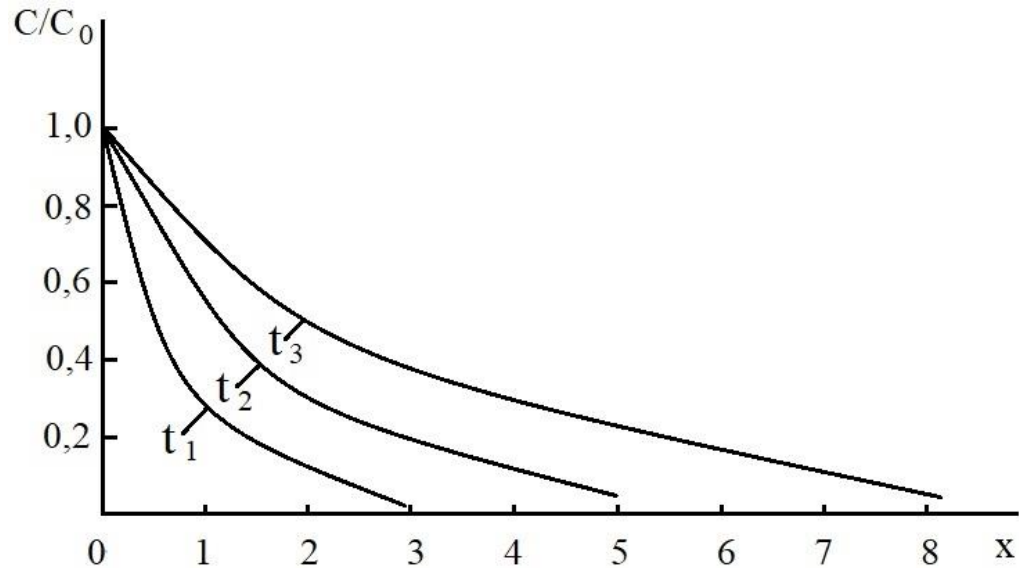


Рисунок 3.29 – Зависимость относительных концентраций диффундирующей примеси от глубины диффузии в разные промежутки времени ($t_3 > t_2 > t_1$) в случае постоянного мощного источника диффузанта [44]

Алгоритм расчета коэффициента диффузии в случае постоянного мощного источника предполагает следующий поэтапный порядок действий:

- по экспериментальным данным строится кривая $f(x) = C/C_0$ с использованием, например, данных EDS анализа, либо другого метода, где каждому значению координаты x должно быть найдено соответствующее ему значение C/C_0 ;
- удостоверяемся, что построенная кривая подобна кривым, представленным на рисунке 3.29;
- по найденным значениям отношения C/C_0 с применением выражения (94) значение дополнительной функции Лапласа $\operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$, зная которое можно вычислить значение комплементарной ей функции Лапласа $\operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ по (3.95);
- при известных значениях $\operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$, находят значение корня функции Лапласа ($\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$), используя справочные таблицы рассчитанных значений функции Лапласа, либо используя способ разложения функции в ряд Тейлора;
- подставляя известные x , t и рассчитанные данные в выражение подкоренной функции Лапласа ($\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$), определяем значение D .

2. Диффузия из непостоянного источника

Решение с использованием расчетной схемы источника ограниченной мощности на поверхности полубесконечного тела рекомендуется использовать в случаях, когда количество диффундирующего вещества ограничено (например, на поверхности рассматриваемого тела находится какое-либо покрытие, составляющие которого постепенно диффундируют в рассматриваемую поверхность).

В этом случае начальные условия задаются в виде выражения:

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

При условии, что $C'_0 = C_0 h$ – концентрация диффундирующего вещества в поверхностном слое, приходящееся на единицу площади этого слоя, то в этом случае решение второго уравнения Фика выглядит:

$$C(x, t) = \frac{C_0 h}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right) \quad (3.22)$$

Концентрационные кривые диффундирующего элемента с течением времени принимают вид, показанный на рисунке 3.30. Судя по представленным на рисунке 3.30 концентрационным кривым, концентрация диффундирующего элемента при развитии процесса диффузии во времени постоянно снижается, а концентрационные кривые диффузанта смещаются вниз, стремясь к оси Ox .

Алгоритм расчета коэффициента диффузии в случае источника диффузии ограниченной мощности, расположенного на поверхности полубесконечного тела, предполагает следующий порядок действий:

- по экспериментальным данным строится кривая $f(x) = C/C_0$ с использованием, например, данных EDS анализа, либо другого метода, где каждому значению координаты x должно быть найдено соответствующее ему значение C/C_0 ;

- удостоверяемся, что построенные кривые подобны кривым, представленным на рисунке 3.30;

- строится график логарифма текущей концентрации $\ln C$ от квадрата расстояния точки измерения концентрации до поверхности полубесконечного тела x^2 . При условии правильности расчетов и определения типа источника, на графике зависимость $\ln C(x, t) = \ln\left(\frac{C_0 h}{\sqrt{\pi D t}}\right) - \frac{x^2}{4 D t}$ должна иметь вид прямой;
- по построенному графику с использованием метода наименьших квадратов, определяем уравнение прямой, по которому находим тангенс угла наклона данной прямой к оси Ox ;
- по найденному значению тангенса угла наклона прямой к оси Ox , пользуясь выражением $\operatorname{tg} \alpha = -\frac{1}{4 D t}$, при известном значении времени процесса диффузии, находим значение коэффициента диффузии D ;

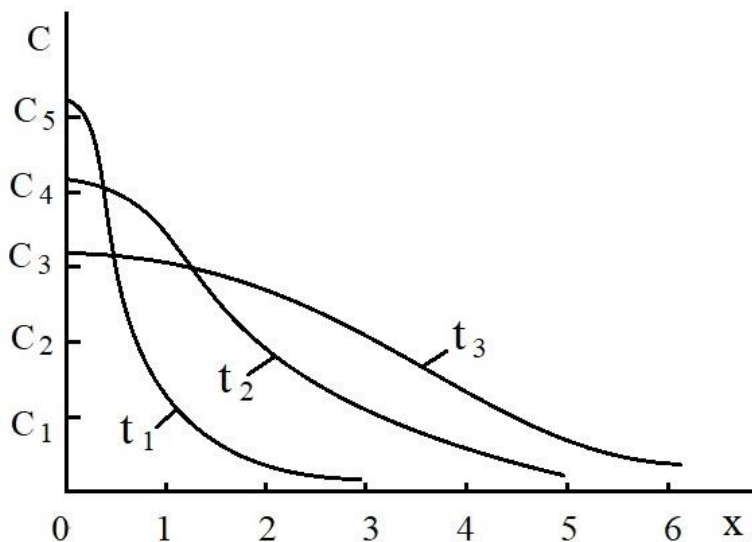


Рисунок 3.30 – Зависимость относительных концентраций диффундирующей примеси от глубины диффузии в разные промежутки времени ($t_3 > t_2 > t_1$) в случае непостоянного источника диффузанта [44]

Для определения значений поверхностной и объемной концентрации можно воспользоваться следующими выражениями:

$$\chi = \frac{m_B}{m_{\text{общ}}} \cdot 100\% \quad (3.23)$$

где χ – массовый процент вещества, определяемый энергодисперсионным анализом;

m_B – масса бора в исследуемом образце;

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

$$C = \frac{m}{m_0 V} \quad (3.24)$$

где m – масса $m = m_B$;

m_0 – элементарная масса одного атома;

V – объем

Подставляя (3.98) в (3.97) получим:

$$C = \frac{\chi \cdot m_{\text{общ}}}{100 \cdot m_0 \cdot V} = \frac{\chi \cdot m_{\text{общ}} \cdot N_A}{100 \cdot V \cdot M} \quad (3.25)$$

где N_A – число Авогадро;

M – молярная масса;

Экспериментальные данные по измерению параметров диффузии, ранее представленные в таблицах 3.6 и 3.7, для удобства сведены в таблицу 3.9.

Прирост массы образца происходит в ходе формирования диффузионного покрытия и является результатом процессов адсорбции и последующей диффузии атомов компонентов насыщающей среды и не зависит от других факторов.

Изменение объема образца может происходить не только в результате прироста линейных размеров в ходе адсорбции и диффузии, но также серьезный вклад в прирост размеров могут вносить разница коэффициентов линейного расширения фазовых составляющих материала и покрытия, а также фазовые превращения как результат проявления полиморфизма железа и формирования новых фаз в диффузионном покрытии.

В настоящих расчетах влияние фазовых превращений и линейного расширения фазовых составляющих на прирост размеров образца не учитывался, так как данное явление носит стохастический характер и зависит от множества факторов, таких как содержание легирующих элементов и их природа, размер зерна, предшествующая термообработка и наследственность стали, химический состав насыщающей среды, температура насыщения, шероховатость и чистота насыщаемой поверхности и т.д.

Таблица 3.9 – Изменение объема и массы образцов (по трем образцам) в результате диффузионного насыщения бором совместно с другими элементами при температурах 850, 950, 1050°C*

Ст 3			5ХНВМФ			12ХМ				
Объем, м³	Масса, кг	Среднее		Объем, м³	Масса, кг	Среднее		Объем, м³	Масса, кг	Среднее
		V, м³	m, кг			V, м³	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
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
2,589·10 ⁻⁶	1,983·10 ⁻⁵			2,768·10 ⁻⁶	1,547·10 ⁻⁵			2,538·10 ⁻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	2,364·10 ⁻⁶
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.

Пользуясь (3.25), произведен расчет концентраций, результаты которого сведены в таблицы 3.10–3.12.

Таблица 3.10 – Концентрации бора на поверхности, 500 и 1000 мкм от поверхности по данным энергодисперсионного анализа

Расстояние от поверхности, мкм	Сталь 3		5ХНВМФ		12ХМ		Сталь 45	
	масс. %	М ⁻³	масс. %	М ⁻³	масс. %	М ⁻³	масс. %	М ⁻³
850°C								
0	20,46	$1,172 \cdot 10^{33}$	21,78	$9,401 \cdot 10^{32}$	22,87	$1,230 \cdot 10^{33}$	20,92	$1,078 \cdot 10^{33}$
500	0,003	$8,336 \cdot 10^{29}$	0,007	$1,727 \cdot 10^{30}$	0,003	$1,614 \cdot 10^{29}$	0,004	$2,063 \cdot 10^{29}$
1000	0,001	$5,728 \cdot 10^{28}$	0,001	$8,663 \cdot 10^{28}$	0,001	$5,378 \cdot 10^{28}$	0,001	$5,157 \cdot 10^{28}$
950°C								
0	23,43	$1,342 \cdot 10^{33}$	23,75	$9,678 \cdot 10^{32}$	27,45	$1,215 \cdot 10^{33}$	23,27	$1,311 \cdot 10^{33}$
500	0,003	$8,336 \cdot 10^{29}$	0,004	$1,630 \cdot 10^{30}$	0,02	$8,056 \cdot 10^{29}$	0,004	$2,253 \cdot 10^{29}$
1000	0,001	$5,728 \cdot 10^{28}$	0,001	$8,663 \cdot 10^{28}$	0,001	$4,427 \cdot 10^{28}$	0,001	$5,633 \cdot 10^{28}$
1050°C								
0	27,45	$1,572 \cdot 10^{33}$	27,45	$1,132 \cdot 10^{33}$	27,45	$1,065 \cdot 10^{33}$	27,45	$1,482 \cdot 10^{33}$
500	0,06	$3,437 \cdot 10^{30}$	0,05	$2,062 \cdot 10^{30}$	0,05	$1,939 \cdot 10^{30}$	0,004	$2,699 \cdot 10^{29}$
1000	0,004	$2,291 \cdot 10^{29}$	0,004	$2,291 \cdot 10^{29}$	0,005	$1,939 \cdot 10^{29}$	0,002	$1,080 \cdot 10^{29}$

Таблица 3.11 – Концентрации хрома на поверхности, 500 и 1000 мкм от поверхности по данным энергодисперсионного анализа

Расстояние от поверхности, мкм	Сталь 3		5ХНВМФ		Х12М		Сталь 45	
	масс. %	М ⁻³	масс. %	М ⁻³	масс. %	М ⁻³	масс. %	М ⁻³
850°C								
0	5,01	$5,966 \cdot 10^{31}$	5,34	$4,787 \cdot 10^{31}$	13,26	$1,483 \cdot 10^{32}$	5,43	$5,790 \cdot 10^{31}$
500	0,07	$8,336 \cdot 10^{29}$	0,63	$5,627 \cdot 10^{30}$	11,47	$1,283 \cdot 10^{32}$	0,047	$5,040 \cdot 10^{29}$
1000	0,02	$2,382 \cdot 10^{29}$	0,62	$5,537 \cdot 10^{30}$	11,47	$1,283 \cdot 10^{32}$	0,047	$5,040 \cdot 10^{29}$
950°C								
0	7,52	$8,931 \cdot 10^{31}$	7,55	$6,396 \cdot 10^{31}$	14,17	$1,304 \cdot 10^{32}$	7,55	$8,843 \cdot 10^{31}$
500	0,13	$1,553 \cdot 10^{29}$	0,65	$5,507 \cdot 10^{30}$	11,50	$1,058 \cdot 10^{32}$	0,07	$8,198 \cdot 10^{29}$
1000	0,02	$2,382 \cdot 10^{28}$	0,62	$5,227 \cdot 10^{30}$	11,50	$1,058 \cdot 10^{32}$	0,047	$5,505 \cdot 10^{29}$
1050°C								
0	11,42	$1,360 \cdot 10^{32}$	11,56	$7,843 \cdot 10^{31}$	15,28	$1,232 \cdot 10^{32}$	10,58	$1,187 \cdot 10^{32}$
500	0,08	$9,527 \cdot 10^{27}$	0,69	$9,314 \cdot 10^{28}$	11,49	$9,265 \cdot 10^{31}$	0,017	$1,908 \cdot 10^{30}$
1000	0,04	$4,764 \cdot 10^{27}$	0,65	$9,314 \cdot 10^{28}$	11,49	$9,265 \cdot 10^{31}$	0,047	$5,274 \cdot 10^{29}$

Таблица 3.12 – Концентрации титана на поверхности, 500 и 1000 мкм от поверхности по данным энергодисперсионного анализа

Расстояние от поверхности, мкм	Сталь 3		5ХНВМФ		Х12М		Сталь 45	
	масс. %	м ⁻³	масс. %	м ⁻³	масс. %	м ⁻³	масс. %	м ⁻³
850°C								
0	4,82	$6,290 \cdot 10^{31}$	5,305	$6,863 \cdot 10^{31}$	8,75	$1,063 \cdot 10^{32}$	5,37	$6,258 \cdot 10^{31}$
500	0,01	$1,294 \cdot 10^{29}$	0,01	$1,294 \cdot 10^{29}$	0,01	$1,215 \cdot 10^{29}$	0,01	$1,165 \cdot 10^{29}$
1000	0,01	$1,294 \cdot 10^{29}$	0,01	$1,294 \cdot 10^{29}$	0,01	$1,215 \cdot 10^{29}$	0,01	$1,165 \cdot 10^{29}$
950°C								
0	7,93	$1,026 \cdot 10^{32}$	7,99	$7,353 \cdot 10^{31}$	8,84	$8,837 \cdot 10^{31}$	7,45	$9,478 \cdot 10^{31}$
500	0,01	$1,294 \cdot 10^{29}$	0,01	$1,294 \cdot 10^{29}$	1,57	$1,559 \cdot 10^{31}$	0,01	$1,272 \cdot 10^{29}$
1000	0,01	$1,294 \cdot 10^{29}$	0,01	$1,294 \cdot 10^{29}$	0,01	$9,997 \cdot 10^{28}$	0,01	$1,272 \cdot 10^{29}$
1050°C								
0	8,23	$1,065 \cdot 10^{32}$	8,42	$7,843 \cdot 10^{31}$	9,13	$7,997 \cdot 10^{31}$	8,16	$9,947 \cdot 10^{31}$
500	0,02	$2,587 \cdot 10^{28}$	0,01	$9,314 \cdot 10^{28}$	1,70	$1,489 \cdot 10^{31}$	0,01	$1,219 \cdot 10^{29}$
1000	0,01	$1,294 \cdot 10^{28}$	0,01	$9,314 \cdot 10^{28}$	0,1	$8,759 \cdot 10^{29}$	0,01	$1,219 \cdot 10^{29}$

Учитывая то, что исследовались процессы одновременного насыщения сразу тремя элементами, бором, хромом и титаном, каждый из которых способен привести к формированию в диффузионном покрытии новых фаз, будем считать прирост линейных размеров и соответствующие этому приросту изменения площади и объема образцов проявлением только диффузионных и адсорбционных процессов в поверхностном слое образцов.

Как видно из таблиц 3.10 – 3.12, по мере увеличения температуры процесса насыщения увеличиваются также концентрации активных атомов. Аналогичная тенденция также наблюдается и при увеличении содержания в стали легирующих элементов. Это подтверждает ранее сделанные в работе выводы о том, что захват насыщающей поверхностью активных атомов происходит по механизму хемосорбции – в противном случае, концентрации активных атомов в насыщаемой поверхности должны снижаться по мере увеличения температуры процесса насыщения и содержания легирующих элементов в насыщаемом сплаве.

Графическая интерпретация распределения концентраций, рассчитанная по данным энергодисперсионного анализа и по выражению (3.25), приведена на рисунках 3.31–3.42.

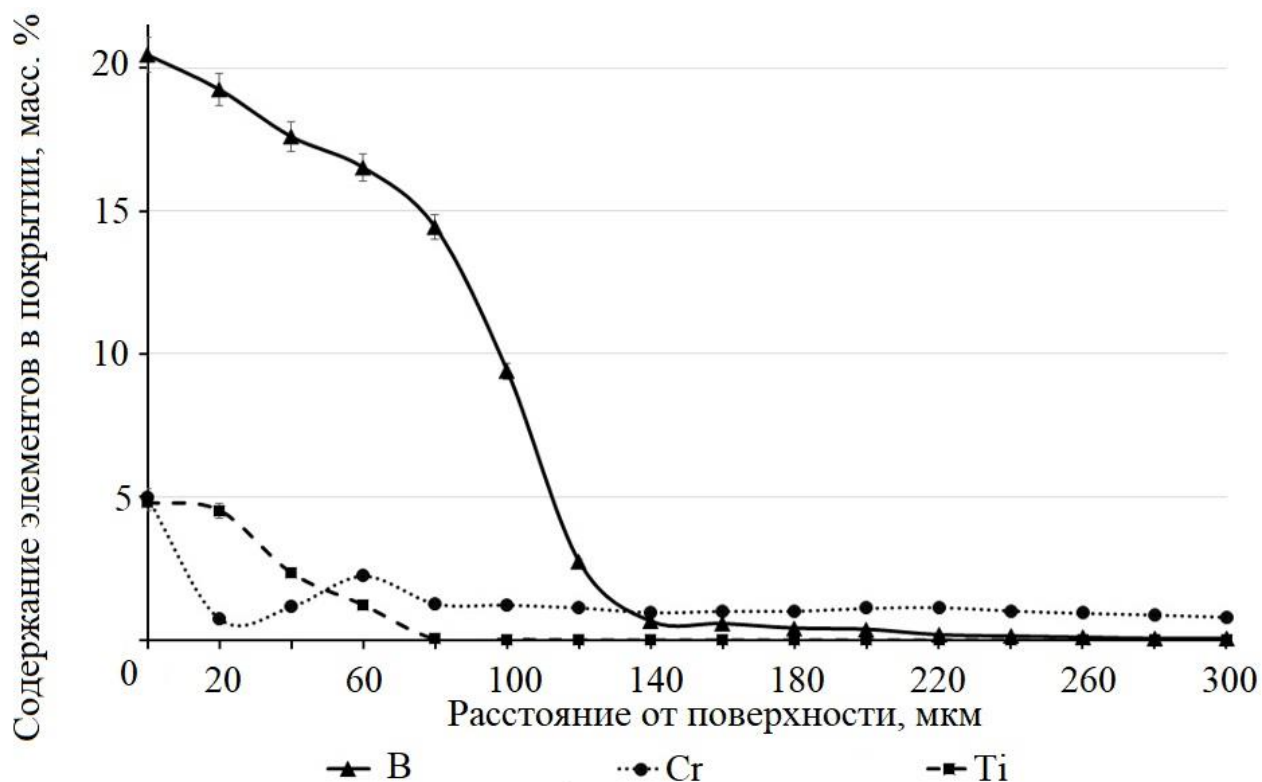


Рисунок 3.31 – Распределение концентраций в диффузионном покрытии, полученном одновременным насыщением стали Ст3 бором, хромом и титаном при температуре 850°C

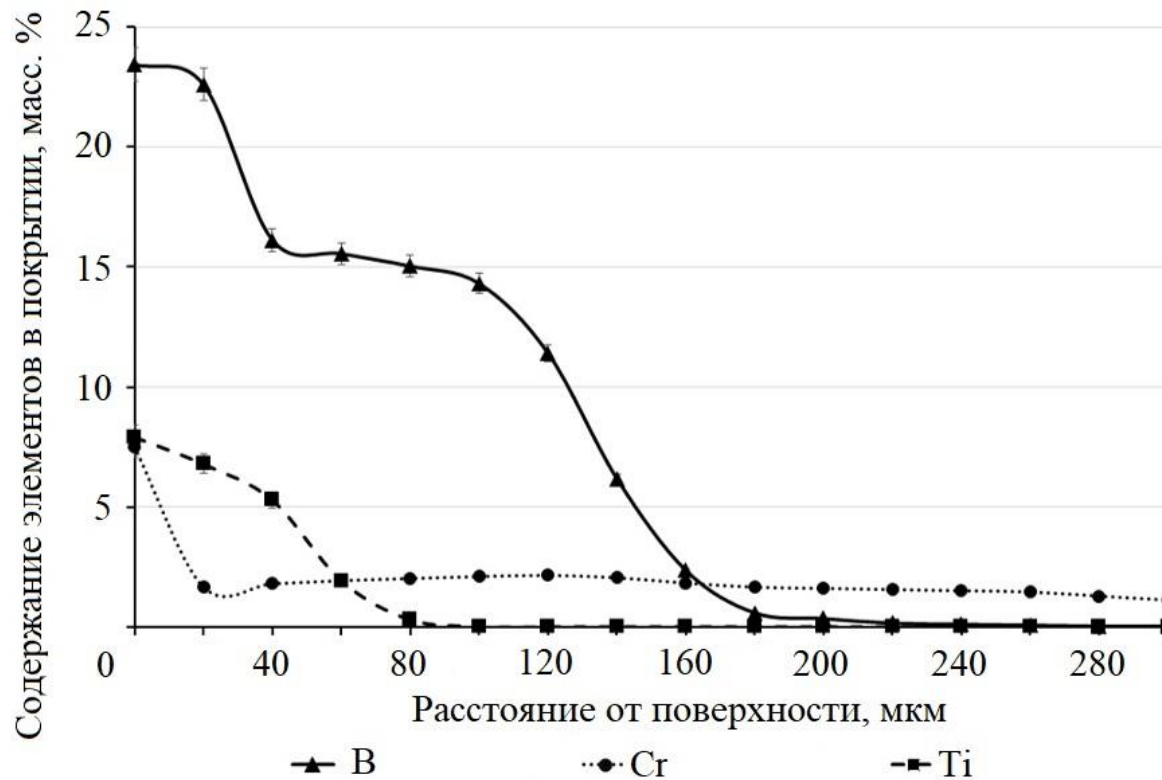


Рисунок 3.32 – Распределение концентраций в диффузионном покрытии, полученном одновременным насыщением стали Ст3 бором, хромом и титаном при температуре 950°C

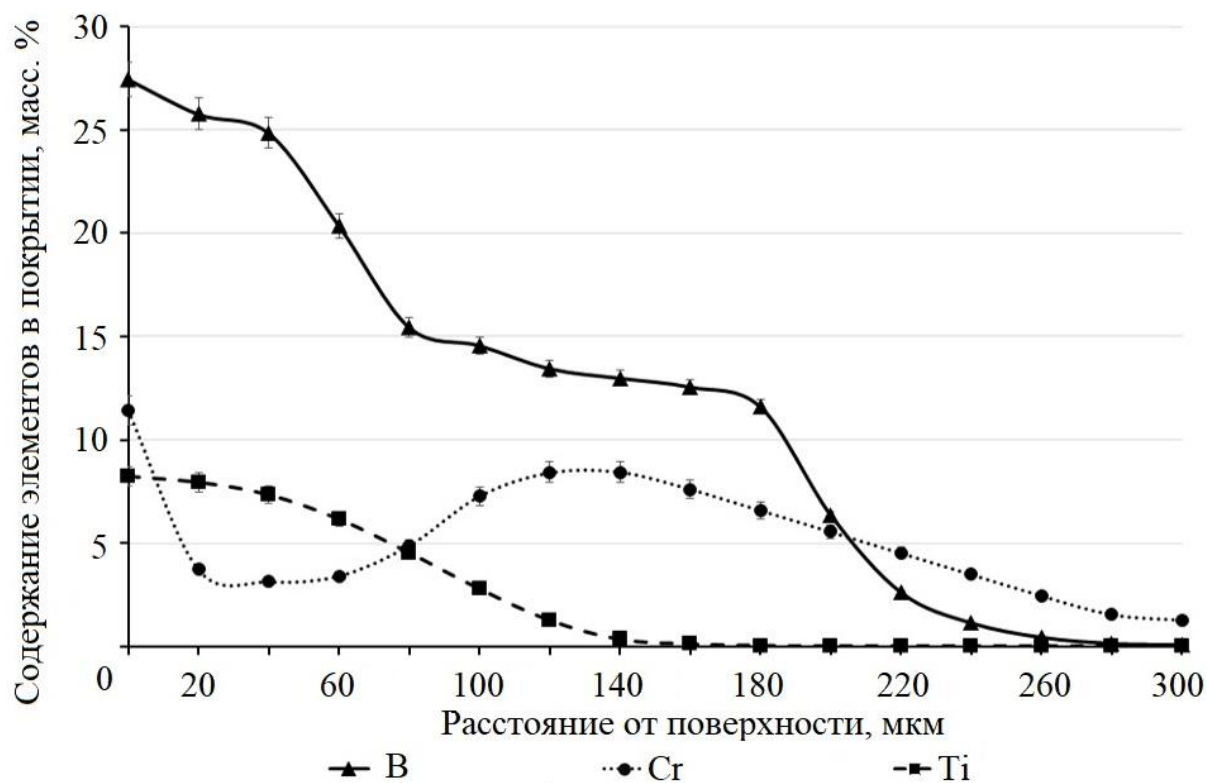


Рисунок 3.33 – Распределение концентраций в диффузионном покрытии, полученном одновременным насыщением стали Ст3 бором, хромом и титаном при температуре 1050°C

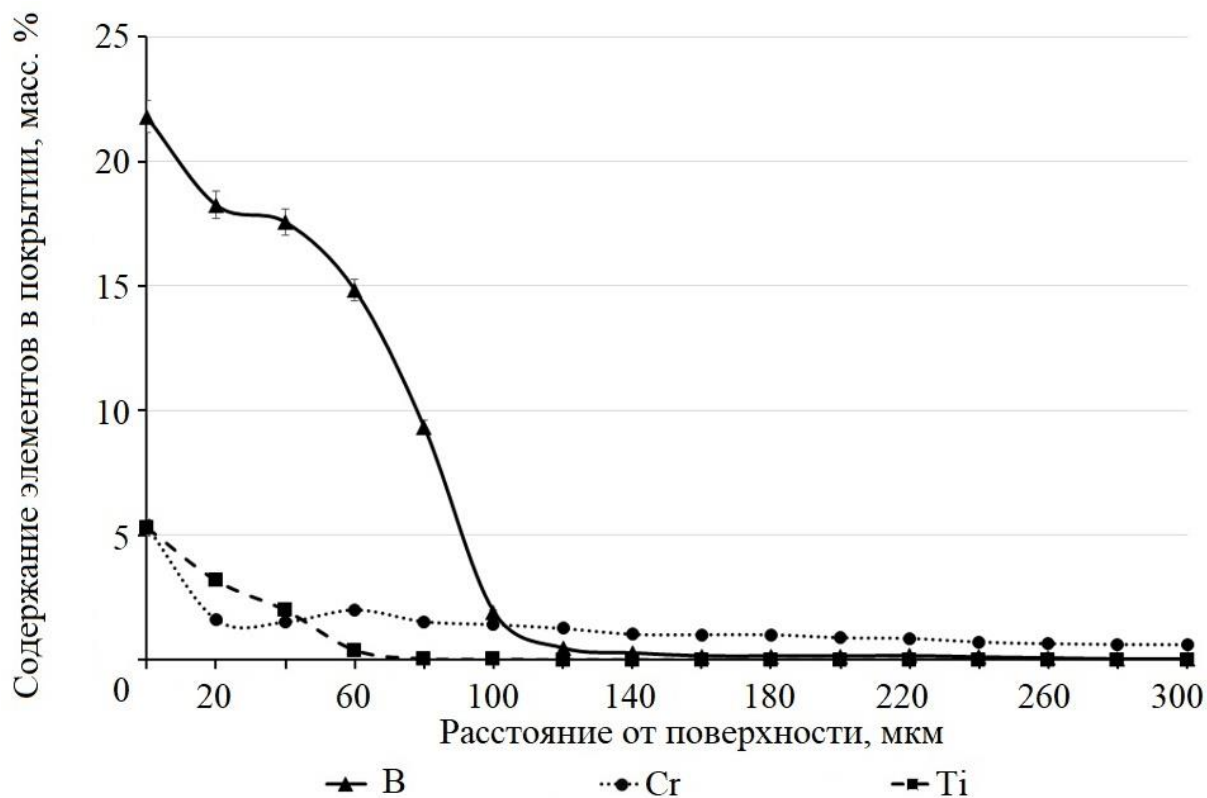


Рисунок 3.34 – Распределение концентраций в диффузионном покрытии, полученном одновременным насыщением стали 5ХНВМФ бором, хромом и титаном при температуре 850°C

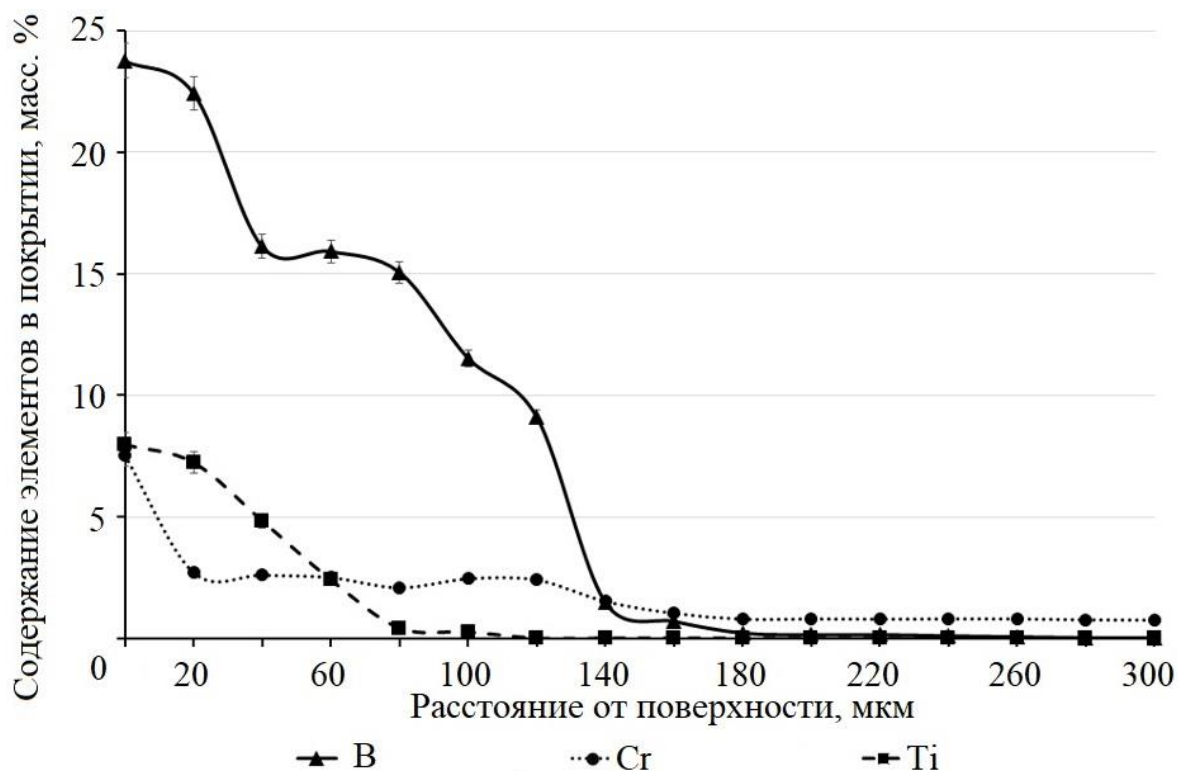


Рисунок 3.35 – Распределение концентраций в диффузионном покрытии, полученном одновременным насыщением стали 5ХНВМФ бором, хромом и титаном при температуре 950°C

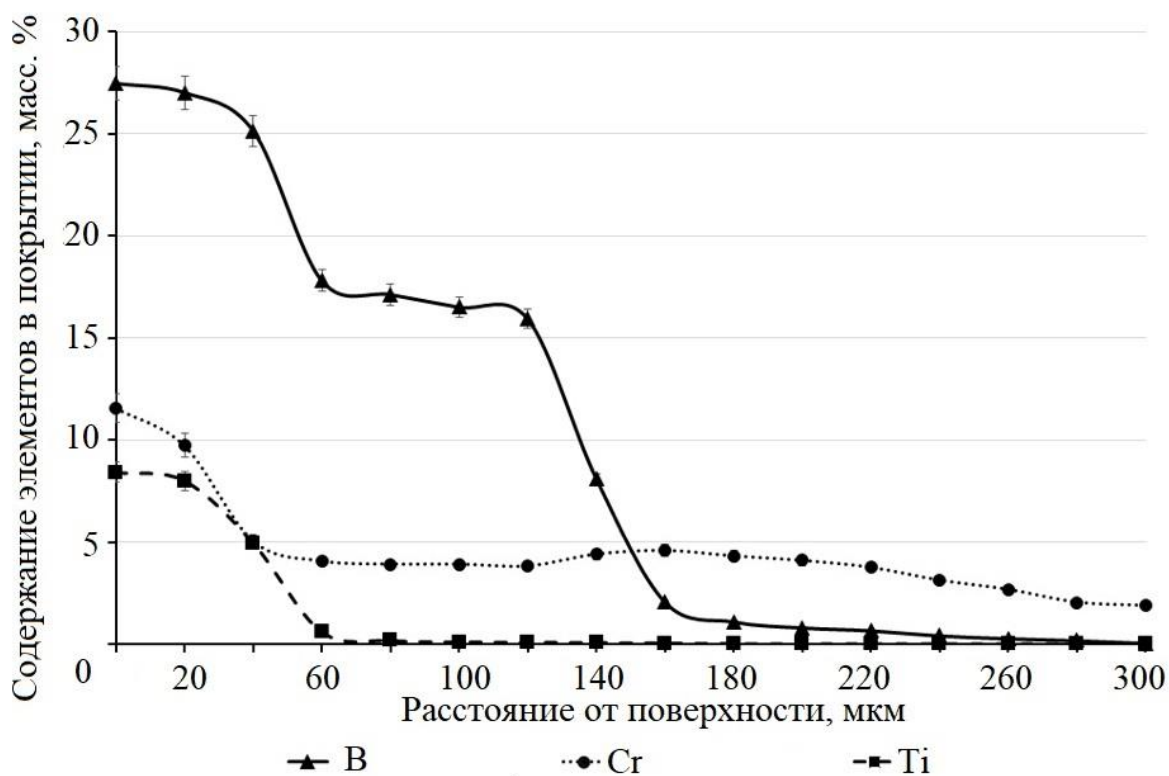


Рисунок 3.36 – Распределение концентраций в диффузионном покрытии, полученном одновременным насыщением стали 5ХНВМФ бором, хромом и титаном при температуре 1050°C

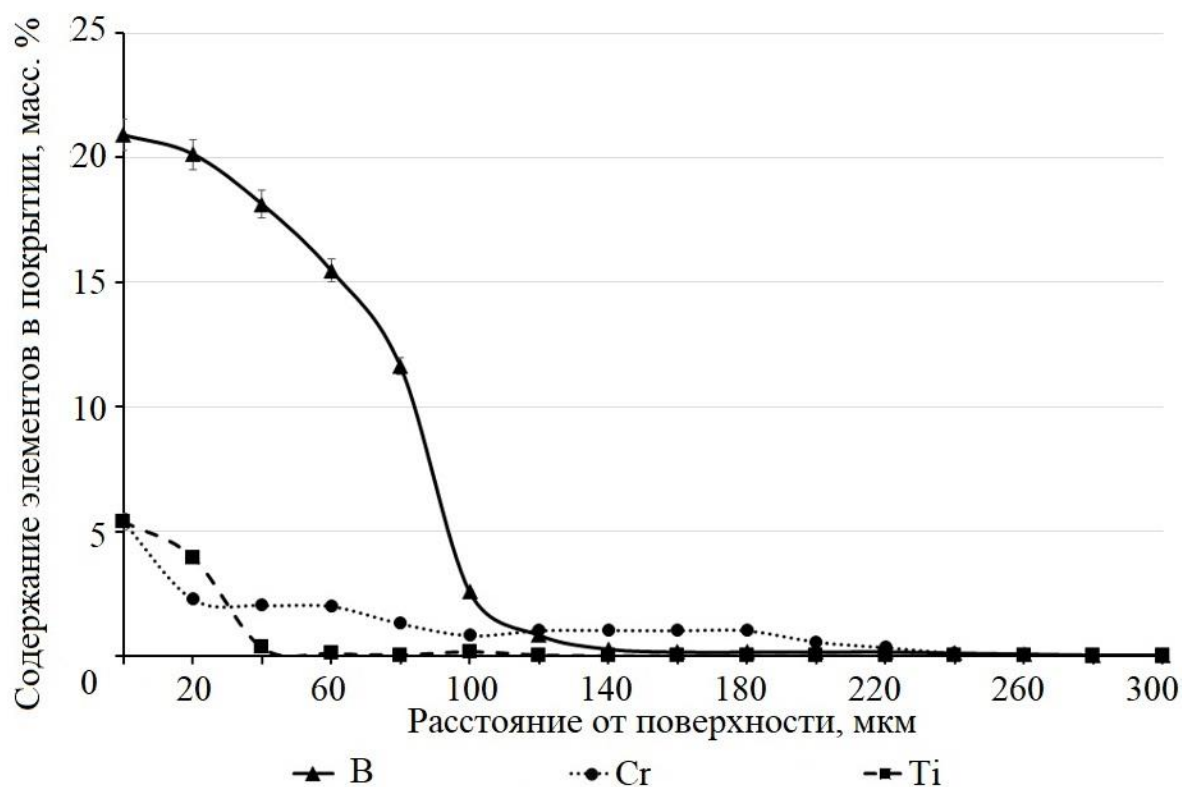


Рисунок 3.37 – Распределение концентраций в диффузионном покрытии, полученном одновременным насыщением стали 45 бором, хромом и титаном при температуре 850°C

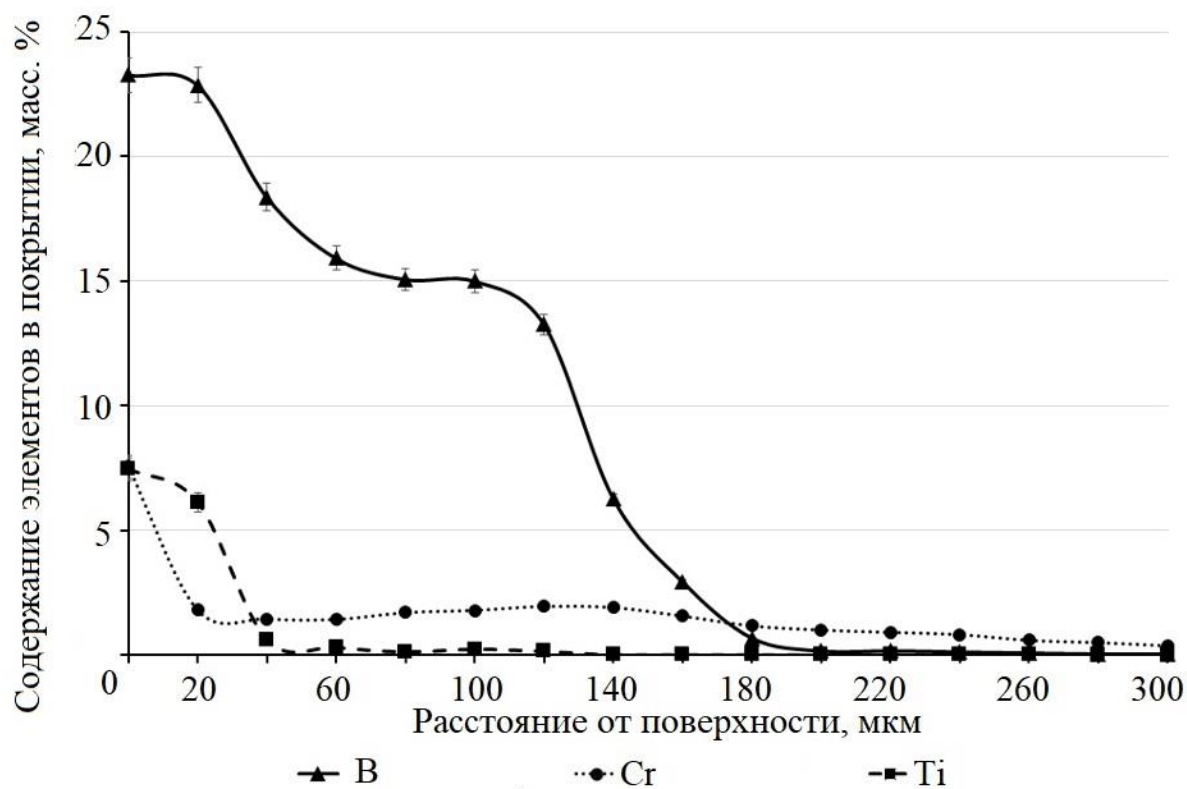


Рисунок 3.38 – Распределение концентраций в диффузионном покрытии, полученном одновременным насыщением стали 45 бором, хромом и титаном при температуре 950°C

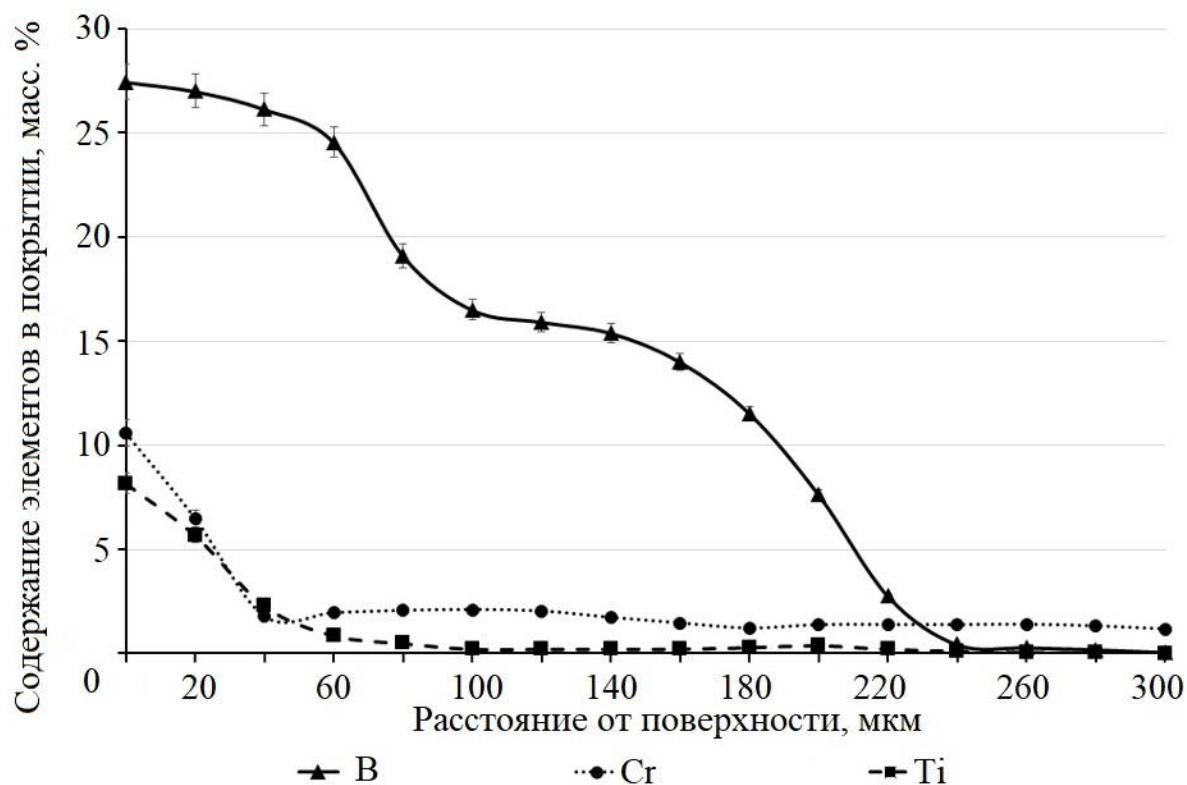


Рисунок 3.39 – Распределение концентраций в диффузионном покрытии, полученном одновременным насыщением стали 45 бором, хромом и титаном при температуре 1050°C

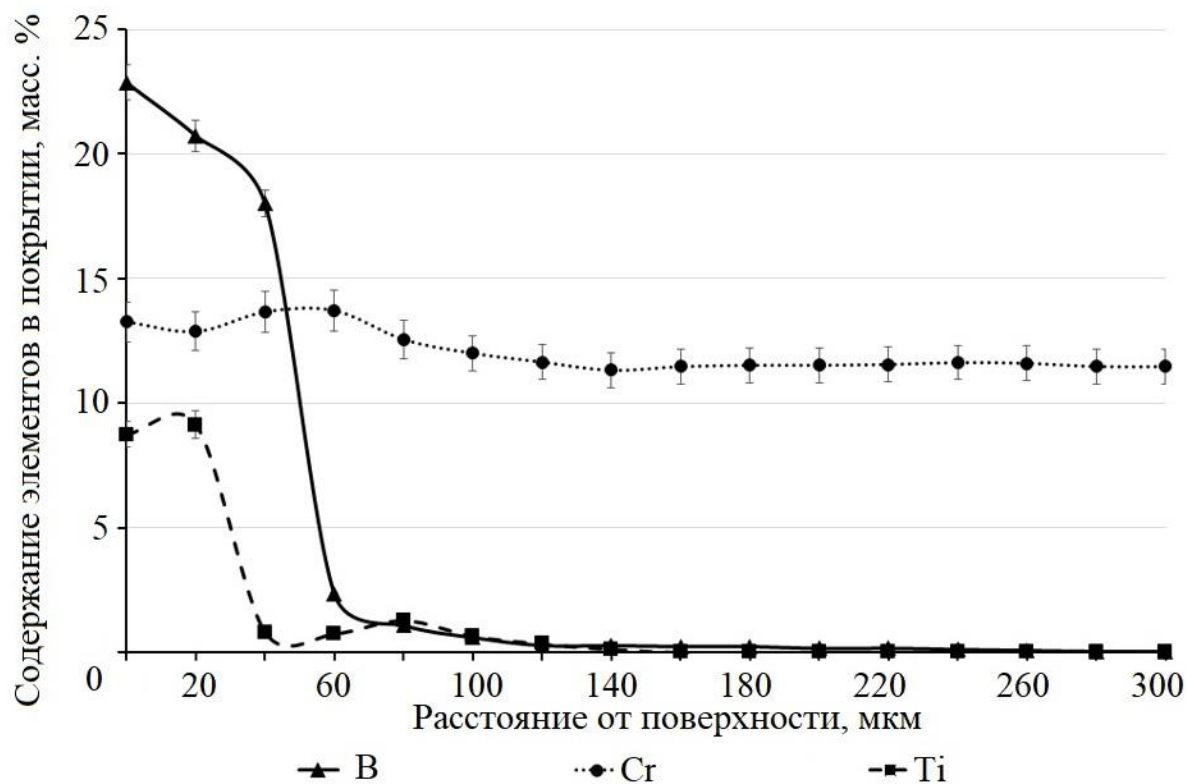


Рисунок 3.40 – Распределение концентраций в диффузионном покрытии, полученном одновременным насыщением стали X12M бором, хромом и титаном при температуре 850°C

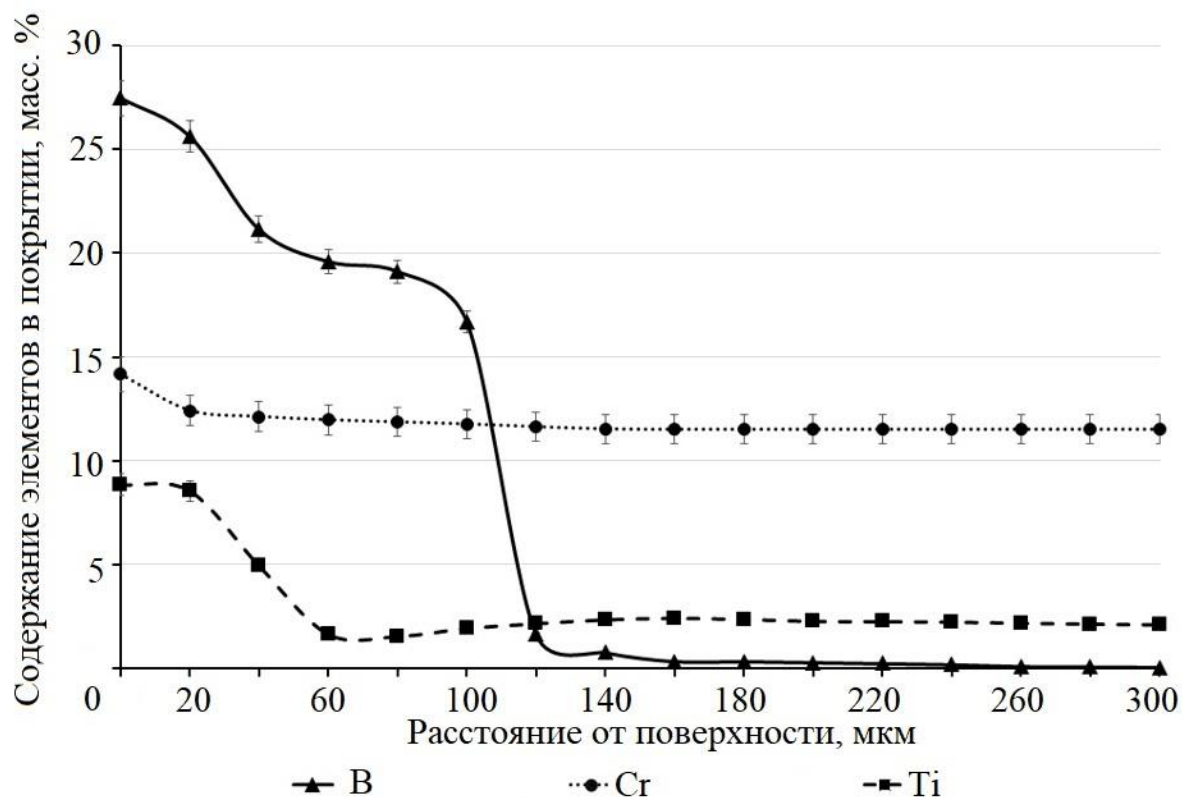


Рисунок 3.41 – Распределение концентраций в диффузионном покрытии, полученном одновременным насыщением стали X12M бором, хромом и титаном при температуре 950°C

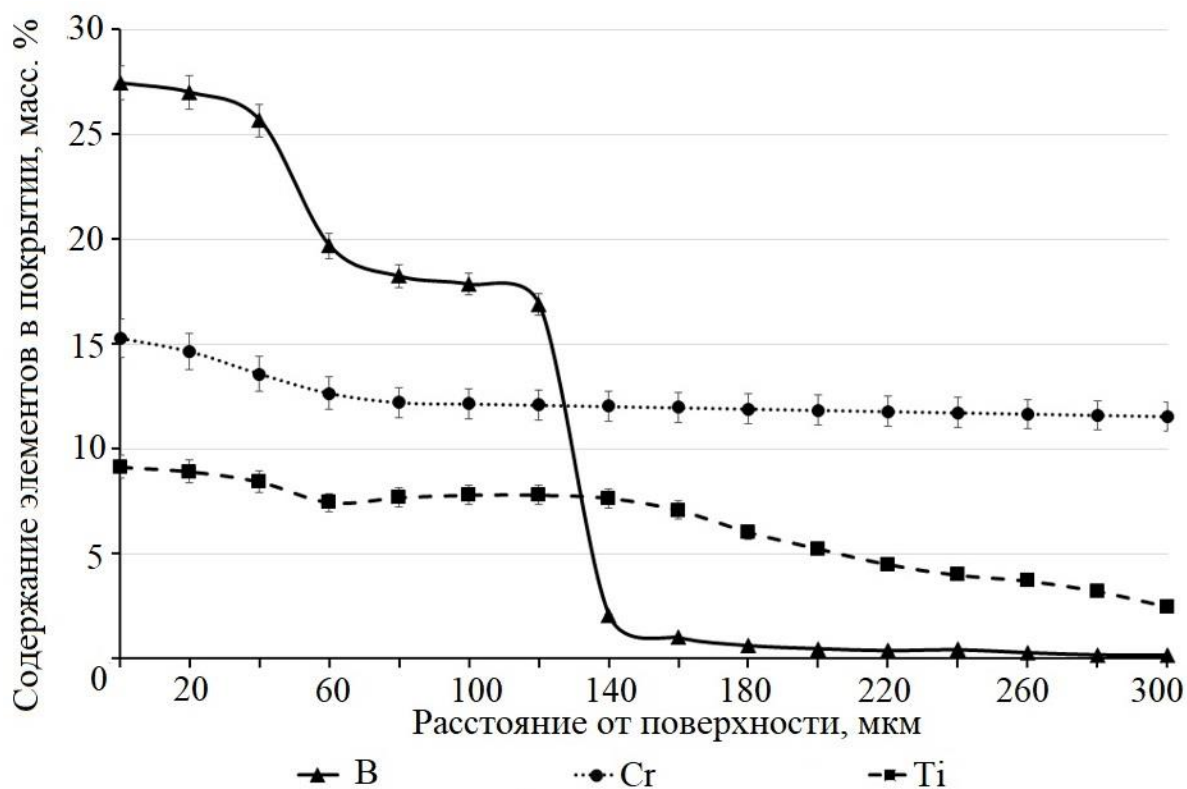


Рисунок 3.42 – Распределение концентраций в диффузионном покрытии, полученном одновременным насыщением стали X12M бором, хромом и титаном при температуре 1050°C

При температурах 1050°C и выше диффузионные процессы протекают более интенсивно, так как при повышении температуры наблюдается значительный рост общего числа дефектов кристаллического строения, как точечных, так и линейных.

Ограничение максимальной температуры процесса диффузионного бор-хром-титанирования на уровне 1050°C в исследовании сделано по следующим причинам:

- температура 1100°C для большинства сталей является температурой, при которой зернограницные эффекты, закрепляющие границы зерен, перестают работать. Видимым проявлением данного процесса является аномальный рост зерна при превышении температуры, для большинства сталей находящейся в районе 1100°C .

- Как уже упоминалось ранее в работе (рисунок 1.3, раздел 1.2), при температурах, превышающих 1177°C , при достижении концентрации бора на уровне 17% в боридном слое может существовать область расплава, перемещающаяся в направлении от поверхности к сердцевине, что может привести к потере геометрии насыщаемой детали.

Как следует из анализа таблиц 3.7–3.9 и графиков распределения элементов по диффузионному покрытию 3.31–3.42, по мере повышения температуры растет толщина диффузионного покрытия. Отдельного интереса заслуживает распределение бора, хрома и титана по диффузионному покрытию на стали X12МФ. Диффузионная активность титана в случае диффузионного насыщения данной стали одновременно бором, хромом и титаном чрезвычайно высока, и под слоем боридов формируется карбидный подслои, при этом карбиды титана и хрома имеют близкую к глобулярной форму и распределены в более мягкой железной матрице.

Для расчета коэффициентов диффузии, характеризующих диффузионную активность атомов бора, хрома и титана логично воспользоваться вторым законом Фика. Так как само второе уравнение Фика имеет ограниченную область решений, зависящих от параметров диффузии, то при этом необходимо задаться граничными условиями:

1. Атомы диффундируют в полубесконечное тело, имеющее общую с источником диффузии границу.

2. Начальная концентрация атомов того вида, что и диффундирующие, в полубесконечном теле равна нулю. Так как при наличии таких атомов в самом теле необходимо также рассматривать и самодиффузию, что способно крайне усложнить расчеты.

Исходя из рассмотренных ограничений, выделяются две расчетных схемы, согласно которым можно вести расчеты: диффузия из мощного постоянного источника в поверхность полубесконечного тела и диффузия из непостоянного источника.

В случае расчета по схеме «диффузия из постоянного источника» и принимая значение концентрации, приходящейся на единицу насыщаемой площади, равным значению количества адсорбированных атомов на единицу поверхности: $C_0 = a_i$. Экспериментальные значения адсорбции при температуре 950°C, выбранной в качестве средней точки определенного температурного интервала 850–1050 °C, в нашем случае приведены в таблице 2.4:

1. По бору: для стали Ст3 - $4,5 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$, 5ХНВМФ – $2,7 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$,
Х12М – $1,9 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$.
2. По хрому: для стали Ст3 - $5,9 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$, 5ХНВМФ – $4,6 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$,
Х12М – $2,5 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$.
3. По титану: для стали Ст3 - $6,9 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$, 5ХНВМФ – $4,8 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$,
4. Х12М – $5,6 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$.

Принимая приведенные в справочной литературе радиусы атомов бора, хрома и титана соответственно равными 85, 128 и 147 пм, мы можем произвести теоретический расчет максимальной поверхностной концентрации при условии распределения атомов каждого элемента по всей поверхности материала-адсорбера: для бора – $3,46 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$, для хрома – $1,53 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$, для титана – $1,16 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$. Принимая во внимание, что ввиду несоответствия практических и теоретических оценок поверхностной концентраций, можно предположить, что при адсорбции на поверхности насыщаемой стали мы имеем дело не с отдельными адсорбированными атомами, а, скорее всего, с адсорбированными комплексами, состоящими из

атомов нескольких элементов – бора, хрома, титана, железа, а также незначительных примесей атомов легирующих элементов, входящих в состав стали. Тогда у нас появляется возможность расчета толщины адсорбированного слоя для каждой стали. Так, для стали Ст3 толщина адсорбированного слоя составит $1,39 \cdot 10^{-9}$ м, для стали 5ХНВМФ – $1,08 \cdot 10^{-9}$ м, для стали Х12МФ – $8,37 \cdot 10^{-10}$ м.

Пересчет значений поверхностной адсорбции с учетом вышеприведённых данных, даст показатель объемной адсорбции:

Сталь Ст3: $2,37 \cdot 10^{30} \text{ м}^{-3}$

Сталь 5ХНВМФ: $2,50 \cdot 10^{30} \text{ м}^{-3}$

Сталь Х12М: $2,27 \cdot 10^{30} \text{ м}^{-3}$,

показатель объемной адсорбции атомов хрома:

Сталь Ст3: $4,38 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$

Сталь 5ХНВМФ: $4,27 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$

Сталь Х12М: $2,99 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$,

показатель объемной адсорбции атомов:

Сталь Ст3: $5,17 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$

Сталь 5ХНВМФ: $4,45 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$

Сталь Х12М: $6,69 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$.

Показатель объемной адсорбции по своей сути будет являться мощностью диффузионного источника.

Диффузия из непостоянного источника

Реакционная диффузия по своей сути является более сложным процессом, чем физическая, так как формирование диффузионного слоя дополнительно сопровождается химическими реакциями. Такой сложный физико-химический механизм реализации реакционной диффузии, который как правило, сопровождается разделением единого фронта диффузии на несколько локальных фронтов, характеризующихся протекающими на них химическими реакциями между диффундирующими компонентами. В этом случае более подходящим удобнее рассматривать

процесс как реализующийся по схеме диффузии из непостоянного источника, равномерным слоем распределенного по поверхности полубесконечного тела и имеющего изначально ограниченную мощность.

В случае выбора в качестве расчетной схемы диффузии из непостоянного источника методика расчета заключается в том, что диффузионный слой должен быть разбит на как можно большее количество подслоев, концентрация диффундирующего компонента в которых стремиться к определенному значению при толщине таких подслоев, стремящейся к нулю. Результатом такого подхода будет утверждение, что каждый предстоящий данному подслою будет являться для него своего рода непостоянным источником диффузии и будет определять дальнейшие условия диффузии. Мощность диффузионного источника в этом случае по мере удаления поверхности полубесконечного тела также будет стремиться к нулю.

3.3. Уравнение Онзагера для расчета одновременной трехкомпонентной диффузии бора, хрома и титана

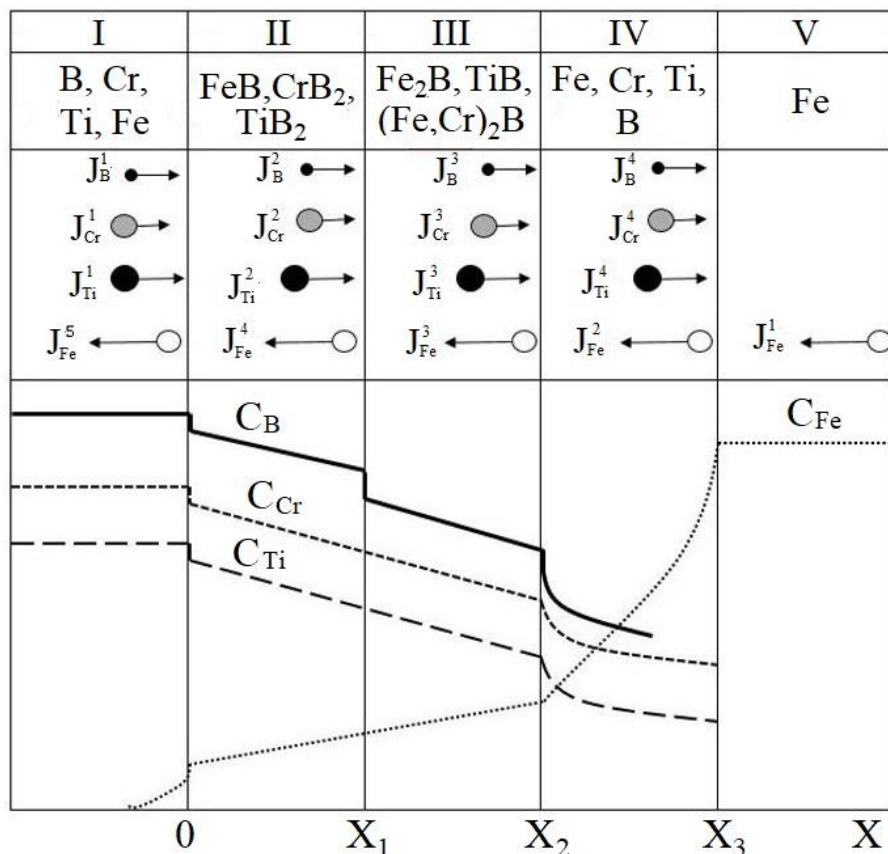
Первое и второе уравнения Фика будут справедливы и дают возможность определить только одномерную (протекающую в одной плоскости) диффузию только одного компонента. В случае диффузии даже одного элемента в железоуглеродистых сплавах рассматривать это как однокомпонентный процесс будет не совсем правильно исходя из того, что реальные железоуглеродистые сплавы уже сами по себе содержат достаточно большое количество примесей, которые также будут диффундировать в рассматриваемом объеме, в зависимости от диффузии атомов других элементов и, в свою очередь, определяя как диффузионную подвижность, так и направление градиента диффузии других примесей. Кроме того, в данной работе наибольший интерес вызывает одновременная совместная диффузия таких элементов как бор, хром и титан в железо-углеродистые сплавы.

Выберем систему координат, изображенную на рисунке 3.43. Данная система координат также характеризует процесс диффузии в поверхность полубесконечного тела.

С учетом того, что растворимость бора в железе мала, а диффузионное покрытие образуется по реакционному механизму, то образование боридного слоя необходимо рассматривать как комбинацию двух процессов: диффузия активированных атомов бора, хрома и титана в насыщаемый металл и сток атомов в результате образования соединений бора с железом, хромом и титаном.

С учетом допущений, что при изотермическом процессе насыщения в результате большой теплопроводности насыщаемого металла, градиент температуры вдоль оси ОХ отсутствует, а толщина покрытия много меньше размеров детали, то поток атомов из адсорбированного слоя вглубь материала будет описываться первым законом Фика.

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3.26)$$



I – адсорбированный слой, II – верхняя часть слоя боридов, содержащая высокобористые фазы, III – нижняя часть слоя боридов, состоящая из низкобористых фаз,

IV – твердые растворы бора, хрома и титана в железе, V – железо как основной материал

Рисунок 3.43 – Схематичное изображение диффузионного слоя и распределение диффузионных потоков и концентраций бора, хрома и титана при одновременном трехкомпонентном насыщении.

Использование первого закона Фика для определения параметров диффузии не совсем удобно. Поэтому для расчетов большое распространение имеет второй закон Фика. Решения этого уравнения применительно однокомпонентной диффузии, используя разные подходы, приведены в работах [9–11, 48, 61].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.27)$$

Или:

$$\partial C(x, t) = -D \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} F \partial t \quad (3.28)$$

где $\partial n(x, t)$ – численная концентрация диффундирующих атомов, м^{-3} ;

t – время;

F – площадь поперечного сечения, м^{-2} ;

Число атомов, способных к дальнейшей диффузии после образования соединений и твердого раствора, можно определить условием:

$$\partial \bar{C} = -k[n_F - n(x, t)]\partial \bar{F} \partial t \quad (3.29)$$

где k – коэффициент скорости стока атомов;

n_F – предельная концентрация диффундирующих атомов в единице объема;

$\partial \bar{F}$ – характеристика внутренней поверхности стока, пропорциональная количеству вакансий, м^{-2} .

Тогда, из (3.28-3.29) можно выразить:

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} + k[n_F - n(x, t)]\lambda, \quad (3.30)$$

Где $\lambda = 4\pi r_M^2 C_M$, в котором r_M^2 – радиус атома насыщаемого материала; C_M – концентрация атомов материала в изделии, м^{-3} .

При начально-граничных условиях:

$$\begin{cases} n(x, t) = 0 \text{ при } t = 0 \\ n(x, t) = n_0 \text{ при } x = 0, \\ \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} = 0 \text{ при } x \rightarrow \infty \end{cases} \quad (3.31)$$

Также для упрощения записи введем некоторые критерии:

$$\begin{cases} U = tk\lambda \\ V = x\sqrt{\frac{k\lambda}{D}}, \text{ тогда } C(U, V) = n(x, t) \\ C_F = \frac{n_F}{n_0} \end{cases} \quad (3.32),$$

Отсюда система (3.30–3.32) запишется:

$$\frac{\partial C(U, V)}{\partial V} = \frac{\partial^2 C(U, V)}{\partial x^2} - C(U, V) + C_F \quad (3.33)$$

А граничные условия, соответственно:

$$\begin{cases} C(U, V) = 0 \text{ при } t = 0 \\ C(U, V) = 0 \text{ при } x \rightarrow \infty \\ C(U, V) = 0 \text{ при } U = 0 \end{cases} \quad (3.34)$$

Уравнение (3.33) с системой граничных условий (3.34) описывает расход диффундирующих атомов на образование твердых растворов.

Однокомпонентное насыщение бором можно описать двумя химическими реакциями:



которые могут протекать параллельно, однако, «разнесены» во времени и в пространстве, так как реакция (3.36) образования моноборида железа FeB:

- 1) имеет значительный период инкубации, измеряемый десятками минут и поэтому начинает протекать много позже реакции образования гемиборида (3.35),
- 2) протекает в подавляющем количестве на поверхности контакта насыщаемого материала с насыщающей средой, где имеется избыток атомов бора.

В связи с этим, так как реакции формально независимы друг от друга, можно записать:

$$\frac{\partial n^1(x, t)}{\partial t} = k_1[n(x, t) - n^1(x, t)]; \quad (3.37)$$

$$\frac{\partial n^2(x, t)}{\partial t} = k_2[n(x, t) - n^2(x, t)] \quad (3.38)$$

$n^1(x, t), n^2(x, t)$ – концентрации атомов бора соответственно в фазах Fe_2B и FeB , k_1 и k_2 – константы скорости химических реакций образования Fe_2B и FeB ,

Соответствующие (3.37) и (3.38) уравнения в безразмерном виде могут быть записаны:

$$\frac{\partial C^1(V, t)}{\partial U} = K_1 [C(U, V) - C^1(U, V)] \quad (3.39)$$

$$\frac{\partial C^2(V, t)}{\partial U} = K_2 [C(U, V) - C^2(U, V)] \quad (3.40),$$

где $K_1 = k_1/(k/\lambda)$, $K_2 = k_2/(k/\lambda)$,

$$C^1(U, V) = n^1(x, t)/n_0, \quad C^2(U, V) = n^2(x, t)/n_0$$

Безразмерные коэффициенты в K_1 и K_2 этом случае будут иметь физический смысл, аналогичный энергии активации диффузии. Соответственно, вычисление этих коэффициентов аналогично вычислению энергии активации и возможно при помощи уравнений Аррениуса:

$$K_1(V) = K_1(0) \exp(-A_1 V); \quad K_2(V) = K_2(0) \exp(-A_2 V) \quad (3.41)$$

Математическая модель процесса диффузионного борирования состоит из соотношений (3.39–3.40) и (3.41).

Одно из решений данной модели при заданных начальных условиях представляет собой краевую задачу для линейного дифференциального уравнения (ЛОДУ) второго порядка, имеющего характеристическое уравнение вида:

$$r^2 - (1 + s) = 0 \quad (3.42),$$

Корнями уравнения (3.42) будут соответственно:

$$r_1 = \sqrt{1 + s} \text{ и } r_2 = -\sqrt{1 + s}$$

В общем случае решение ЛОДУ имеет вид:

$$C(V, s) = \widehat{C}_1 \exp(\sqrt{1 + s}V) + \widehat{C}_2 \exp(-\sqrt{1 + s}V) \quad (3.43),$$

Одно из удовлетворяющих частных решений:

$$C(V, s) = \widehat{C}_1 \exp(\sqrt{1 + s}V) + \widehat{C}_2 \exp(-\sqrt{1 + s}V) + \frac{\widehat{C}_3}{s(1+s)} \quad (3.44)$$

С учетом удовлетворения граничного условия (3.34), имеем:

$$\begin{cases} \widehat{C}_1 \equiv 0 \\ \widehat{C}_2 = \frac{1}{s} - \frac{\widehat{C}_3}{s(1+s)} \end{cases} \quad (3.45),$$

Тогда выражение (3.44) запишется:

$$C(V, s) = \left[\frac{1}{s} - \frac{\widehat{C}_3}{s(1+s)} \right] \exp(-\sqrt{1 + s}V) + \frac{\widehat{C}_3}{s(1+s)} \quad (3.46).$$

Перейдя к отысканию оригинала, получим:

$$C(x, t) = C_0 \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-z^2) dz \quad (3.47)$$

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 (3.48) записывают в виде:

$$C(x, t) = C_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) = C_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (3.49)$$

где erfc – сокращенная форма записи дополнительной функции ошибок:

$$\operatorname{erf} x = 1 - \operatorname{erfc} x \quad (3.50)$$

Таким образом, решив второе уравнение Фика при граничных условиях (3.51):

$$\left| \begin{array}{l} C(x, t) = C_0 \text{ при } x = 0 \text{ для всех } t \\ C(x, t) = 0 \text{ при } x > 0 \text{ и } t = 0 \\ C(x, t) = C \text{ при } x > 0 \text{ и } t > 0 \end{array} \right|, \quad (3.52)$$

получили частное решение второго уравнения Фика для случая диффузионного однокомпонентного насыщения бором в случае мощного постоянного источника диффузии. Полученное решение хорошо согласуется с данными других авторов [9–11, 48, 61] и свидетельствует о правильности выбранной схемы процесса и самого хода решения. Убедившись в этом, перейдем к решению задачи одновременной диффузии бора, хрома и титана с применением теоремы Онзагера.

Для случая одновременного трехкомпонентного насыщения бором, хромом и титаном необходимо применение теоремы Онзагера [152], который в общем виде записывается следующим образом:

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j \quad (3.53)$$

где J_i – диффузионный поток i -й компоненты;

X_j – термодинамическая сила;

L_{ij} – матрица кинетических коэффициентов.

Термодинамическая сила по Онзагеру определяется как градиент от частной производной энтропии :

$$X_j = \frac{\partial s(n)}{\partial n_i} \quad (3.54),$$

где n_i – «термодинамические координаты». Для тепло- и массопереноса можно предположить $n_0 = u$ (плотность внутренней энергии), n_i – концентрация

i -ой компоненты. Соответствующее значение движущих сил в таком случае выражаются следующим образом: $X_0 = \text{grad} \frac{1}{T}$, $X_i = -\text{grad} \frac{\mu_i}{T}$, ($i > 0$), где T – температура, μ_i – химический потенциал i -ой компоненты.

В случае, когда $T = \text{const}$, что характерно для изотермических условий химико-термической обработки, тогда матрицу диффузионных коэффициентов можно записать в виде [152, 153]:

$$D_{ik} = \frac{1}{T} \sum_{j \geq 1} L_{ij} \frac{\partial \mu_j(n, T)}{\partial n_k}, (i, k > 0) \quad (3.55),$$

$$\mu = RT \ln c + \mu_0 \quad (3.56)$$

Вывод составляющих систему уравнений аналогичен выводу решения второго уравнения Фика для однокомпонентной диффузии, поэтому запишем сразу результирующую систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial n_1(x, t)}{\partial t} = D_{11} \frac{\partial^2 n_1(x, t)}{\partial x^2} + D_{12} \frac{\partial^2 n_2(x, t)}{\partial x^2} + D_{13} \frac{\partial^2 n_3(x, t)}{\partial x^2} + k_1 [n_{F_1} - n_1(x, t)] \lambda \\ \frac{\partial n_2(x, t)}{\partial t} = D_{21} \frac{\partial^2 n_2(x, t)}{\partial x^2} + D_{22} \frac{\partial^2 n_1(x, t)}{\partial x^2} + D_{23} \frac{\partial^2 n_3(x, t)}{\partial x^2} + k_2 [n_{F_2} - n_2(x, t)] \lambda \\ \frac{\partial n_3(x, t)}{\partial t} = D_{31} \frac{\partial^2 n_1(x, t)}{\partial x^2} + D_{32} \frac{\partial^2 n_2(x, t)}{\partial x^2} + D_{33} \frac{\partial^2 n_3(x, t)}{\partial x^2} + k_3 [n_{F_3} - n_3(x, t)] \lambda \end{cases} \quad (3.57)$$

Начально-граничные условия:

При $t = 0$, соответственно $n_1(x, t) = n_2(x, t) = n_3(x, t) = 0$.

При $x = 0$, соответственно $n_1(x, t) = n_1^0$, $n_2(x, t) = n_2^0$, $n_3(x, t) = n_3^0$.

При $x \rightarrow \infty$, соответственно $\frac{\partial n_1(x, t)}{\partial x} = \frac{\partial n_2(x, t)}{\partial x} = \frac{\partial n_3(x, t)}{\partial x} = 0$.

где D_{11}, D_{22}, D_{33} – коэффициенты самодиффузии бора, хрома и титана соответственно, $\text{м}^2/\text{с}$;

$D_{12}, D_{13}, D_{21}, D_{23}, D_{31}, D_{32}$ – соответствующие перекрестные коэффициенты диффузии бора, хрома и титана, $\text{м}^2/\text{с}$;

Основным процессом в нашем случае является процесс борирования, поэтому примем его основным процессом и в расчетах.

Для упрощения вывода решения приведем систему (3.57) к безразмерному виду:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_1(U,V)}{\partial U} = \frac{\partial^2 C_1(U,V)}{\partial U^2} + \Phi_1 \frac{\partial^2 C_2(U,V)}{\partial U^2} + \Phi_{13} \frac{\partial^2 C_3(U,V)}{\partial U^2} - C_1(U,V) + C_{F_1} \\ \frac{\partial C_2(U,V)}{\partial U} = \Phi_3 \frac{\partial^2 C_2(U,V)}{\partial U^2} + \Delta_1 \frac{\partial^2 C_1(U,V)}{\partial U^2} + \Phi_4 \frac{\partial^2 C_3(U,V)}{\partial U^2} - K_1(C_2(U,V) - C_{F_2}) \\ \frac{\partial C_3(U,V)}{\partial U} = \Phi_5 \frac{\partial^2 C_1(U,V)}{\partial U^2} + \Phi_6 \frac{\partial^2 C_2(U,V)}{\partial U^2} + \Delta_2 \frac{\partial^2 C_3(U,V)}{\partial U^2} - K_2(C_3(U,V) - C_{F_3}) \end{cases} \quad (3.58)$$

где $C_1(U,V) = n_1(x,t)/n_1^0$; $C_2(U,V) = n_2(x,t)/n_1^0$; $C_3(U,V) = n_3(x,t)/n_1^0$;

$$\Delta_1 = D_{22}/D_{11}; \Delta_2 = D_{33}/D_{11};$$

$$\Phi_1 = D_{12}/D_{11}; \Phi_2 = D_{13}/D_{11}; \Phi_3 = D_{21}/D_{11};$$

$$\Phi_4 = D_{23}/D_{11}; \Phi_5 = D_{31}/D_{11}; \Phi_6 = D_{32}/D_{11};$$

$$C_{F_1} = n_{F_1}/n_1^0; C_{F_2} = n_{F_2}/n_1^0; C_{F_3} = n_{F_3}/n_1^0;$$

$$K_1 = k_2/k_1; K_2 = k_3/k_1; C_1^0 = n_2^0/n_1^0; C_2^0 = n_3^0/n_1^0.$$

Граничные и начальные условия при этом будут:

$$\begin{aligned} C_1(U, 0) = C_2(U, 0) = C_3(U, 0) &= 0 \\ C_1(0, V) = 1; C_2(0, V) = C_1^0; C_3(0, V) &= C_2^0; \\ \frac{\partial C_1(\infty, V)}{\partial U} = \frac{\partial C_2(\infty, V)}{\partial U} = \frac{\partial C_3(\infty, V)}{\partial U} &= 0. \end{aligned}$$

Умножим систему (3.58) на dx и проинтегрируем по x от $x = 0$ до $x = \delta(t)$:

$$\begin{cases} \int_0^{\delta_1(V)} \frac{\partial C_1(U,V)}{\partial V} dx = \int_0^{\delta_1(V)} \frac{\partial^2 C_1(U,V)}{\partial V^2} dx + \Phi_1 \int_0^{\delta_1(V)} \frac{\partial^2 C_2(U,V)}{\partial V^2} dx + \Phi_2 \int_0^{\delta_1(V)} \frac{\partial^2 C_3(U,V)}{\partial V^2} dx - \int_0^{\delta_1(V)} C_1(U,V) dx + \int_0^{\delta_1(V)} C_{F_1} dx \\ \int_0^{\delta_2(V)} \frac{\partial C_2(U,V)}{\partial V} dx = \Phi_3 \int_0^{\delta_2(V)} \frac{\partial^2 C_2(U,V)}{\partial V^2} dx + \Delta_1 \int_0^{\delta_2(V)} \frac{\partial^2 C_1(U,V)}{\partial V^2} dx + \Phi_4 \int_0^{\delta_2(V)} \frac{\partial^2 C_3(U,V)}{\partial V^2} dx - K_1 \int_0^{\delta_2(V)} C_2(U,V) dx + \int_0^{\delta_2(V)} C_{F_2} dx \\ \int_0^{\delta_3(V)} \frac{\partial C_3(U,V)}{\partial V} dx = \Phi_5 \int_0^{\delta_3(V)} \frac{\partial^2 C_1(U,V)}{\partial V^2} dx + \Phi_6 \int_0^{\delta_3(V)} \frac{\partial^2 C_2(U,V)}{\partial V^2} dx + \Delta_2 \int_0^{\delta_3(V)} \frac{\partial^2 C_3(U,V)}{\partial V^2} dx - K_2 \int_0^{\delta_3(V)} C_3(U,V) dx + \int_0^{\delta_3(V)} C_{F_3} dx \end{cases} \quad (3.59)$$

Используя правило Лейбница дифференцирования интеграла с переменными пределами и решая систему, получим параметрическое решение вида:

$$\begin{cases} C_1(U, V) = A_0(V) + A_1(V)U + A_2(V)U^2 + A_3(V)U^2 \\ C_2(U, V) = B_0(V) + B_1(V)U + B_2(V)U^2 + B_3(V)U^2 \\ C_3(U, V) = D_0(V) + D_1(V)U + D_2(V)U^2 + D_3(V)U^2 \end{cases} \quad (3.60)$$

Применяя граничные условия, получаем систему, состоящую из трех систем.

Для удобства распишем каждую систему по отдельности:

$$\begin{cases} A_0(V) + A_1(V)\delta_1(t) + A_2(V)\delta_1^2(t) + A_3(V)\delta_1^2(t) = 0 \\ A_0(V) = 1 \\ A_1(V)\delta_1(t) + A_2(V)\delta_1^2(t) + A_3(V)\delta_1^2(t) = 0 \\ A_i(0) = 0 \end{cases} \quad (3.61)$$

$$\begin{cases} B_0(V) + B_1(V)\delta_2(t) + B_2(V)\delta_2^2(t) + B_3(V)\delta_2^2(t) = 0 \\ B_0(V) = C_1^0 \\ B_1(V)\delta_2(t) + B_2(V)\delta_2^2(t) + B_3(V)\delta_2^2(t) = 0 \\ B_i(0) = 0 \end{cases} \quad (3.62)$$

$$\begin{cases} D_0(V) + D_1(V)\delta_3(t) + D_2(V)\delta_3^2(t) + D_3(V)\delta_3^2(t) = 0 \\ D_0(V) = C_2^0 \\ D_1(V)\delta_3(t) + D_2(V)\delta_3^2(t) + D_3(V)\delta_3^2(t) = 0 \\ D_i(0) = 0 \end{cases} \quad (3.63)$$

Решая поочередно системы (3.61-3.63) получаем результирующую систему:

$$\begin{cases} C_1(U, V) = \left(\frac{1+U}{\delta_1(V)}\right)^2 \\ C_2(U, V) = C_1^0 \left(\frac{1+U}{\delta_2(V)}\right)^2 \\ C_3(U, V) = C_2^0 \left(\frac{1+U}{\delta_3(V)}\right)^2 \end{cases} \quad (3.64)$$

Подставив в (3.60) решение (3.64) при условии $\delta_1(0) = \delta_2(0) = \delta_3(0) = 0$, проинтегрировав и возведя результаты интегрирования в степень \exp , получим:

$$\begin{cases} \frac{12+12\Phi_1 k_1((k_1+k_2+k_3)-(1-k_1)-k_2-k_3)-2(1-3C_{F_1})\delta_1^2}{12+12\Phi_1 k_1((k_1+k_2+k_3)-(1-k_1)-k_2-k_3)} = e^{-2(1-3C_{F_1})tk\lambda} \\ \frac{12\Phi_2 C_2^0 + 12\Delta_1/k_1 \left(1 - \left(1 - \frac{1}{k_1}\right) - k_3\right) - 2((k_1+k_3)-3k_1 C_{F_2})\delta_2^2}{12\Phi_2 C_2^0 + 12\Delta_1/k_1 \left(1 - \left(1 - \frac{1}{k_1}\right) - k_3\right)} = e^{-2(k_2/k_1 - 3k_1 C_{F_2})tk\lambda} \\ \frac{12\Phi_4 C_1^0 + 12\Delta_2/k_1 \left(1 - \left(1 - \frac{1}{k_1}\right) - k_2\right) - 2((k_1+k_2)-3k_1 C_{F_3})\delta_3^2}{12\Phi_4 C_1^0 + 12\Delta_2/k_1 \left(1 - \left(1 - \frac{1}{k_1}\right) - k_2\right)} = e^{-2(k_2/k_1 - 3k_1 C_{F_3})tk\lambda} \end{cases} \quad (3.65)$$

Откуда можно выразить $\delta_1, \delta_2, \delta_3$:

$$\delta_1 = \sqrt{\frac{(1 - e^{-2(1-3C_{F_1})tk\lambda})(12+12\Phi_1 k_1((k_1+k_2+k_3)-(1-k_1)-k_2-k_3))}{2(1-3C_{F_1})}}; \quad (3.66)$$

$$\delta_2 = \sqrt{\frac{(1 - e^{-2(k_2/k_1 - 3k_1 C_{F_2})tk\lambda}) \left(12+12\Phi_2(1+k_1+k_3)+12\Delta_1/k_1 \left(1 - \left(1 - \frac{1}{k_1}\right) - k_3\right)\right)}{2((k_1+k_3)-3k_1 C_{F_2})}}; \quad (3.67)$$

$$\delta_3 = \sqrt{\frac{(1 - e^{-2(k_2/k_1 - 3k_1 C_{F_3})tk\lambda}) \left(12+12\Phi_4(1+k_1+k_2)+12\Delta_2/k_1 \left(1 - \left(1 - \frac{1}{k_1}\right) - k_2\right)\right)}{2((k_1+k_2)-3k_1 C_{F_3})}}. \quad (3.68)$$

где $\delta_1, \delta_2, \delta_3$ – соответственно глубина проникновения бора, титана и хрома.

Задача решена. Найденное решение имеет область определения, лежащую в интервалах, за исключением областей, где значения выражений $1 - 3C_{F_1}$, $(k_1 + k_3) - 3k_1C_{F_2}$, $(k_1 + k_2) - 3k_1C_{F_3}$ обращаются в ноль.

Таким образом, полученные решения относительно функций толщины диффузионного покрытия в условиях одновременного насыщения сталей бором, хромом и титаном $\delta_1, \delta_2, \delta_3$, являются обобщенным частным случаем решения уравнения Онзагера для одновременной трехкомпонентной диффузии бора, хрома и титана в железоуглеродистые сплавы.

Подставляя найденные решения (3.66–3.68) в (3.64), получим решение задачи для определения концентрации:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_1(U, V) = \left(\frac{1+U}{\sqrt{\frac{\left(1-e^{-2(1-3C_{F_1})tk\lambda}\right)\left(12+12\Phi_1k_1((k_1+k_2+k_3)-(1-k_1)-k_2-k_3)\right)}{2(1-3C_{F_1})}}}} \right)^2 \\ C_2(U, V) = C_1^0 \left(\frac{1+U}{\sqrt{\frac{\left(1-e^{-2(k_2/k_1-3k_1C_{F_2})tk\lambda}\right)\left(12+12\Phi_2(1+k_1+k_3)+12\Delta_1/k_1\left(1-\left(1-\frac{1}{k_1}\right)-k_3\right)\right)}{2((k_1+k_3)-3k_1C_{F_2})}}} \right)^2 \\ C_3(U, V) = C_2^0 \left(\frac{1+U}{\sqrt{\frac{\left(1-e^{-2(k_2/k_1-3k_1C_{F_3})tk\lambda}\right)\left(12+12\Phi_4(1+k_1+k_2)+12\Delta_2/k_1\left(1-\left(1-\frac{1}{k_1}\right)-k_2\right)\right)}{2((k_1+k_2)-3k_1C_{F_3})}}} \right)^2 \end{array} \right. \quad (3.69)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C_1(U, V) = \frac{(1+U)^2}{\frac{(1-e^{-2(1-3C_{F1})tk\lambda}) \left(12+12\Phi_1 k_1((k_1+k_2+k_3)-(1-k_1)-k_2-k_3) \right)}{2(1-3C_{F1})}} \\ C_2(U, V) = C_1^0 \left(\frac{(1+U)^2}{\frac{(1-e^{-2(k_2/k_1-3k_1C_{F2})tk\lambda}) \left(12+12\Phi_2(1+k_1+k_3)+12\Delta_1/k_1 \left(1-\left(1-\frac{1}{k_1}\right)-k_3 \right) \right)}{2((k_1+k_3)-3k_1C_{F2})}} \right) \\ C_3(U, V) = C_2^0 \left(\frac{(1+U)^2}{\frac{(1-e^{-2(k_3/k_1-3k_1C_{F3})tk\lambda}) \left(12+12\Phi_4(1+k_1+k_2)+12\Delta_2/k_1 \left(1-\left(1-\frac{1}{k_1}\right)-k_2 \right) \right)}{2((k_1+k_2)-3k_1C_{F3})}} \right) \end{array} \right) (3.70)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C_1(U, V) = \frac{(1+U)^2 2(1-3C_{F1})}{(1-e^{-2(1-3C_{F1})tk\lambda}) \left(12+12\Phi_1 k_1((k_1+k_2+k_3)-(1-k_1)-k_2-k_3) \right)} \\ C_2(U, V) = C_1^0 \left(\frac{(1+U)^2 2((k_1+k_3)-3k_1C_{F2})}{(1-e^{-2(k_2/k_1-3k_1C_{F2})tk\lambda}) \left(12+12\Phi_2(1+k_1+k_3)+12\Delta_1/k_1 \left(1-\left(1-\frac{1}{k_1}\right)-k_3 \right) \right)} \right) \\ C_3(U, V) = C_2^0 \left(\frac{(1+U)^2 2((k_1+k_2)-3k_1C_{F3})}{(1-e^{-2(k_2/k_1-3k_1C_{F3})tk\lambda}) \left(12+12\Phi_4(1+k_1+k_2)+12\Delta_2/k_1 \left(1-\left(1-\frac{1}{k_1}\right)-k_2 \right) \right)} \right) \end{array} \right) (3.71)$$

где C_1 , C_2 , C_3 – соответственно концентрации бора, титана и хрома.

Решение (71) может быть найдено численными методами. Результат решения представлен в таблице 3.10:

Применение найденных решений (3.66–3.68) и (3.71) в инженерных расчётах достаточно трудоёмко и требует большого количества экспериментальных данных. Поэтому для расчетов параметров диффузионного трехкомпонентного покрытия в условиях производства более удобным будет способ определения коэффициента диффузии через метод измерения масс образцов до и после процесса насыщения.

Расчетная формула для определения толщины диффузионного слоя при известном коэффициенте диффузии:

$$h = \sqrt{2k_d \tau} \quad (3.72)$$

При этом следует отдельно оговориться, что данные расчеты не совсем корректно работают в случае одновременного насыщения бором, хромом и титаном высоколегированных сталей с содержанием углерода более 0,8 масс. %, так как в

этом случае под слоем боридов формируется особенная переходная зона, представляющая собой дисперсно-упрочненный материал из глобулярных выделений карбидов, распределенных в железной матрице. Механические свойства такой переходной зоны не уступают механическим свойствам слоя боридов. Сравнение рассчитанных по формулам (3.66–3.68) и (3.72) с экспериментально полученными данными на примере стали 45 приведены в таблице 3.13.

Расчеты по формулам (3.138–3.140) произведены при условии, что $C_{\text{мFe}}=8,7 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$; $\lambda=2,2 \cdot 10^{-48}$; $k\lambda=1,9 \cdot 10^{-11}$; $C_{\text{мB}}=1,3 \cdot 10^{29} \text{ м}^{-3}$; $C_{\text{мCr}}=8,33 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$; $C_{\text{мTi}}=5,67 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$; $k_1=1,02$; $k_2=1,26$; $k_3=1,003$; $D_{11}=2,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$; $D_{22}=2,0 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$; $D_{33}=6,4 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$; $D_{12}=8,7 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$; $D_{13}=2,0 \cdot 10^{-1} \text{ м}^2/\text{с}$; $D_{31}=4,1 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$; $D_{21}=1,7 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$; $D_{23}=7,3 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$; $D_{32}=2,9 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$; $C_1^0=2,50 \cdot 10^{30} \text{ м}^{-3}$; $C_2^0=4,27 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$; $C_3^0=4,45 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$.

Расчеты по формуле (3.72) получены при условии, что 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 $1,53 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ [5, 51, 147, 154]. Данное значение коэффициента диффузии было получено при условии, что бор диффундирует по монокристаллу бориде железа. В работе [41] получено значение коэффициента диффузии бора для сталей Ст3, равный $5,096 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, 5ХНВМФ – $3,023 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, Х12М – $2,347 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$. Исходя из известных коэффициентов диффузии по формуле (3.144), можно рассчитать толщину формирующегося диффузионного слоя. Для стали 45 примем коэффициент диффузии, полученный в работе [41] для стали Ст3, равный $5,096 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$.

Как видно из таблицы 3.13, коэффициенты диффузии не совсем точно отражают суть процесса диффузии бора и его изменение с течением времени. Исходя из анализа расчетной формулы (3.72), коэффициент диффузии не является константой, а непрерывно изменяется в процессе диффузии. Для адекватного расчета коэффициента диффузии необходимо обозначить закон его изменения, так как из литературных данных известно, что коэффициент диффузии имеет концентрационную зависимость. Кроме того, так как процесс роста боридного слоя сопровождается фазовыми превращениями, а, следовательно, вероятно изменение коэффициента диффузии, которое довольно трудно просчитать. Расхождение между экспериментальными и расчетными данными объяснимо также тем, что приведенные в

литературных источниках данные соответствуют либо идеализированным условиям, как например [5, 51, 147, 154], либо являются результатом статистической обработки реальных экспериментальных данных, отнесенных к конкретному набору плавок сталей.

Таблица 3.13 – Сравнение толщин диффузионного слоя на стали 45, полученного при температуре насыщения 950 °С

Но- мер серии	Врем я, мин	Толщина слоя при $k_{д1}=1,82 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ [5, 51, 147, 154], мкм	Толщина слоя при $k_{д2}=5,096 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ [41]	Толщина слоя В/Сr/Ti по форму- лам (3.66– 3.68)	Эксперимен- тальные дан- ные	Отношение Расч/Эксп, раз
1	0	0	0	0/0/0	0	0
2	30	33	55	97/91/46	85	2,58/1,54/0,88
3	60	47	78	137/129/64	122	2,61/1,56/0,89
4	90	57	96	167/158/79	150	2,64/1,58/0,90
5	120	66	111	193/183/91	175	2,64/1,58/0,90
6	150	74	124	216/204/102	195	2,64/1,58/0,90
7	180	81	135	237/224/112	209	2,58/1,54/0,88

Сопоставляя полученные в ходе экспериментов данные с данными других авторов [5, 51, 147, 154], можно прийти к выводу, что имеющиеся в справочной литературе данные носят идеализированный характер и не учитывают химический и структурный состав реальных железоуглеродистых сталей и в чистом виде могут быть применены лишь к химически однородным монокристаллическим материалам.

Сравнение расчетных толщин диффузионных покрытий, полученных одновременным диффузионным насыщением бором, хромом и титаном сталей 45 и Х12МФ представлены на рисунке 3.44. Расчеты выполнены при условии термодинамического анализа диффузионной и химической активности атомов бора, хрома и титана.

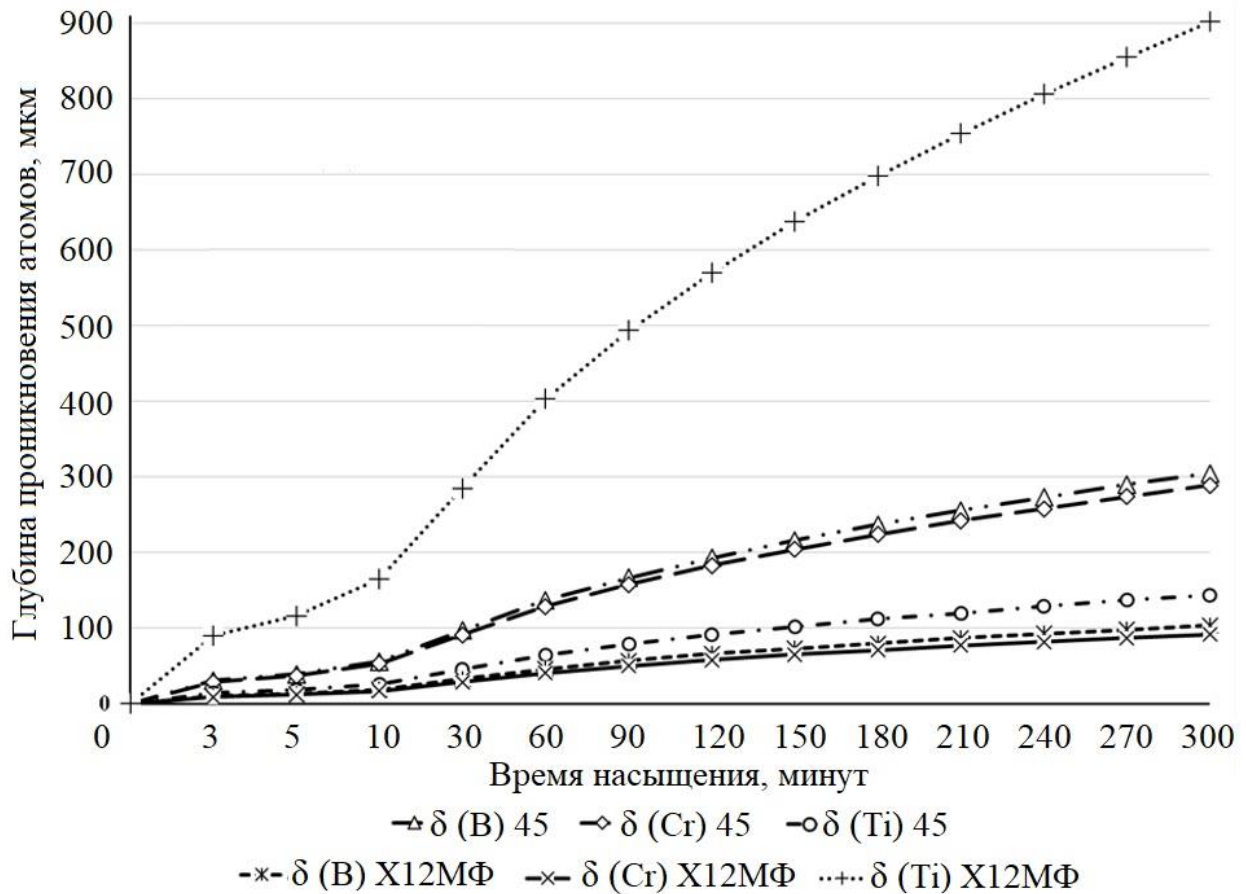


Рисунок 3.44 – Глубина проникновения атомов бора, хрома и титана в поверхность сталей 45 и X12МФ, рассчитанная по формулам (3.66–3.68)

Таким образом, предлагаемая в настоящей работе методика расчета диффузионного покрытия позволяет достаточно точно прогнозировать толщину получаемых диффузионных многокомпонентных покрытий. Но также она может быть применена и к однокомпонентным боридным покрытиям. Кроме того, разработанный расчет позволяет определять не только глубину проникновения бора, но также хрома и титана с образованием различных соединений. Зависимость толщины диффузионного слоя от температуры насыщения в формулах (3.66–3.68) определена через коэффициенты реакций k_1 , k_2 , k_3 , характеризующих константы равновесия образований соединений соответственно бора, титана и хрома.

3.4. Результаты и выводы

1. По результатам термодинамических расчетов, установлено, что образование активных атомов бора при разложении карбида бора возможно и термодинамически выгодно в присутствии небольшого количества кислорода. Без кислорода распад карбида бора энергетически затратен. Константа равновесия и энтальпия образования моноборида железа имеет при обычно применяемых температурах насыщения (850–1050°C) малую величину и инвариантна по отношению к температуре.

2. Борный ангидрид либо тетраборат натрия (бура) в количестве до 10 масс.% являются положительно влияющими на процесс борирования добавками-заменителями соответствующей доли карбида бора в насыщающей смеси. При этом решается сразу несколько задач:

- в реакционном объеме кислородные соединения служат поставщиком кислорода

- на поверхности насыщаемой детали борный ангидрид, и в особенности, бура выступают в качестве флюса, обеспечивая удаление окисных пленок и облегчая процессы адсорбции активированных атомов

- на поверхности насыщающей обмазки кислородные соединения бора способствуют более легкому образованию защитной пленки на начальном этапе процесса борирования.

3. Термодинамически обоснована оптимальная температура процесса одновременного трехкомпонентного диффузионного насыщения выше 920°C, так как при температурах, больших 920°C активируются дополнительные реакции образования активных атомов хрома и титана.

4. По результатам термодинамического моделирования показано, что трехкомпонентное насыщение бором, хромом и титаном более устойчиво по сравнению с соответствующими двухкомпонентными процессами из-за дополнительной взаимной активации соединений титана и хрома.

5. Расчеты показателей диффузии различными методами (экспериментально - методом изменяющихся масс и теоретически - через решение второго закона Фика), в пределах слоя боридов дают результаты, сопоставимые с данными других авторов оцениваемые порядком $2,72 \cdot 10^{-11} - 3,12 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$.

6. Предложено частное решение уравнения Онзагера в общем виде для определения диффузионной активности бора, хрома и титана в условиях их одновременной диффузии в железоуглеродистых сплавах.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ НАСЫЩАЮЩИХ СРЕД И ТЕХНОЛОГИЙ КОМПЛЕКСНОГО ДИФФУЗИОННОГО НАСЫЩЕНИЯ БОРОМ, ХРОМОМ И ТИТАНОМ

4.1. Структура и свойства диффузионных покрытий на основе бора

Получающиеся в результате диффузионного борирования покрытия имеют характерное игольчатое строение. Покрытия, полученные диффузионным борированием на стальных деталях значительно (в 5-30 раз) повышают их износостойкость, теплостойкость (в 1,5 — 2 раза) и коррозионную стойкость [5, 22–23, 91–97].

Наиболее часто при борировании получают слои двух типов: однофазные (Fe_2B) и двухфазные ($\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$). В однофазных покрытиях распределение микронапряжений наиболее благоприятно, тогда как в двухфазных покрытиях имеет место резкий перепад микронапряжений на межфазной границе $\text{FeB}-\text{Fe}_2\text{B}$. Напряжения, возникающие в фазе FeB , являются растягивающими, тогда как в фазе Fe_2B — сжимающие. Растягивающие напряжения существенно снижают пластичность и эксплуатационные характеристики покрытия [21, 30, 40, 68, 70, 98–100].

Микроструктура боридного слоя представляет собой совокупность тонких игл, плотно прижатых друг к другу — данная текстура является характерной для диффузионных слоев на основе бора (рисунок 4.1). Благодаря развитой поверхности раздела между слоем боридов и переходной зоной, диффузионный слой хорошо удерживается на металле и при соблюдении рекомендуемых параметров процесса насыщения и режимов работы, разрушения и скалывания слоя не происходит.

При насыщении поверхности стали в зависимости от состава насыщающей смеси, температуры и времени выдержки, на толщину диффузионного слоя и его внешний вид оказывает влияние химический состав насыщающей среды [6, 40, 101–107].

Повышенная пористость диффузионного слоя может свидетельствовать как о слишком высокой насыщающей способности смеси, в результате чего диффузионный слой большей частью растет наружу, а диффузия железа навстречу бору

происходит гораздо медленнее, так и о слишком высокой температуре процесса насыщения (рисунок 4.2).

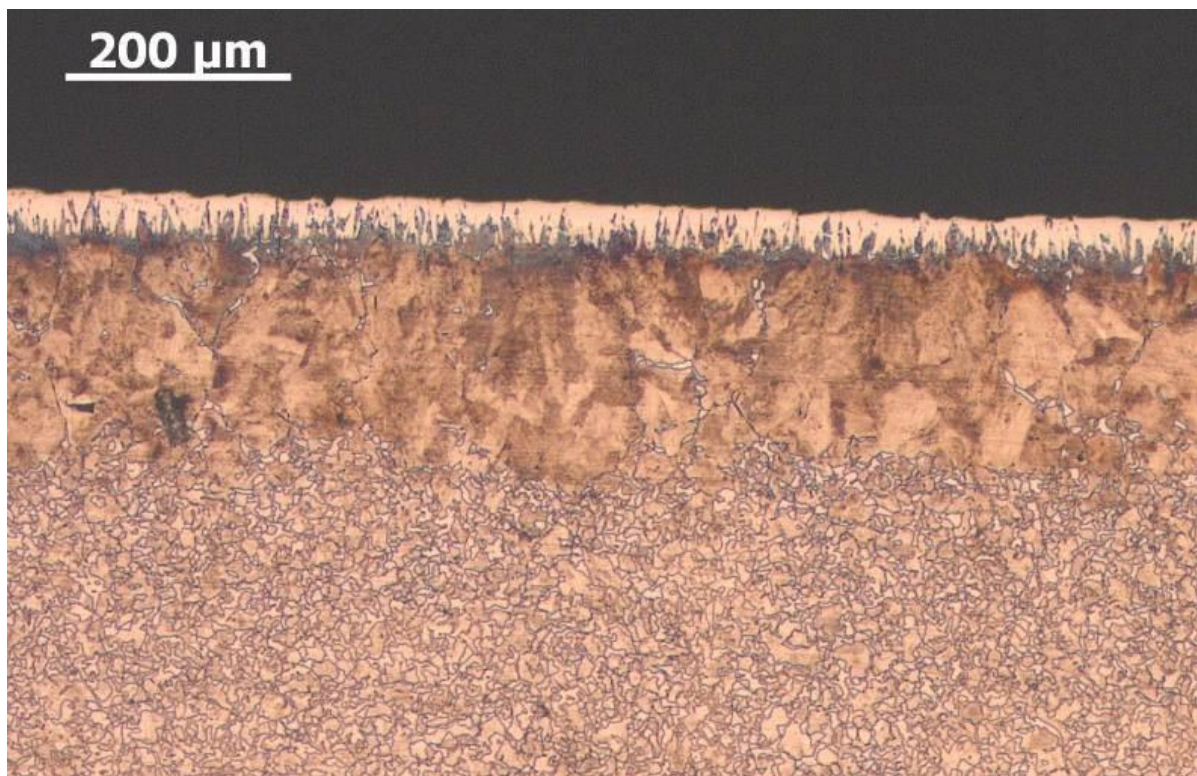
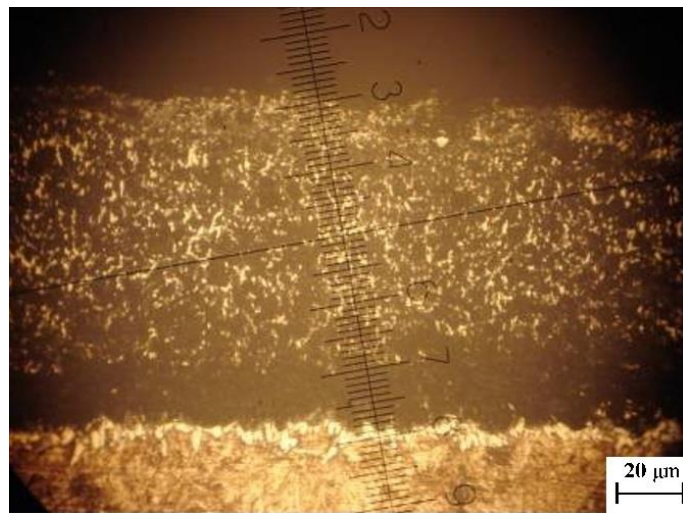


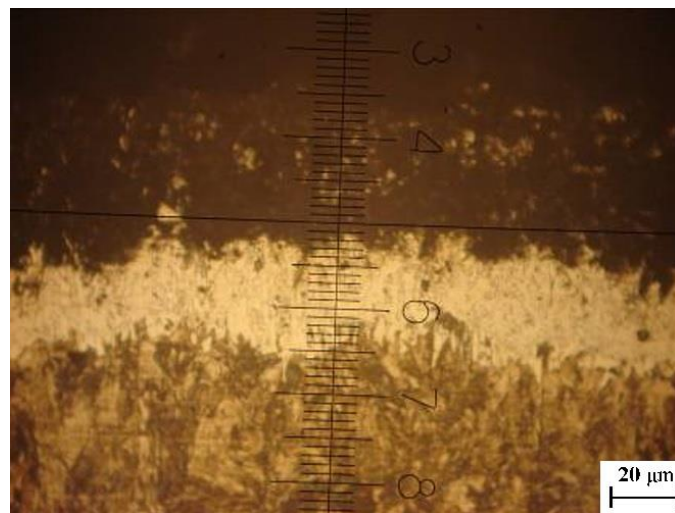
Рисунок 4.1 – Микроструктура диффузионного покрытия, полученного одновременным бор-хром-титанированием

Механические свойства слоя, приведенного на рисунке 4.2 а) низкие – высокая микротвердость здесь сочетается с не менее высокой хрупкостью, порой приводящей к самоскалыванию слоя. Более высокие механические свойства демонстрирует более плотный слой на рисунке 4.2, б), который имеет характерное для боридных слоев игольчатое строение, что благоприятно сказывается на комплексе его эксплуатационных свойств. Так как иглы боридной фазы имеют большую поверхность контакта с подложкой, а, следовательно, и большую поверхностную энергию, он менее склонен к скалыванию, чем пористый слой.

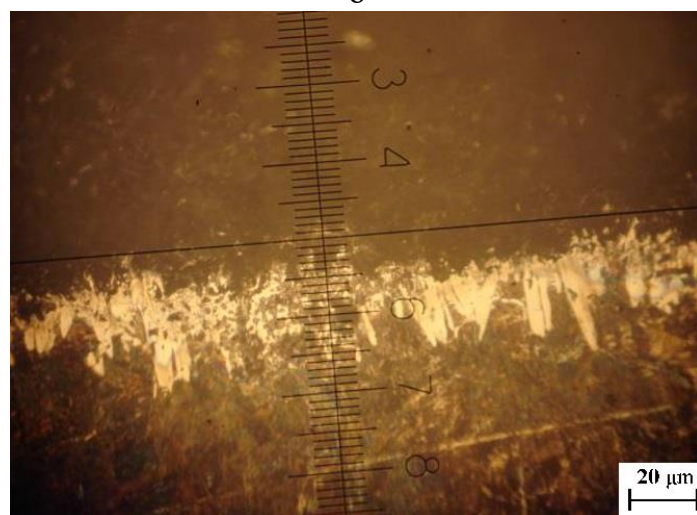
Проведена экспериментальная работа по выяснению эффективности различных компонентов насыщающей среды при комплексном борохромировании. В качестве основного поставщика бора применялся карбид бора – B_4C , часть карбида бора заменяли тетраборатом натрия. В качестве поставщиков хрома изучались хлорид хрома, феррохром ФХ850, диборид хрома, оксид хрома. В качестве активаторов смеси исследованы хлорид хрома, фторид аммония, фторид натрия.



а



б



в

а – на основе борида хрома и карбида бора фракции 0,5–1 мм, активатор – фторид натрия;
 б – на основе борида хрома и карбида бора фракции 0,1–0,2 мм, активатор – фторид натрия;
 в – на основе карбида бора фракции 0,1–0,2 мм и борида титана, активатор – фторид натрия [37]

Рисунок 4.2 – Влияние состава смеси на толщину и фазовый состав полученных диффузионных слоев при температуре 1150°C, и времени насыщения 6 ч

При использовании хлорида хрома хлор, находящийся в этом соединении, может выступать в качестве активатора процесса. Тем не менее, при экспериментах обнаружилось, что из-за низкой температуры плавления хлорида хрома процесс борирования не идет, так как расплавленная соль препятствует доступу кислорода, который участвует в обменных реакциях образования активированных атомов бора. Дополнительно, в случае использования хлорида хрома в качестве поставщика активированных атомов хрома, после охлаждения образцов возникли сложности с отделением обмазки от образца в результате спекания расплавленного хлорида с упрочняемой поверхностью и растворением компонентов насыщающей среды в этом расплаве. Таким образом, хлорид хрома не совсем подходит для проведения процессов комплексного борохромирования, когда требуется высокая чистота упрочненной поверхности.

Использование оксида хрома приводит преимущественно к процессу борирования. Причем, вид активатора существенных отличий не выявил. Это объясняется тем, что химическая связь хрома и кислорода очень сильна, и активатор не может ослабить ее настолько, чтобы она распалась при температурах насыщения (850–1150°C). С карбидом бора и другими компонентами насыщающей смеси оксид хрома также, вплоть до температур около 1200°C, не реагирует.

Наиболее экономичным и безопасным поставщиком атомов хрома в процессах одновременного насыщения бором и хромом следует признать диборид хрома. Самый удачный активатор в данном случае – фторид натрия. При взаимодействии фторида натрия и диборида хрома преимущественно образуются фториды хрома, а бор и натрий, взаимодействуя с кислородом воздуха, диффундирующим через обмазку, превращаются в тетраборат натрия (буру) и тетрафторборат натрия, которые продиффундировав к поверхности обмазки, испаряются во внешнюю среду. Частично тетрафторборат натрия реагирует с карбидом бора, в ходе таких реакций получают углекислый натрий, борный ангидрид и свободный атомарный бор, который, диффундируя к поверхности упрочняемой детали и вступая с ней в реакцию, образует упрочненный диффузионный слой. Использование в качестве активатора фторида аммония в сочетании с диборидом хрома снижает эффективность

насыщающей среды примерно на 7–10 %, а угар элементов вследствие образования неразрушимых при температуре насыщения соединений хрома и бора и испарения бора с поверхности обмазки возрастает в среднем на 3–8 %. Это связано с тем, что при нагреве свыше 140 °С фторид аммония распадается на аммиак и фтористый водород, который в последствии частично реагирует с диборидом хрома и карбидом бора с образованием полезных реагентов – фторидов хрома и бора, и частично уходит в окружающую среду, так как практически все полезные реакции начинаются только при нагреве свыше 700 °С. Аммиак, образующийся при распаде фторида аммония, практически весь уходит в атмосферу, разрыхляя при этом обмазку. Поры в обмазке, образованные выходящим аммиаком в дальнейшем служат каналами доступа кислорода воздуха к упрочняемой детали, повышается угар бора и хрома [132–135].

При использовании в качестве поставщика хрома феррохрома марки ФХ850 наилучшим активатором оказался фторид аммония. При использовании в качестве активатора фторида натрия наблюдалось незначительное (на 3–5 мкм или 10–12 %) снижение толщины слоя. Тем не менее, микротвердость покрытия при этом возросла на 2–5 %. Но следует учесть, что применение феррохрома в качестве поставщика атомов хрома в насыщающей среде приводит к накоплению большого количества железа и углерода в насыщающей среде, что ведет к ее отравлению и снижает кратность использования до 5–12 раз. При использовании даже части насыщающей среды свыше 10 раз возможны «прикипания» обмазки к упрочняющим деталям, что нарушает их геометрическую точность и может привести к браку в случае упрочнения прецизионных деталей. В толще насыщающей среды вероятно образование включений боридов железа и хрома, что отрицательно сказывается на насыщающей способности обмазки, которую в таком случае приходится полностью заменять. Кратность использования насыщающей среды для одновременного насыщения бором и хромом на основе карбида бора и феррохрома не превышает 3–5 раз. После этого смесь необходимо полностью менять [136, 137].

Для обеспечения достаточной толщины диффузионных слоев и легкого отделения обмазки после процесса насыщения в состав насыщающей смеси может быть введен мелкодисперсный графит.

Титан в насыщающих средах для одновременного боротитанирования использовали в виде порошков ферросплавов титана, диборида титана и оксида титана. Наиболее предпочтительными поставщиками титана следует признать ферротитан и диборид титана. В случае использования оксида титана его необходимо предварительно восстанавливать. В качестве восстановителя хорошо себя зарекомендовал алюминий. Наибольшая эффективность применения предварительно восстановленного алюминием титана наблюдается в случае использования в насыщающих средах, содержащих борный ангидрид, либо буру.

При легировании боридов хромом или титаном получается слой, который имеет более сложное строение, чем боридный и меньшую толщину (рисунки 4.2, б и 4.2, в). Однако комплекс эксплуатационных свойств комплексных покрытий, таких как твердость, пластичность, износостойкость и т.д., выше [3, 6, 40, 60, 69, 72, 78, 108–109].

Химический состав комплексного боридного слоя при одновременном насыщении бором и хромом в зависимости от состава насыщающей среды и насыщаемой стали меняется от поверхности к сердцевине следующим образом [3, 4, 6, 34, 37, 77, 110–112]:

- твердый раствор железа в хrome с массовым содержанием хрома до 60 – 70% с поверхности (в случае низкоуглеродистых сталей) переходит в твердый раствор хрома в железе с массовой долей хрома 35–40% и включения карбидов хрома состава Cr_{23}C_6 и далее - внутренний слой, прилегающий к границе раздела и представляющий собой механическую смесь твердого раствора хрома в железе с содержанием хрома около 20% и карбидов хрома состава Cr_{23}C_6 и Cr_7C_3 . По всей толщине диффузионного слоя заметны следы бора в виде твердого раствора, также бор легирует карбиды хрома.

- диффузионный слой, образующийся на низколегированных сталях имеет более сложное строение, чем слой на углеродистых сталях. Верхняя часть слоя

представляет собой смесь твердого раствора железа в хроме и боридов хрома и железа. Под игольчатой частью слоя находится переходный слой, представляющий собой механическую смесь, состоящую из твердого раствора железа в хроме, карбидов, боридов и карбоборидов хрома и железа. Микротвердость данного подслоя достигает 650 – 700 HV при микротвердости сердцевины, не превышающей 280 HV (для не термообработанной стали). В случае последующей либо сопутствующей термообработки, микротвердость сердцевины будет возрастать, оказывая влияние на переходную зону и диффузионный слой соответственно. Общая толщина диффузионного слоя достигает 300 мкм, а толщина слоя боридов – $70 \div 90$ мкм. При минимальной толщине слоя боридов, исключая его продавливание, равной 50 мкм, этого вполне достаточно для работы.

– диффузионный слой на легированных сталях. Данное покрытие можно разделить уже на три хорошо различимые зоны: верхний слой – смесь сложных боридов хрома и железа типа $(\text{Fe,Cr})_x\text{B}_y$ и боридов хрома, средний подслой представляет собой преимущественно диборид хрома, легированный боридами железа и карбидами хрома, а также карбоборидами железа и хрома. И нижний слой представляет собой уже преимущественно бориды железа, в значительной степени легированные хромом. Граница раздела между диффузионным слоем и основным металлом представлена в виде игл, характерных для боридных слоев, длиной 20 – 40 мкм. Традиционно многокомпонентное насыщение на основе бора проводят в несколько стадий и процесс насыщения, таким образом, требует много времени.

Проблема повышения износостойкости режущего инструмента в настоящее время начинает приобретать все большую актуальность в связи с постоянно возрастающими требованиями металлообрабатывающей промышленности, касающимися повышения скоростей резания, обработки все более широкого спектра материалов, обладающих высокой прочностью, твердостью и т.д. Одним из путей повышения ресурса работы режущего инструмента является нанесение покрытий. Диффузионные покрытия на основе бора могут представлять интерес, так как хорошо встраиваются в технологический процесс производства и не требуют значительных затрат на приобретение дополнительного оборудования.

На стали Р6М5 в случае комплексного одновременного насыщения бором и хромом образуется диффузионный слой толщиной 15 – 30 мкм. Слой имеет характерное для боридных слоев игольчатое строение. В силу того, что сталь Р6М5 является высоколегированной и имеет сложный химический состав, боридные иглы имеют закругленные концы и значительный диаметр. Между иглами заметно выделение различных фаз, преимущественно карбоборидов сложного состава на основе хрома, молибдена и вольфрама.

Исследование свойств полученных диффузионных слоев показало, что добавление в насыщающую среду хрома позволяет повысить скорость процесса насыщения на 10 — 12%. Хрупкость диффузионного слоя при этом снижается в среднем в 1,5–1,75 раз. Износостойкость борохромированного слоя при абразивном износе возрастает в 3 – 5 раз по сравнению с борированным. Микроструктура изношенного борохромированного слоя имеет значительно меньше очагов скола и сами сколы имеют в 1,5 – 2 меньшие размеры [7, 33, 113–115,].

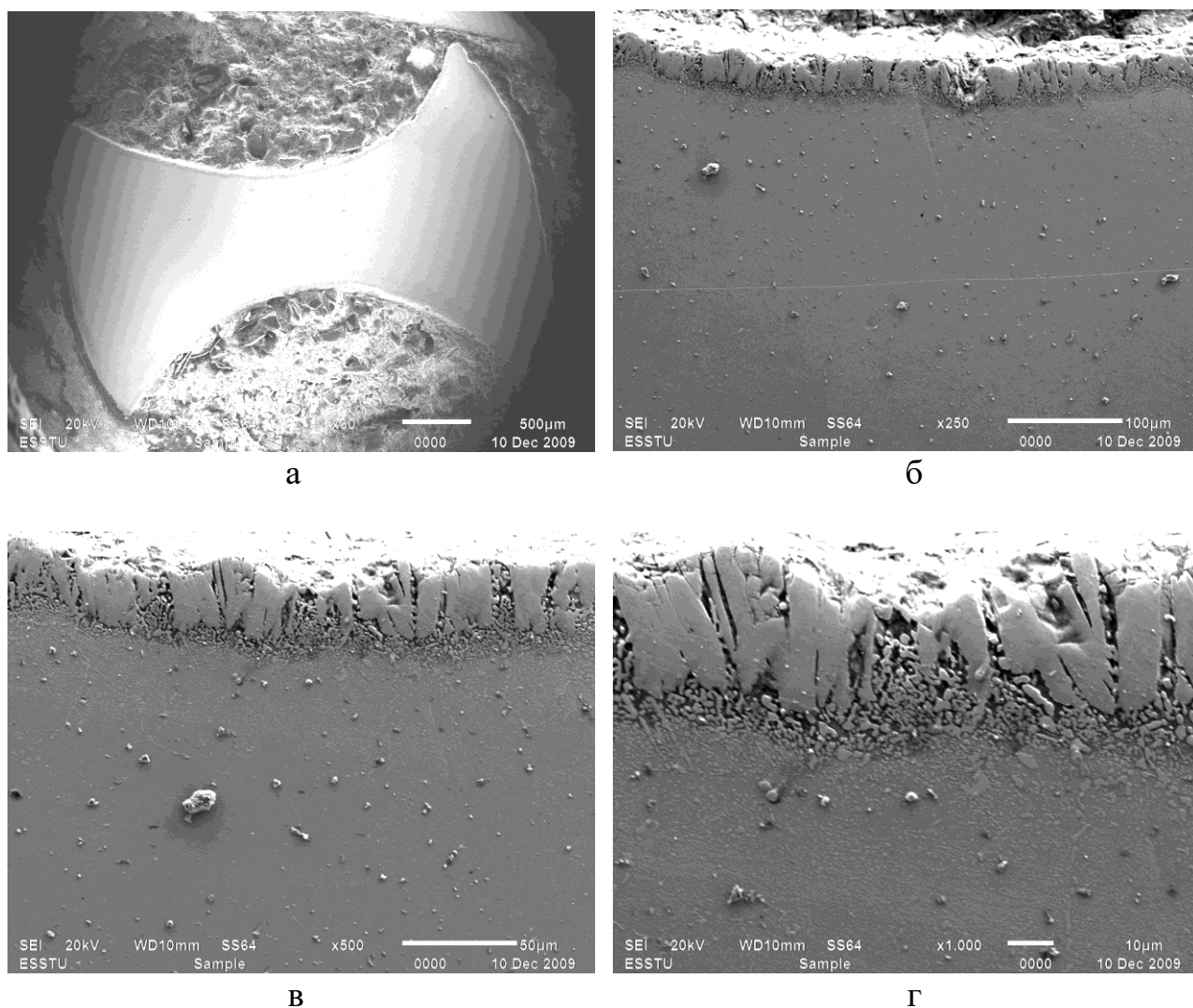
В случае борохромирования высоколегированной стали (например, быстрорежущей стали Р6М5) из разработанной насыщающей обмазки на основе карбида бора с добавлением диборида хрома получены структуры, представленные на рисунке 4.3.

В результате анализа комплексного покрытия на быстрорежущей стали было выявлено следующее:

1. Показана принципиальная возможность упрочнения вольфрам– и молибденсодержащих быстрорежущих сталей из насыщающих обмазок на основе карбида бора.

2. Как видно из представленных фото микроструктуры образцов, при данных условиях насыщения на стали образуется диффузионный слой толщиной 15 – 30 мкм. Слой имеет характерное для боридных слоев игольчатое строение. В силу того, что сталь Р6М5 является высоколегированной быстрорежущей сталью и имеет сложный химический состав, приведенный в таблице 4.1, боридные иглы несколько отличаются от стандартных: имеют закругленные концы и значительный

диаметр. Между иглами заметно выпадение различных фаз, преимущественно карбоборидов сложного состава.



а – панорамный снимок поперечного шлифа борохромированного сверла из стали Р6М5;
 б – микроструктура диффузионного слоя x250, во вторичных электронах;
 в - микроструктура диффузионного слоя x500, во вторичных электронах;
 г - микроструктура диффузионного слоя x1000, обратно-рассеянные электроны
 Рисунок 4.3 – Диффузионное покрытие на основе бора и хрома на стали Р6М5

Таблица 4.1 – Элементный состав стали Р6М5, на которой проводились эксперименты, масс. %

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Mo	W	V	Co	Fe
0,863	0,371	0,287	0,162	0,018	0,011	4,027	4,943	6,235	1,789	0,172	остальное

Результаты полуколичественного анализа диффузионного покрытия на стали Р6М5 представлены на рисунке 4.4 и в таблице 4.2:

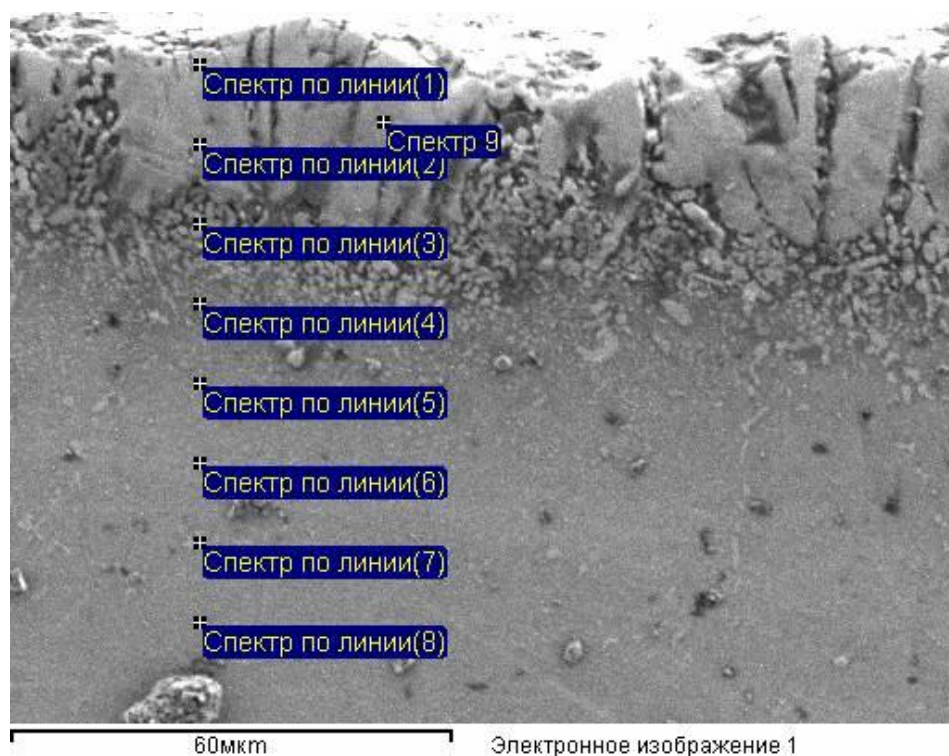


Рисунок 4.4 – Микроструктура диффузионного покрытия на стали Р6М5 и места анализа

Таблица 4.2 – Результаты энергодисперсионного анализа покрытия на стали Р6М5

№№ спектра	B	C	O	Fe	W	Mo	V	Cr	S	Si	Всего
	Элемент, масс %										
1	22,67	0,12		55,92	6,68	5,10	2,00	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	0,022	0,27	99,85

Как видно из таблицы 4.2, при борохромировании химический состав претерпевает значительные изменения в направлении от поверхности вглубь. Так, содержание бора изменяется от 22,67 мас. % на поверхности слоя до 7,35 мас. % на глубине 80 мкм. Содержание вольфрама, молибдена, хрома и углерода – соответственно от 6,68 до 6,41 мас. %; 5,10 – 5,32 мас. %; 7,25 – 4,27 мас. % и 0,12 – 0,84 мас. %. Причем на глубине около 30 мкм, где проходит граница между непосредственно диффузионным слоем и переходной зоной химический состав изменяется

наиболее кардинально - содержание таких элементов как В, С, W, Мо, V, Cr находится соответственно на уровне 16,49; 1,83; 5,63; 4,81; 1,86; 4,68 мас. %.

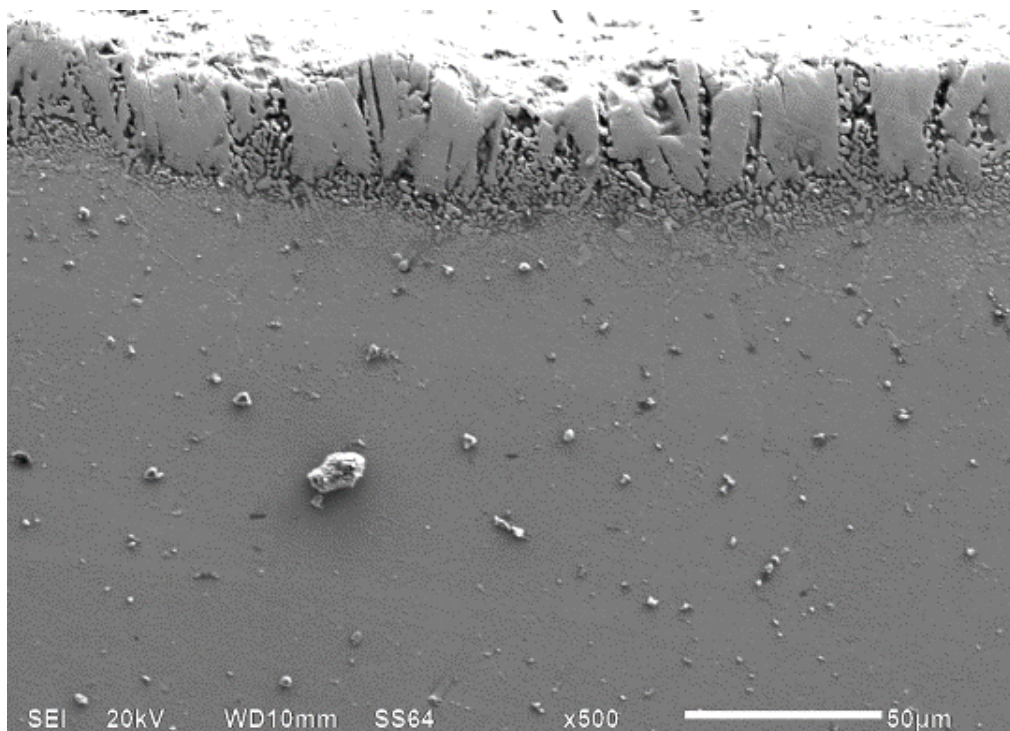
Проведенные испытания на износостойкость в лабораторных условиях показали 2,5 кратный рост ресурса работы упрочненного образца из стали Р6М5 по сравнению с неупрочненным при нагрузке вплоть до 40 Н/мм². Однако при нагрузках, превышающих эту величину происходит продавливание упрочненного слоя и снижение износостойкости упрочненного изделия. Данный эффект объясняется тем, что в процессе диффузионного насыщения деталь может подвергаться отпуску, в результате чего под упрочненным слоем может находиться мягкий подслоя, имеющий низкую твердость. Это приводит к продавливанию слоя, а мелкие осколки слоя, образовавшиеся в результате продавливания значительно ускоряют износ.

Равновесие в системе Fe – В в процессе диффузионного насыщения ведет к образованию трех диаграммных и стабильных боридов: FeB, Fe₂B и Fe₃B. Кроме вышеперечисленных, отмечено присутствие метастабильного борида Fe₂₃B₆, обладающего кубической структурой. Отметим, что в отличие от твердых растворов углерода в железе, твердые растворы бора в железе, как в γ , так и в α и δ , крайне ограничены в силу малой растворимости бора в железе.

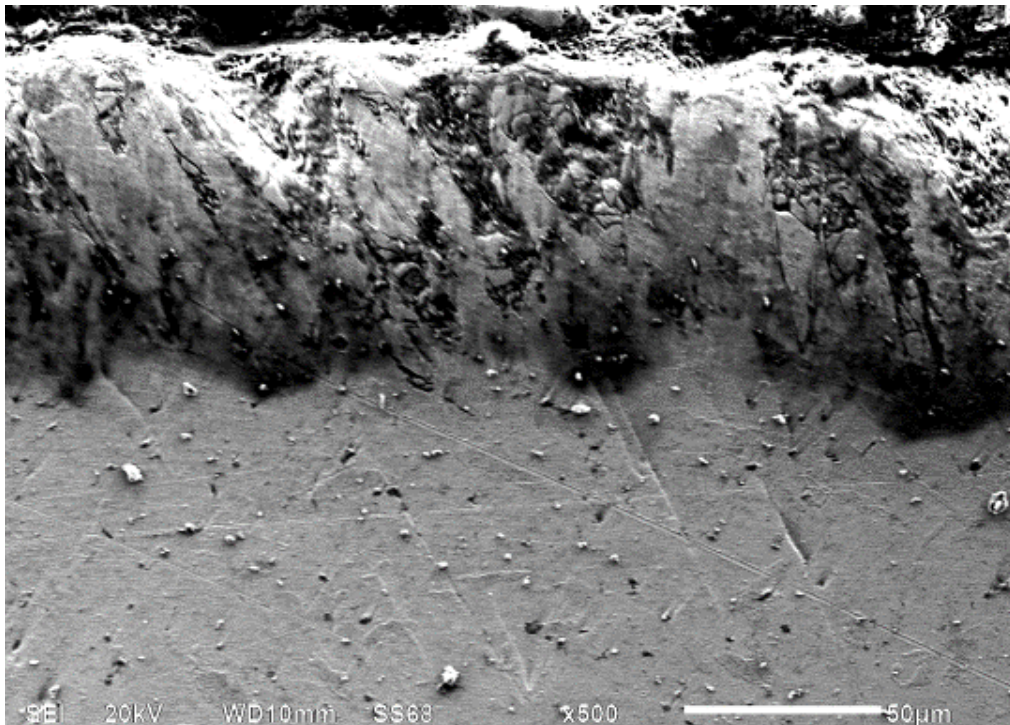
Помимо бинарных фаз FeB, Fe₂B, Fe₃B, Fe₃C, в исследованиях наблюдались тройные фазы: Fe₃(C,B) и Fe₂₃(C,B)₆. Карбиды Fe₃C и Fe₂₃C₆ изоморфны боридам Fe₃B и Fe₂₃B₆. Поэтому легко образуются тройные фазы соответствующей симметрии, а именно, Fe₃(C,B) и Fe₂₃(C,B)₆ (см. рисунок 4.5) [4, 121].

Как видно из приведенных на рисунке 4.5 фотографий, время насыщения кардинальным образом влияет как на микроструктуру диффузионного слоя, так и на его прочностные и эксплуатационные характеристики. Наиболее предпочтительным является диффузионный слой, полученный в результате насыщения в течение 2 часов. В результате этого образуется слой, толщиной 17–22 мкм, под которым располагается высокодисперсные включения, состоящие из карбидов и карбоборидов легирующих элементов (преимущественно хрома, молибдена и вольфрама),

распределенных в более мягкой матрице твердого раствора углерода и бора в железе. Сам диффузионный слой при этом также обладает значительным запасом пластичности.



а



б

а – время насыщения 2 часа; б – время насыщения 6 часов

Рисунок 4.5 – Микроструктура боридных слоев при различных условиях насыщения на стали Р6М5

Диффузионный слой, получаемый насыщением в течение 6 часов представляет собой сплошной слой, характерное игольчатое строение такого слоя менее выражено, поверхностная часть слоя представлена преимущественно моноборидом железа FeB, обладающим высокой твердостью наряду с хрупкостью. Дисперсные включения боридов легирующих элементов растворены в боридном слое, значительное количество углерода концентрируется в переходной зоне. Поэтому несмотря на большую протяженность, такой слой обладает пониженными эксплуатационными характеристиками.

В общем виде кинетика формирования боридного слоя представлена на рисунке 4.6, однако высокими эксплуатационными характеристиками обладают слои, полученные при времени насыщения, не превышающими 2,5–3 часов (150–180 минут на графике).

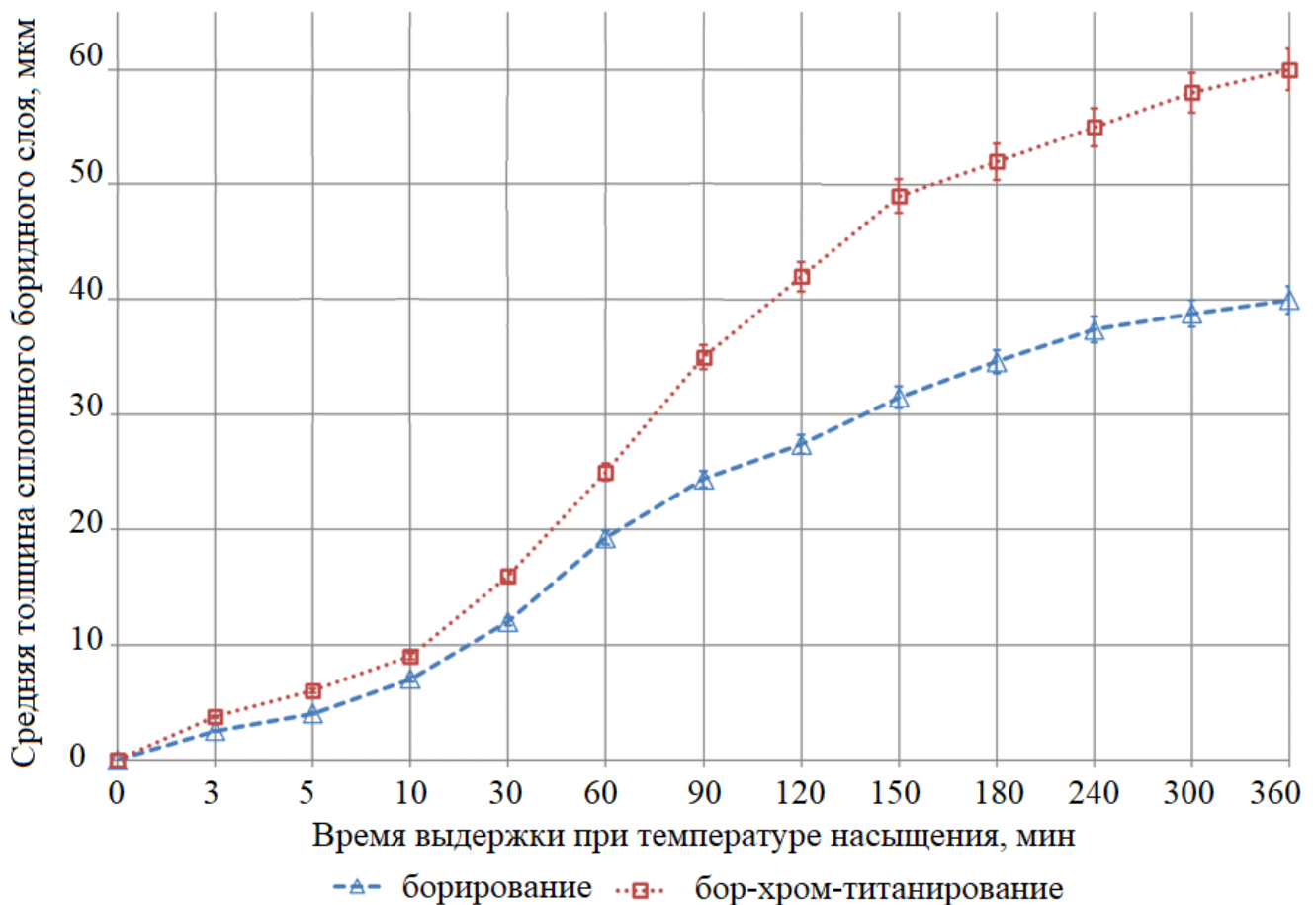


Рисунок 4.6 – Кинетика роста диффузионного слоя на быстрорежущей стали Р6М5 при температуре насыщения 950 °С

При большем времени насыщения на поверхности боридного слоя начинает формироваться сплошной слой моноборида, в то время как слой высокодисперсных включений карбидов и карбоборидов растворяется, что ведет к снижению эксплуатационных показателей упрочненного изделия. При времени насыщения около 10 часов возможно получение диффузионных слоев толщиной до 70–80 мкм. Однако вследствие больших напряжений, возникающих в процессе упрочнения и высокой хрупкости диффузионного слоя происходит его практически полное самоскалывание уже при охлаждении с температуры насыщения.

Температура насыщения, равная 950 °С является минимальной температурой для диффузионного насыщения сталей, легированных сильными карбидообразующими элементами, таким как хром, вольфрам, молибден – эти элементы, во-первых, повышают точку $A_{с3}$ у стали, во-вторых, формируют большое количество карбидов, труднорастворимых при температурах ниже 1000 °С. В случае, если растворения карбидов при термической обработке не происходит, то матричный материал обедняется легирующими элементами и это отрицательно сказывается на механических и эксплуатационных свойствах изделий из высоколегированных сталей X12M, X12MФ, P6M5 и им подобных. Однако, температура насыщения, большая 950 °С, приводит к нестабильному угару насыщающей обмазки вследствие высокой скорости испарения соединений бора, образующихся на поверхности насыщающей обмазки при ее взаимодействии с атмосферой в печи. Нанесение слоев насыщающей обмазки толще 4–5 мм не приводит к повышению ее устойчивости, так как более толстые слои малотеплопроводной насыщающей среды замедляют время прогрева насыщаемой поверхности до температуры насыщения и, кроме того, повышается вероятность сползания насыщающей обмазки в результате действия сил поверхностного натяжения в верхней части обмазки, контактирующей с атмосферой.

Наиболее приемлемым выходом из сложившейся ситуации будет являться диффузионное насыщение высоколегированных сталей типа X12M, X12MФ, P6M5 и им подобных при температуре 950 °С и времени выдержки, не превышающем 120–

150 минут. При этих условиях на данных сталях формируются диффузионные покрытия с толщиной слоя сплошных боридов до 30 и до 70 мкм в случае борирования соответственно сталей Р6М5 и Х12МФ, Х12М и до 50 либо 90 мкм – в случае одновременного бор-хром-титанирования соответственно сталей Р6М5 и Х12МФ. Учитывая возможность закалки с температуры насыщения данных сталей в случае применения насыщающих обмазок, твердость сердцевины на данных сталях составляет порядка 57–61 HRC, что достаточно для обеспечения высоких эксплуатационных свойств всего изделия в целом (рисунки 4.7–4.10).

Следовало бы ожидать присутствие фаз В-С, а именно, B_4C , $B_{13}C_2$, B_mC_n , а также другие варианты присутствия карбида бора. В настоящем исследовании карбиды бора не обнаружены. Обусловлено это как узкими областями существования карбидов бора, так и небольшим количеством углерода в поверхностных слоях сталей с учетом их возможного обезуглероживания при процессе борирования.

Фазовый состав диагностировался по дифракционным картинам, полученным двумя способами: 1) рентгеновскому дифракционному анализу и 2) дифракционной электронной микроскопии.

Борированный цементит $Fe_3(C,B)$, и обычный цементит Fe_3C хорошо различаются морфологически. До проникновения бора в кристаллическую решетку цементита он имеет четкую пластинчатую структуру. После проникновения бора и формирования борированного цементита морфология этой фазы меняется – вместо совершенных слоев образуется полуразрушенная структура.

Пластины цементита при борировании фрагментируются и образуют осколки пластин. При борировании объемная доля цементита возрастает. Это обусловлено тем, что внедрившийся в цементит бор вовлекает в него дополнительную долю железа. Наличие борированного цементита во всех исследуемых в работе сталях подтверждается и данными рентгеноструктурного анализа.

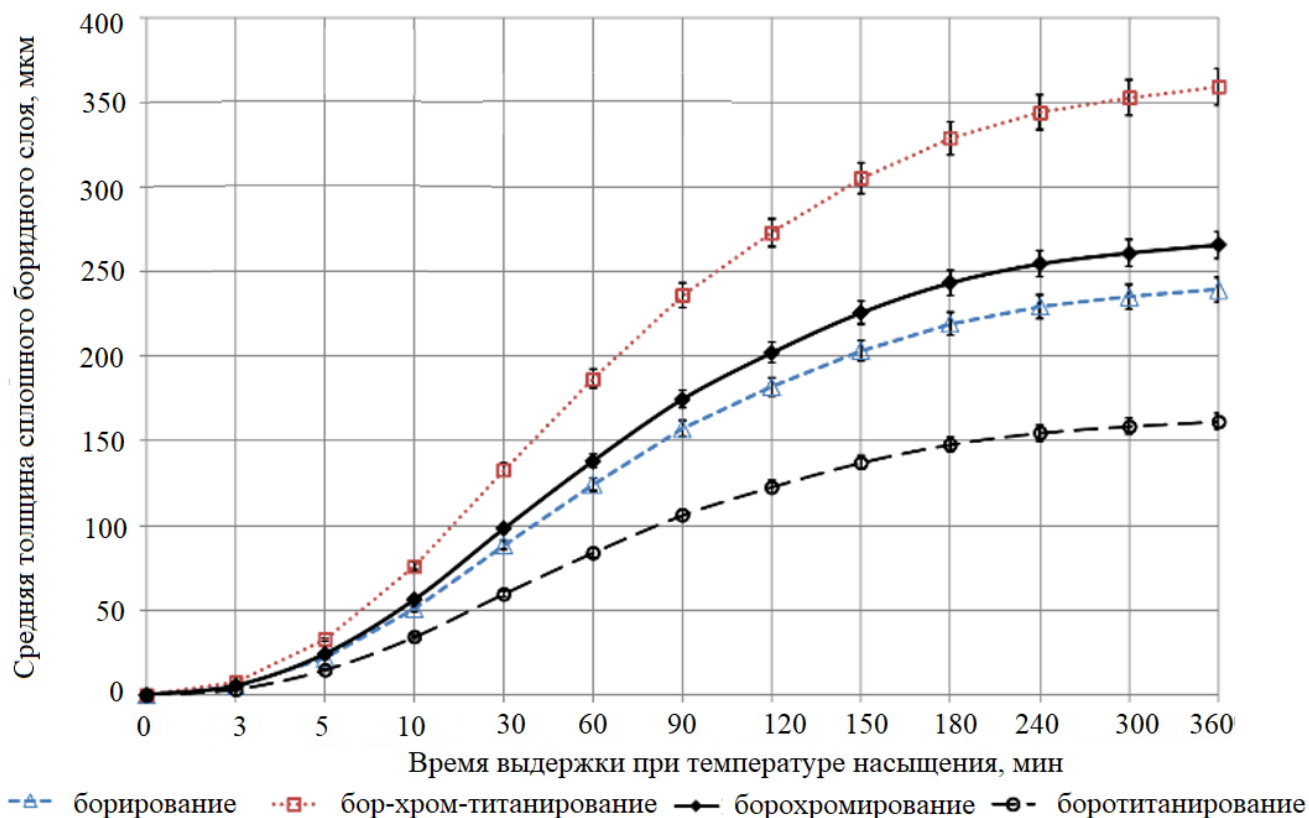


Рисунок 4.7 – Кинетика роста диффузионного слоя на стали Ст3 при температуре насыщения 950 °С из обмазки на основе карбида бора

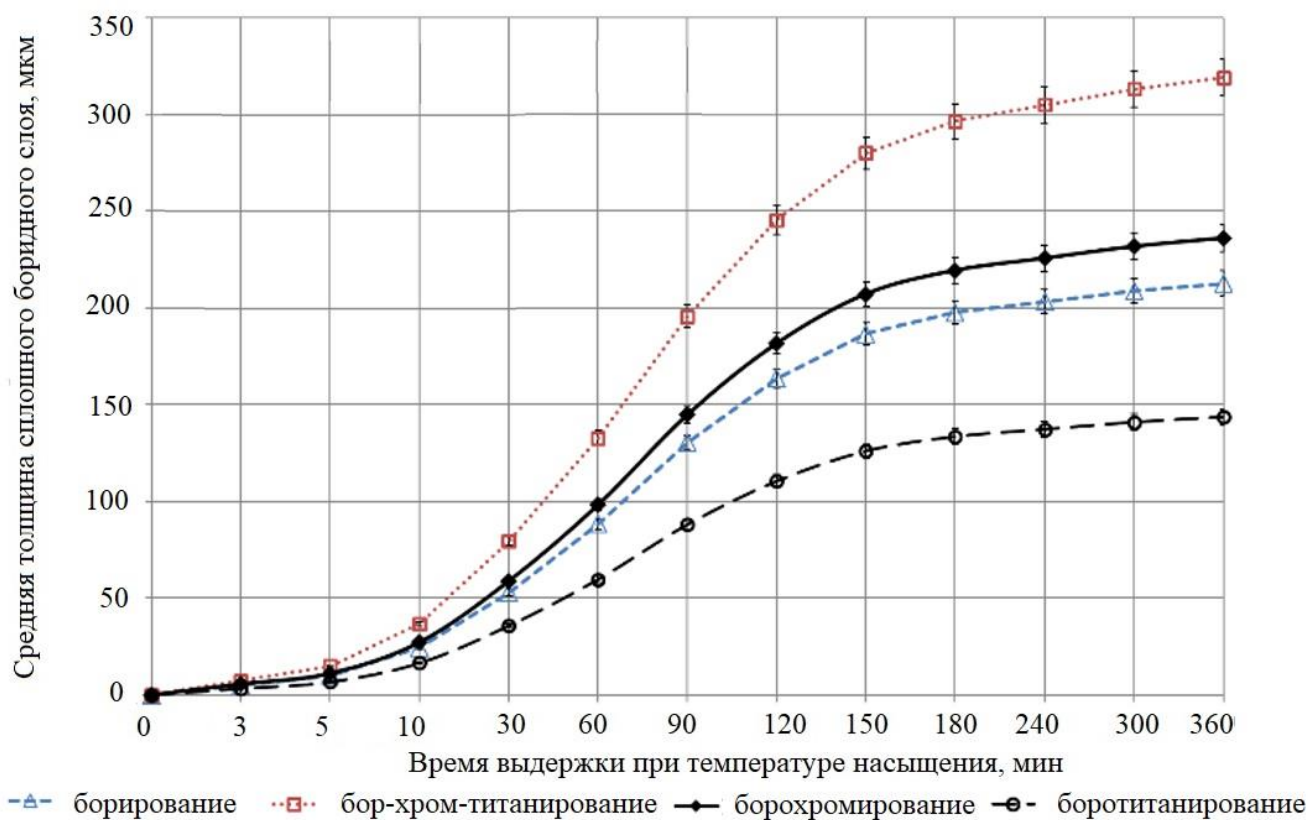


Рисунок 4.8 – Кинетика роста диффузионного слоя на стали 45 при температуре насыщения 950 °С из обмазки на основе карбида бора

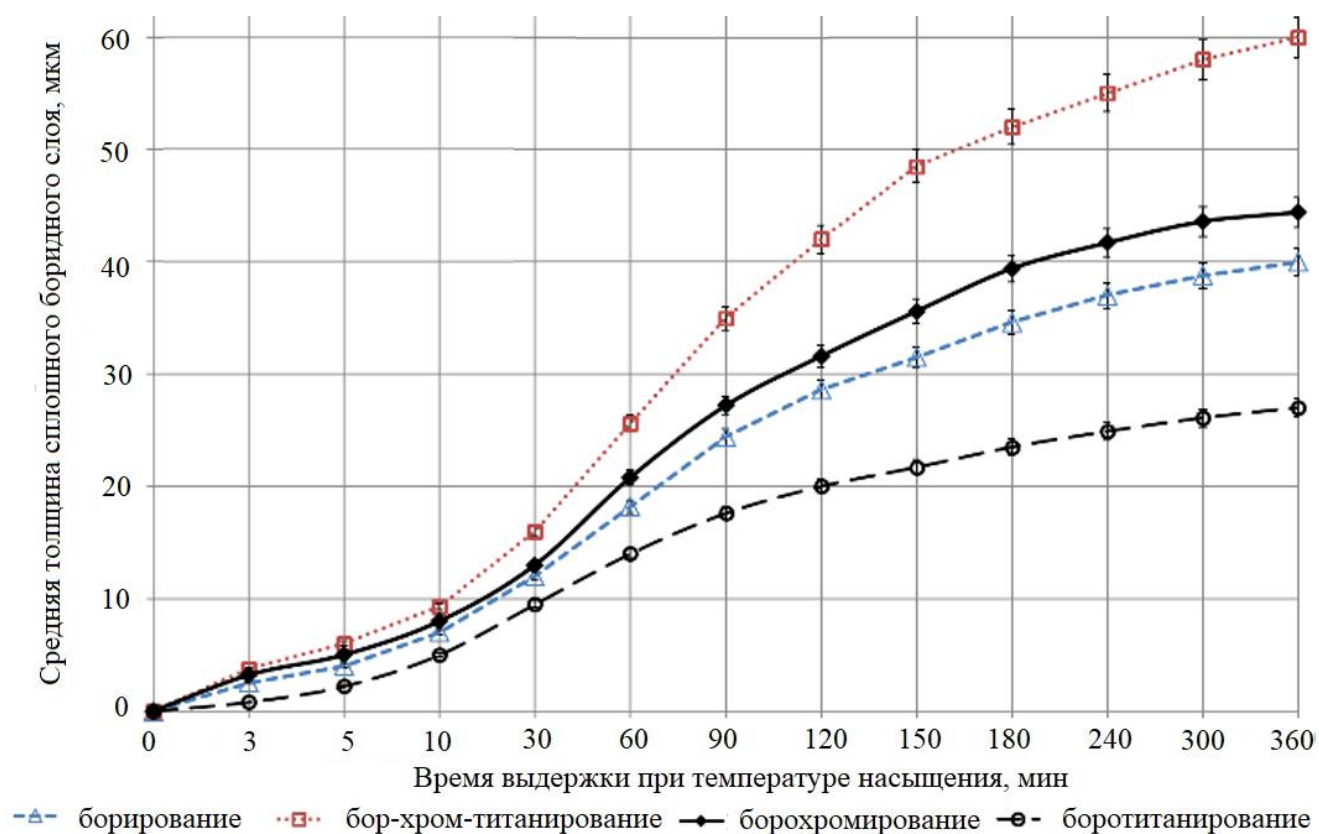


Рисунок 4.9 – Кинетика роста диффузионного слоя на стали Р6М5 при температуре насыщения 950 °С из обмазки на основе карбида бора

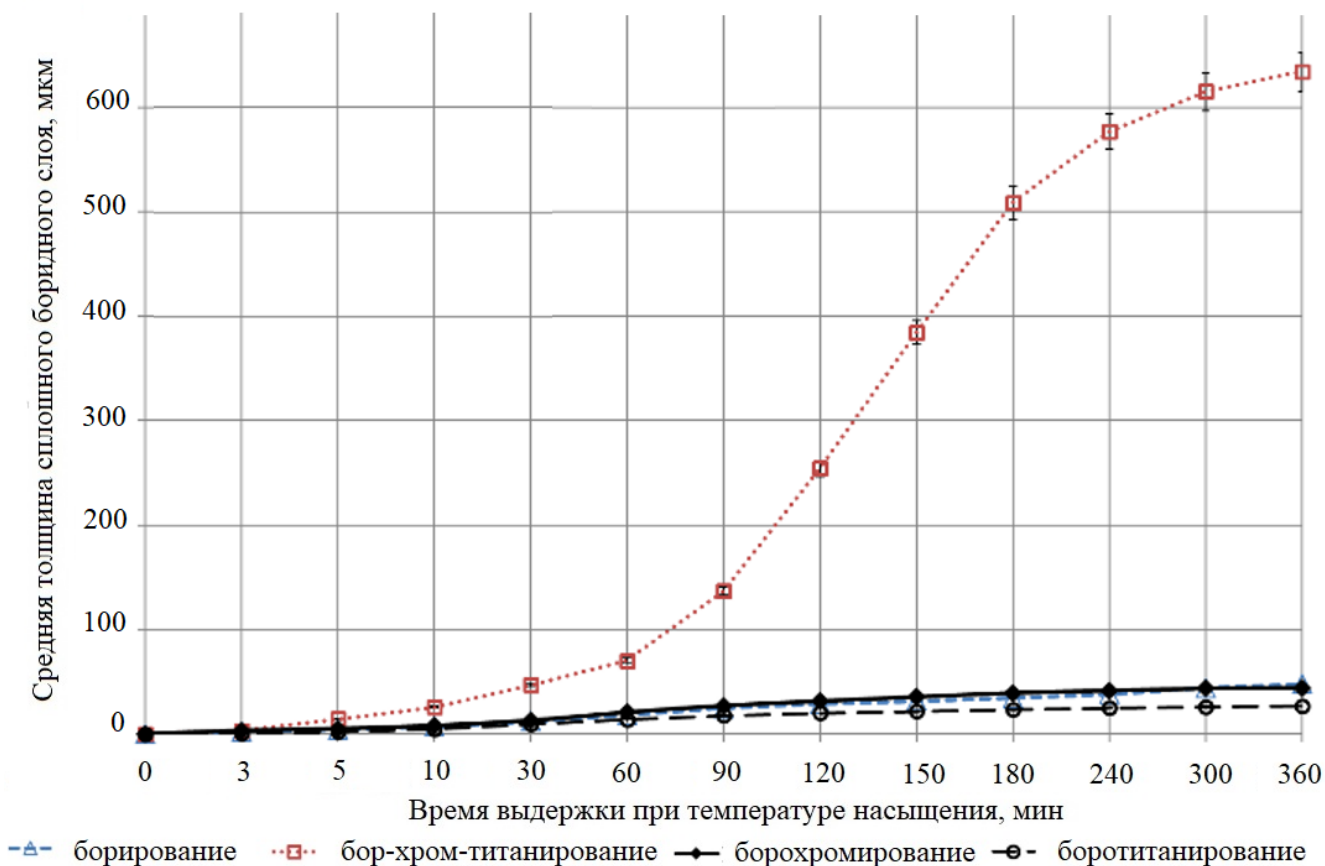


Рисунок 4.10 – Кинетика роста диффузионного слоя на стали Х12М при температуре насыщения 950 °С из обмазки на основе карбида бора

Как видно из представленных на рисунках 4.11 – 4.13 данных, при диффузионном насыщении бором совместно с хромом и титаном стали 45, боридный слой преимущественно состоит из гемиборида железа Fe_2B . При этом, титан не образует собственных боридов, а легирует гемиборид железа а также образует силицид титана Ti_5Si_3 . Кроме того, при диффузионном насыщении бором совместно с титаном присутствует значительная доля (порядка 8%) бориды железа Fe_{23}B_6 , изоморфного карбиду железа Fe_{23}C_6 .

При одновременном насыщении стали 45 бором и хромом кроме гемиборида железа образуется незначительная (около 2%) доля монобориды железа FeB , а также карбиды хрома. О легировании боридов железа хромом и титаном свидетельствует уширение пиков на дифрактограмме, а также незначительное смещение соответствующих пиков в результате деформации и изменения параметров элементарной ячейки [2, 33, 58, 67, 122–125]. Как видно из представленных рисунков 4.14–4.16, при борохромировании стали Р6М5, содержащей порядка 6 масс.% W и 5 масс.% Мо наряду с соответствующими карбидами вольфрама и молибдена отмечается присутствие соответствующих боридов и карбоборидов. При этом бориды вольфрама и молибдена превалируют над карбидами.

При одновременном комплексном насыщении бором, хромом и титаном стали Р6М5 помимо карбидов и боридов хрома и железа наблюдается также присутствие боридов титана. При бор-хром-титанировании стали Р6М5 наблюдается рефлексы карбида титана TiC а также карбосилида титана TiSiC_2 .

При этом следует отметить, что при комплексном насыщении стали Р6М5 отсутствует моноборид железа – вероятно, его образование подавляется за счет образования высокобористых фаз хрома, титана а также легирующих элементов, содержащихся в стали.

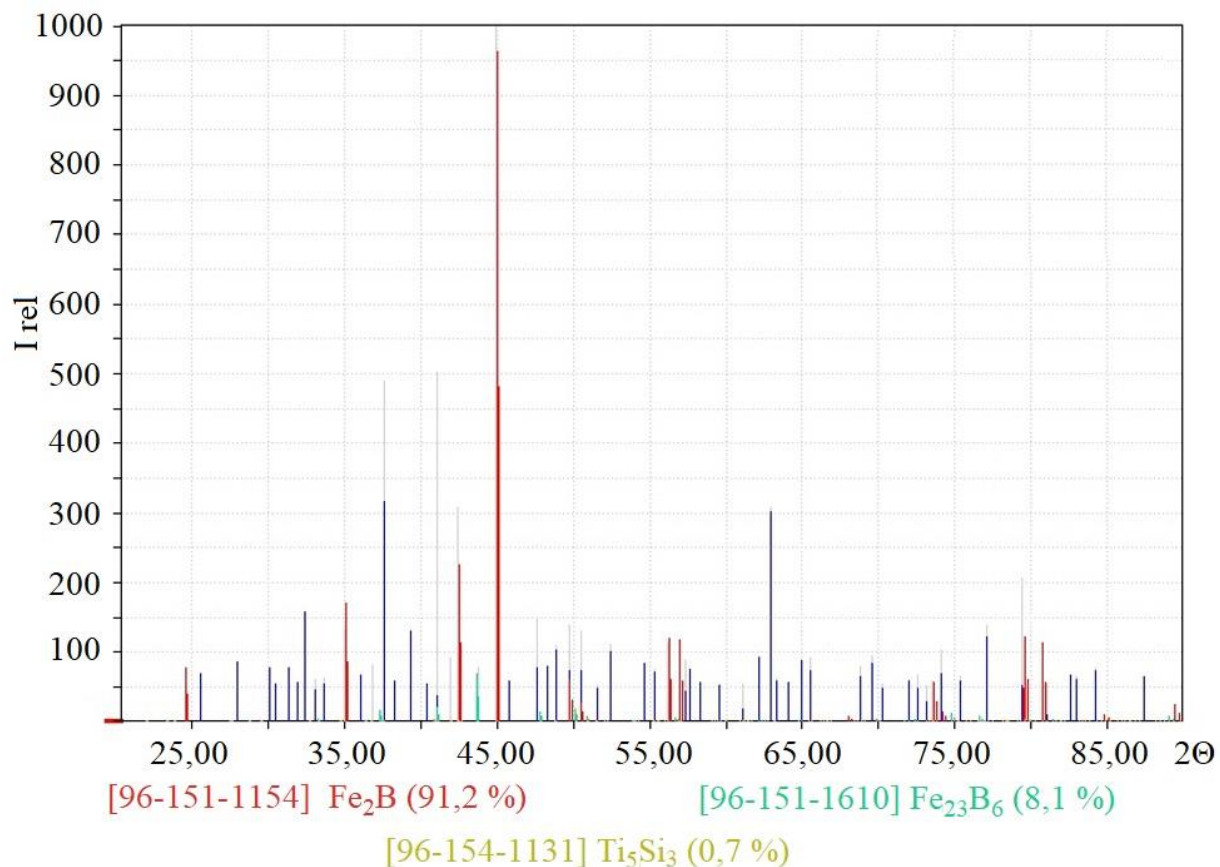


Рисунок 4.11 – Дифрактограмма боротитанированного диффузионного слоя на стали 45

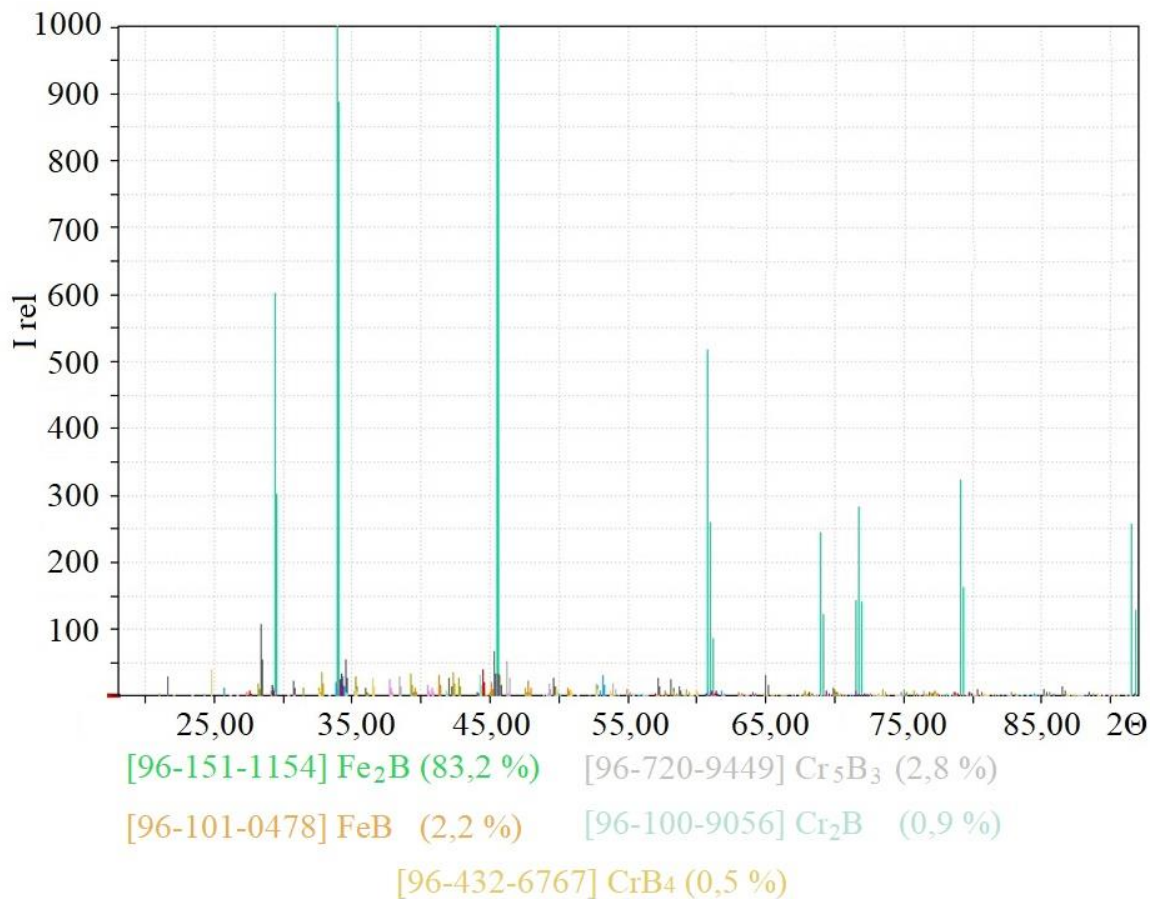


Рисунок 4.12 – Дифрактограмма борохромированного слоя на стали 45

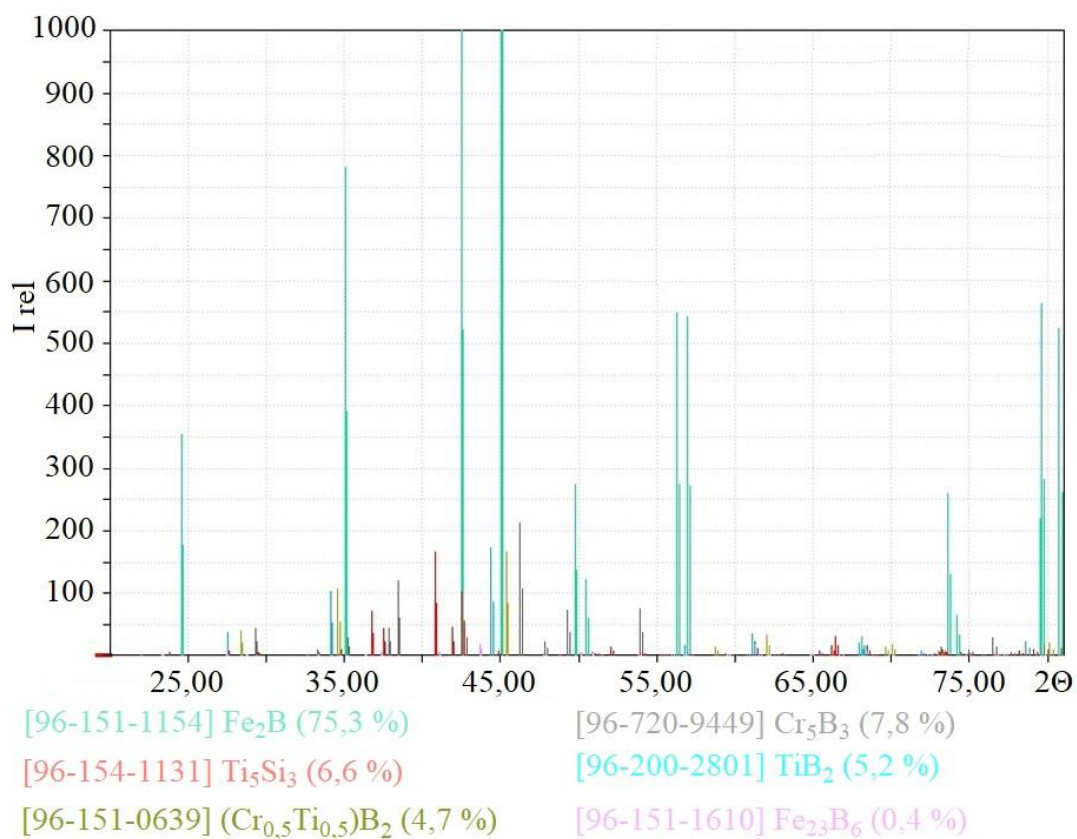


Рисунок 4.13 – Дифрактограмма бор-хром-титанированного слоя на стали 45

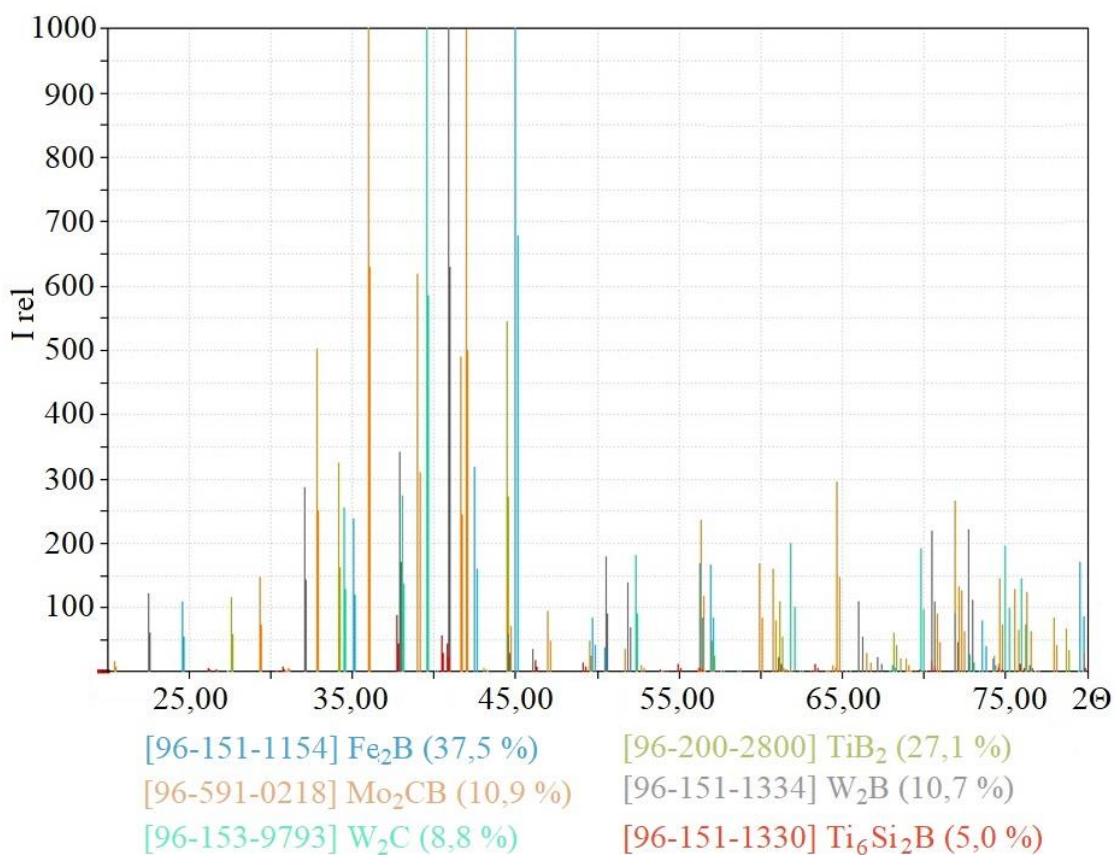


Рисунок 4.14 – Дифрактограмма покрытия на боротитанированной стали Р6М5

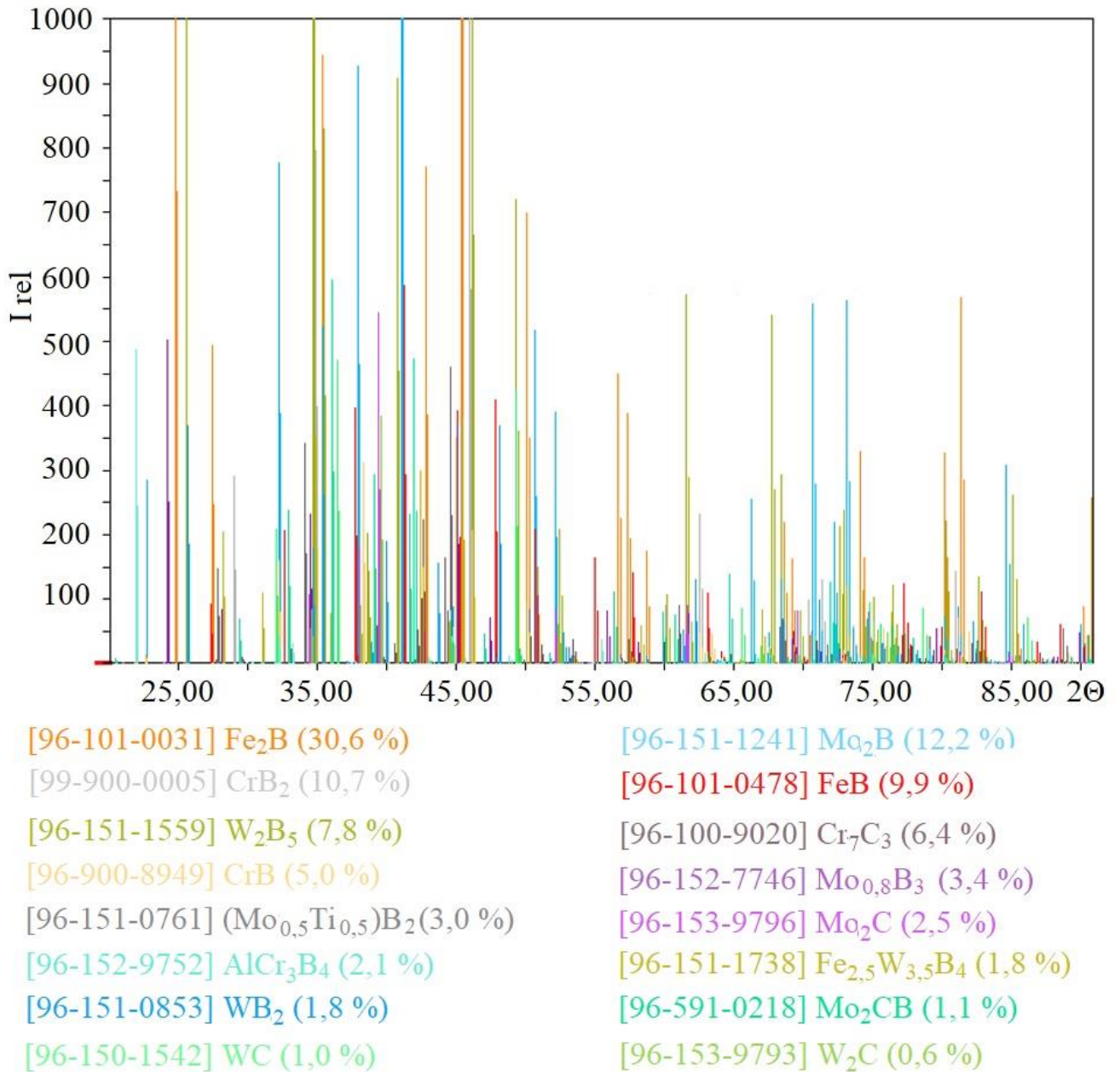


Рисунок 4.15 – Дифрактограмма покрытия на борохромированной стали Р6М5

При борохромировании и бор-хром-титанировании стали Р6М5, в диффузионном покрытии наблюдаются как собственные бориды вольфрама и молибдена, так и сложные бориды вольфрама и молибдена, легированные железом, хромом, титаном (рисунки 4.15 – 4.16). Кроме того, при борохромировании стали Р6М5, в диффузионном покрытии присутствует некоторое количество карбида хрома Cr_7C_3 и боридов хрома CrB_2 и CrB , тогда как при совмещенном насыщении этой же стали одновременно бором, хромом и титаном, хром преимущественно образует борид

Cr_2B . Это можно объяснить тем, что реакционная активность титана по отношению к бору выше, чем у хрома, и он более активно образует соединения с бором.

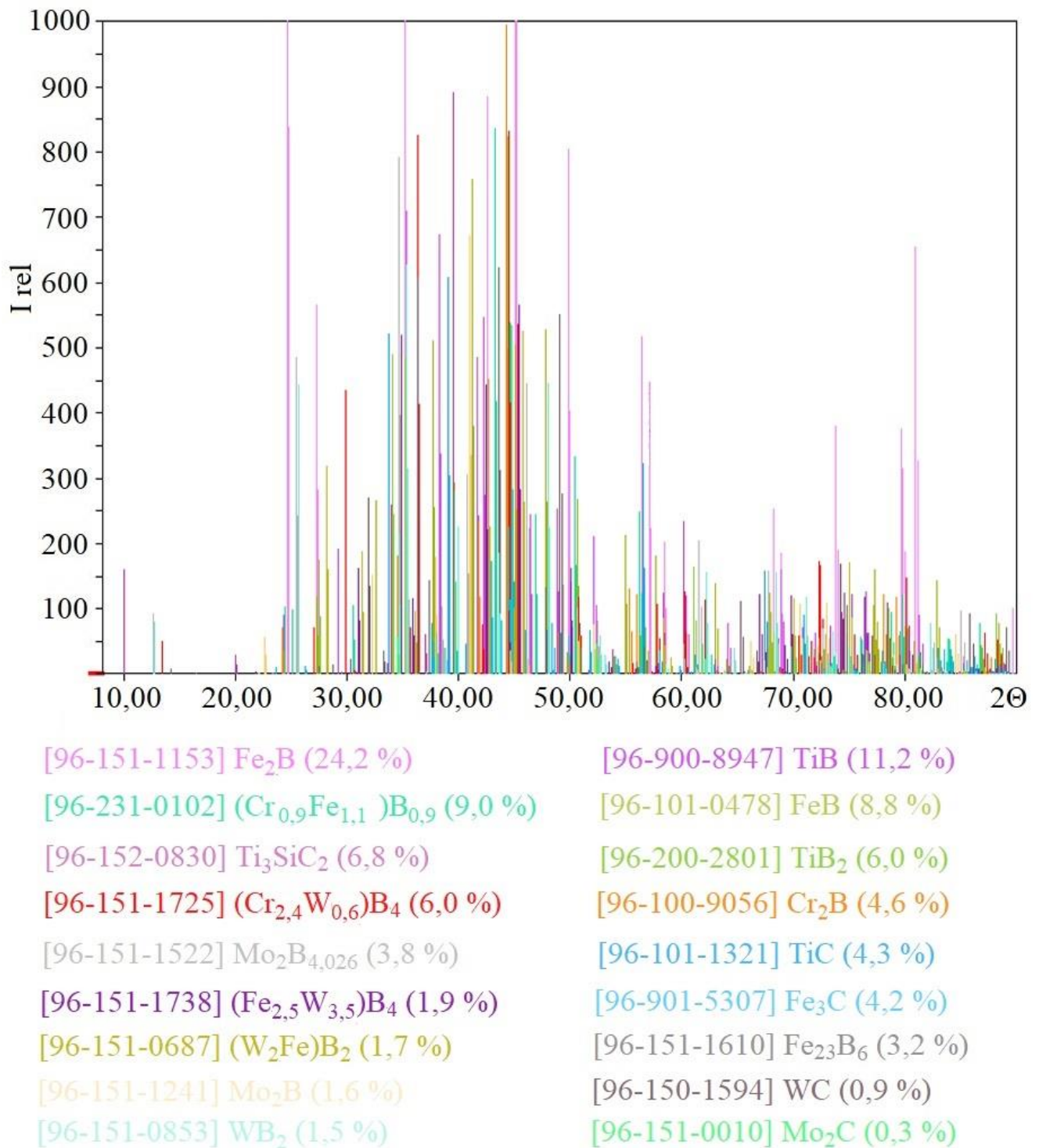


Рисунок 4.16 – Дифрактограмма диффузионного покрытия на бор-хром-титанированной стали P6M5

Дифрактограммы диффузионных покрытий на стали X12M приведены на рисунках 4.17–4.19.

Как видно из рисунков 4.17–4.19, при борохромировании стали X12М низкобористая фаза Fe_2B составляет чуть более 50% от фазового состава диффузионного покрытия. При этом наблюдается соединение Fe_2AlB_2 . Присутствие алюминия в диффузионном слое можно объяснить тем, что в данном случае алюминий, добавляемый в насыщающую смесь для восстановления тетрабората натрия (буры), также принял участие в диффузионных процессах.

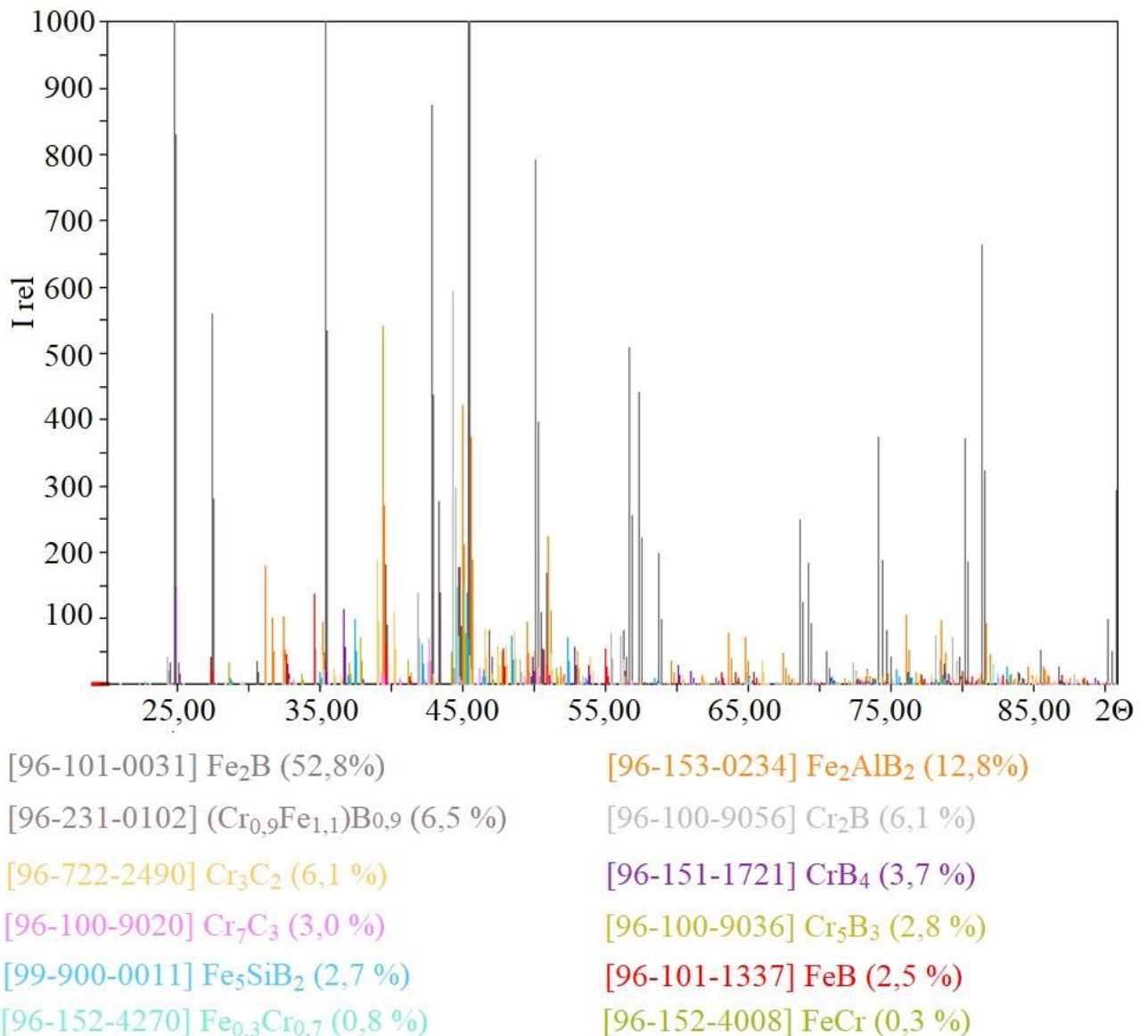


Рисунок 4.17 – Дифрактограмма диффузионного покрытия на борохромированной стали X12М

В случае одновременного боротитанирования равновесие смещается в сторону формирования на поверхности насыщаемой стали слоя моноборида титана TiB , под которым находится слой гемиборида железа Fe_2B . Присутствующий в

стали хром при этом образует борид Cr_2B_3 . Отмечается некоторое количество (порядка 10% масс. диборида титана TiB_2 и карбоборида $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$, имеющего переменное содержание бора и углерода, и поэтому отсутствующего в стандартных базах данных.

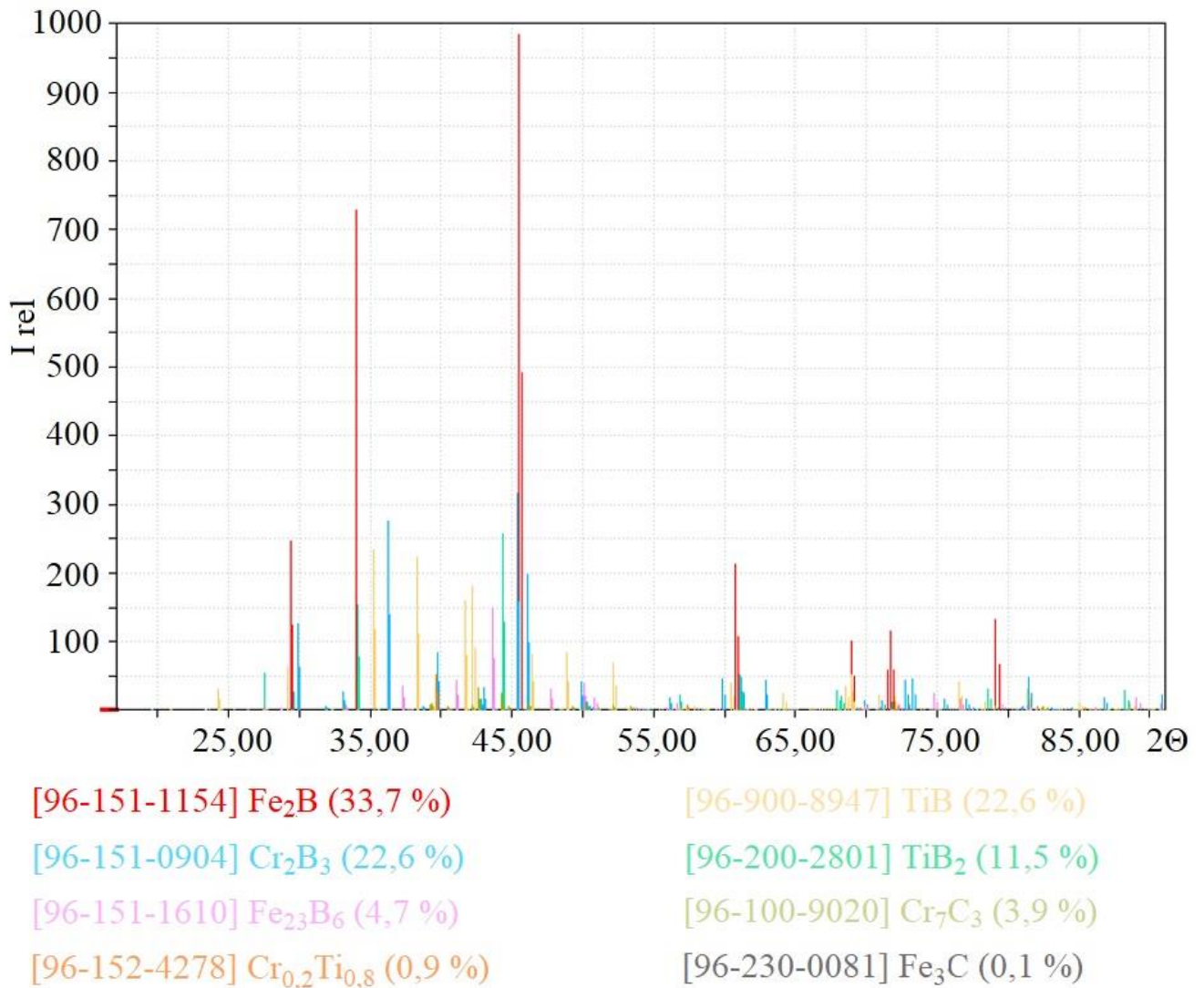


Рисунок 4.18 – Дифрактограмма диффузионного покрытия на боротитанированной стали X12M

В диффузионном покрытии также присутствует высокобористая фаза типа MeB , при этом порядка одной трети общего объема высокобористой фазы (порядка 2,5 % приходится на фазу FeB и практически в 3 раза больший объем – на фазу $(\text{Fe}, \text{Cr})_{0,9}\text{B}_{1,1}$, изоморфную фазе FeB). Также в диффузионном покрытии, вероятнее в нижней его части. Присутствуют твердые растворы железа в хроме и карбиды хрома.

При одновременном насыщении стали X12M бором, хромом и титаном, количество низкобористой фазы снижается, а высокобористой – растет, причем, растет как количество фазы $(\text{Fe}, \text{Cr})_{0,9}\text{B}_{1,1}$, так и содержание фазы FeB, при этом наблюдаются бориды титана, преимущественно диборид титана. Однако также замечена высокобористая фаза типа Ti_2B_{50} . Кроме того, обнаружена фаза $\text{Ti}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{B}_2$, изоморфная соответствующим диборидам.

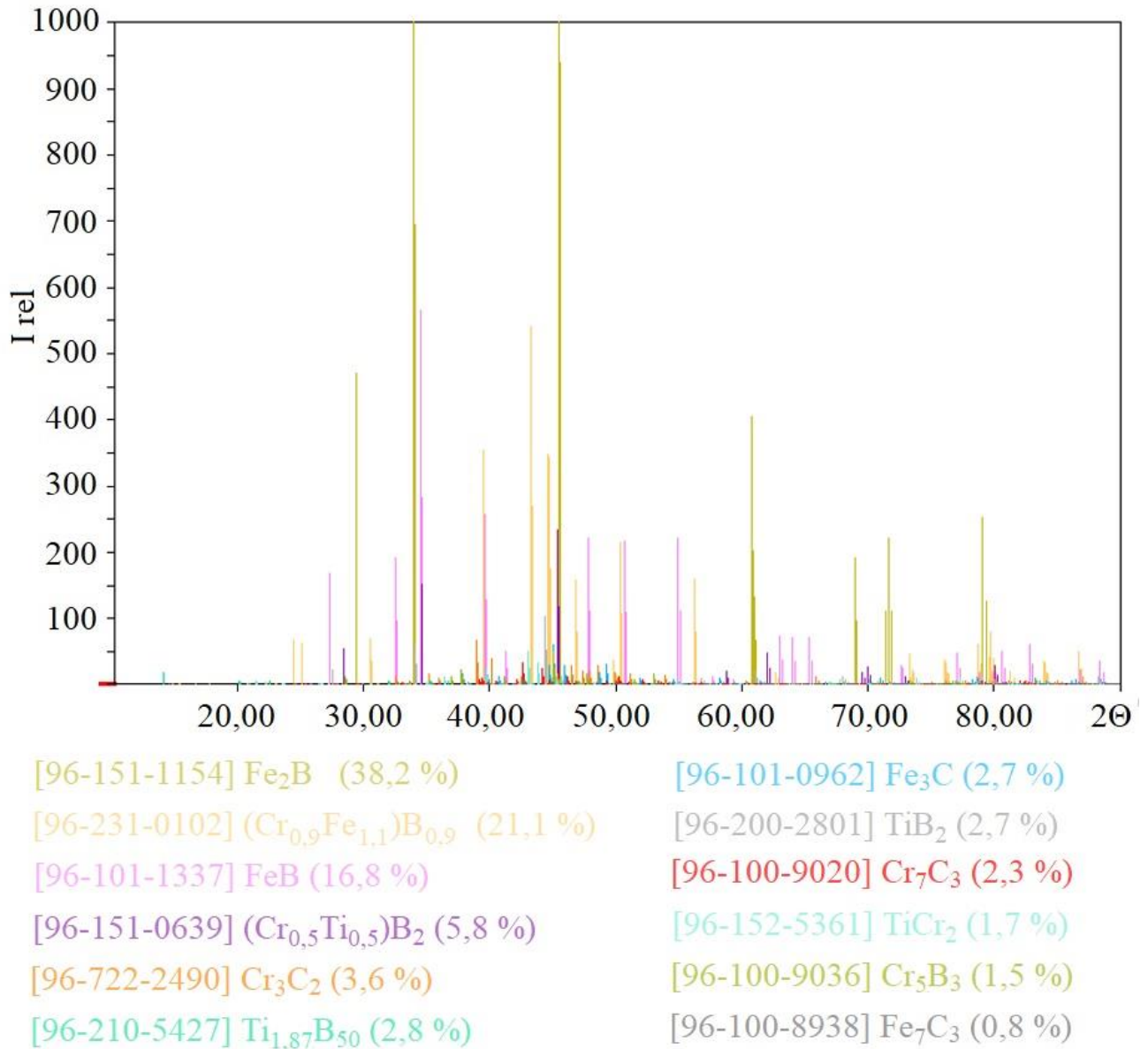


Рисунок 4.19 – Дифрактограмма диффузионного покрытия на бор-хром-титанированной стали X12M

Проводимые исследования воздействия насыщающих сред в виде обзорок при химико-термической обработке показали, что соединения бора с титаном, бора

с хромом в качестве добавки к карбиду бора, значительно увеличивает срок службы инструмента, а также более экономично в сравнении с другими способами многокомпонентного насыщения бором совместно с титаном и хромом при получении покрытий с заданными свойствами. Проведенные экспериментальные исследования по боротитанированию и борохромированию при циклически изменяющихся температурах показали, что применение термоциклирования в процессе насыщения позволяет в 1,5–3,5 раза сократить время процесса насыщения. При термоциклировании с многократными фазовыми превращениями происходит образование избыточных дефектов кристаллического строения – повышается плотность дислокаций и концентрация вакансий. Образование при ТЦО дополнительных границ раздела (увеличение величины межфазных и межзеренных поверхностей) и повышение плотности дефектов кристаллического строения способствуют интенсификации процесса диффузионного насыщения стали – увеличению толщины сплошного диффузионного слоя. Введение второго компонента в покрытие позволяет не только снизить хрупкость боридного слоя, но и ускорить процесс насыщения, а также повысить его служебные свойства [4, 116–120].

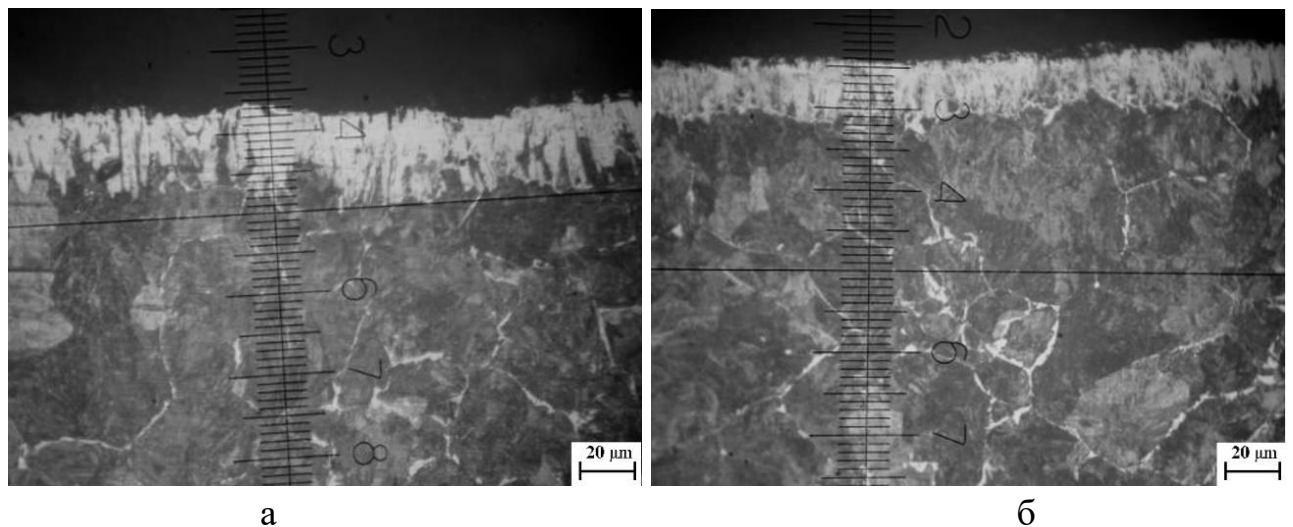
Перспективным методом ХТО является химико-термоциклическая обработка (ХТЦО), которая является наиболее эффективным способом ускорения процесса насыщения и улучшения качества покрытия. В частности, при насыщении в режиме ХТЦО возрастают такие показатели, как толщина диффузионного слоя, а также пластичность и износостойкость.

Следует оговориться, что насыщение методом ХТЦО возможно только в случае применения в качестве насыщающей среды обмазок, так как в данном случае обеспечивается более низкая тепловая инерционность системы «упрочняемое изделие–насыщающая среда» по сравнению с методом насыщения из порошков [138–144].

Зависимость толщины и микроструктуры слоя от режима насыщения показаны на рисунке 4.20. Температура при обоих процессах насыщения составила 950°C. Время насыщения при ХТО составило 6 часов, при ХТЦО – 3 ч. Для термо-

циклического насыщения дополнительно вводились следующие параметры: минимальная температура и время цикла. В качестве минимальной температуры цикла была принята температура 550 °С, время цикла было выбрано в районе 1 часа. Выбор минимальной температуры в цикле осуществлялся для возможности охлаждения всего образца в насыщающей обмазке ниже температур фазовых превращений. Выдержки при минимальной температуре цикла не осуществляли.

Как видно из рисунка 4.20, при замене изотермического процесса насыщения на циклический, общая толщина диффузионного слоя несколько уменьшилась, на 10–15 %, при общем времени насыщения в режиме ТЦО в 2 раза меньшем, чем при изотермическом режиме. Однако плотность и компактность диффузионного слоя, полученного по методу ХТЦО значительно возросли (на 40–50 %).



а – изотермическое насыщение, б – термоциклическое насыщение
Рисунок 4.20 – Микроструктура диффузионных слоев после борохромирования стали 40Х в зависимости от условий процесса насыщения

Строение боридных игл усложнилось, что должно сказаться на повышении адгезии диффузионного слоя. Несмотря на то, что средняя микротвердость обработанного по технологии ХТЦО диффузионного слоя оказывается на 1–3% ниже чем у изотермического слоя, это компенсируется возросшей на 15–20% пластичностью и более устойчивой микроструктурой диффузионного слоя, имеющего ступенчатое строение. Необходимо отметить тот факт, что, при замене изотермической ХТО на химико-термоциклическую обработку со временем одного

цикла, равным 1 часу при том же общем времени насыщения, действительный размер зерна уменьшился в 2,5–3,0 раза от соответствующего размера, соответствующего изотермической обработке при температуре насыщения.

При химико-термоциклическом насыщении получают более дисперсные структуры, имеющие перистое строение. При травлении четко определяется, что между боридными иглами находятся значительные выделения механической смеси боридов, карбидов и карбоборидов, легированных хромом. Фаза FeV в случае термоциклического борохромирования из обмазки на основе диборида хрома не обнаруживается даже на поверхности слоя – время ее образования сдвигается в те временные промежутки, которые не достигаются при реальных технологических параметрах процесса насыщения. Боридные иглы представляют собой фазу Fe_2B , более благоприятную для служебных характеристик диффузионного боридного покрытия. Переходная зона диффузионных слоев на всех представленных сталях полностью состоит из перлита.

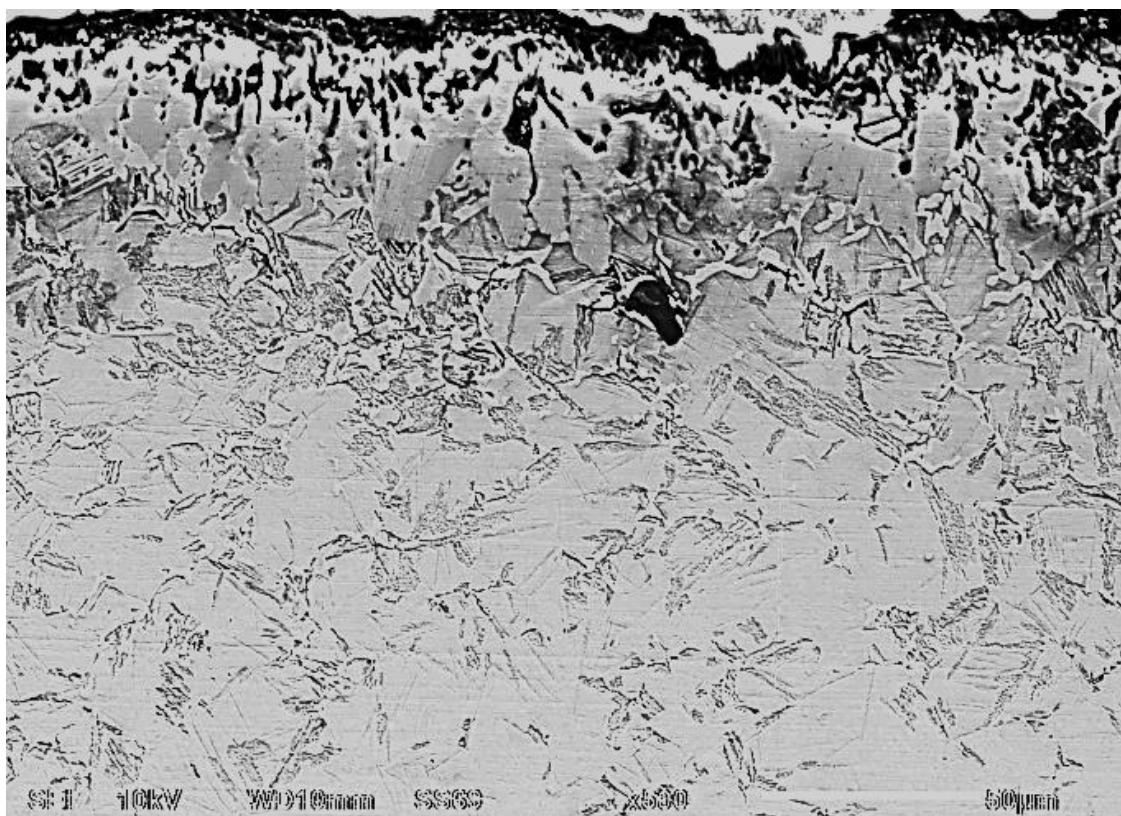
Включения карбоборидов вида $\text{Fe}_3(\text{C},\text{B})$, изоморфных Fe_3C , представляют собой темные точки глобулярной формы. Рост карбоборидов происходит на цементитных пластинах. Карбобориды, обогащенные хромом демонстрируют микротвердость на 10–15 % выше микротвердости аналогичных нелегированных карбоборидов железа. После проведения процесса ХТЦО получается больше зернистых (глобулярных) включений на единицу площади, поэтому уровень пластичности растет. ХТЦО приводит к изотропности свойств за счет диспергирования фаз.

К материалам штампов предъявляются все более жесткие требования в части поверхностной прочности, износостойкости и разгаростойкости. Приоритет в формировании данных свойств следует отдать диффузионным покрытиям на основе бора. Так как именно боридные слои обладают набором требуемых свойств в полном объеме. Разгарные трещины, появляющиеся на гравюре штампа во время его работы, при наличии боридного слоя, залечиваются [3–6]. Структура поверхности исследуемой стали 5ХНВМФ фактически формируется тремя химическими элементами: железом, бором и углеродом. Железо является основным элементом, бор

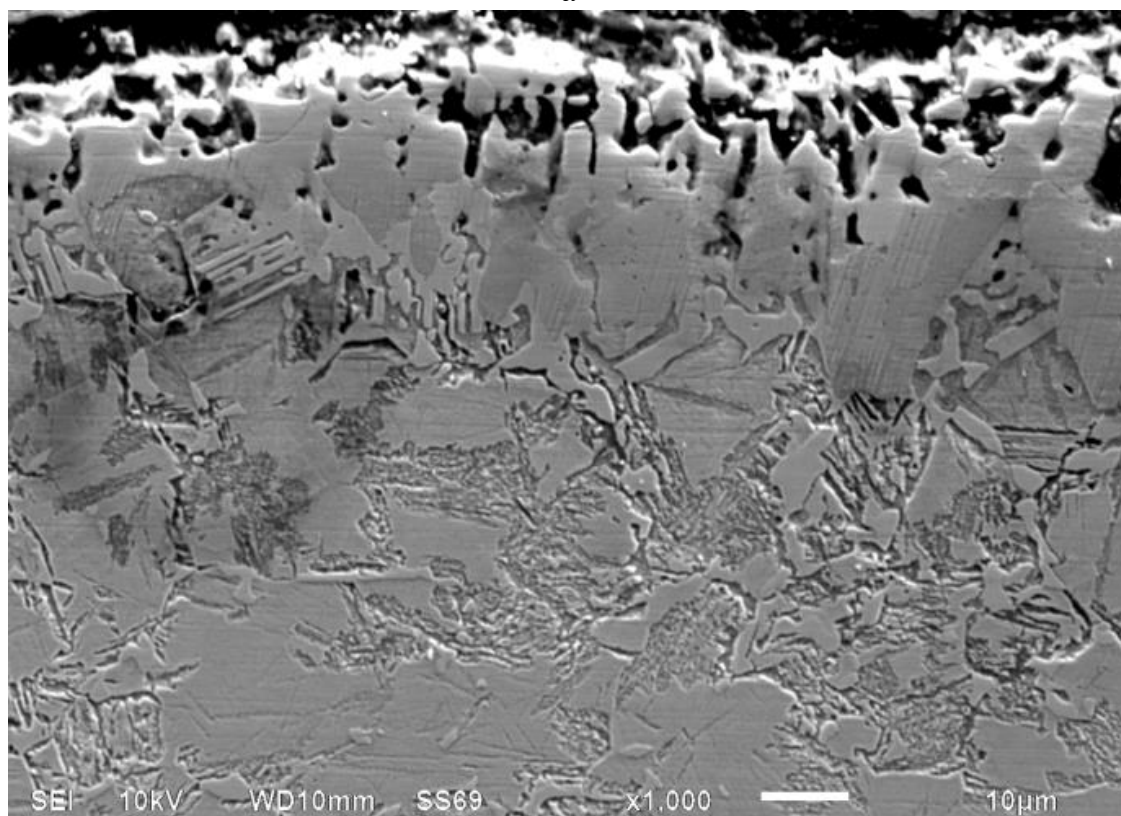
— основным легирующим элементом на поверхности, углерод присутствует в количестве, введенном в стали. Одновременное насыщение стали бором и хромом, либо бором и титаном общую картину распределения элементов практически не меняет, так как титан либо хром в этом случае, как правило, легируют бориды железа. Изображение микроструктур борохромированной и боротитанированной штамповой стали представлено на рисунках 4.21 и 4.22.

При этом механические и эксплуатационные свойства диффузионных покрытий возрастают. Так, одновременное насыщение бором и хромом повышает микротвердость боридного слоя с 2000 $HV_{0,1}$ до 2400 $HV_{0,1}$, а микротвердость боротитанированного слоя достигает значений 2800 $HV_{0,1}$. Пластичность боридного слоя при одновременном боротитанировании практически не изменяется, тогда как пластичность борохромированного слоя возрастает в среднем в 1,5–1,7 раз, что повышает износостойкость данного покрытия в условиях абразивного износа.

При одновременном комплексном насыщении бором и титаном диффузионный слой претерпевает незначительные изменения — образуется двухслойная структура, верхняя часть которого состоит из столбчатых боридных кристаллов, легированных титаном, а нижняя (более темная) часть представляет собой смешанные карбобориды железа. На механических свойствах данная особенность сказывается как повышение микротвердости боридных игл на величину порядка 17–22% и переходной зоны на величину порядка 25–35%, что в свою очередь несколько влияет на износостойкость боротитанированных сталей, особенно в условиях агрессивной среды галогенводородных кислот и щелочей. В остальном же химический состав и микроструктура переходной зоны практически не отличается от борированной и борохромированной.



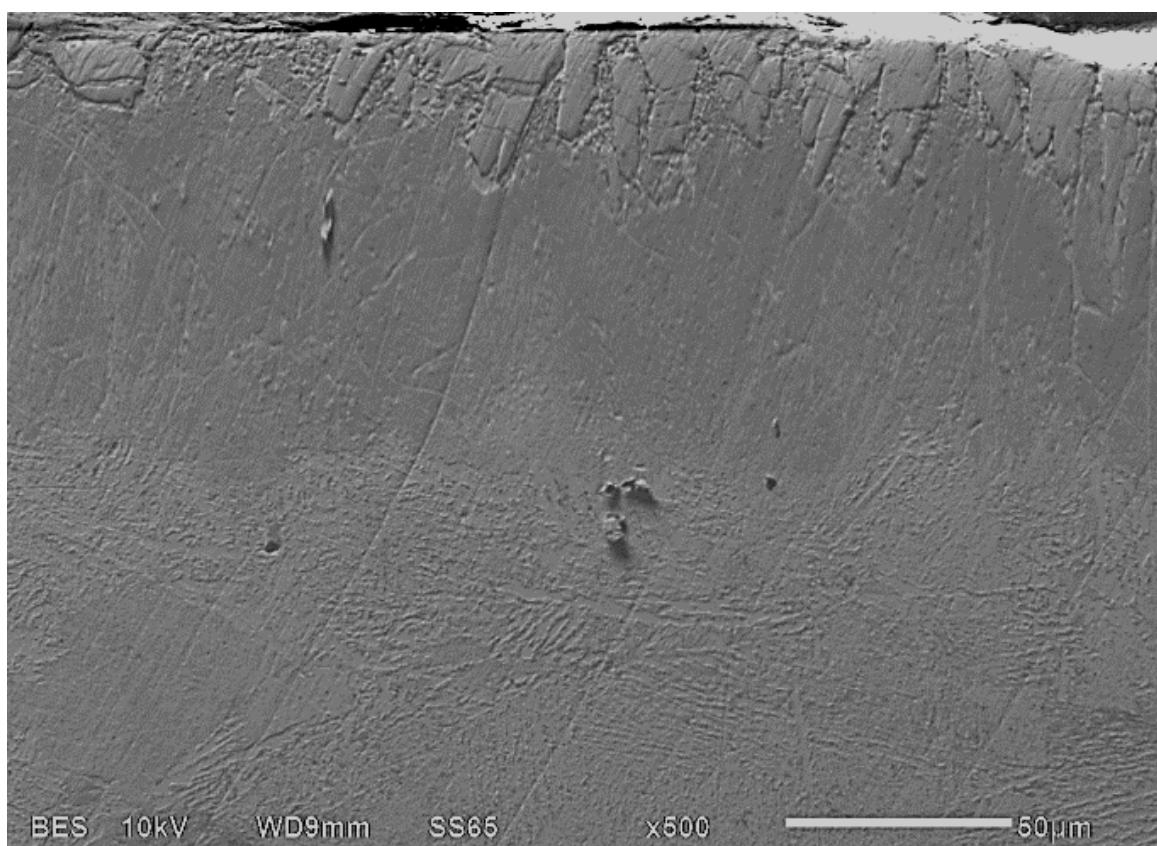
а



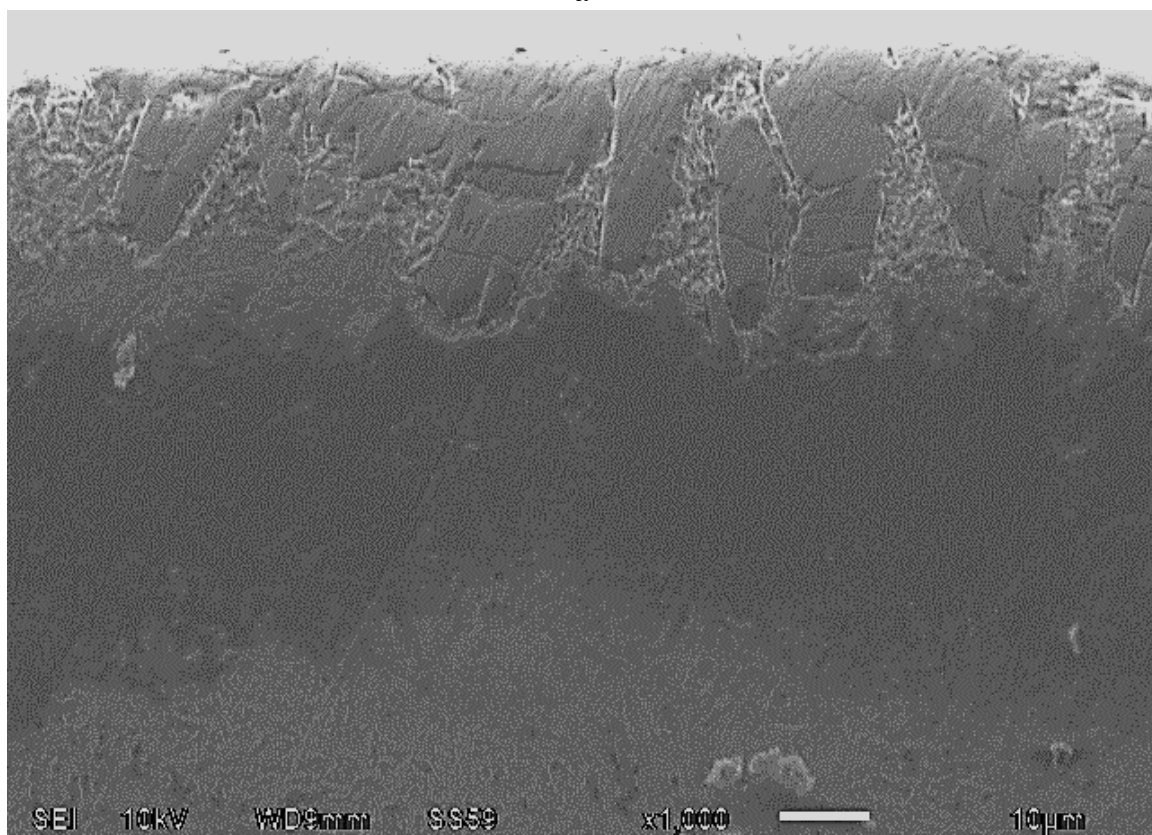
б

а – x500, б – x1000

Рисунок 4.21 – Микроструктура борохромированного слоя на штамповой стали 5XНВМФ



а



б

а – x500, б – x1000

Рисунок 4.22 – Микроструктура боротитанированного слоя на штамповой стали 5XНВМФ

Испытания упрочненных по разработанной технологии штамповых вставок из стали 5ХНВМФ показали, что использование разработанной технологии диффузионного упрочнения позволяет улучшить эксплуатационные свойства от 2,50 до 4,35 раз в сравнении с ранее используемой технологией упрочнения (однокомпонентное борирование, цементация), а также уменьшить трудоемкость процесса упрочнения в 3,0 раза без применения специального сложного оборудования. Сравнение результатов экспериментов, проведенных для получения аналитических зависимостей, подтверждает высокую вероятность замены в большинстве случаев стали 5ХНВМФ на стали 45, 40Х, 30ХМ, упрочненные способом комплексного бор-хром-титанирования.

Данное предположение обосновывается тем, что сталь 5ХНВМФ является штамповой сталью и чаще всего применяется для горячей штамповки. Поэтому преобладающим видом износа для данной стали является образование, так называемых, разгарных трещин на поверхности штампа. Боридные слои на поверхности штамповых сталей, кроме высокой износостойкости, обладают также свойством «залечивать» зарождающиеся разгарные трещины, и таким образом, значительно продлевать ресурс работы всего изделия в целом. При борировании стали 5ХНВМФ возможно получение диффузионного слоя толщиной до 70 мкм, тогда как при борировании сталей 45, 40Х, 30ХМ толщина слоя может быть увеличена до 120–150 мкм и более. В итоге, износостойкость борированной стали 30ХМ относится соответственно к износостойкости борированной и неборированной стали 5ХНВМФ как $(0,95-1,3):1:(0,37-0,54)$ – в качестве эталона здесь принята сталь 5ХНВМФ, подвергнутая закалке и отпуску. В случае одновременного насыщения сталей 5ХНВМФ, 45, 40Х, 30ХМ одновременно бором, хромом и титаном, толщина диффузионных покрытий может достигать величины 200–250 мкм при сохранении их работоспособности. Износостойкость комплексных бор-хром-титановых покрытий зависит от условий эксплуатации и в 2 – 17 крат выше, чем износостойкость боридных, борохромированных и боротитанированных покрытий.

Себестоимость изготовления изделия из стали 30ХМ, подвергнутого комплексному насыщению бором, хромом и титаном, равноценно себестоимости изготовления неборированного изделия из стали 5ХНВМФ. Борирование удорожает стоимость изделия еще на 30% при этом выигрыш по износостойкости неоднозначен, ввиду меньшей протяженности боридного слоя на более легированных сталях. Таким образом, в некоторых случаях возможна замена стали 5ХНВМФ на более дешевую сталь 30ХМ, упрочненную комплексным борированием. При этом износостойкость может быть повышена в 1,15–2,34 раза при уменьшении затрат на изготовление на 12–25%.

Так как при термоциклической обработке рост зерна происходит значительно медленнее, а иногда даже наблюдается дробление зерна, то суммарная площадь межзеренных границ будет больше, соответственно диффузия вглубь материала будет происходить более интенсивно и на большую глубину. Кроме того, циклическая обработка значительно повышает пластичность как сердцевины изделия, так и непосредственно диффузионного боридного слоя. При режиме ХТЦО пластичность непосредственно диффузионного слоя возрастает на 15–20%, а пластичность сердцевины возрастает на 50–70%. Проявление всех вышеперечисленных эффектов заметнее на низколегированных сталях, так как увеличение степени легирования стали в некоторой степени нивелирует эффективность упрочнения по режимам химико-термоциклической обработки.

При комплексном насыщении поверхностей стальных деталей одновременно бором, хромом и титаном, при прочих равных условиях, приводит к некоторому увеличению толщины получаемых диффузионных слоев до 75–95 мкм и более (в зависимости от химического состава сталей), образованных при насыщении из обмазки.

Благодаря легированию боридного слоя хромом и титаном, а также переходной зоны с соответствующим распределением этих элементов в поверхности низкоуглеродистых сталей, последние приобретают закаливаемость на глубину до 3 мм. По результатам экспериментов распределение микротвердости от поверхности

до глубины 3 мм закаленной после диффузионного насыщения бором, хромом и титаном стали Ст3 имеет вид, представленный на рисунке 4.23.

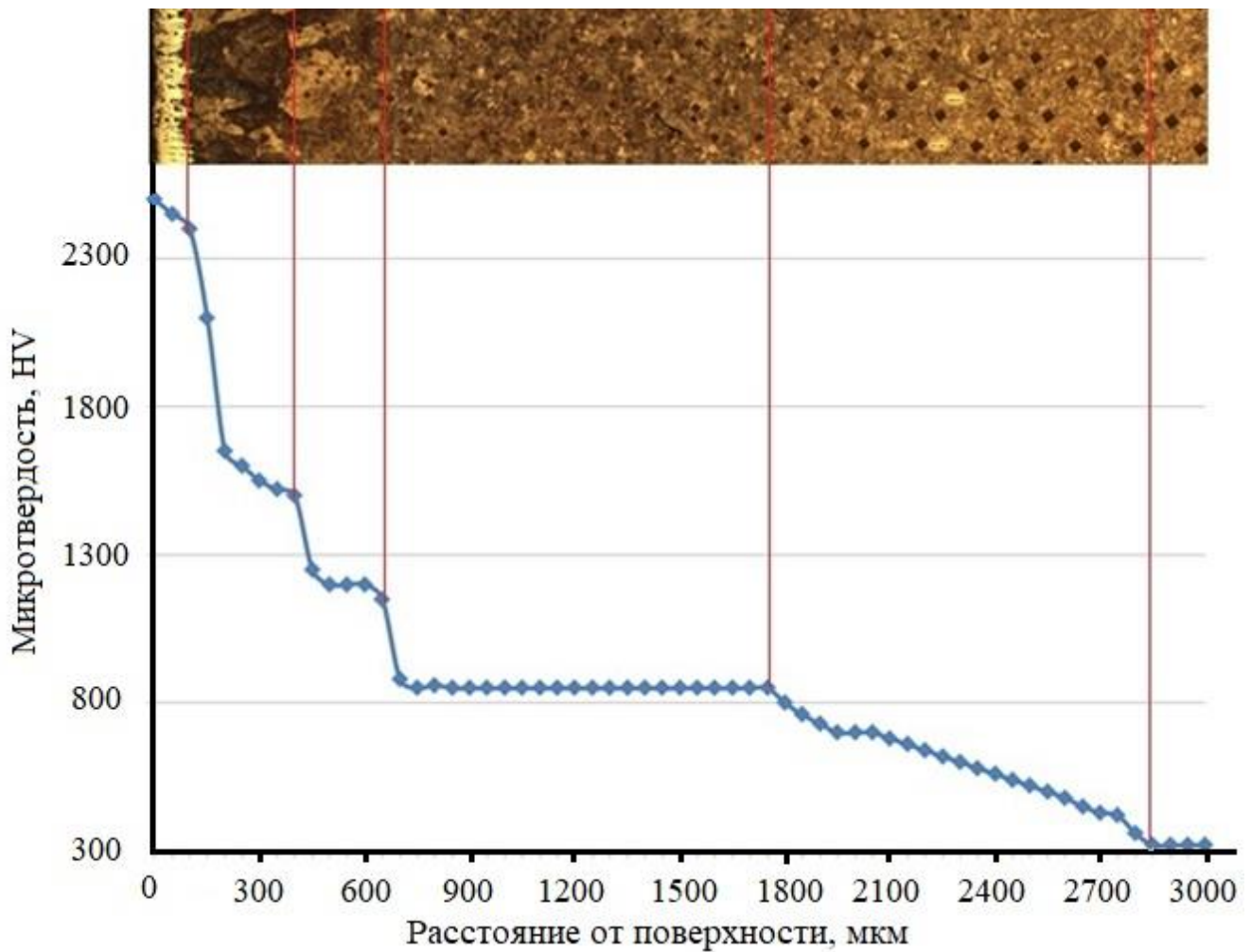


Рисунок 4.23 – Распределение микротвердости по диффузионному слою на стали Ст3 после закалки с температуры насыщения (950°C) и отпуска 200°C, 2ч

Как видно из изображения микроструктуры, зона перлита на стали Ст3 после одновременного насыщения бором, хромом и титаном достигает значений порядка 1,8–2 мм, кроме того, эта область также обогащена бором, хромом и титаном. Толщина слоя боридов на стали Ст3 после 2,5 ч насыщения при температуре 950 °C достигает 140–180 мкм. Также следует обратить внимание на микротвердость слоя боридов – он имеет однофазное строение, соответствующее фазе гемиборида железа, но при этом микротвердость этого слоя составляет порядка 2250 HV_{0,1}, тогда как известная микротвердость чистого гемиборида железа не превышает 1800 HV_{0,1}, то есть примерно на 450 HV_{0,1}, или на 25% ниже, чем наблюдаемая. Далее под слоем

боридных кристаллов располагается переходная зона. Несмотря на то, что видимых выделений карбидных, либо боридных фаз в ней не происходит, микротвердость верхней части переходной зоны находится в интервале значений 1350–1550 HV_{0,1}. Кроме того, как можно заметить, переходная зона структурно представлена перлитом, дополнительные объемы которого образуются за счет вытесняемого из поверхностных слоев диффундирующим бором углерода, а также частичным борированием цементита с образованием бористого цементита Fe₃(C,B). При этом доля бора в таком цементите может колебаться от 20 до 92 ат. % [51, 75, 169–173]. Верхняя часть переходной зоны по структуре соответствует эвтектоидным сталям, имеющим содержание углерода на уровне 0,8 масс. %. По мере удаления от слоя боридов количество борированного цементита снижается, снижая количество перлита и на глубине порядка 3 мм от слоя боридов, структура соответствует равновесной феррито-перлитной структуре, характерной для стали Ст3 [35, 75, 156–168].

Проведенны эксперименты с насыщающей средой, где часть карбида бора (до 20%) была заменена на тетраборат натрия Na₂B₄O₇ (буру). Усредненная толщина диффузионного слоя при этом несколько меньше, чем при традиционном борировании из смесей на основе карбида бора (снижение толщины достигает 40% – около 40 мкм против 70 мкм), однако, в результате такой замены стоимость насыщающей смеси уменьшается на 15–30%. Ввиду уменьшения количества доступных для насыщения атомов бора, скорость диффузии вглубь насыщаемой стали несколько замедляется, в результате чего в верхней части слоя возможно образование незначительного (5–7% от общего) количества высокобористой фазы FeB, которая обладает несколько большей твердостью и хрупкостью. Преимущественно данная фаза локализуется в виде белой нетравящейся полосы в верхней части слоя, и лишь незначительная часть образует иглы в центральной части игл из преобладающей фазы Fe₂B.

Переходная зона и сердцевина образца существенных изменений не претерпевают. График кинетики форирирования диффузионного покрытия из смеси, дополнительно содержащей в качестве насыщающего компонента буру, иллюстрированный также изображениями микроструктуры покрытия представлен на рисунке 4.24.

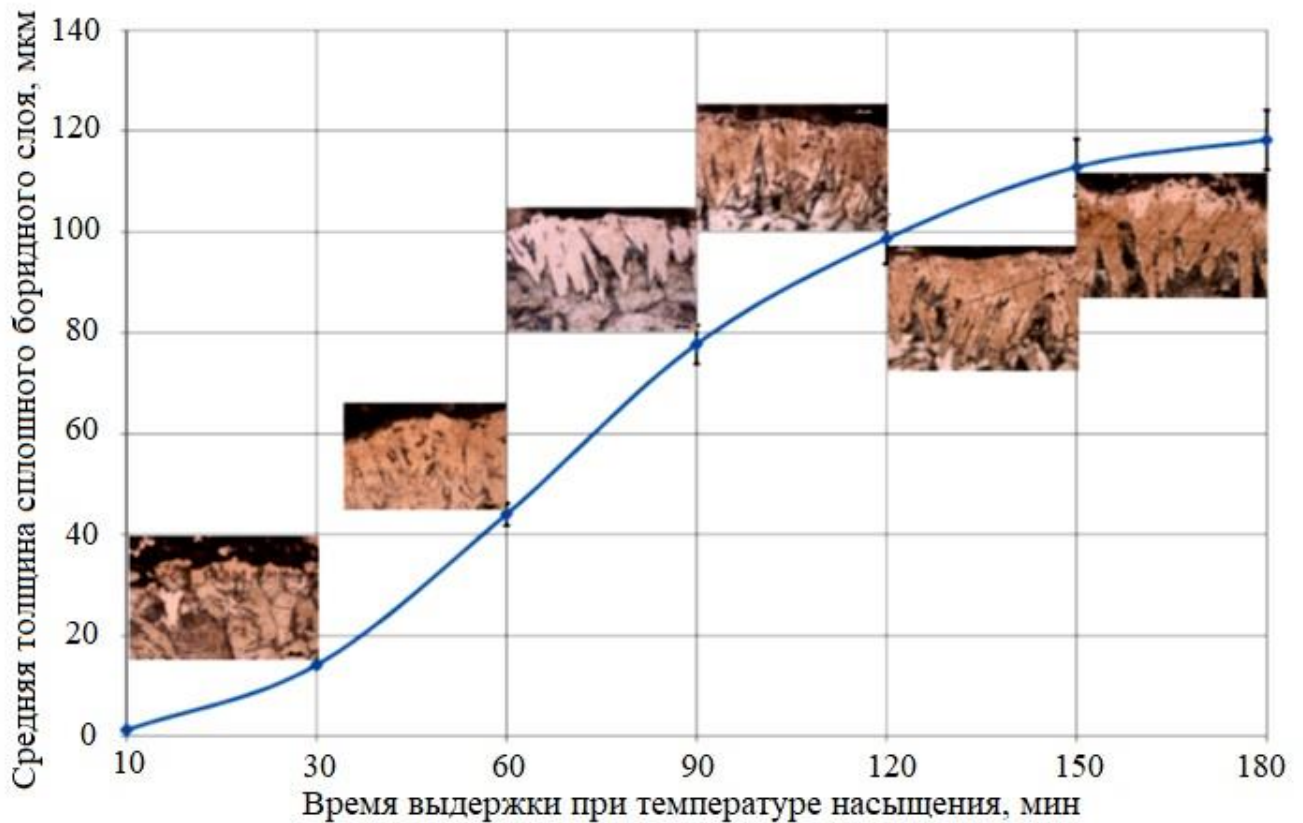


Рисунок 4.24 – Эволюция диффузионного слоя при одновременном бор–хром–титанировании из смеси, содержащей буру в количестве 10 масс. %

Как видно из рисунка 4.24, при замене карбида бора бурой возможно получение полноценных рабочих диффузионных покрытий, при этом вплоть до времени насыщения, равного 2,5ч, формирование высокобористой фазы отсутствует. При времени насыщения, равном 2,5 ч формируются покрытия толщиной до 115–120 мкм. При этом на поверхности упрочняемого изделия и в толще насыщающей среды возможно формирование значительного количества полужидкой фазы, представляющей собой расплав буры и обладающей значительно более высокой проводимостью активных атомов. Об этом косвенно могут свидетельствовать факты высокой спекаемости насыщающей среды и ее приваривания к упрочняемой поверхности. Это снижает технологичность применения смесей с значительным (более 12 масс.%) буры в промышленном производстве и является объектом дальнейшего изучения и оптимизации процесса насыщения.

Применение концентрированных источников нагрева, таких как ТВЧ, представляет значительный интерес. Особенно этот интерес проявляется при необходимости получения диффузионных боридных покрытий на высоколегированных инструментальных сталях типа X12M, X12MФ, P9, P18, P6M5 и т.п., имеющих температуры закалки, большие 1000 °С, что нежелательно при борировании. Особенно это актуально для инструмента из быстрорежущих сталей – при температурах борирования 950–1000 °С возможно протекание нежелательных структурных изменений, приводящих к разупрочнению сердцевины инструмента и как следствие – к его недостаточной износостойкости. В случае ХТО и ХТЦО при нагреве ТВЧ нагревается достаточно тонкий поверхностный слой. И такой инструмент будет иметь более высокий ресурс по сравнению с упрочненным в камерной печи.

При упрочнении ТВЧ в тех же обмазках на стали P6M5 происходит формирование слоя толщиной до 3 мкм за время порядка 3 минут (рисунок 4.25).

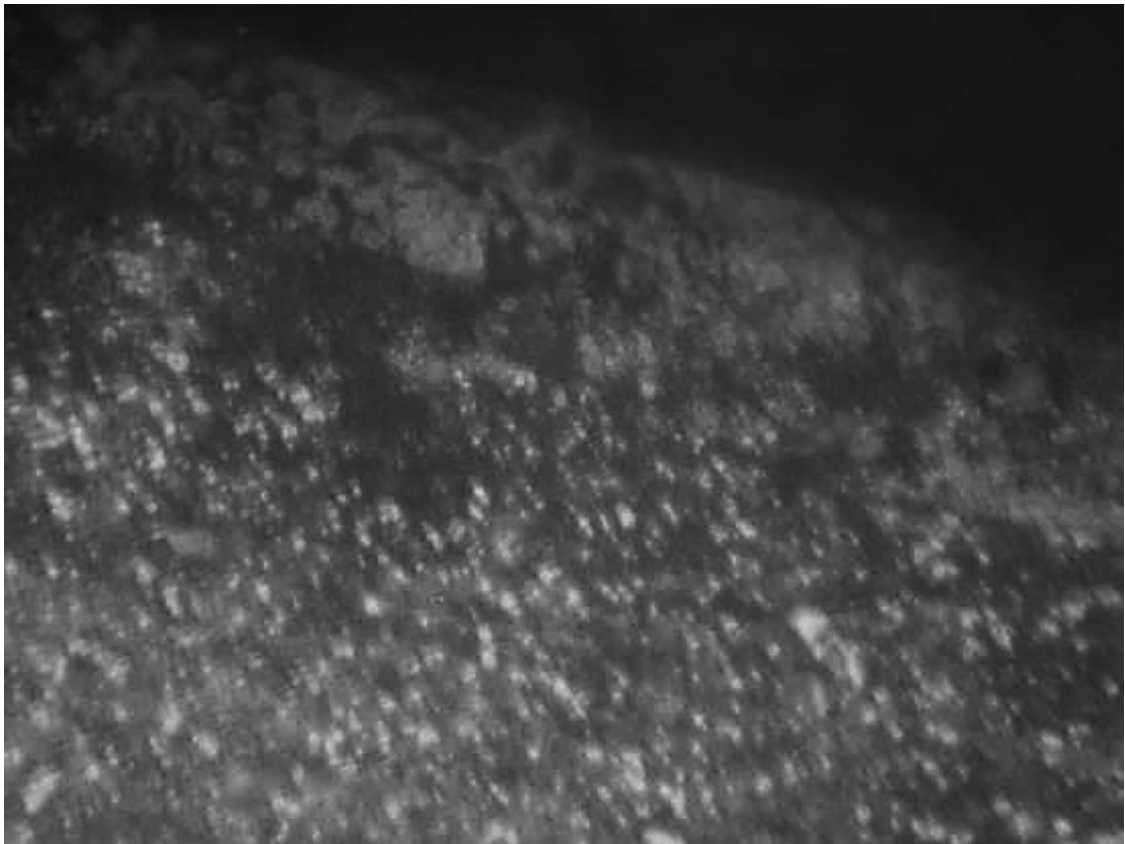


Рисунок 4.25 – Боридный слой при упрочнении ТВЧ x1000

Структура упрочненного слоя при этом так же отличается классической игольчатой – боридных игл в этом случае не видно, но сам диффузионный слой присутствует и отличается от основного материала. При упрочнении ТВЧ не происходит отпуска сердцевины упрочняемой детали, так как нагрев ТВЧ позволяет реализовать режимы химико-термоциклической обработки (ХТЦО), недостижимые при обычном печном нагреве. Исходная структура представлена на рисунке 4.26.

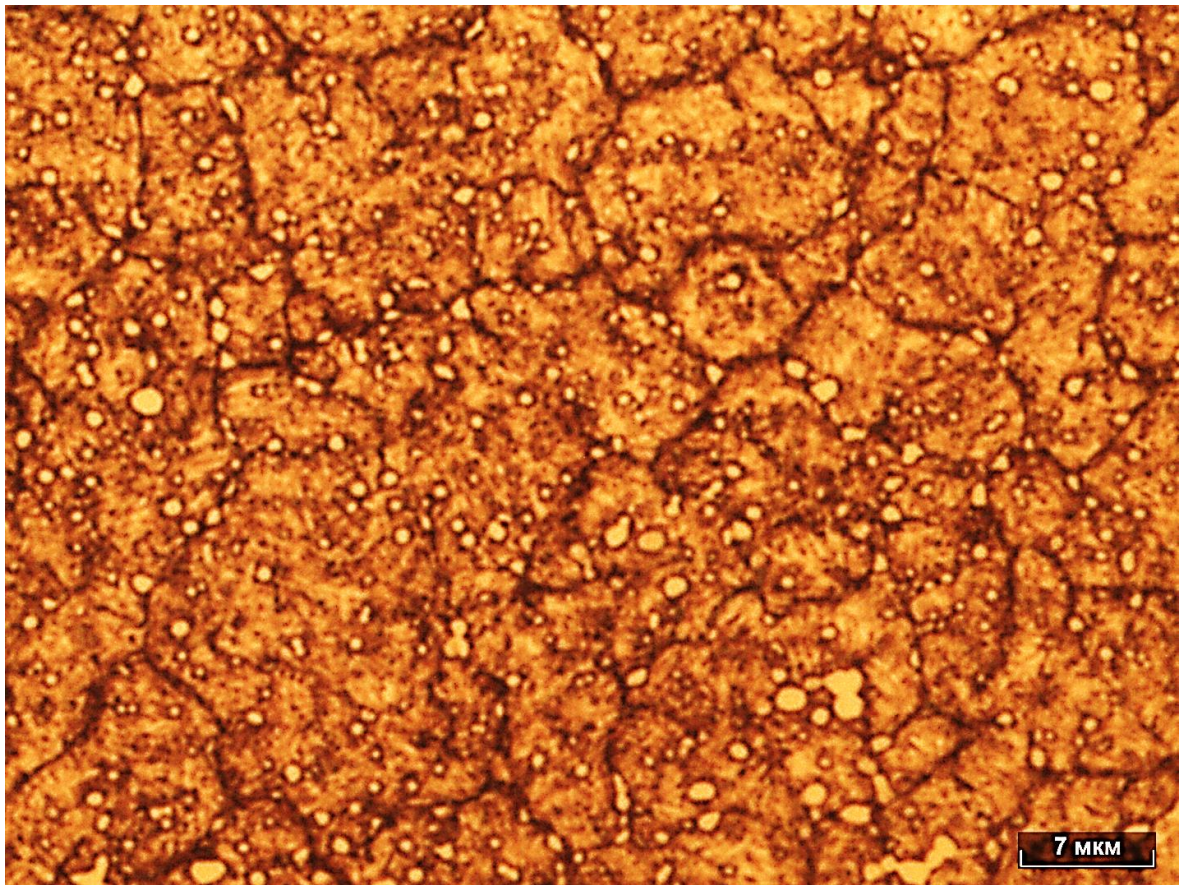


Рисунок 4.26 – Исходная структура стали P6M5

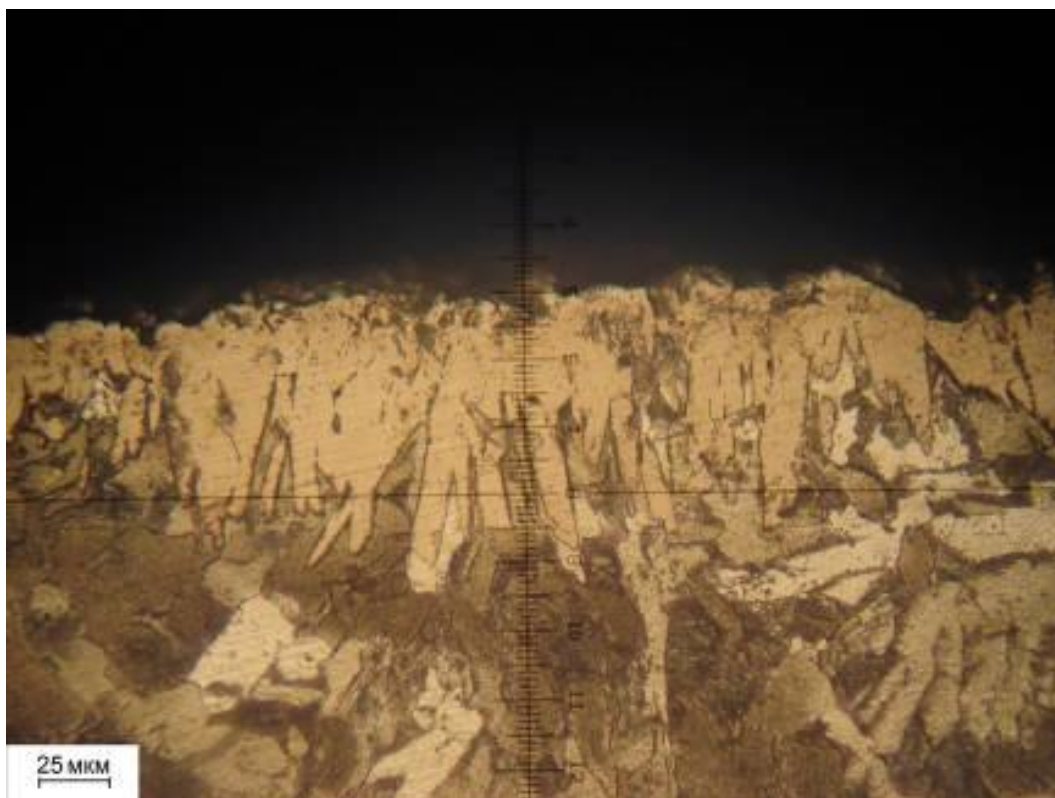
Во избежание сквозного прогрева насыщаемой детали и во избежание перегрева поверхности, нагрев ТВЧ желательно проводить импульсами – включать индуктор на время, достаточное для нагрева поверхности до температуры насыщения. По охлаждении насыщаемой поверхности до температуры 450–550 °С, опять следует включать индуктор. Это способствует ускорению диффузии и более прочному

сцеплению диффузионного слоя с основой. Износостойкость слоя, представленного на рисунке 4.25, в 1,2–1,6 раза выше по сравнению с износостойкостью неупрочненной стали независимо от удельной нагрузки [26, 73, 96, 107, 169, 192, 220].

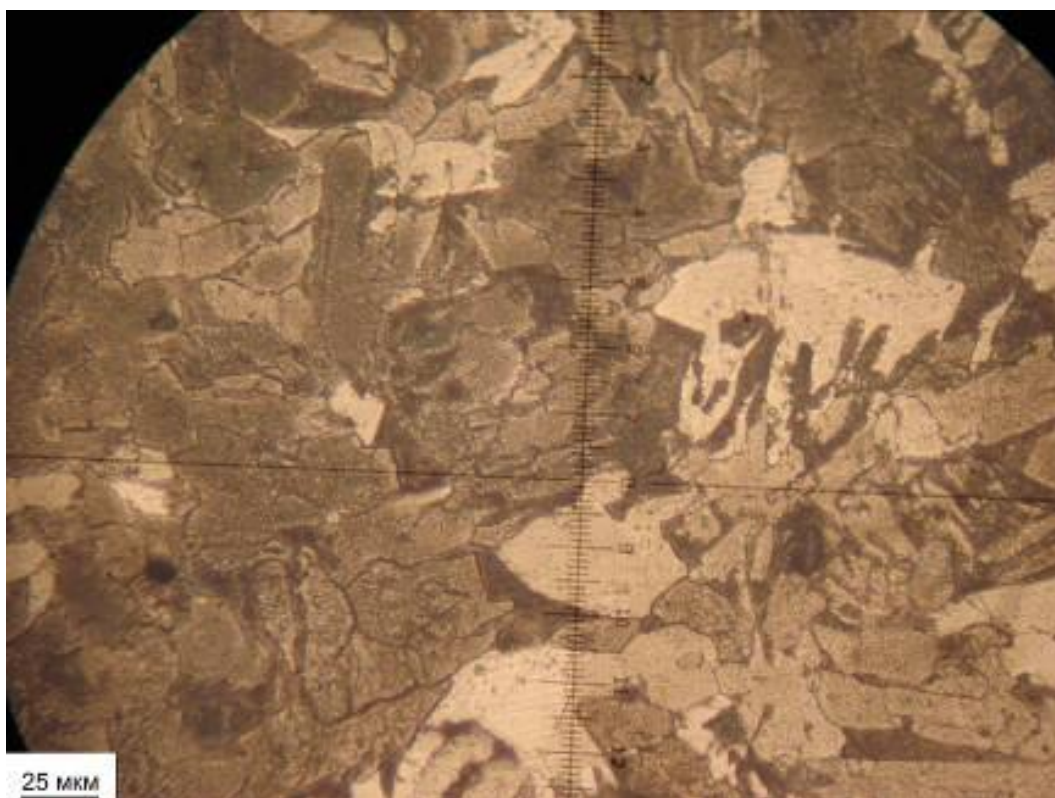
Так как нагрев ТВЧ начинается с поверхности изделия и распространяется вглубь материала, при этом скорость нагрева может достигать сотен градусов в секунду – возможно достижение формирования диффузионного слоя при одновременном сохранении прочности сердцевины. В проводимом эксперименте время нагрева ТВЧ до температуры насыщения не превышало 10–12 секунд и упрочняемое изделие не успевает прогреться полностью, тогда при выключении нагрева происходит быстрое охлаждение, которое не превышает так же 15 секунд. За 3 минуты количество циклов нагрева-охлаждения составило 5, что достаточно для измельчения зерна слоя, прилегающего к боридному слою (рисунок 4.26).

При замене титана на вольфрам в смеси для борирования, боридные иглы становятся толще и по большей части закругляются (рисунок 4.27). Часть игл при этом начинает расти под углом к поверхности образца, по границам бывших зерен, так как в данных местах имеется наибольшее скопление дефектов кристаллического строения, что облегчает диффузию атомов бора и тем более – вольфрама, имеющих большие размеры, чем атомы бора. Количество высокобористой фазы незначительно возрастает, так как вольфрам способствует ее образованию. Наряду с этим вольфрам также увеличивает хрупкость и низкобористой фазы Fe_2B . Усредненная толщина образующегося боридного слоя в случае боровольфрамирования составляет порядка 20 мкм, что 3–3,5 раза меньше, чем при однокомпонентном борировании.

Существенные изменения в случае боровольфрамирования с применением в качестве инертной добавки углерода, претерпевают переходная зона и сердцевина образца. Исчезает видманштеттова структура, количество перлита увеличено по сравнению с количеством, характерным для стали Ст3. Это связано с тем, что, несмотря на то, что бор и углерод являются антагонистами, вольфрам более активно реагирует с углеродом, чем с бором, обеспечивая этим приток углерода из насыщающей смеси и сердцевины детали.



а



б

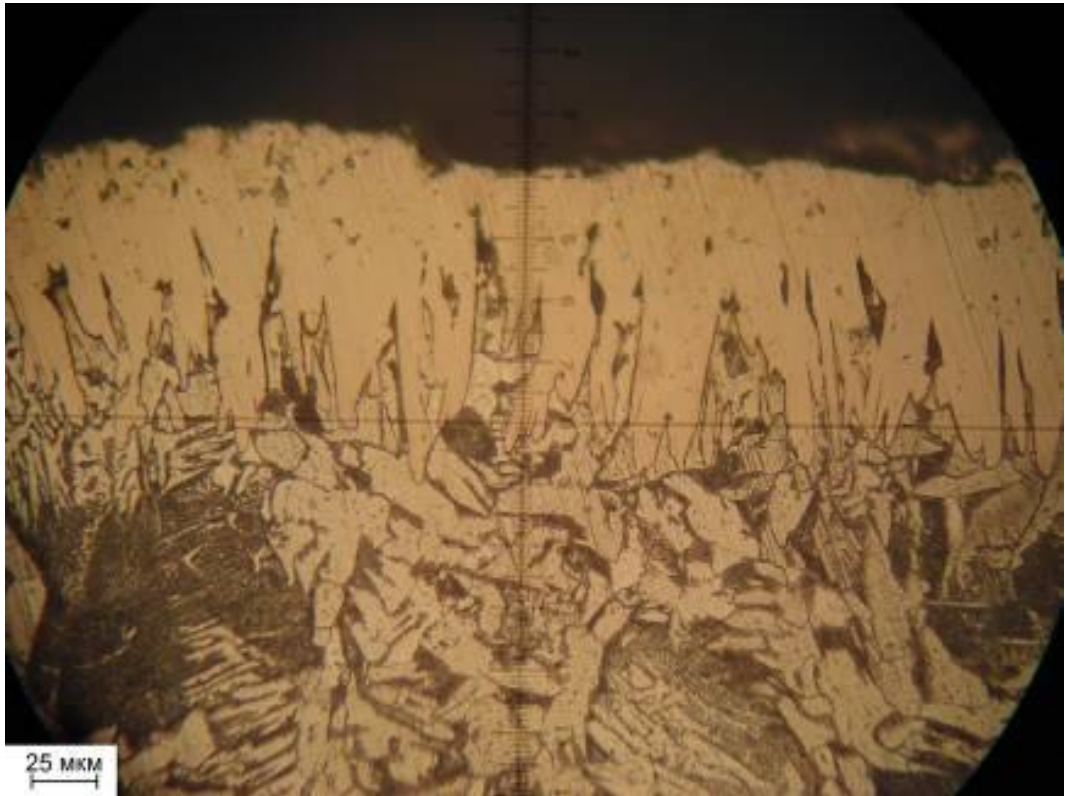
а – боридный слой, полученный боровольфрамиранием,
б – переходная зона под боровольфрамированным слоем

Рисунок 4.27 – Микроструктура диффузионного бор-вольфрамового слоя и переходной зоны на стали Ст3

Диффузионный слой, полученный на стали Ст3, где титан был заменен на никель (рисунок 4.28), наоборот, имеет вид тонких острых игл, при этом средняя толщина такого слоя составляет порядка 200 мкм, а максимальная толщина – достигает 250 мкм, что примерно в 1,25–1,5 раза больше, чем максимальная толщина боридного слоя, полученного однокомпонентным борированием и совмещенным насыщением бором, хромом и титаном, и в 10–12 раз больше борвольфрамирванного слоя. Несмотря на столь большую протяженность, бороникелевый слой достаточно пластичный и имеет несколько меньшую (в 1,1–1,15 раз) по сравнению с борированием микротвердость. Такие особенности позволяют бороникелевым слоям выдерживать большие ударные нагрузки.

Таким образом, замена титана либо хрома в насыщающей смеси, а также введение дополнительных компонентов, таких как вольфрам, никель, молибден, ванадий, алюминий, кремний и т.д., способствует повышению различных свойств диффузионного боридного покрытия: показателей твердости и износостойкости, либо наоборот – показателей толщины диффузионного покрытия, что также в конечном итоге влияет на износостойкость упрочненной детали. То есть, управляя химическим и элементным составом насыщающей среды, можно в значительных пределах управлять как химическим, так и элементным составом получаемого диффузионного покрытия. А через структурно-фазовое состояние диффузионного слоя – управлять его характеристиками в нужном направлении.

Таким образом, исходя из приведенных примеров, можно сделать вывод, значительное влияние на свойства диффузионных покрытий на основе бора оказывает природа легирующего элемента, добавляемого в борирующую обмазку. Так, добавление хрома, титана либо вольфрама приводит к формированию в переходной зоне большего количества перлита, так эти элементы являются карбидообразующими и при диффузии бора и углерода с поверхности насыщаемой детали образуют смешанные карбобориды, которые являются центрами кристаллизации цементита и способствуют образованию большего количества перлита.



а



б

а – боридный слой, полученный бороникелированием,
б – переходная зона под бороникелированным слоем

Рисунок 4.28 – Микроструктура диффузионного бор-никелевого слоя и переходной зоны на стали Ст3

Кроме того, карбидообразующие элементы повышают температуру аустенизации стали, что приводит, как правило, к образованию в изотермических условиях боридных слоев несколько меньшей толщины, чем при однокомпонентном борировании. При добавлении в борирующую обмазку аустенитообразующих элементов, таких как никель, марганец или медь, происходит наоборот, снижение температуры аустенизации, что приводит к формированию слоев несколько большей (в 1,1–1,5 раза) толщины. При этом в результате диффузии углерода и аустенитообразующего элемента в переходную зону, в ней формируется большее количество аустенита, часть которого приобретает устойчивость при охлаждении ниже температуры перлитного превращения и в дальнейшем приводит к формированию в переходной зоне структуры видманштетта.

Испытания на износостойкость в условиях абразивного износа при удельной нагрузке 40 Н/мм^2 бор-вольфрамовое и бор-никелевое покрытия на стали Ст3 показывают примерно одинаковый результат, при нагрузке выше 40 Н/мм^2 лучший результат показывает бороникелевое покрытие, за счет преобладающей толщины. Характер износа бороникелевого покрытия – микровыкрашивание, аналогичный характер износа наблюдается при испытании боровольфрамового покрытия, однако в силу его более высокой хрупкости микротрещины формируются более интенсивно. При адгезионном износе лучший результат показало боровольфрамовое покрытие, очагов схватывания на нем обнаружено не было. Данный факт можно объяснить тем, что в месте контакта покрытия и контртела повышения температуры было достаточно для окисления покрытия и образовавшиеся окислы выступили в роли твердой смазки. Кроме того, легирование боридов железа вольфрамом повышает их твердость и тепловую стойкость.

Еще одним перспективным способом нагрева под ХТО может являться газопламенный нагрев. Газопламенная обработка сталей широко применялась в 40-60 гг в Советской промышленности, особенно большое применение она получила при проведении ремонтно-восстановительных работ в полевых условиях. Однако в начале 70-х годов она была вытеснена более высокопроизводительными и эффек-

тивными процессами нагрева в заводских условиях. Однако возможности газопламенной обработки далеко не исчерпаны – довольно широкое распространение в настоящее время получили способы газопламенной наплавки и напыления различных покрытий как на металлические, так и на неметаллические материалы в силу высокой мобильности оборудования и довольно низкой себестоимости процесса нанесения покрытий.

В качестве объекта исследований была выбрана сталь Ст 3 как наиболее простая и часто применяемая марка конструкционной стали. Насыщение производили из обмазки на основе карбида бора. Температуру образцов контролировали с помощью инфракрасного измерителя температуры АКИП 9306, позволяющего бесконтактно измерять температуру различных объектов в пределах от -50 до $+1500^{\circ}\text{C}$ с разрешением в $0,1^{\circ}\text{C}$ и погрешностью 2%. Температура выдержки была выбрана в пределах от 950 до 1050°C . Время выдержки составляло 1, 3, 5, 10 и 15 минут.

На всех образцах было получено диффузионное боридное покрытие достаточной толщины, следов оплавления диффузионного слоя ни на одном образце не обнаружено.

Борированные газопламенным способом изделия имеют в 1,2–1,7 раз большую ударную вязкость, чем борированные в изотермических условиях при печном нагреве, и это позволяет им работать в более экстремальных условиях. Однако наряду с положительным эффектом увеличения ударной вязкости, газопламенное насыщение имеет и отрицательную сторону – нестабильную толщину слоя, а при несоблюдении рекомендуемых режимов даже так называемый «пятнистый» слой.

4.2. Технологические параметры приготовления насыщающих сред

Для изготовления насыщающих сред размер фракции исходных порошков оказывает значительное влияние как на скорость химических реакций, в результате которого получают диффузионно-активные продукты, так и на само протекание этих реакций и как следствие, на химический состав, физические и эксплуатацион-

ные свойства получающихся в результате химико-термической обработки покрытий. Для измельчения исходных компонентов порошковых смесей возможно применение различного мелющего оборудования: шаровых, вибрационных, роторно-вихревых мельниц. Однако в последнее время повышенный интерес проявляется, прежде всего, к атриторам и планетарным мельницам, так как данные типы измельчающего оборудования помимо измельчения, позволяют получать так называемые «механоактивированные» материалы, обладающие более высокими показателями физической и химической активности. Планетарные мельницы являются одними из самых активных механоактиваторов, позволяющих не только измельчать вещества. Но и реализовывать условия, при которых возможна механическая активация химических реакций, обычно протекающих при высоких температурах.

Проведено исследование возможностей планетарной мельницы МП-4/1,0 для измельчения как кристаллических, так и металлических материалов. После измельчения и смешивания образцы насыщающих смесей исследовали на предмет физико-химических свойств. В качестве физических свойств рассматривали температуру фазовых переходов «твердое тело – расплав».

Планетарная мельница МП-4/1,0 представляет собой механическую машину, включающую механизм привода планетарной передачи вращающего момента четырьмя стаканам объемом 1л каждый, одновременно вращающихся вокруг собственной оси и вокруг общего центра масс таким образом, что направления вращения вокруг собственной оси и вокруг центра масс разнонаправлены. Такое сложное движение приводит к высокой энергонапряженности работы мельницы, достигающей 140g. В качестве мелющих тел были использованы шары из стали ШХ15 диаметром 5, 10, 15 и 20 мм. Соотношение объема шаров и измельчаемого материала изменяли от 0,2 до 0,8. Для регулировки скорости вращения и соответственно, энергонапряженности работы мельница оборудована частотным преобразователем Delta, позволяющим изменять частоту от 0 до 600Гц, при этом в данном случае предел регулировки частоты был ограничен от 15 до 60 Гц в силу того, что на частоте менее 15 Гц запуск асинхронного двигателя мельницы был не возможен, а

частота более 60 Гц пагубно сказывается на ресурсе двигателя. Мельница оборудована асинхронным трехфазным двигателем мощностью 4 кВт с частотой вращения 3000 об/мин при частоте питающего напряжения 50 Гц. Фракционный анализ продуктов помола производили с помощью сит с размерами ячеек от 0,5 мм до 63 мкм. Оценивали количество продуктов помола каждой фракции весовым методом, с помощью лабораторных весов с ценой деления 0,1 г.

Подвергаемые помолу исходные материалы имели разную фракцию: карбид кремния – 3-4 мм, стекло – 6-7 мм, кварцевый песок – 1-1,2 мм, графит – 5-6 мм, карбонат кальция – 3-4 мм, чугунная и титановая стружка – 2-4 мм, ферросплавы – 6-8 мм. Помол производили в атмосфере, так как помольные стаканы имеют герметично закрывающиеся крышки, надежно изолирующие рабочее пространство от воздействия атмосферы. Все материалы предварительно были измельчены с помощью планетарной мельницы до одинаковой фракции 0,45-0,5 мм, которая и была принята за исходную.

В результате исследований выяснено, что твердые материалы (карбид кремния, кварцевый песок и стекло), наилучшим образом измельчаются шарами диаметром 15 мм при соотношении объема шаров к объему измельчаемого материала 0,4:0,6 и при 70% заполнении помольного стакана. Получающиеся при этом фракции имели следующие параметры: 0,3 мм -5%, 0,2 мм – 15%, 0,1 мм -70% 0,063 мм – 8% и менее 0,063% - остальное. В случае применения шаров диаметром 10 мм и соотношения объема мелющих тел к объему измельчаемого материала фракции 0,1–0,2мм 0,5:0,5, объем фракции менее 0,063 мкм достигает 95–97%. Время измельчения при данных параметрах и максимальной скорости вращения двигателя ~3600 об/мин составляет 5-7 минут. Единоновременно измельчаемая масса по карбиду кремния при этом достигает 3,2 кг, масса измельчаемого карбида бора – 2,8 кг.

Более мягкие, а также металлические материалы при максимальной частоте вращения ~3600 об/мин, объеме загрузки 0,6 от объема помольного стакана, диа-

метре мелющих шаров 20 мм и соотношении объемов мелющих тел и измельчаемого материала 0,6:0,4 при измельчении в течение 10 минут дают следующее распределение фракций: 0,1 мм – 60%, 0,063 мм – 30%, менее 0,063 мм – остальное. В случае использования в качестве исходной фракции 0,2 мм и шаров диаметром 10 мм при прочих равных параметрах объем фракции 0,063 мм достигает 70%, менее 0,063 мм – 28% и фракции 0,1 мм – до 2%

Таким образом, экспериментально установлены оптимальные режимы и фракции измельчаемых материалов:

- для керамических материалов с твердостью по шкале Мооса от 4,5 и выше при целевой фракции 0,1 мм оптимальным будет использование шаров диаметром 15 мм при исходной фракции 0,45-0,5 мм. Параметры режима измельчения при этом: частота питающего напряжения – 60 Гц, время измельчения – 5-7 минут (2,5-3,5 минуты в прямом, остальное время – в реверсивном режиме), отношение объемов мелющих тел и измельчаемого материала 0,4:0,6; заполнение стакана – на 70%

- для целевой фракции менее 0,063 мм необходимо использовать шары диаметром 10 мм, исходную фракцию материала – 0,1-0,2 мм при отношении объемов мелющих тел к объему материала 0,5:0,5 при прочих равных с вышеперечисленными параметрами

- для металлических и керамических материалов с твердостью по шкале Мооса менее 4 при целевой фракции 0,1 мм необходимо использовать мелющие шары диаметром 20 мм при отношении объема шаров к объему материала 0,6:0,4, заполнение стакана – 60%, время измельчения – 10 минут (2 цикла прямого и 2 – реверсивного вращения, по 2,5 минуты каждый) при частоте вращения ~3600 об/мин

- в случае требуемой фракции 0,063 мм и менее, рекомендуемый диаметр шаров 10 мм и размер исходной фракции 0,2 мм при прочих равных параметрах.

После измельчения порошки исследовались на различные физико-химические свойства: спекаемость, температуру плавления, возможность сплавления и реакций между компонентами и атмосферой. Данные исследования проводили в камерной висотемпературной печи СНОЛ с максимальной рабочей температурой

1250°C. Полученные порошки прессовали в брикеты и подвергали нагреву при температурах 850, 900, 950, 1000, 1100 °C.

Выяснено, что с понижением размера порошков, их химическая активность повышается, физические свойства, такие как температура плавления также способны меняться. Так, например, прессованный порошок графита фракции 0,5 мм при нагреве до 850 °C сначала спекается, при выдержке в течение 10 и более минут – сгорает, зола при этом рассыпается. Тот же порошок фракции менее 0,063 мм сгорает, а зола спекается в пористый конгломерат, похожий на пемзу. Порошок стекла фракции 0,5 мм начинает спекаться при 950°C, при этом расплав просветляется только при 1100° и выдержке при этой температуре в течение 20 минут. Порошок стекла фракции менее 0,063 мм спекается уже при 850°C, образуя при этом менее плотную, губчатую массу, напоминающую пемзу.

Карбид кремния фракции менее 0,063 мм при нагреве до 950°C спекается в практически монолитный материал, тогда как при фракции 0,45-0,5 мм следов спекания не заметно даже в случае нагрева и выдержки при 1100°C.

Аналогичные закономерности выявлены и для других мелкодисперсных материалов: с понижением размеров частиц примерно на порядок, температуры спекания и плавления снижаются на величину порядка 150–300°C. В литературе явления снижения температурного порога плавления и других фазовых переходов объясняется активацией поверхностей частиц, происходящих в результате высокоэнергетических актов растирания и раздавливания в планетарной мельнице, а также достаточно большим содержанием ультрамелких частиц, имеющих высокую поверхность и поверхностную энергию.

Проведено исследование элементного состава, приготовленных с помощью планетарной мельницы насыщающих сред для диффузионного насыщения бором, хромом и титаном с использованием электронного микроскопа JEOL JSM-7001F с энергодисперсионным анализатором X-MAX.

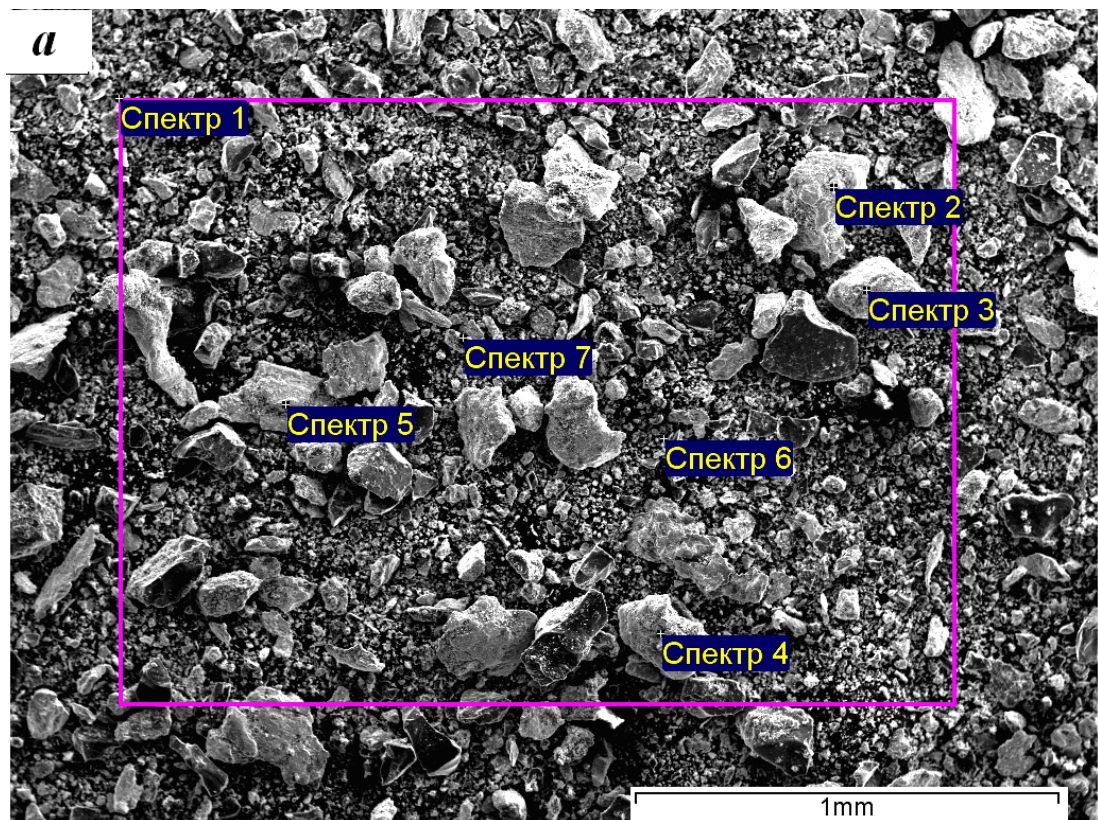
Порошок боридов железа получен в результате помола в планетарной мельнице предварительно борированных стальных опилок. После борирования соединения железа отделяли от борирующей смеси магнитной сепарацией, после чего их

мололи на планетарной мельнице МП-4/1,0. Порошки карбоборидов получали путем непосредственного размолла смеси железных опилок и порошка карбида бора в планетарной мельнице. Разделение на фракции получившегося продукта производили при помощи сит с размерами ячеек от 500 до 100 мкм. Практический интерес представляют фракции менее 100 мкм и от 100 до 200 мкм. Микроструктура продуктов помола представлена на рисунке 4.29 [188, 226].

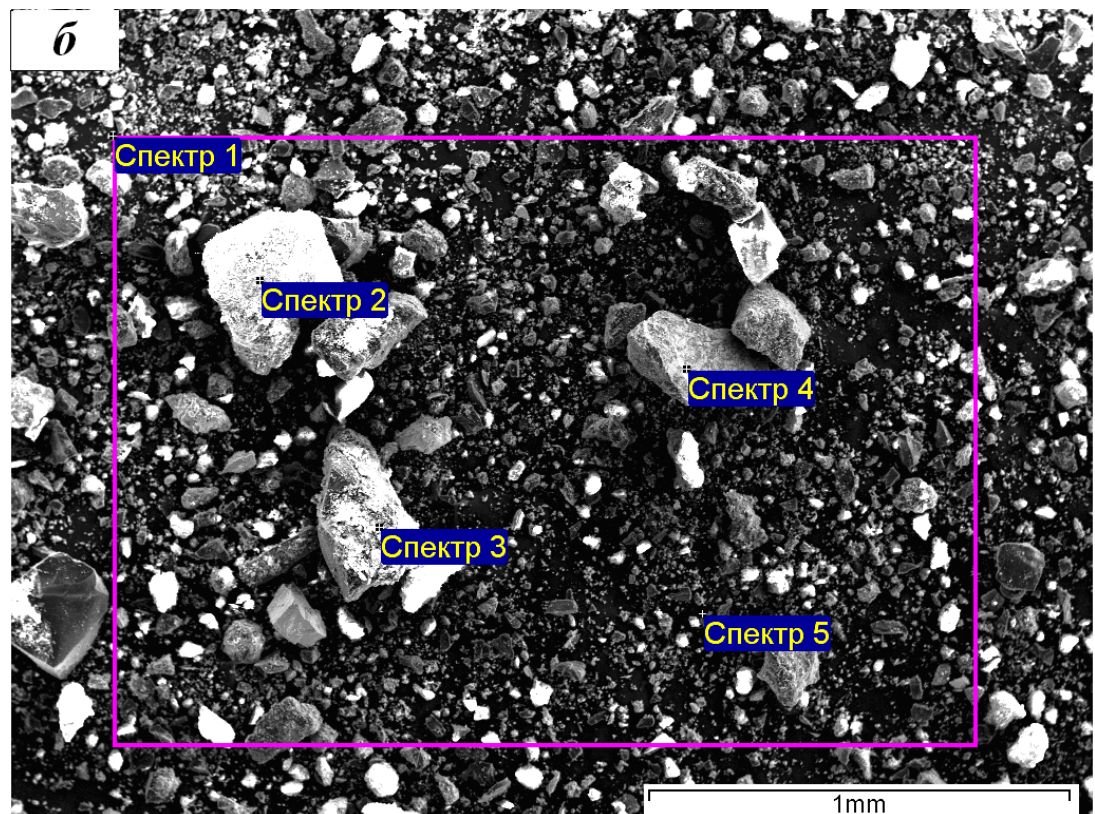
Как видно из представленных фотографий микроструктур, структура частиц порошка боридов и карбоборидов железа, полученных методом диффузионного насыщения, не зависит от гранулометрического состава, в то время как частицы, полученные методом твердофазного легирования, меняют свою микроструктуру в зависимости от гранулометрического состава.

Так, частицы с размерами от 200 до 100 мкм, представляют собой конгломераты из более мелких частиц, образовавшиеся, вероятно, в результате спайки измельченных исходных компонентов и представляют собой окатыши цилиндрической формы, в то время как фракция менее 100 мкм представляет собой пластинчатые образования, полученные, вероятно путем скола и сдвиговой деформацией между мелющими телами. При этом есть отличия также и по химическому составу разных фракций в зависимости от метода получения веществ.

Компоненты, полученные методом химико-термической обработки, с уменьшением размера гранул демонстрируют обогащение по бору и легирующим элементам, что с учетом размера частиц и других факторов, способствует ускорению формирования малолегированных боридных слоев при введении данного компонента в насыщающую смесь для диффузионного упрочнения стальных изделий. При несоблюдении рецептуры насыщающей смеси, либо отклонении от оптимальных параметров процесса насыщения возможно образование пористых покрытий ввиду высокой боридующей активности насыщающей смеси, дополнительно активированной боридами и карбоборидами железа.

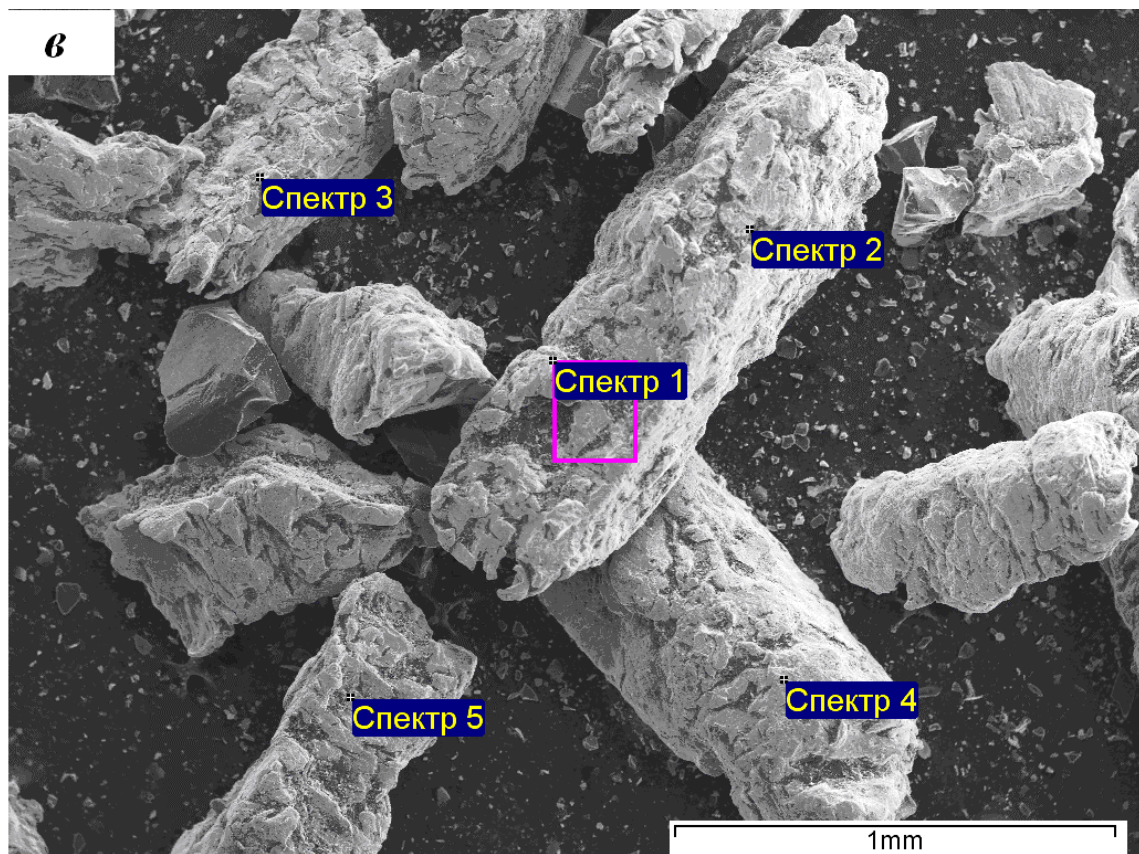


а

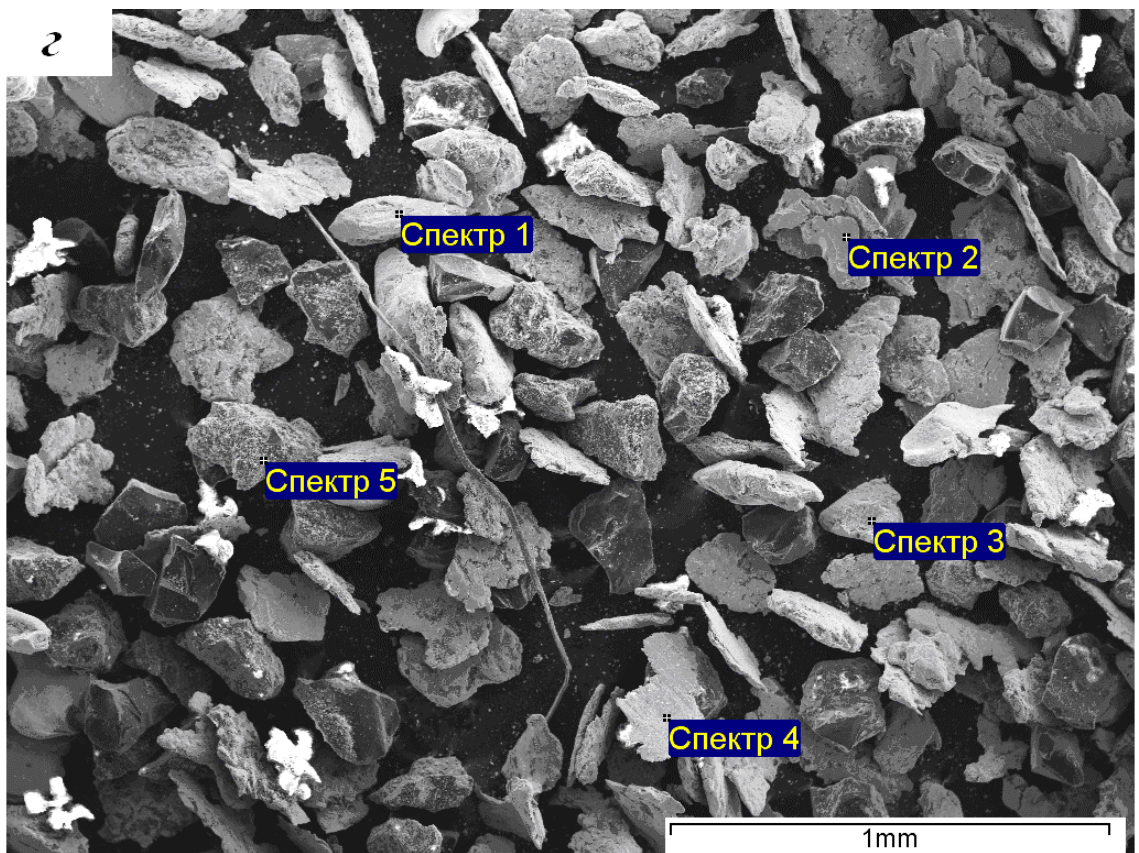


б

а – бориды железа фракции 200 мкм; б – бориды железа фракции 100 мкм
Рисунок 4.29 – Микроструктура измельченных смесей



в



г

в – карбобориды железа фракции 200 мкм; г – карбобориды железа фракции 100 мкм
Рисунок 4.29 – Микроструктура измельченных смесей

Элементный состав по результатам энергодисперсионного анализа в обратно рассеянных электронах для боридов железа фракции 200 мкм выглядит следующим образом (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Элементный состав боридов железа, представленных на рисунке 4.29

Бориды железа, полученные методом ХТО, фракция 200 мкм													
	B	C	O	Na	Al	Si	Cl	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Ti
Спектр 1	23,96	39,40	12,41	0,15		0,54		0,56		22,50	0,23	0,25	
Спектр 2		4,97	6,82			1,71		0,76		85,75			
Спектр 3		18,67	9,21	0,57		1,51		1,44	0,67	67,92			
Спектр 4		2,02	0,70			0,09		0,57	0,71	95,91			
Спектр 5		8,56	4,59			1,71				84,78	0,36		
Спектр 6	12,31	36,82	14,55	0,24		3,16		0,31		31,80	0,40	0,40	
Спектр 7	11,29	20,97	16,86			1,55		0,19		49,13			
Бориды железа, полученные методом ХТО, фракция 100 мкм													
Спектр 1	62,49	29,05	6,68	0,06	0,04	0,09	0,03	0,28		0,83	0,08	0,08	0,11
Спектр 2	75,00		3,09			0,06	0,44	3,76	0,66	13,46	0,84	0,67	0,58
Спектр 3	64,35	24,02	10,57	0,08	0,03	0,11	0,04	0,05		0,46	0,02		0,03
Спектр 4	47,76	37,09	11,72	0,23		0,05		1,19		1,67	0,17		0,12
Спектр 5	64,28	32,40	2,92	0,04	0,01	0,03	0,01	0,06		0,13	0,04	0,04	
Бориды железа, полученные методом твердофазного легирования, фракция 200 мкм													
Спектр 1	23,69	50,04			0,09	0,46		0,18	0,26	25,05			
Спектр 2		17,25								82,75			
Спектр 3	15,13	71,44	3,12			0,22		0,10	0,19	9,64			
Спектр 4	11,59	13,13				1,88		0,23	0,46	72,70			
Спектр 5	22,55	65,85	0,19		0,05	0,16		0,16	0,16	10,68			0,06
Бориды железа, полученные методом твердофазного легирования, фракция 100 мкм													
Спектр 1		26,66				2,21		0,51	0,30	70,31			
Спектр 2		5,88				1,28		0,30		92,55			
Спектр 3		37,23				1,57		0,43	0,32	60,45			
Спектр 4		16,53				2,57		0,40	0,44	80,06			
Спектр 5	52,68	20,31	16,87	0,76	0,03	0,08	4,34	0,96	0,08	2,80			0,83
Исходный элементный состав, фракция 400 мкм													
	36,2	21,4	0,63	0,65	0,12	2,09	2,33	4,85	0,25	26,2			4,56

В случае получения борирующего компонента методом твердофазного легирования с уменьшением фракции наоборот, происходит обеднение более мелкой фракции по бору и обогащение по другим, более тяжелым легирующим элементам. В силу этого введение в борирующую смесь механически легированного комплексного бориды железа приводит к активизации целого комплекса диффузионных процессов: более мелкие частицы, имеющие более высокие концентрации легирующих

элементов (хрома, кремния, железа) способствуют формированию более плотных, беспористых слоев за счет одновременной с бором, более интенсивной диффузии, компенсирующей недостаточную восходящую диффузию тяжелых элементов из переходной зоны.

Получение боридов железа возможно как в результате химико-термической обработки, так и путем непосредственного совместного помола исходных компонентов в планетарной мельнице. Выгодное отличие механического твердофазного легирования – много меньшее содержание кислорода в составах, полученных механическим способом, так как средняя температура смеси в этом случае не превышает 80°C , в то время как при диффузионных процессах борирования средняя температура составляет от 850 до 950°C .

При использовании активированных порошков в качестве компонента насыщающих сред, наблюдается сокращение времени получения рабочего боридного покрытия на различных сталях толщиной от 70 до 350 мкм за время от $1,5$ до $2,5$ ч против $4-6$ ч в случае использования традиционных составов [8, 110, 114, 133–134].

4.3. Влияние активаторов

Для интенсификации химических реакций в насыщающей смеси. Приводящих к образованию активных атомов, необходимо применение различных соединений, облегчающих протекание реакций в заданном направлении. В качестве активаторов часто используют галогенсодержащие соединения щелочных металлов, а также карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов. Исследования по выяснению влияния типа активатора на фазовый состав и морфологию формируемого комплексного диффузионного слоя проводили на углеродистой стали 45.

В ходе эксперимента все образцы находились в идентичных условиях: на поверхность предварительно отшлифованных образцов наносился слой обмазки толщиной $4-5$ мм. После сушки на воздухе образцы помещали в предварительно прогретую до 950°C камерную печь СНОЛ и выдерживали при этой температуре в течение 2 ч.

По окончании выдержки осуществляли закалку с температуры насыщения в воде с последующим низким отпуском при температуре 200°C в течение 2 ч.

Для приготовления насыщающих смесей использовали карбид бора трех фракций со средним размером зерна в каждой фракции 40, 100, 160 мкм соответственно. В качестве активаторов использовали фторид натрия, фторборат калия, фторборат аммония, иодид калия, фторид аммония. Карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов не использовали, так как согласно трудам Л.Г. Ворошниина с сотрудниками, эффективность их в качестве активаторов образования активных атомов бора заведомо ниже, чем галогенсодержащих соединений.

Наиболее оптимальную морфологию, а, следовательно, и комплекс эксплуатационных свойств имеют образцы из смесей на основе карбида бора фракции 160 мкм в сочетании с фторборатом калия в качестве активатора. При использовании в качестве активатора иодида калия формируются боридные слои аномальной морфологии: не имеющие игольчатого строения, что может отрицательно сказываться на эксплуатационных характеристиках таких покрытий [188]. Остальные активаторы (фторид натрия, фторборат аммония, фторид аммония) показывают приблизительно одинаковые результаты, которые несколько хуже, чем при использовании фторбората калия – толщина диффузионного покрытия ниже на 5–7%.

4.4. Разработка насыщающих сред для комплексного многокомпонентного борирования

Насыщающие среды для комплексного насыщения сталей и сплавов одновременно бором, хромом и титаном должны иметь определенные характеристики, обеспечивающие их стабильные технологические и насыщающие качества: обеспечивать стабильную величину угара во всем температурном интервале насыщения от 950 до 1050 °C, иметь высокую кратность использования, обеспечивать получение равномерных диффузионных покрытий при соблюдении технологических параметров процесса насыщения, обеспечивать максимально легкое отделение насыщающей среды от поверхности насыщаемого изделия независимо от его формы по завершению технологического процесса насыщения.

Все приведенные в данном разделе насыщающие смеси были исследованы в условиях изотермической выдержки при температуре 950°C, смеси, которые показали наилучший комплекс технологических и насыщающих свойств далее дополнительно тестировали при температуре насыщения 1050 °C. Время насыщения было выбрано 1, 3, 5, 10, 30 и далее через 30 минут до 180 минут. Образцы, упакованные в самозащитную насыщающую порошковую смесь в фарфоровых тиглях загружались в предварительно разогретую до 950°C и выдерживались там необходимое время. До процесса упаковки осуществляли взвешивание самих насыщаемых образцов из стали Ст3, насыщающей смеси и тиглей с упакованными образцами. После окончания выдержки тигли остужали на воздухе до комнатной температуры, после чего повторно взвешивали, насыщающую смесь с образцами извлекали из тиглей и взвешивали, после чего взвешивали насыщенные образцы.

По результатам взвешивания оценивали потери насыщающей среды на угар и образование диффузионного слоя, а также по результатам взвешивания упрочненных образцов, оценивали массу продиффундировавших элементов (бора, титана и хрома). Полученные данные были интерпретированы по отношению к единице площади: потеря насыщающей среды на угар определялась по параметру потери массы на м^2 свободной поверхности насыщающей среды, контактирующей с атмосферой. Прибыль массы образцов в результате диффузии оценивалась также применительно к 1 м^2 поверхности образца, контактирующей с насыщающей смесью.

Заметное формирование диффузионного слоя начинается при выдержке 30 минут – слой уже имеет характерное игольчатое строение и достигает толщины 18 мкм. Наиболее интенсивное формирование диффузионного слоя происходит в интервале выдержек от 60 до 150 минут (1–2,5 ч), далее скорость формирования диффузионного слоя снижается и, кроме того, происходит формирование на поверхности слоя высокобористой фазы, имеющей более высокие показатели твердости и хрупкости, а также создающей растягивающие напряжения, которые приводят к растрескиванию упрочняющего покрытия на детали и снижению ее ресурса. Таким

образом, оптимальное время выдержки при изотермическом бор-хром-титанировании в порошковых смесях на основе карбида бора находится в интервале от 120 до 150 минут (2-2,5ч), так как при длительности выдержки в этом временном интервале формируется рабочий диффузионный слой достаточной толщины (до 350 мкм – максимальная длина боридных игл и толщина сплошного диффузионного слоя – до 150 мкм), не имеющий на своей поверхности высокохрупкой, а потому вредной высокобористой фазы FeB [128, 135–136].

До насыщения шероховатость поверхности образцов не превышала 0,2 мкм. После насыщения, шероховатость выросла до 3,5÷4,5 мкм. Большая часть поверхности упрочненного образца покрыта кристаллическими образованиями, предположительно состоящими из боридов железа и титана. Темные «островки» содержат более высокие концентрации бора (содержание бора в них достигает 35 ат. %) Данные предположения основываются на результатах микрозондового анализа. Места диффузии бора сильно фрагментированы и представляют собой поликристаллические образования. В результате преимущественной диффузии бора в этих местах преобладает «реакционный» тип образования боридов – когда они образуются из простых веществ. Поэтому на поверхности этих участков происходит образование моноборида железа FeB, имеющего больший объем, чему способствуют растягивающие усилия внутри фазы. Границы раздела между поликристаллами имеют более высокую поверхностную энергию, в результате чего на них становится возможным захват более тяжелых атомов титана а также встречная диффузия железа с образованием сложных боридов и твердых растворов, о чем свидетельствует более светлый фон границ. В местах совместной диффузии бора и титана преобладает диффузионный механизм образования покрытия: когда диффундирующие элементы образуют фазы внедрения либо замещения. Так например, бор в этом случае способен легировать карбид железа Fe_3C с образованием карбоборида $Fe_3(C,B)$ вплоть до образования соединения Fe_3B , являющегося нестабильной фазой и распадающейся по перитектической реакции на моно- и гемиборид железа. Диффундирующий титан замещает железо в карбидах и карбоборидах железа, таким образом повышая их устойчивость. Диффузия хрома при этом, по данным микрозондового

анализа, происходит по всей площади насыщаемой поверхности, без преобладания какой-либо зональности.

В местах, где прослеживается более сильная концентрация бора (эти области несколько темнее на электронном изображении), наблюдается более высокая концентрация феррита, так как бор является сильным ферритообразующим элементом. В местах одновременной диффузии бора и титана наоборот, повышено содержание перлита. Объясняется это тем, что титан является сильным карбидообразующим элементом и в данном случае карбиды титана выступают центрами зарождения легированных карбидов и карбоборидов железа с участием бора и углерода, вытесненного из соседних областей диффундирующим бором.

По результатам спектрального анализа распределения элементов установлено, что содержание Fe-B-C-Si-Ti-Cr изменяется по глубине слоя от 1,19-2,83-1,23-0,21-0-0,17 на глубине 7 мкм от поверхности покрытия до 1,74-0,89-1,57-0,13-0-0,19 атомов соответственно.

В результате проведенных исследований сделаны выводы, позволяющие разрабатывать насыщающие среды на основе карбида бора для выполнения комплексного насыщения сталей бором, хромом и титаном с целью повышения эксплуатационных характеристик рабочих органов и деталей машин.

Основные принципы разработки насыщающих сред сводятся к следующему:

1. Условия работы подлежащего упрочнению изделия. В данном аспекте наибольший интерес представляют сведения следующих факторах, определяющих износ: наличие, либо отсутствие коррозионно-активных сред, абразивных частиц, ударных нагрузок. Кроме того, при выборе способа насыщения необходимо также руководствоваться размерами изделия и требованиями к механическим свойствам сердцевины изделия: в случае, если к сердцевине изделия предъявляются требования по твердости, пластичности и другим показателям, подразумевающим закалку с последующим отпуском, то выбор среды желательно делать в пользу обмазки, так как в этом случае термообработку можно делать непосредственно с температуры насыщения. В то время как при насыщении из порошковых сред нагрев борированных деталей под закалку необходимо производить в среде защитного газа (аргона

либо азота), так как теплостойкость диффузионных покрытий на основе бора ограничена максимальной температурой 600°C при превышении этой температуры в атмосфере, содержащей кислород, происходит окисление диффузионного покрытия. При выборе материала для упрочнения комплексным борированием необходимо учитывать, что максимальная температура процесса насыщения может достигать 1100°C и упрочняемая сталь по возможности должна иметь критическую точку A_{c3} , не превышающую значения 1050°C . В противном случае, при неправильно выбранной для борирования марке стали (насыщение сталей типа X12M, P6M5) часто не удастся добиться удовлетворительной структуры, что приводит к низким показателям механических свойств сердцевины изделия и как следствие – всего изделия в целом.

2. В зависимости от выбранной консистенции насыщающей среды (порошковая засыпка либо насыщающая обмазка), выбирают фракцию основных компонентов: для порошковых сред необходимо выбирать фракции от 100 до 240 мкм, для обмазок более технологичной будет фракция от 40 до 120 мкм. Присутствие в насыщающей среде более мелких фракций регламентируется на уровне не более 3–5% масс. В случае большего количества мелких фракций возможно спекание среды и «приваривание» ее к упрочняемой поверхности.

3. При выборе активаторов компонентов насыщающих сред необходимо учитывать следующее:

– наиболее активными активаторами являются галоидные соли щелочных металлов (калия, натрия) а также алюминия – при температурах выше 850°C эти соли находятся в газообразном состоянии в порах насыщающей среды [6–8, 15, 35], равномерно реагируя с ее компонентами с образованием летучих при температурах насыщения соединений ($850\text{--}1050^{\circ}\text{C}$). Сложные соединения типа фторборатов также являются хорошими активаторами (даже более предпочтительными с точки зрения активационной способности), однако их цена, как правило, на порядок выше цены галоидных солей.

– активирующая способность галоидных соединений аммония (фторид, хлорид) снижается с течением времени при температуре насыщения, что связано с тем,

что эти соединения распадаются на аммиак и галоидоводородный радикал. Аммиак при температурах насыщения диссоциирует на азот и водород, которые могут участвовать в реакциях с компонентами насыщающей среды, однако, в большинстве своем, покидают насыщающую среду в атмосферу, разрыхляя при этом реакционное пространство и способствуя накоплению большего количества активных атомов бора и других элементов. Галоидоводородный радикал в свою очередь либо реагирует с компонентами насыщающей среды (большая часть), либо диффундирует в атмосферу. Небольшие (до 3–5 %) добавки галоидов аммония способствуют активизации процесса диффузионного насыщения, особенно в начальный период.

– активность галоидных соединений возрастает от фтора к йоду. Однако, твердость, пластичность и другие показатели боридных покрытий – падают. Кроме того, при использовании в качестве активатора фтора наблюдается наименьшее количество пор в боридном слое и переходной зоне. С ростом активности активатора (от фтора к йоду) количество пор возрастает.

4. Порядок и способ смешивания компонентов насыщающей среды оказывают влияние на ее активность:

– наибольшую активность имеют смеси, приготовленные с использованием планетарной мельницы – их активность, как правило, на 15–40 % выше, чем приготовленных в смесителе типа «пьяная бочка».

– смешивание желательно начинать с карбида бора и активатора, постепенно добавляя в смеситель остальные компоненты. Активность такой смеси будет максимально возможной.

– максимальную активность имеют смеси, приготовленные в планетарной мельнице с домолом и последующей сепарацией компонентов нужной фракции.

5. В качестве балластных добавок рекомендуется использовать такие вещества как оксиды хрома либо железа, тонкомолотый либо чешуйчатый графит и т.п. Насыщающая способность сред с активными балластными добавками на 15–30 % выше, чем сред с добавкой оксида алюминия Al_2O_3 . Хорошо себя зарекомендовали в качестве балластных добавок смешанные карбобориды железа, получаемые путем борирования отходов металлообработки (мелкой стружки, опилок), насыпаемых

на поверхность контейнера с засыпкой насыщающей среды в качестве изолирующего слоя. Активность насыщающих сред с добавкой измельченных до соответствующей фракции в планетарной мельнице борированных отходов на 25–40 % выше.

4.5. Особенности термодинамического моделирования реакций в насыщающей среде и на поверхности насыщаемой детали в условиях одновременного насыщения бором, хромом и титаном

Термодинамическое моделирование реакций с целью установления возможности протекания этих реакций в условиях процесса одновременного насыщения бором, хромом и титаном позволяет оценить не только саму возможность протекания этих реакций, но и установить оптимальные температурные условия для образования целевых веществ. Данный метод позволяет значительно сэкономить время и ресурсы, потребные для экспериментов, а также значительно снизить количество самих экспериментов.

В настоящей работе оценку термодинамических параметров реакций осуществляли способом расчета энергии Гиббса реакции, а также коэффициента равновесия реакции, исходя из принципа обратимости химических реакций. Так как рассматриваются процессы насыщения из порошковых насыщающих сред и насыщающих обмазок, то подразумевается, что основной переносчик активированных атомов целевых элементов (бора, хрома, титана) – газообразные соединения, реакционно-способные в температурных условиях процесса насыщения с образованием свободных атомов целевого элемента на поверхности насыщаемого образца.

Непосредственно реакции со значениями энергий Гиббса и коэффициентов равновесия приведены в разделе 3.1 настоящей работы. Кроме численных значений также приведены графики изменения термодинамических показателей реакций в зависимости от температуры.

Таким образом, процесс одновременного насыщения бором, хромом и титаном термодинамически более устойчив и выгоден, чем последовательные однокон-

понентные и одновременные процессы двухкомпонентного насыщения соответствующими элементами. Так, например, соединения титана выступают восстановителями малоактивных галоидных соединений хрома, а галоиды хрома выступают активаторами процессов образования активных соединений титана. Тогда как известно, что процессы одновременного борохромирования могут протекать в некотором узком интервале относительных содержаний соединений хрома в насыщающей смеси [6, 110]. А толщины двухкомпонентных диффузионных покрытий на основе бора и титана ниже толщин однокомпонентных покрытий и покрытий, получаемых последовательным насыщением. Это связано с постепенным накоплением малоактивных соединений хрома и титана в соответствующих двухкомпонентных процессах и как следствие – «отравлением» хромирующего компонента при одновременном борохромировании либо образовании в приграничных слоях насыщающей среды и на поверхности насыщаемого материала соединений титана, препятствующих адсорбции активированных атомов бора и титана.

Отдельное внимание стоит обратить на температуру процесса трехкомпонентного насыщения: по результатам термодинамического моделирования она должна находиться выше 900-950°C, так как повышение температуры выше 900°C разрешает некоторые реакции, термодинамически невыгодные при более низких температурах. Данное утверждение подтверждено экспериментально: при температурах процесса диффузионного насыщения выше 920° в насыщаемых сталях наблюдается в 2 и более раз большее содержание хрома и титана, возрастает также и толщина диффузионного покрытия.

Параметры диффузии бора в условиях одновременного насыщения сталей бором, хромом и титаном подробно исследованы в работе [41]. Однако параметры диффузии хрома и титана в условиях одновременной трехкомпонентной диффузии представлены слабо. При этом, как отмечается в работах [5, 51], именно трехкомпонентное насыщение бором, хромом и титаном позволяет получать диффузионные покрытия с уникальными свойствами: микротвердость таких покрытий может достигать величины 5000 HV, что соответствует микротвердости карбида бора B_4C ,

кроме того, такие покрытия в зависимости от параметров насыщения и насыщаемого материала могут демонстрировать также высокие показатели жаро-, износо- и коррозионной стойкости. При этом в достаточной степени подробного описания как механизмов одновременной диффузии атомов бора, хрома и титана не приводится. Также не приводятся параметров процесса насыщения и их влияния на структуру диффузионного покрытия и его конечные механические и эксплуатационные свойства.

Проведенные металлографические исследования боридных слоев, в том числе и слоев, полученных одновременным диффузионным насыщением сталей бором, хромом и титаном позволили выявить некоторую закономерность образования пор как в слое боридов, так и в верхней части переходной зоны, прилегающей к слою боридов.

Образование пор в боридном слое и верхней части переходной зоны могут иметь либо диффузионное происхождение, либо могут являться результатом коагуляции различных микродефектов металлургического происхождения. В пользу диффузионного характера происхождения большей части пор можно привести структуру, полученную при высоком разрешении на электронном микроскопе и приведенную на рисунке 4.30. На данном изображении можно увидеть в подавляющем количестве пор частично растворившиеся пластины цементита. С учетом того, что формирование цементита не может происходить из газообразных соединений железа и углерода, которых в компактном железоуглеродистом сплаве попросту не может быть, следовательно, эти цементитные пластины были сформированы путем твердофазных реакций между железом и углеродом. А впоследствии, в процессе диффузионного насыщения стали бором, хромом и титаном, часть прилегающего к цементитной пластине железа по межфазной границе «феррит–цементит» диффундировала в направлении поверхности материала.

Структура переходной зоны, представленная на рисунке 4.30, получена в точке, отстоящей на расстоянии 250 мкм по прямой от вершины угла образца, где одновременно сходятся три фронта диффузии, поэтому количество пор в данном месте, как правило максимально.

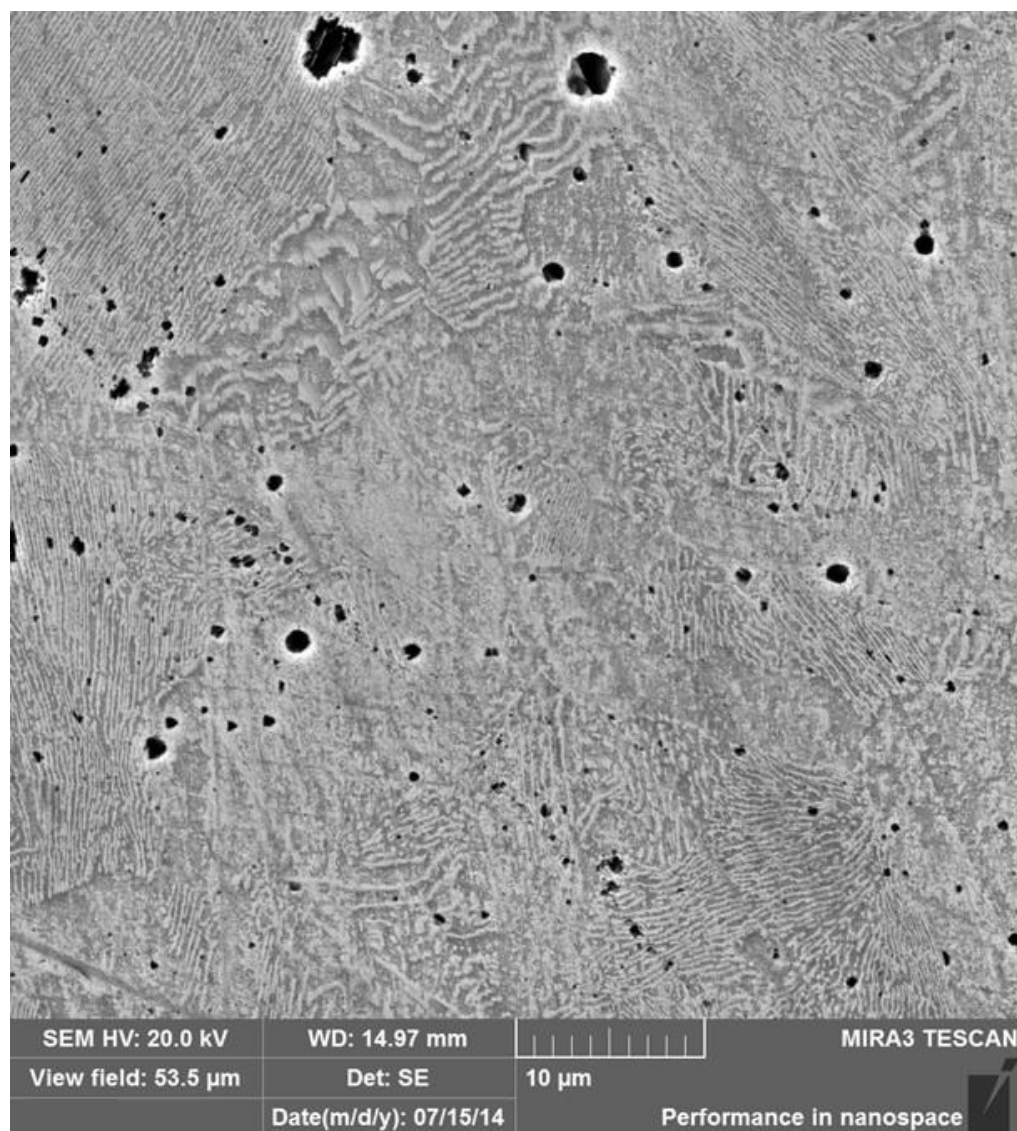
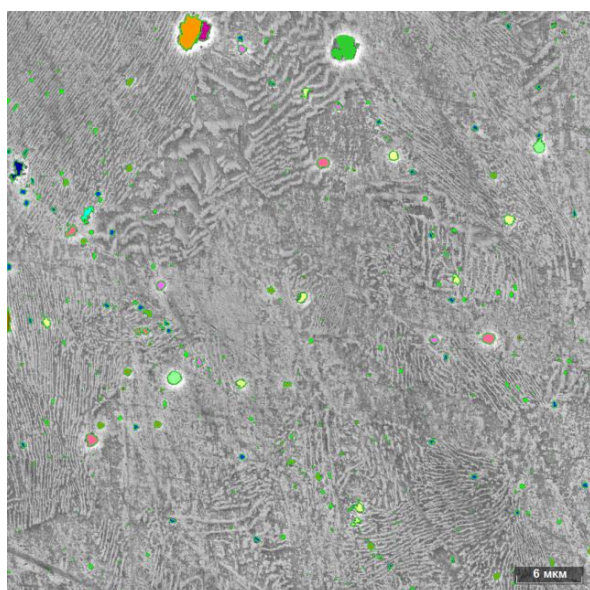


Рисунок 4.30 – Структура переходной зоны на расстоянии 250 мкм от угла образца (в месте пересечения трех фронтов диффузии). Диффузионное покрытие получено на стали 45 способом одновременного диффузионного насыщения бором, хромом и титаном

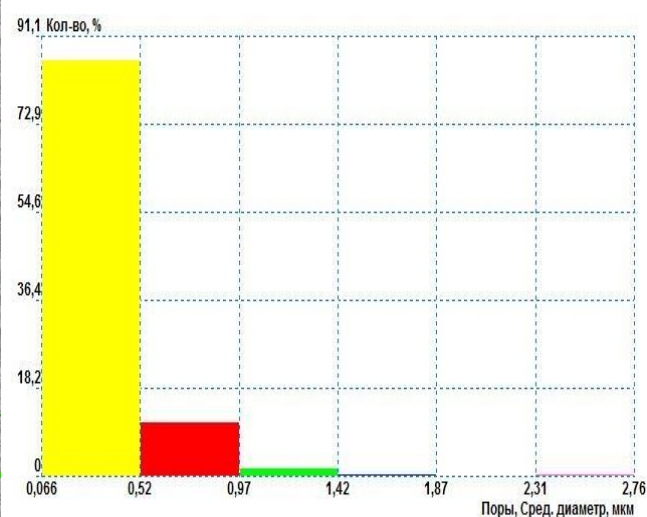
Объемная доля пор, рассчитанная при помощи программно-аппаратного комплекса «Тхiomet Pro», составляет 1,54% от площади шлифа, плотность – 190880 шт/мм², минимальный средний диаметр – 66 нм, максимальный средний – 2,76 мкм. Усредненный удельный диаметр – 260 нм. Результаты анализа пористости приведены ниже в таблице 4.4 и на рисунке 4.31.

Таблица 4.4 – распределение пор по размерам (к рисунку 4.31 б)

№ Интервала	Средний диаметр, мкм		Количество, %	Количество, 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



а



б

а – микроструктура с окрашенными порами;

б – количественная гистограмма распределения пор по среднему диаметру

Рисунок 4.31 – Показатели пористости переходной зоны стали 45 после одно-временного диффузионного насыщения бором и титаном

Помимо образования пор, в результате диффузии железа происходит рост диффузионного покрытия во внешнюю среду, что приводит к увеличению размеров диффузионно-упрочненных изделий. Величина увеличения размеров в результате восходящей диффузии определяется составом и диффузионной активностью насыщающей среды, способом насыщения, а также элементным составом насыщаемого материала.

Однокомпонентное борирование дает прирост размеров для низкоуглеродистых сталей с содержанием углерода до 0,4% - порядка 14 мкм на 100 мкм боридного слоя, на сталях с содержанием углерода от 0,4 до 1% – от 16 до 18 мкм/100 мкм боридного слоя, в случае легированных сталей прирост размера колеблется от 3–6 мкм/100 мкм слоя боридов для сталей типа Х12М, Р6М5 до 5–9 мкм для сталей типа 5ХНВ, 5ХНВМФ, 7ХГ2ВМФ и т.п.

– одновременное двухкомпонентное насыщение бором и хромом снижает прирост размеров на 10–20%, боротитанирование увеличивает прирост размеров на 15–30%. Изменение приведено относительно борирования.

– одновременное легированных сталей с содержанием легирующих элементов кроме углерода более 4–5 масс. % насыщение бором, хромом и титаном либо дает меньший по сравнению с борированием прирост размеров (в среднем 3–8 мкм/100 мкм слоя боридов)

– в случае одновременного насыщения углеродистых сталей бором, хромом и титаном, несколько повышается прирост размеров (16–22 мкм/100 мкм боридного слоя).

4.6. Результаты и выводы

1. Научно обоснована возможность одновременного насыщения бором, хромом и титаном высоколегированных сталей типа X12M, P6M5, при этом содержание бора в диффузионном слое может достигать 23 мас. %, а толщина слоя боридов – 60–70 мкм на стали P6M5 и 100–120 мкм на стали X12M.

2. В процессах совмещенного насыщения бором и хромом, бором и титаном, а также трёхкомпонентное насыщение бором, хромом и титаном наилучший эффект достигается при использовании в качестве поставщиков хрома смеси оксида хрома (III) и высокоуглеродистого феррохрома типа ФХ 850, а в качестве поставщика активных атомов титана - ферротитан типа ФТи 65.

3. Для наилучшей активации процесса диффузионного насыщения (увеличения толщины, формирования благоприятных микроструктуры и фазового состава боридного слоя), а также компенсации «отравления» насыщающей среды железом наибольшую эффективность показал комплексный активатор на основе смеси фторида натрия, фторида аммония и йодида калия.

4. Получен положительный эффект от применения циклически меняющейся температуры при диффузионном насыщении: возрастают толщина, пластичность диффузионного слоя, дисперсность карбидных включений в переходной зоне. Увеличивается износостойкость и ресурс упрочненного в условиях химико-термоциклической обработки изделия.

5. Установлено, что комплексное насыщение низкоуглеродистых сталей типа Ст3 одновременно бором, хромом и титаном позволяет получать покрытия глубиной до 3 мм.

6. Исследование технологических параметров приготовления насыщающих сред показало, что наибольшей борирующей активностью обладают смеси, для приготовления которых используется планетарная мельница – так называемые «механоактивированные смеси». В качестве активных балластных добавок в таких смесях актуально использовать соединения железа, преимущественно бориды.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ДИФфуЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ, ФОРМИРУЕМЫХ НА СТАЛЯХ И СПЛАВАХ В РЕЗУЛЬТАТЕ ОДНОВРЕМЕННОГО ДИФфуЗИОННОГО НАСЫЩЕНИЯ БОРОМ, ХРОМОМ И ТИТАНОМ

Разработаны, апробированы и внедрены в производство составы насыщающих сред и технологические параметры процесса одновременного трехкомпонентного диффузионного насыщения бором, хромом и титаном сталей различного класса – от углеродистых до легированных, включая быстрорежущие. Все разработанные составы и технологические параметры защищены патентами на изобретения РФ. Кроме сталей в настоящее время достаточно большой интерес привлекает насыщение бором титановых сплавов. Данные процессы имеют большую перспективу, так как титановые сплавы широко применяются в химическом машиностроении и производстве различных веществ, благодаря высокой коррозионной стойкости, часто превосходящей стойкость нержавеющей сталей аустенитного класса. Однако, при наличии абразивных частиц коррозионная стойкость титановых деталей химической аппаратуры может в значительной степени снижаться. В случае борирования титановых сплавов, на их поверхности образуется слой боридов титана, имеющих более высокий, чем у боридов железа комплекс эксплуатационных свойств.

Содержание углерода в сталях оказывает важное воздействие на структуру, эксплуатационные и механические свойства многокомпонентных диффузионных покрытий на основе бора.

Все составы, разработанные в научной школе А.М. Гурьева, разработаны на основе проведенных исследований, включающих как один из этапов, термодинамическое моделирование реакций в насыщающей среде с целью определения мощности диффузионного источника активированных атомов.

5.1. Насыщение углеродистых сталей

При диффузионном многокомпонентном упрочнении стали Ст 3 бором, хромом и титаном, благодаря низкому содержанию углерода, возможно использование смесей на основе карбида бора, дополнительно содержащих как бориды хрома и титана, так и порошки ферросплавов, содержащие хром и титан. При этом наилучший эффект достигается при использовании в качестве легирующих добавок в борировующую смесь боридов хрома и титана в количестве 10-15 масс. % каждого в счет замены соответствующей части карбида бора. Учитывая, что низкоуглеродистые стали имеют склонность к росту зерна при высокотемпературной выдержке, добавки боридов хрома и титана позволяют снизить, либо даже полностью исключить рост зерна, а также повысить скорость формирования диффузионного покрытия и снизить температуру процесса насыщения. Использование порошков ферросплавов в качестве замены боридов железа не является оптимальным из-за риска «вытягивания» углерода из прилегающего к боридному покрытию слоя, что может приводить к образованию обладающей пониженными физико-механическими свойствами прослойки между боридным слоем и основным материалом.

Для одновременного диффузионного насыщения бором, хромом и титаном углеродистых и легированных сталей с содержанием углерода до 0,4 масс. % рекомендован состав:

15% CrB_2 + 10% TiB_2 + 50% B_4C + 5% NaF + 3% Fe_2O_3 + 7% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 10% графита.

Состав для насыщения углеродистых и легированных сталей с содержанием углерода свыше 0,4 масс. % предлагается следующий:

15% ФХр850 + 15% ФТи 5 + 50% B_4C + 5% NaF + 3% NH_4Cl + 7% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 5% графита.

Технологическими параметрами насыщения в данных смесях являются: минимальная температура – 920–950°C, время – от 1,5 до 4 часов. При этом на стали образуется диффузионное покрытие с толщиной боридного слоя от 120 до 250 мкм, имеющее микротвердость боридного слоя около 2500 $\text{HV}_{0,1}$, а твердость упрочненного материала при измерении по нормали к диффузионному покрытию изменяется от 970 до 1980 HV_1 при изменении толщины слоя боридов соответственно от

120 до 250 мкм. В случае насыщения сталей, имеющих температуру $A_{с3}$, меньшую 920 °С, насыщение рекомендуется вести при 920 °С. Негативных последствий в виде пережога, роста зерна и т.д. в этом случае не наблюдается, так как при одновременной совместной диффузии бора, хрома и титана явления образования новых фаз и границ раздела уравнивают негативные факторы.

Фазовый состав диффузионных покрытий на углеродистых сталях при одновременном насыщении бором, хромом и титаном представлен фазами FeB и Fe₂B. При времени насыщения, меньшем 2 часов высокобористая фаза FeB практически отсутствует и локализована отдельными островковыми включениями на поверхности боридного слоя. При максимальном времени насыщения 4 часа высокобористая фаза занимает до 10% по объему всей боридной фазы. Структуры диффузионных покрытий, полученных одновременным насыщением бором, хромом и титаном представлены на рисунках 5.1 и 5.2.

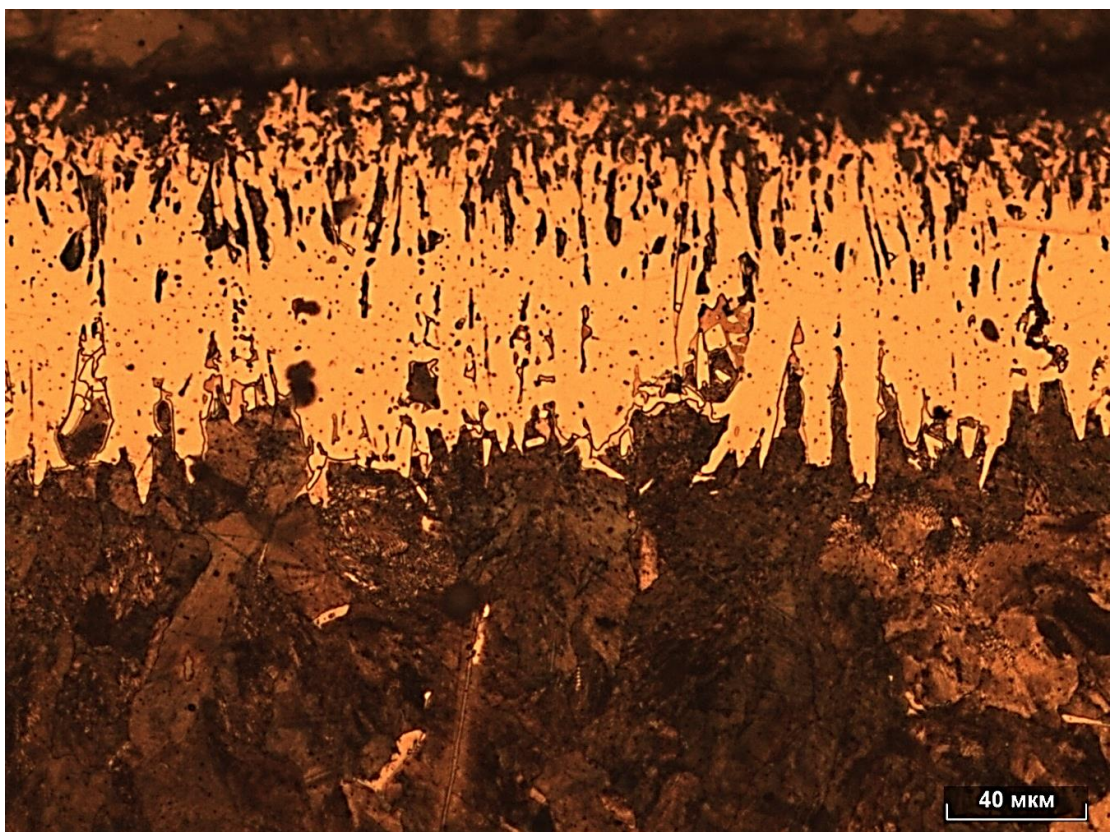


Рисунок 5.1 – Микроструктура однофазного боридного слоя на стали Ст3, полученная насыщением бором, хромом и титаном в течение 2 часов

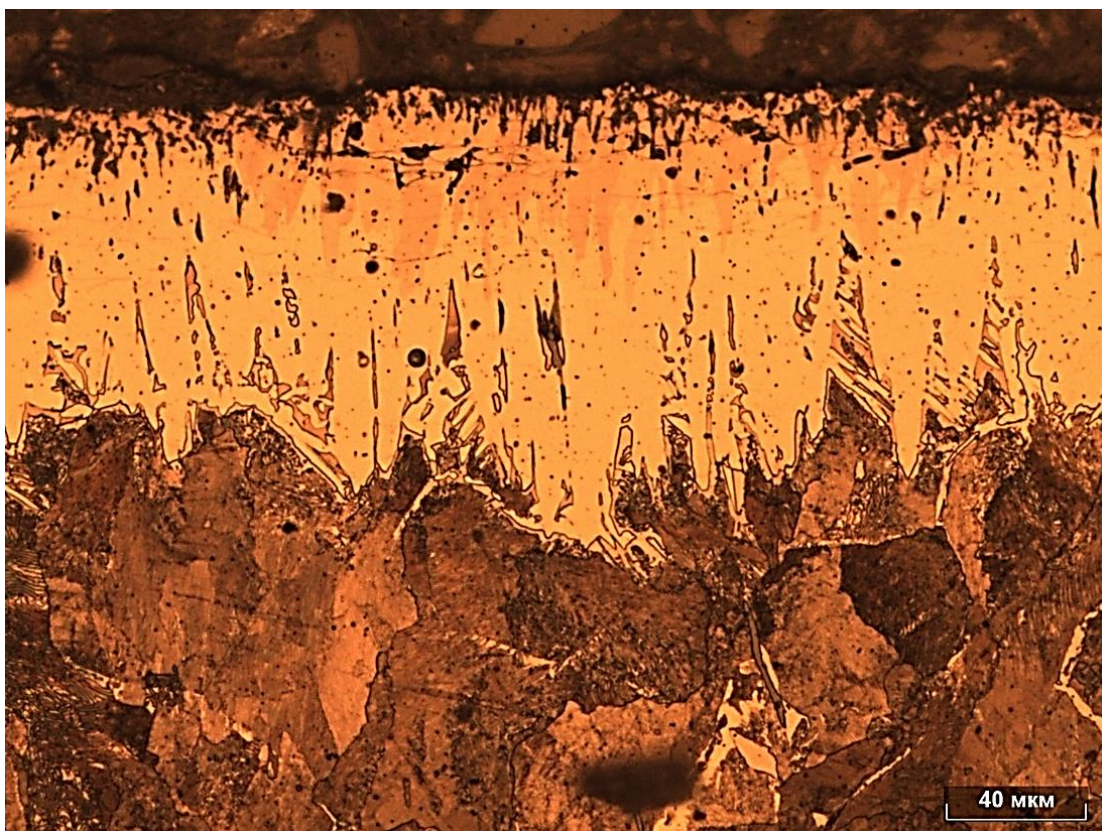


Рисунок 5.2 – Микроструктура однофазного боридного слоя на стали Ст3, полученная насыщением бором, хромом и титаном в течение 4 часов

Как видно из представленных рисунков, при увеличении времени насыщения, толщина слоя боридов увеличивается в меньшей степени, однако, сплошность боридных игл значительно возрастает. Кроме того, в верхней части боридного слоя просматриваются иглы высокобористой фазы. В силу особенностей высокобористой фазы (высокие показатели твердости и хрупкости, значительный коэффициент линейного расширения), при охлаждении с температуры насыщения в слое высокобористой фазы и по границе между фазами FeB и Fe_2B формируются трещины в направлении, параллельном поверхности образца. При дальнейшей эксплуатации изделия с двухфазным боридным слоем возможен скол высокобористой фазы.

Результаты анализа покрытия, приведенного на рисунке 5.1, на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6.0, приведены на рисунке 5.3. Как видно, на представленной дифрактограмме, диффузионный слой преимущественно состоит из высокобористой и низкобористой фаз. Кроме боридов железа, в покрытии также содержится значительная часть боридов хрома. Титан собственных боридов не образует,

однако, может легировать борид железа. Ввиду значительного присутствия углерода на поверхности диффузионного боридного покрытия присутствует карбид титана, так как титан имеет большее сродство к углероду нежели к бору. Кроме карбида титана в покрытии имеется также силицид титана. Отсутствие боридов титана объясняется его малой растворимостью в железе, тогда как хром неограниченно растворим в железе, что позволяет ему в большей степени взаимодействовать с диффундирующими бором и углеродом.

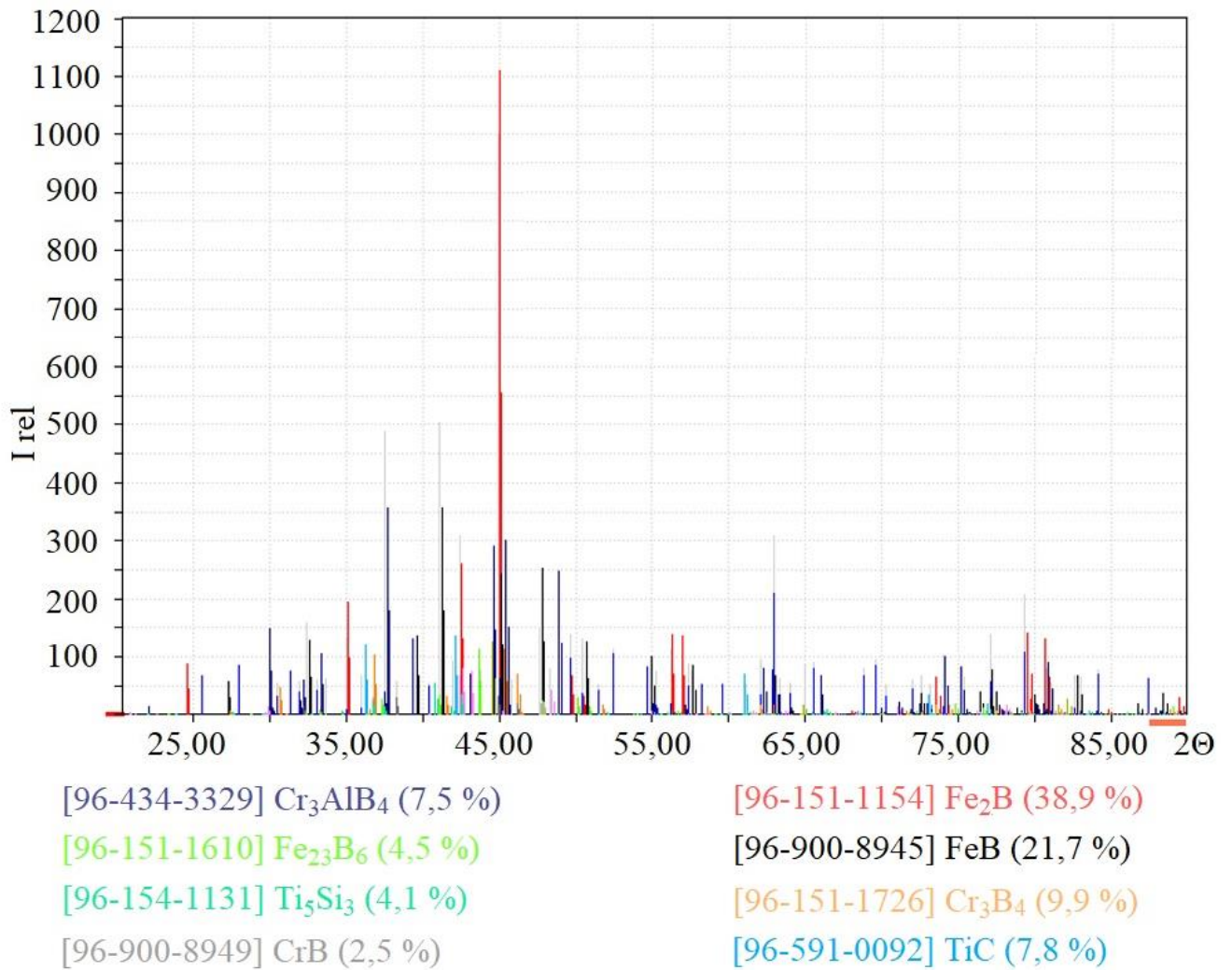


Рисунок 5.3 – Фазовый состав диффузионного слоя на стали Ст3 после одновременного насыщения бором, хромом и титаном. Дифракционные максимумы железа на данной диаграмме не показаны

Исследования шероховатости поверхности до и после диффузионного упрочнения показали, что до насыщения шероховатость поверхности образцов не превышала 0,2 мкм. После насыщения, шероховатость выросла до 0,45 мкм. Как видно

из представленных рисунков, большая часть поверхности упрочненного образца покрыта кристаллическими образованиями, предположительно состоящими из боридов железа и титана [41, 155]. Данное утверждение сформулировано, основываясь на совокупности энергодисперсионного и рентгенофазового анализов.

После снятия части покрытия (полировки иглообразных выростов на поверхности образца) алмазной пастой зернистостью 0,5 мкм, дифракционные максимумы, соответствующие карбиду и силициду титана исчезают, кроме того, значительно снижается и содержание боридов хрома. – Все это свидетельствует о том, что данные соединения находятся преимущественно на поверхности диффузионного покрытия и формируют характерный ее рельеф.

Структура поверхности диффузионных покрытий на стали 45 представлена на рисунках 5.4 и 5.5.

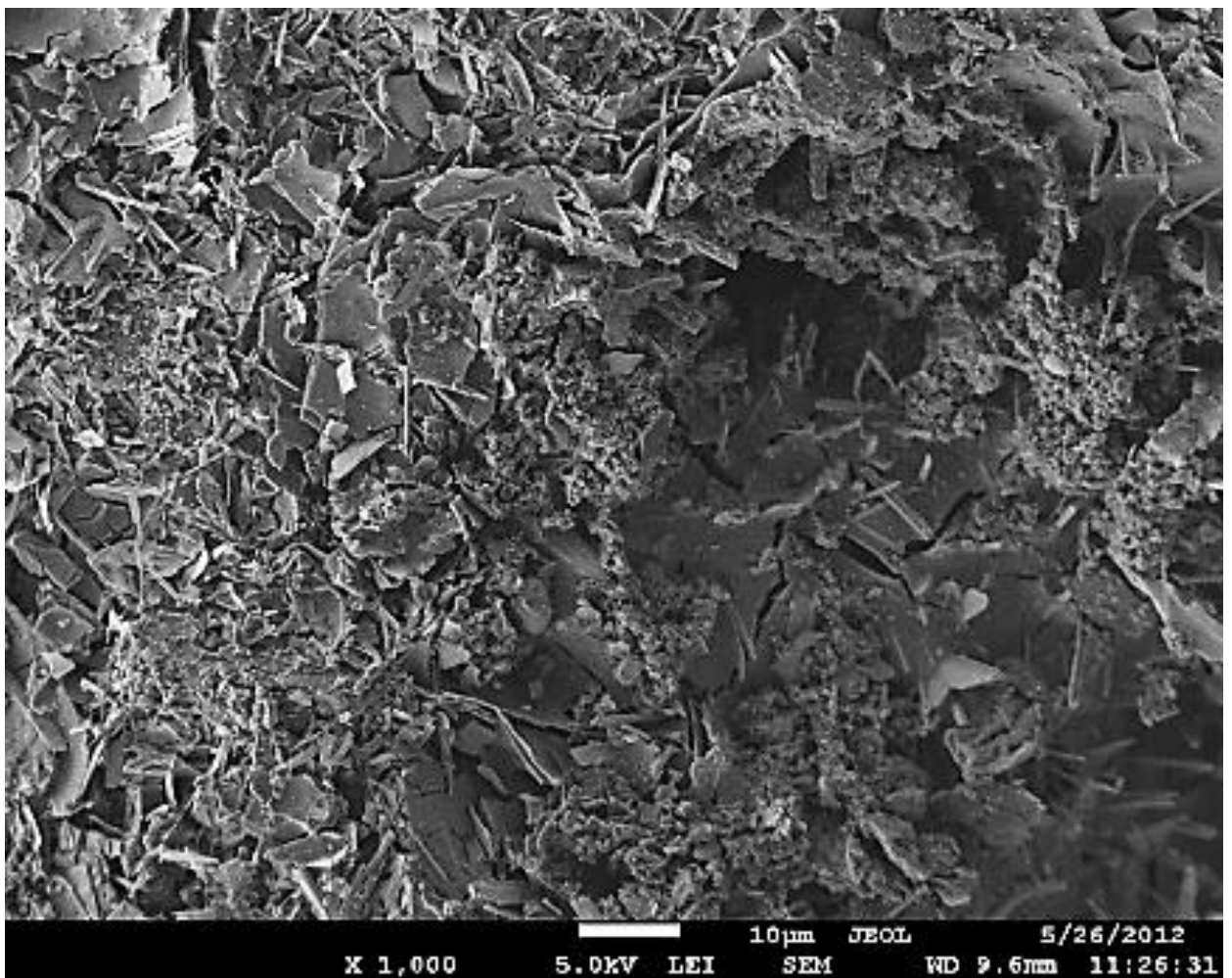


Рисунок 5.4 – Микроструктура поверхности диффузионного покрытия на стали 45, полученного насыщением стали бором

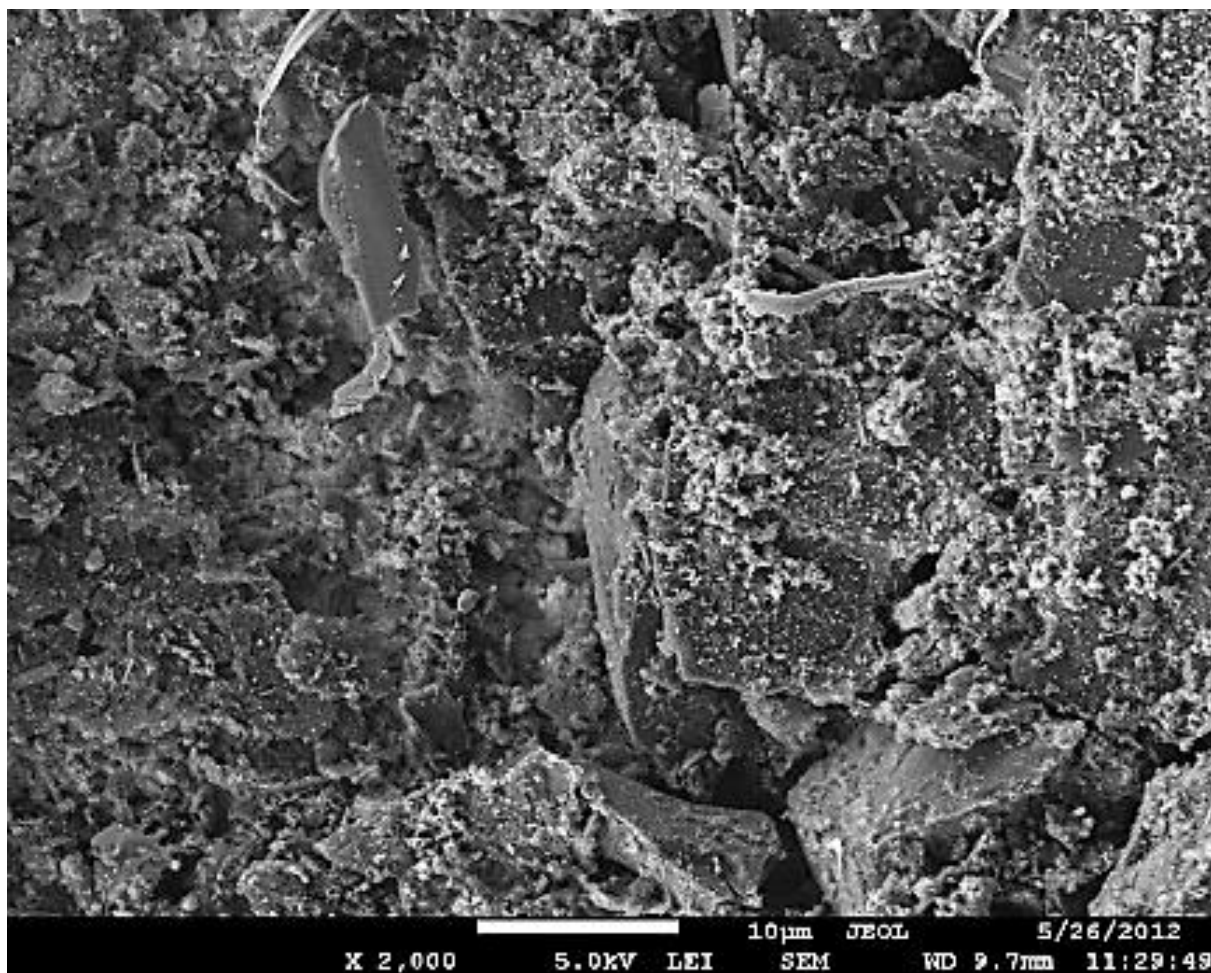
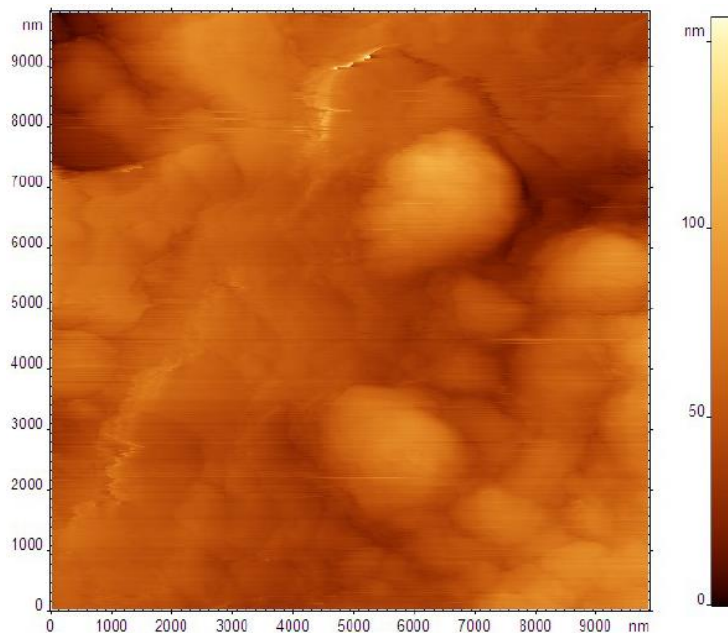


Рисунок 5.5 – Микроструктура поверхности диффузионного покрытия на стали 45, полученного комплексным насыщением стали бором, хромом и титаном

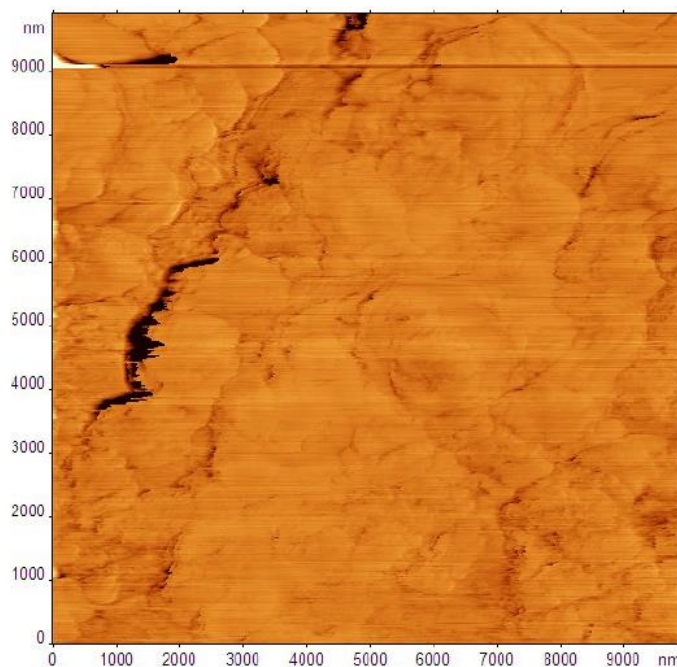
Как видно из представленных изображений на рисунке 5.4, поверхность диффузионного слоя на углеродистой стали в случае однокомпонентного борирования стали представляет собой преимущественно пластинчатые формирования. Тогда как при одновременном насыщении бором, хромом и титаном пластинчатых формирований не обнаруживается (см. Рисунок 5.5). Кроме того, при полировке поверхности образца, рефлексы боридов хрома уменьшаются. Рефлексы карбидов и силицидов титана исчезают.

Проведено исследование поверхности стали 45 после ее химико-термической обработки: поверхность исследовалась методом контактной силовой микроскопии, при этом по одному из двух каналов фиксировалась топология поверхности, по другому каналу – латеральные (боковые) силы трения, возникающие в результате

трения зонда о поверхность в ходе сканирования, что позволяет измерить некоторые механические характеристики исследуемого материала на микро- и нано-уровне. Полученные результаты приведены на рисунке 5.6.



а



б

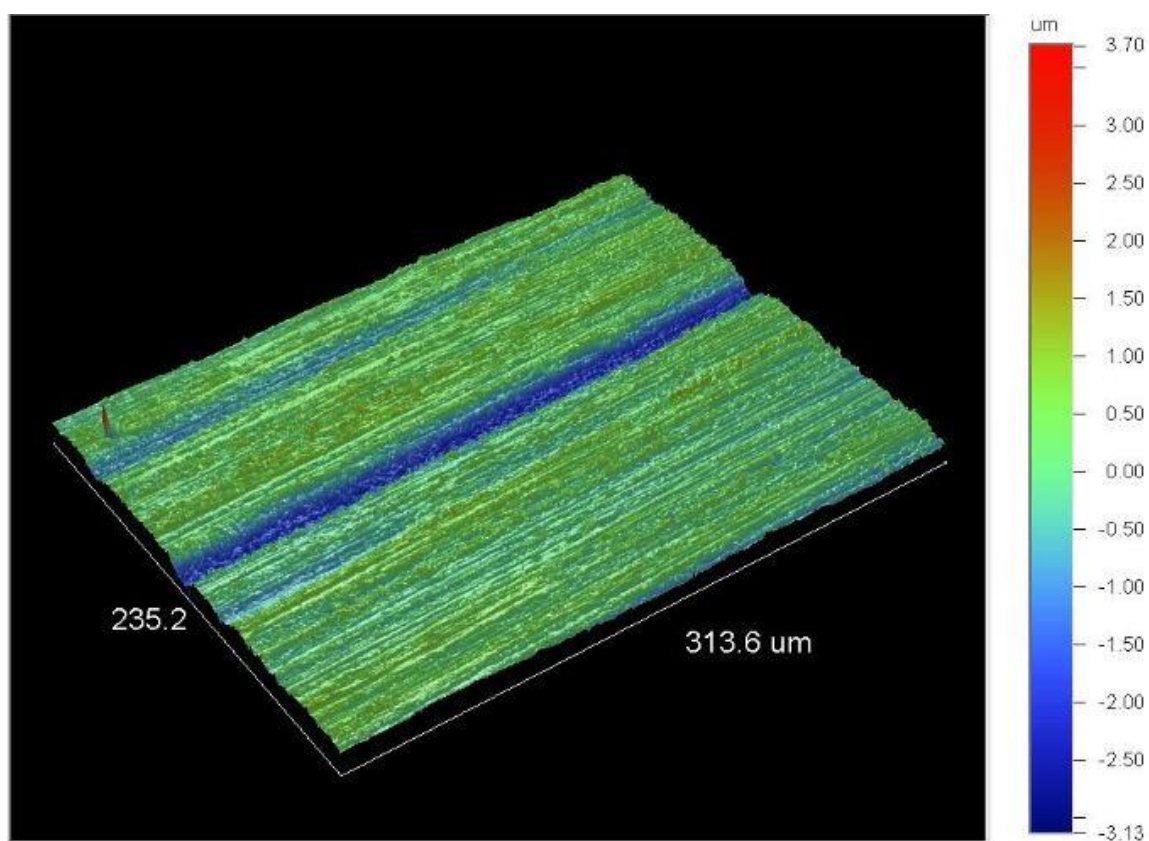
а – топология поверхности в режиме измерения перемещения зонда,
 б – топология поверхности в режиме измерения латеральных сил трения
 Рисунок 5.6 – Изображение микроструктуры поверхности борохромированной
 стали 45, полученное методом атомно-силовой микроскопии

Как видно из представленных на рисунке 5.6 изображений, рельеф образца после насыщения не превышает 120 нм. При этом на изображении, снятом в режиме регистрации латеральных (боковых) сил трения, присутствуют разрывы, характеризующие стыки между отдельными чешуйками на поверхности диффузионного слоя. В режиме топографии поверхности, снимаемой, как правило, при постоянном усилии контакта, эти границы между отдельными чешуйками сглаживаются ввиду несовершенства зонда, имеющего, как правило, радиус кривизны порядка 10-20 нм, что соизмеримо с размерами границ. Кроме того, сами чешуйки имеют некоторые флуктуации коэффициента трения, влияющего на итоговые силы трения. Данные флуктуации характеризуют неравномерность химического состава поверхности чешуек.

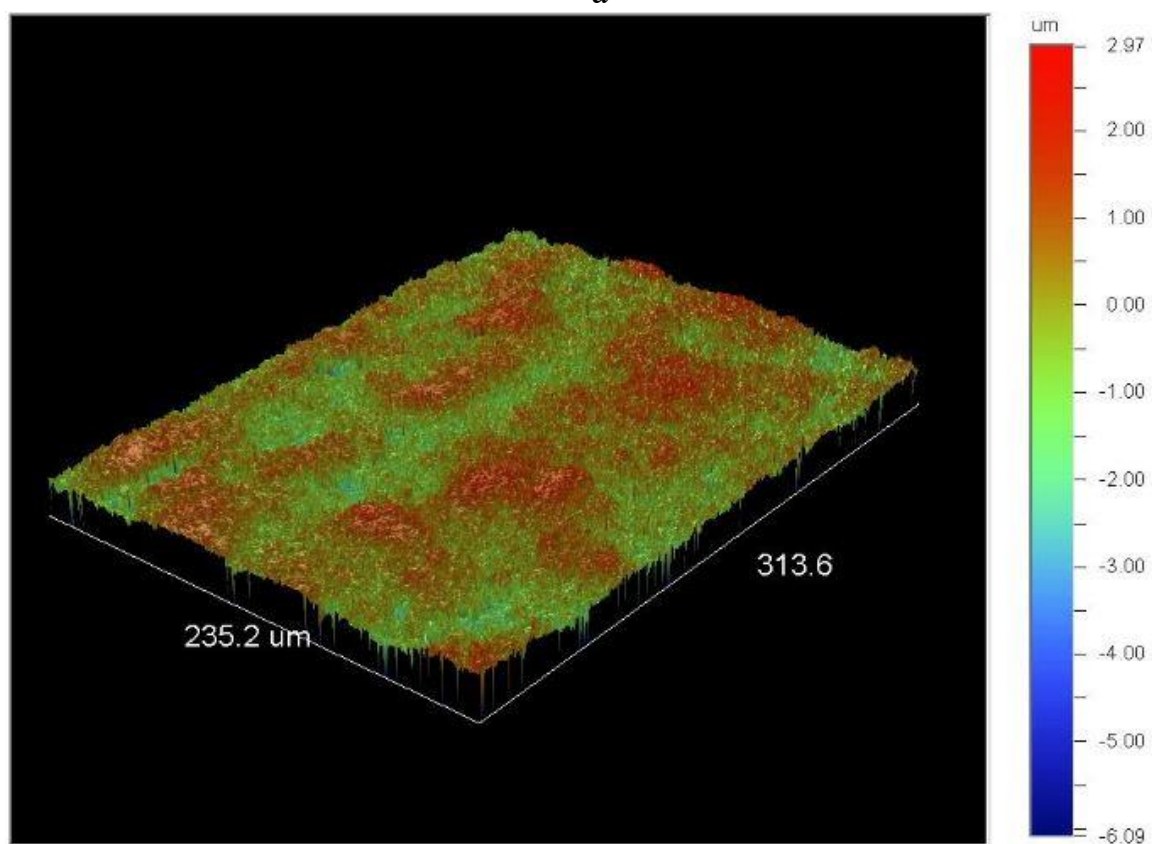
Шероховатость шлифованных поверхностей до и после борирования измеряли также при помощи лазерного профилографа-профилометра Veeco. В качестве образцов использовались параллелепипеды из стали Ст3 с размерами 15x10x50 мм. Две поверхности параллелепипедов были отшлифованы. На каждую из шлифованных сторон наносили насыщающие среды в виде обмазки разного состава: на одну сторону наносили состав для комплексного бор-хром-титанирования, а на вторую – состав для борирования. Размеры до и после борирования контролировали измерительным микроскопом ИМЦ-150.

Результаты исследования на лазерном профилографе-профилометре Veeco представлены на рисунке 5.7 и в таблице 5.1.

Как видно из рисунка 5.7 и таблицы 5.1, толщина образцов выросла в среднем на 0,18 мм в случае комплексного насыщения бором, хромом и титаном и на 0,17 мм в случае однокомпонентного борирования. Толщина диффузионных слоев при этом составила 163,3 и 145,5 мкм для комплексного бор-хром-титанирования и борирования соответственно. Шероховатость при этом изменилась более кардинально: при комплексном насыщении бором, хромом и титаном шероховатость R_A выросла на 130% или в 2,3 раза (с 336,71 нм до 782,90 нм), при однокомпонентном борировании рост шероховатости произошел на 165% или в 2,7 раз (с 370,06 нм до 980,24 нм).



а



б

а – до химико-термической обработки, б – после химико-термической обработки

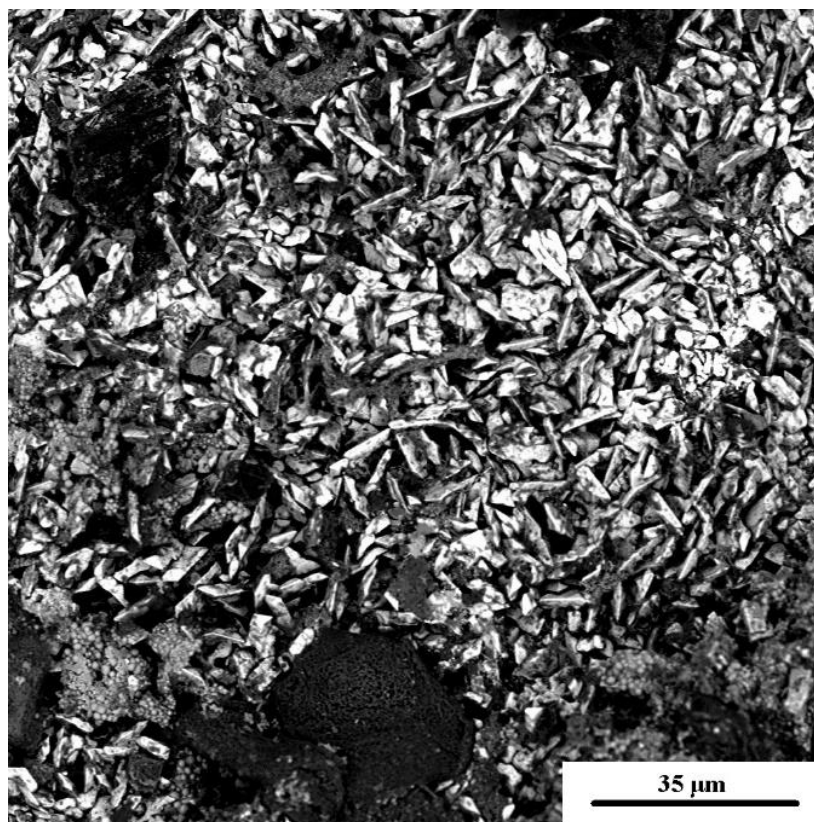
Рисунок 5.7 – Шероховатость шлифованной поверхности стали Ст3

Таблица 5.1 – Результаты замеров шероховатости и размеров

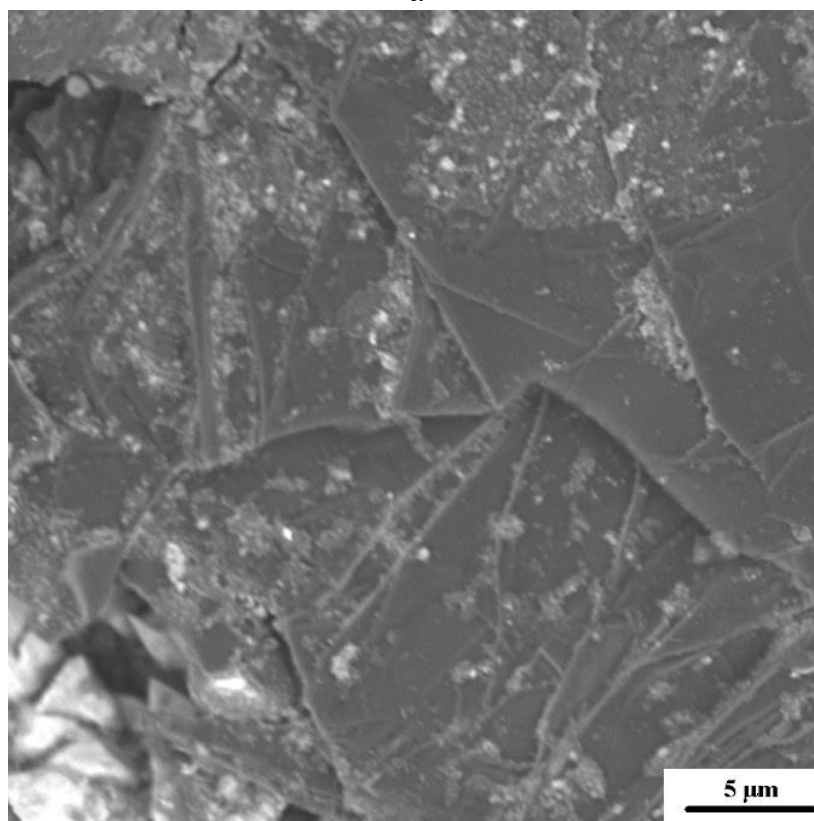
Размер до насыщения, мм		Размер после насыщения, мм		Шероховатость до насыщения R _A , нм		Шероховатость после насыщения R _A , нм	
Сторона 1	Сторона 2	Сторона 1	Сторона 2	Сторона 1	Сторона 2	Сторона 1	Сторона 2
9,64	9,60	9,76	9,75	330,87	364,25	774,55	1390,00
				405,57	306,40	609,93	1030,00
9,53	9,56	9,74	9,74	302,23	355,40	782,77	1060,00
				408,04	400,99	852,87	808,97
9,53	9,56	9,74	9,74	295,36	398,38	1007,00	695,57
				278,19	394,93	670,29	896,88
Средние значения							
9,57	9,57	9,75	9,74	336,71	370,06	782,90	980,24

Микроструктура соответствующих поверхностей после насыщения, полученная с помощью РЭМ представлена на рисунке 5.8. При помощи электронной микроскопии в работе [178] были построены микроэлектронограммы некоторых соединений бора, углерода и железа. В результате чего установлены следовые количества борированного цементита с брутто-формулами от $Fe_3C_{0,6}B_{0,4}$ до $Fe_3C_{0,2}B_{0,8}$, а также наличие следов бористого цементита и моноборида железа. При этом моноборид железа в виде зародышей размерами 10–20 нм располагается на поверхности контакта боридных игл с основным материалом, бористый цементит расположен как правило, в переходной зоне, в местах, близких к границе раздела фаз (чаще всего на пластинах цементита).

В данной работе идентификация фаз при зондовой микроскопии проводилась методом фазового контраста и в режиме измерения латеральных сил трения. Результаты исследований на зондовом микроскопе FEMTOSKAN и сравнение их с результатами исследования на просвечивающем электронном микроскопе ЭВ–125К приведены на рисунке 5.9.



а

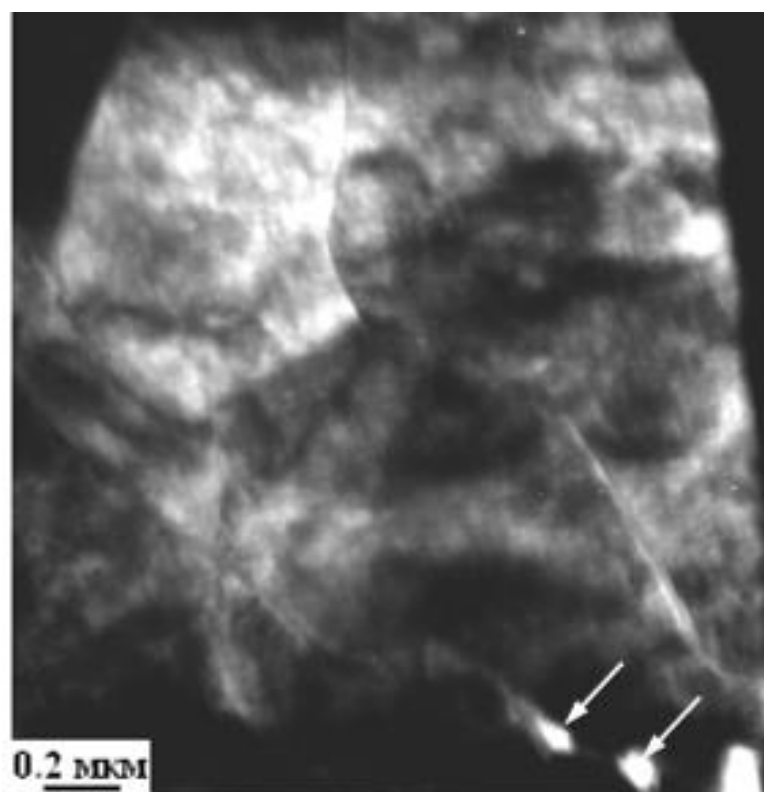


б

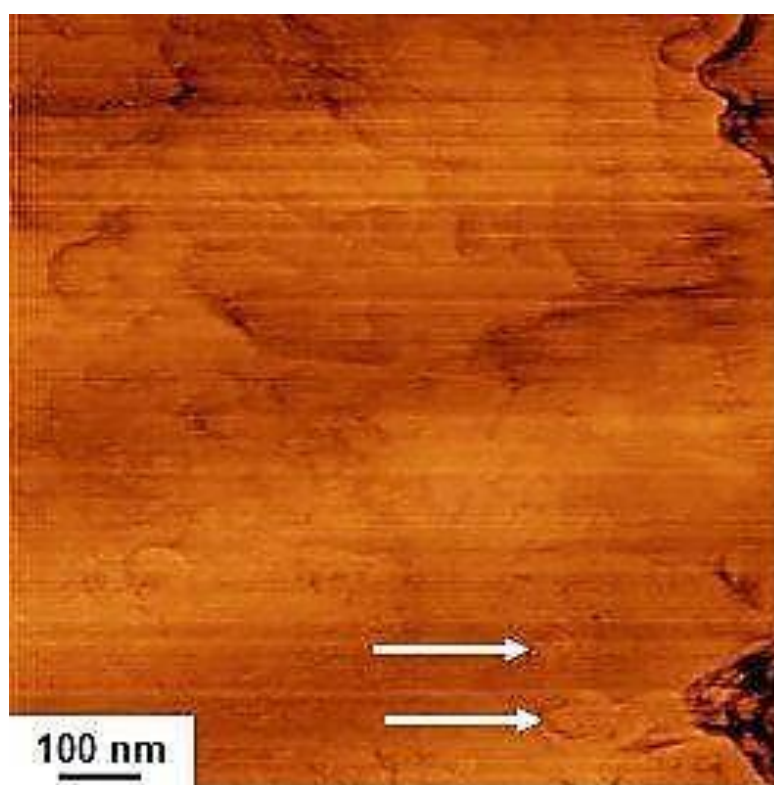
а – область с повышенной шероховатостью (красные области на рисунке 5.7б);

б – область с низкой шероховатостью (зеленые области на рисунке 5.7б)

Рисунок 5.8 – Электронно-микроскопическое изображение поверхности стали Ст3 после комплексного насыщения бором, хромом и титаном



а



б

а – просвечивающей электронной микроскопии б – сканирующей зондовой микроскопии.
Белыми стрелками отмечены частицы борида Fe_2B (а, б), расположенные на границах кристаллов FeV

Рисунок 5.9 – Микроструктура игл FeV, полученная методами ПЭМ и АСМ

На рисунке представлены изображения иглы борида железа с зародышами гемиборида железа Fe_2B на стали 5ХНВМФ [178] (рисунок 5.9, а), а также гемиборида железа и диборида хрома CrB_2 на стали 5ХНВМФ, подвергнутой борохромированию [102]. Размеры зародышей гемиборида железа находятся в интервале от 60 до 150 нм, тогда как зародыши диборида хрома имеют размеры порядка 30–70 нм.

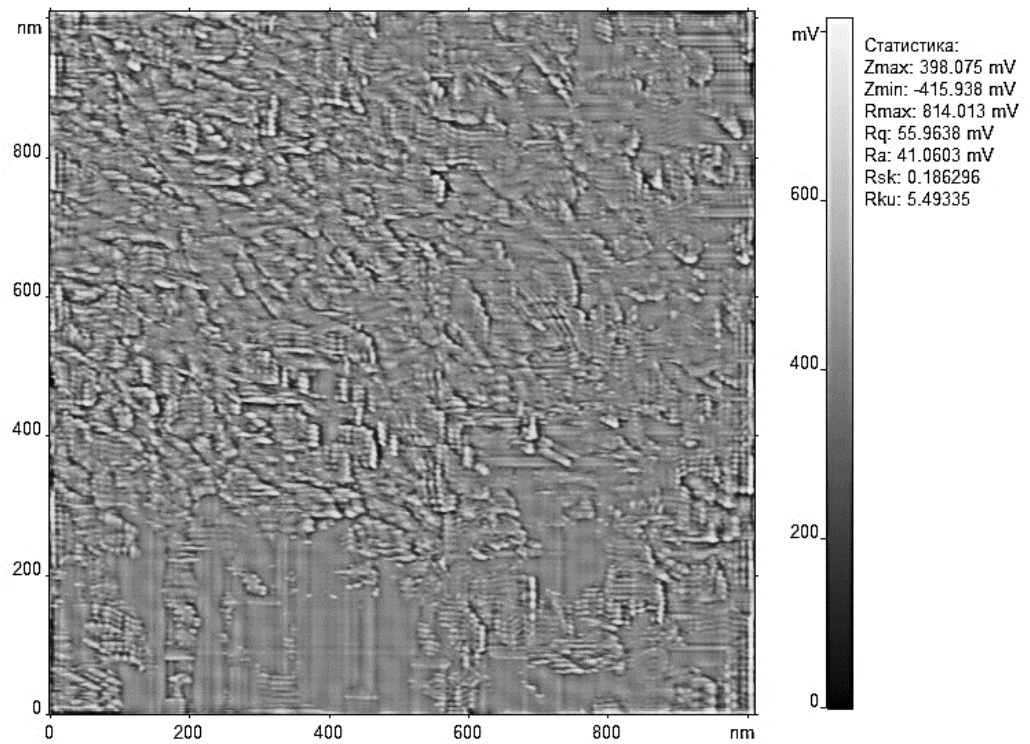
Изображения в режиме топографии зачастую характеризуются низким уровнем контраста и малой степенью информативности. Большую информативность имеют изображения, полученные в режиме полуконтактной микроскопии, методом фазового контраста.

При данном способе, в отличие от режима топографии, регистрируется информация не только о колебаниях зонда в вертикальной и горизонтальной плоскости, но и о поворотах и угле закручивания консоли зонда (фазе колебаний). Данный способ был применен для получения изображения тонкой структуры верхней части переходной зоны. Само изображение и трехмерная реконструкция поверхности представлены на рисунке 5.10.

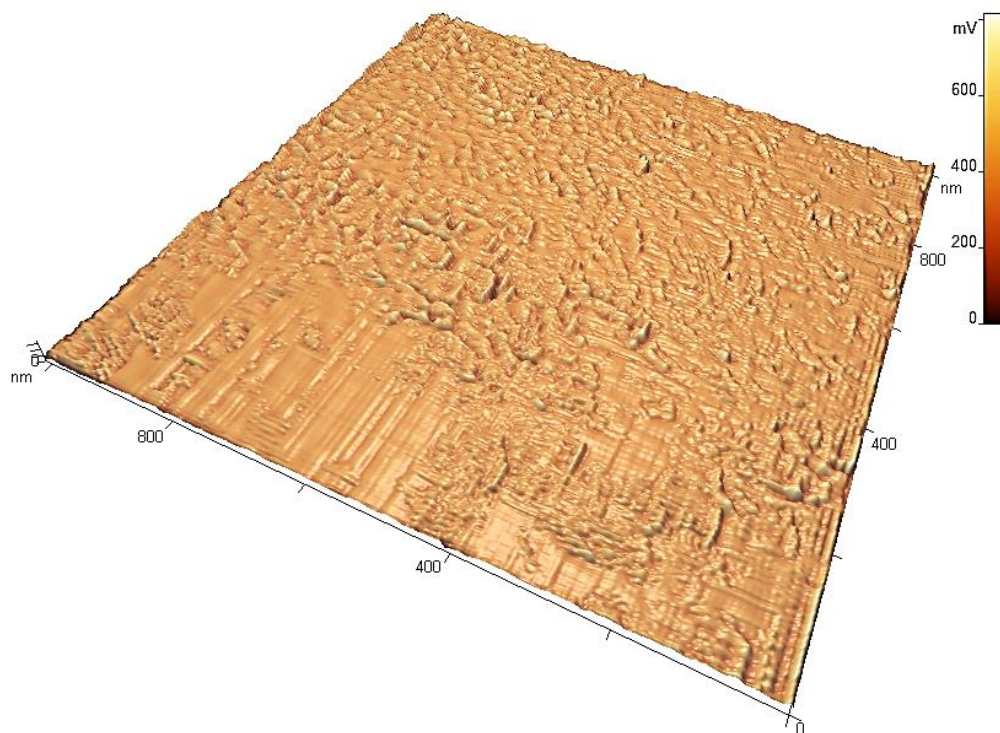
В нижней части изображения микроструктуры на рисунке 5.10а видны фрагменты боридных игл, большую часть изображения занимает переходная зона, представляющая собой борированный перлит и включения карбоборидов и зародышей боридов. Цементит в составе перлита, обычно имеющий форму пластин, при борировании дробится на отдельные фрагменты, форма пластин при этом приближается к кубической (рисунок 5.11). Механические свойства борированного перлита растут: увеличивается прочность, пластичность, повышается дисперсность.

Это достигается благодаря тому, что:

1. происходит нисходящая диффузия углерода, оттесняемого бором из формирующегося слоя боридов железа;
2. диффундирующий из боридного слоя бор замещает часть атомов углерода в цементите, что приводит к формированию карбоборидов железа, имеющих чаще всего неправильную структуру, близкую к глобулярной или кубической;



а



б

а – структура верхней части переходной зоны, полученная методом АСМ микроскопии,
 б – трехмерная реконструкция изображения верхней части переходной зоны
 Рисунок 5.10 – Структура и трехмерная реконструкция изображения верхней части переходной зоны на стали Ст 3 после одновременного бор-хром-титанирования

3. при борировании цементита, бор, вытесняя углерод и способствуя встречной диффузии железа, дробит цементитные пластины с образованием осколков неправильной формы, расположенных хаотично. Большая часть образовавшихся в результате дробления пластин осколков остается на месте бывших пластин;

4. в результате нисходящей из боридного слоя диффузии бора и углерода, количество перлита в переходной зоне углеродистых сталей растет, в результате чего структура переходной зоны приближается к структуре эвтектоидных сталей с содержанием углерода на уровне 0,8 масс. % углерода.

Как видно из представленных на рисунках 5.10 и 5.11 микроструктур, в верхней части переходной зоны, расположенной под слоем боридов при бор–хром–титанировании стали Ст3 практически отсутствует феррит, хотя в исходном материале его доля достигает 80%. При этом подавляющее количество пластин цементита разрушено на фрагменты, имеющие средние размеры 20–45х80–180 нм в плоскости шлифа. Кроме того, наблюдается значительная текстурованность цементитных пластин в направлении диффузии бора: от боридного покрытия в направлении сердцевины образца. Такая текстура образуется в результате совместной диффузии бора и вытесняемого бором углерода в направлении от обрабатываемой поверхности вглубь материала: все структуры, мешающие диффузионным потокам, растворяются, тогда как структуры, параллельные концентрационному градиенту имеют большие шансы избежать растворения либо вырасти из зародыша до приемлемых размеров.

На рисунке 5.11 представлена фотография микроструктуры границы переходной зоны с непосредственно боридным слоем. Изображение получено при помощи программно-аппаратного комплекса Thixomet[®]. Кроме того, для выявления данной структуры использовались специальные методы исследования – метод «круговой поляризации» (C–DIC). А также специальное травление, включающее следующие шаги:

- травление 5% спиртовым раствором йода до появления темно-серого цвета шлифа;
- травление пересыщенным раствором пикрата натрия;

- полировка на фетровом круге в течение 15–30 с;
- травление 2% спиртовым раствором плавиковой кислоты в этиловом спирте.



Рисунок 5.11 – Микроструктура границы слоя боридов и переходной зоны на стали Ст3 после диффузионного бор–хром–титанирования. Одиночной стрелкой показан первоначальный перлит, двойной стрелкой показан перлит, образовавшийся в результате диффузии атомов углерода, бора и хрома вглубь материала

Специальное травление применено для того, чтобы выявить структуру именно переходной зоны, расположенной под слоем боридов, так как травление отдельно спиртовым раствором йода, пикрата натрия либо спиртовым раствором плавиковой кислоты получить контрастных и четких снимков не позволяют. Применение растворов микроскопии также желаемого эффекта не дает, вероятно в силу иного метода исследования, для которого требуются другие приемы выявления микрострук-

туры и иной набор травителей, подбор которых – очень трудоемкая задача. Исследование тонкой структуры переходной зоны на просвечивающем электронном микроскопе также представляет значительную трудоемкость в плане приготовления качественных препаратов.

Как видно из изображения, вновь образуемый в ходе борирования перлит структурирован параллельно направлению градиента концентрации. Детализированное изображение борированного перлита, полученное с помощью просвечивающей микроскопии, с полуразрушенными цементитными пластинами проведено в работе [178], на рисунке 5.12 приведено панорамное изображение боридного диффузионного слоя, полученное с применением специального травления и оптической микроскопии в контрасте C–DIC. На рисунке 5.13 представлено изображение борированного перлита с фрагментированными цементитными пластинами.

Как видно из рисунков 5.12 и 5.13, перлит, изначально существовавший в стали до диффузионного насыщения, цементитные пластины в котором расположены по нормали к направлению градиента концентраций бора, весь подвергся фрагментации, тогда как пластины новообразованного перлита выстроены вдоль линий градиента концентраций и значительной фрагментации не подвергались.

Приведенная на рисунке 5.13 структура представляет собой полностью фрагментированное в результате диффузии бора зерно перлита, существовавшего изначально, до процесса борирования. Достаточно четко просматриваются отдельные блоки, составляющие приведенное на рисунке 5.13 зерно – ориентация цементита в этих блоках несколько рассинхронизирована. Кроме того, цементитные пластины в блоках, ориентированных под меньшим углом к направлению диффузии бора, фрагментированы в меньшей степени, чем пластины в блоках, перпендикулярных градиенту концентраций. Данный факт также подтверждает то, что диффузия бора идет по смешанному (реакционному и диффузионному по границам фаз) механизму, так как в силу радиуса атома бора, превышающего условие Юм-Розери, атомы бора имеют крайне малую растворимость как в α -, так и в γ -фазах, ограниченную уровнем в тысячные доли процента.

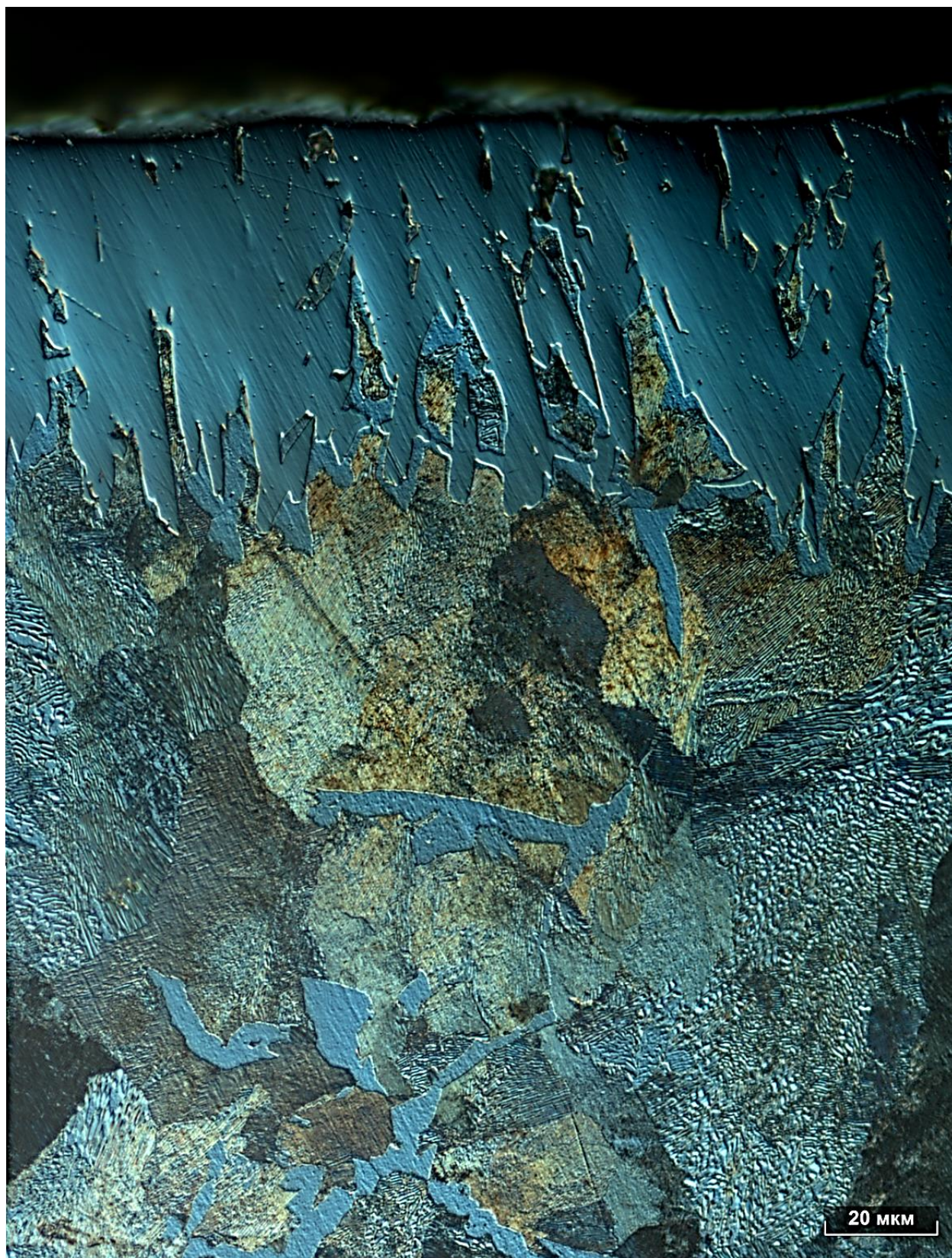


Рисунок 5.12 – Панорамное изображение диффузионного слоя на стали Ст3, полученного одновременным насыщением бором, титаном и хромом

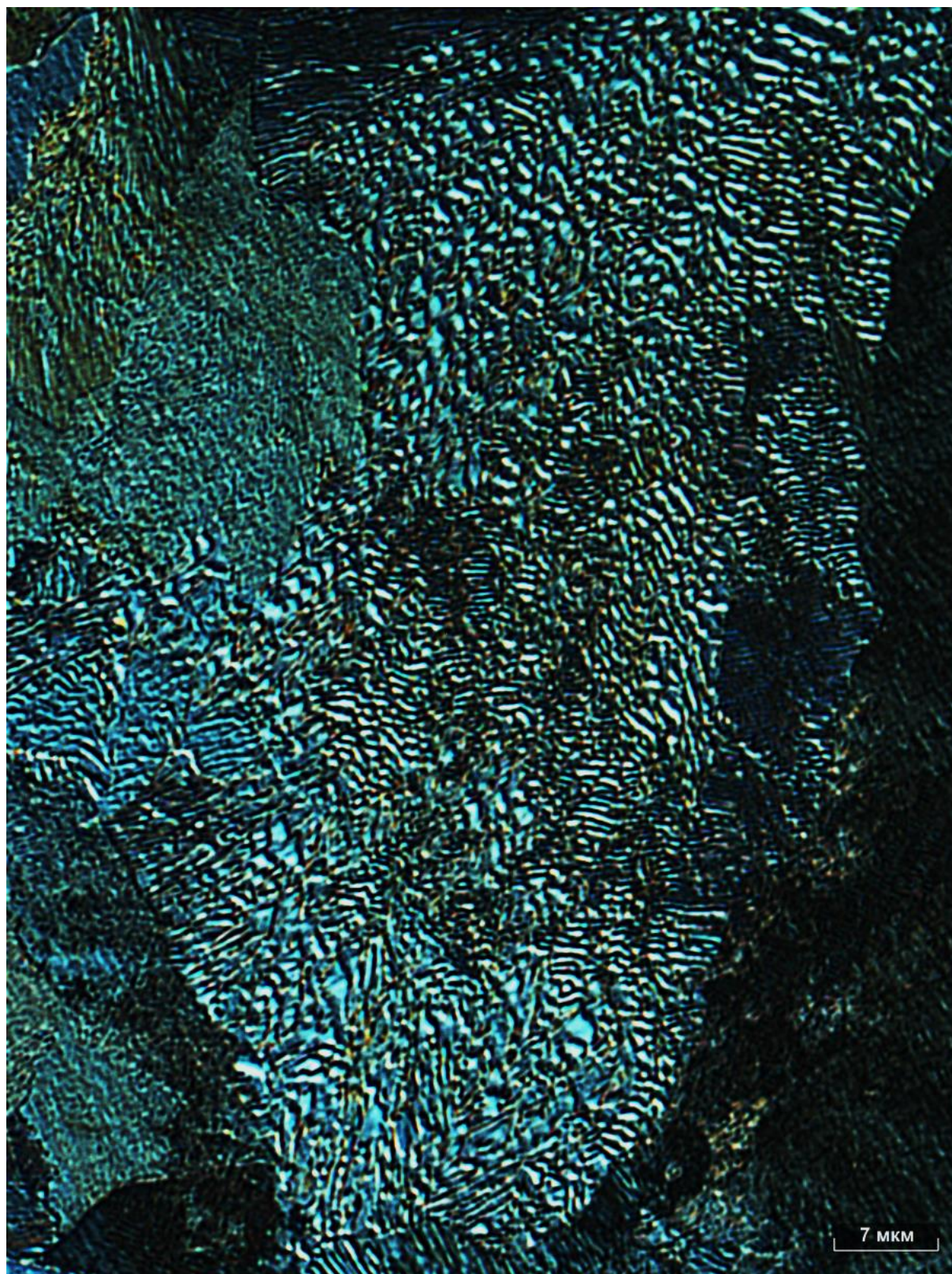


Рисунок 5.13 – Микроструктура перлита с фрагментированными цементитными пластинами

Таким образом, единственным путем реализации сколь-нибудь значимых величин диффузии, а равно и образования покрытия, основной фазообразующий элемент в котором представлен бором, является реакционный механизм.

Дополнительным подтверждением предположения о реакционном механизме диффузии бора являются данные рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН–6.0, приведенные на рисунках 5.14–5.15.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы образцов проводились на дифрактометре ДРОН-6. Для исследования применялась стандартная рентгеновская трубка с $\text{Cu K}\alpha$ -излучением, длина волны $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ и использованием пакета программ PDWin. Шаг сканирования составлял 0,05 градуса, время экспозиции в каждой точке равнялось 3 с.

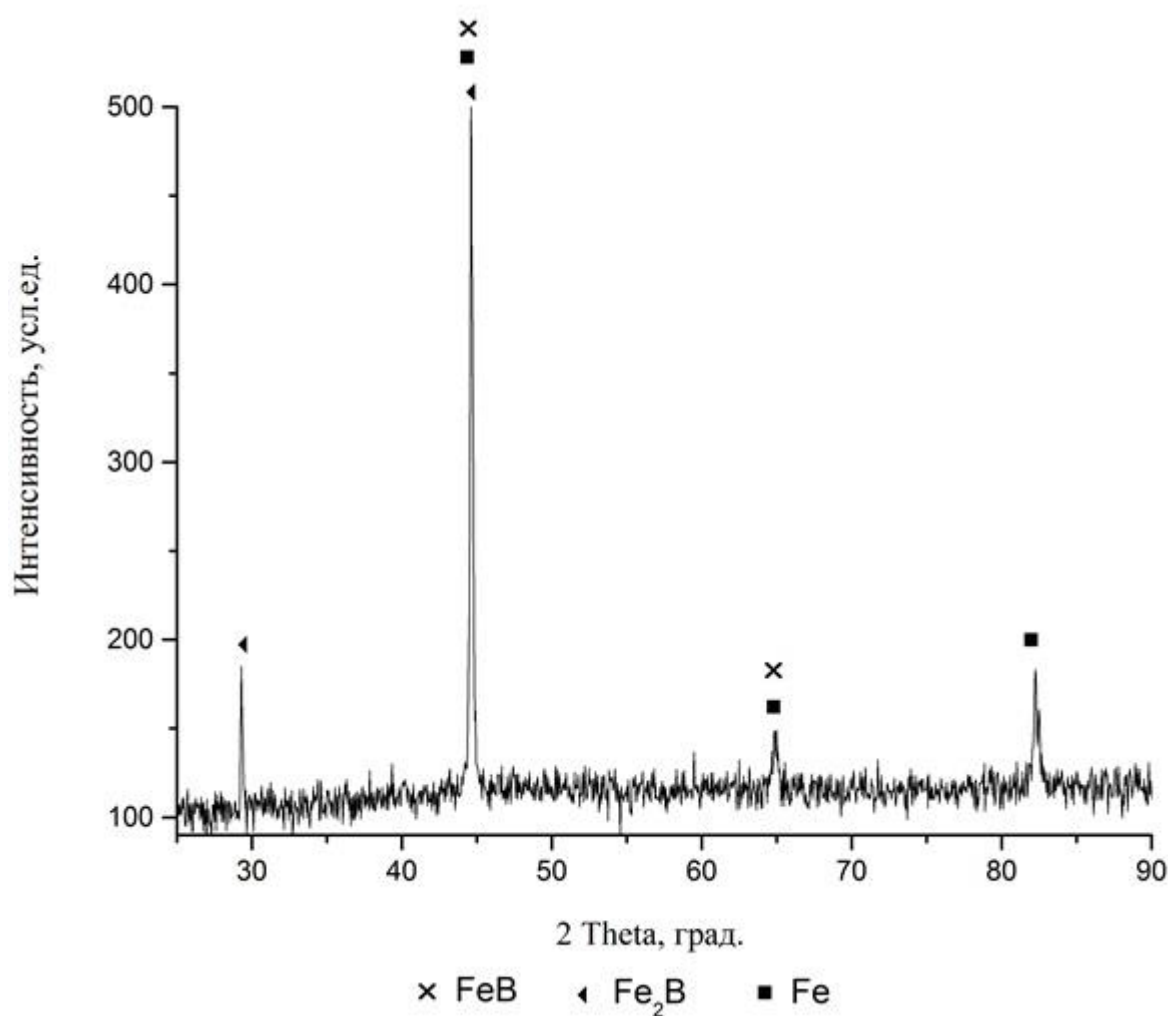


Рисунок 5.14 – Дифрактограмма образца стали 45, содержащей 0,48%С после борирования

Как видно из рисунка 5.14, наибольшую интенсивность имеет пик, соответствующий тройной точке «Fe–FeB–Fe₂B», пиков, соответствующих чистому бору в диффузионном покрытии не обнаружено. Комбинация железа с боридной фазой наблюдается в данном случае только для моноборида железа, в гемибориде железа присутствие железа в сколько-нибудь значимых количествах не обнаружено. Значимые пики других фаз также отсутствуют. Все вышеперечисленные факты свидетельствуют о диффузии бора путем первоначального образования моноборида железа с последующим распадом на гемиборид железа в результате подвода к реакционной границе железа путем встречной диффузии.

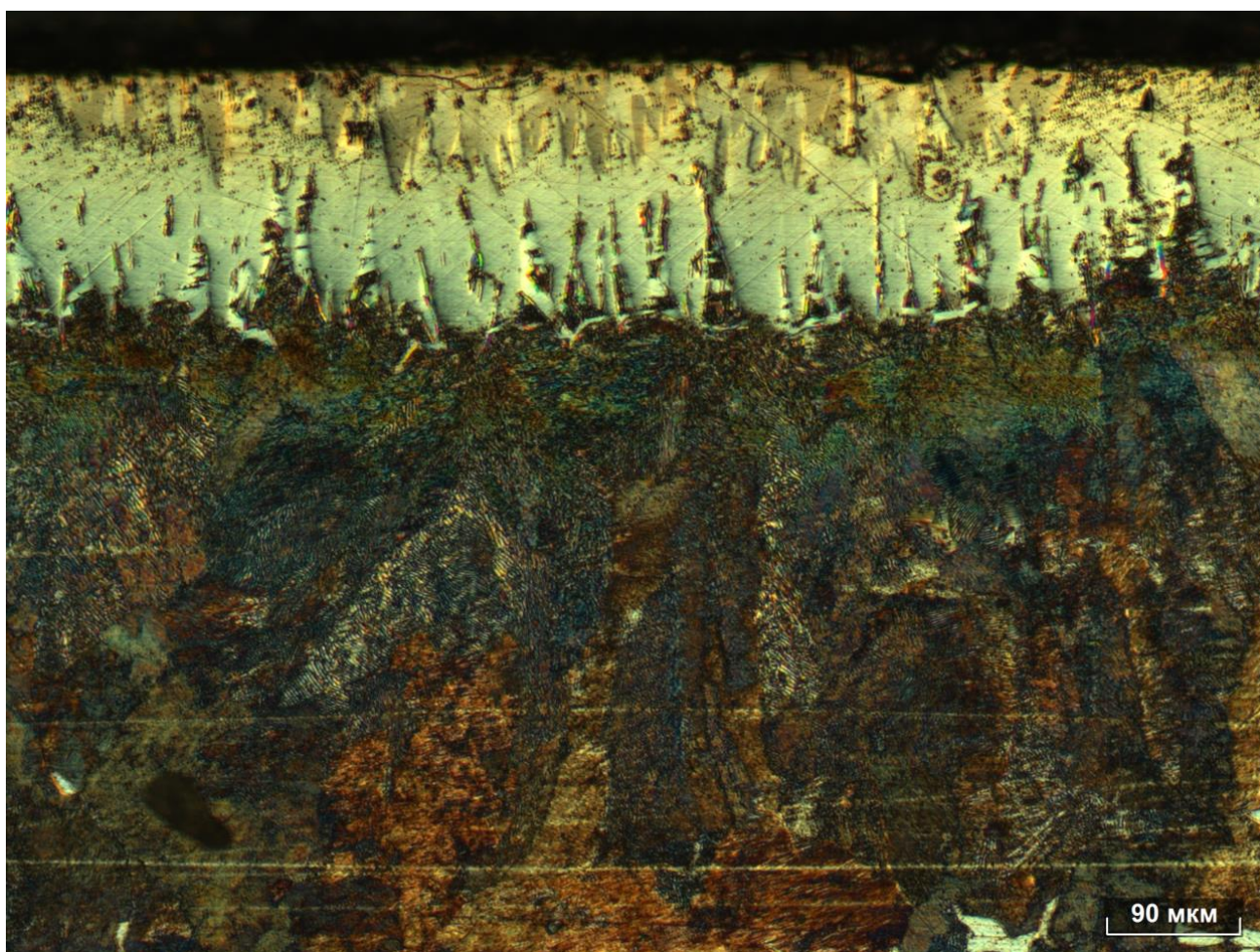


Рисунок 5.15 – Микроструктура бор-хром-титанового покрытия, полученного через барьерный слой меди толщиной 2,4 мкм

На рисунке 5.15 представлена микроструктура, а на рисунке 5.16 – дифрактограмма образца бор-хром-титанированной стали с предварительно нанесенным

медным покрытием, полученным методом магнетронного напыления. По литературным данным [5–9], медь увеличивает содержание высокобористой фазы, но при этом снижает ее твердость и микрохрупкость. На механические свойства низкобористой фазы (гемиборида железа), медь влияния практически не оказывает. Добавки меди в насыщающую среду не приводят к формированию высокобористой фазы в значимых количествах, пригодных для анализа. Тогда как предварительно нанесенное медное покрытие позволило сформировать на поверхности боридный слой из моноборида железа.

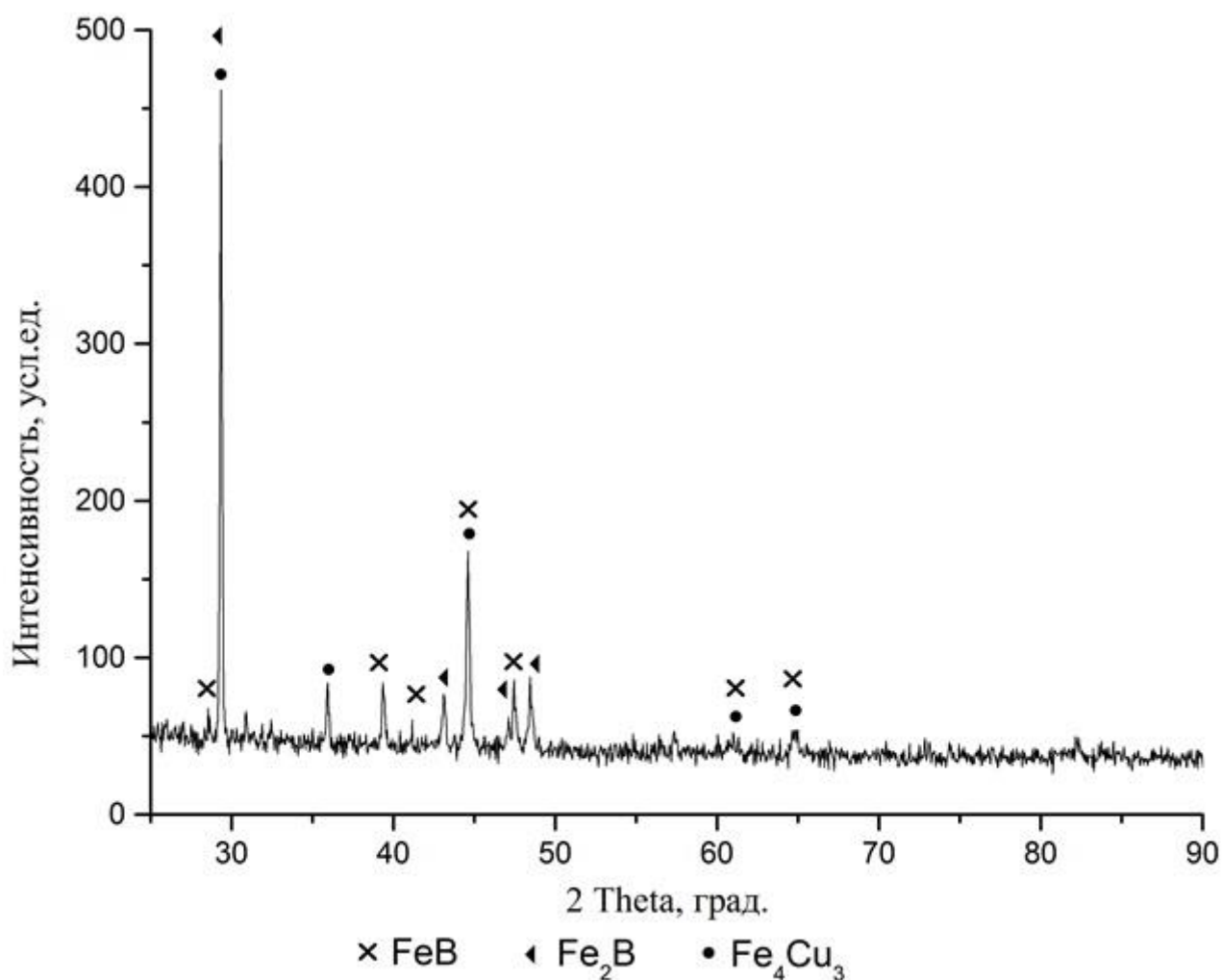


Рисунок 5.16 – Дифрактограмма бор-хром-титанового покрытия, полученного через барьерный слой меди толщиной 2,4 мкм

Процесс напыления осуществляли в вакуумной камере при давлении $3 \cdot 10^{-3}$ Па, в качестве газа-разрядообразователя использовался аргон особо высокой чистоты. В

качестве катодов были использованы катоды из чистой меди и чистого титана производства TORUS[®], время напыления составляло 20 минут. Скорость напыления и толщина пленки определялись в процессе напыления при помощи пьезометрических датчиков-мишеней. Режим напыления был подобран так, что скорость осаждения как меди так и титана были одинаковы и выбраны равными 2 нм/с, таким образом за 20 минут получались покрытия одинаковой толщины, равной 2,4 мкм. В качестве мишеней для напыления использовали шлифованные на алмазном круге пластины среднеуглеродистой стали 45 с содержанием углерода 0,48 %.

Образцы с заранее нанесенными металлическими покрытиями (медным - образец №1 и титановым - образец №2) подвергались химико-термической обработке в составах, содержащих бор, хром и титан [89, 90], по режимам, рекомендованным в работах [72, 75, 79, 82].

Исследование фазового состава покрытия показывает, что при напылении медного подслоя и последующей его химико-термической обработки происходит образование интерметаллида Fe_4Cu_3 . Данное соединение находится как самостоятельно в составе покрытия, так и легирует моноборид железа, в результате чего снижается его хрупкость [179]. Сведения об условиях формирования фазы Fe_4Cu_3 имеются в работах [180, 181]. По данным работ, образование интерметаллида Fe_4Cu_3 возможно как в результате температурного воздействия, так и в условиях комбинированного температурно-силового воздействия, при этом, силовое воздействие только интенсифицирует процесс образования. Вероятнее всего, наличие интерметаллида Fe_4Cu_3 способствует снижению хрупкости и твердости моноборида железа, однако, измерить механические свойства данного интерметаллида железа и меди не представляется возможным, так как в свободном виде и в приемлемых для измерения механических свойств количествах он не выделен.

Кроме того, судя по дифрактограмме, количество высокобористой фазы в случае применения меди как компонента диффузионного покрытия независимо от спо-

соба ее использования – в качестве добавки в насыщающую среду или как промежуточное покрытие, в слое существенно (на 10–14%) увеличивается количество высокобористой фазы. Данное утверждение подтверждается также данными микроструктурного анализа (рисунок 5.15).

Более темные части игл высокобористой фазы содержат в своем составе также интерметаллид Fe_4Cu_3 , так как в условиях однокомпонентного диффузионного насыщения бором получающийся моноборид не травится и на шлифах выглядит белым. Толщина высокобористой фазы в случае добавок меди находится в пределах, указанных в таблице 5.2.

Измерение толщины диффузионных покрытий проводили методом линий по ГОСТ 1763–68. Схема измерения и его результаты показаны на рисунках 5.17–5.18, а также указаны в таблице 5.2.

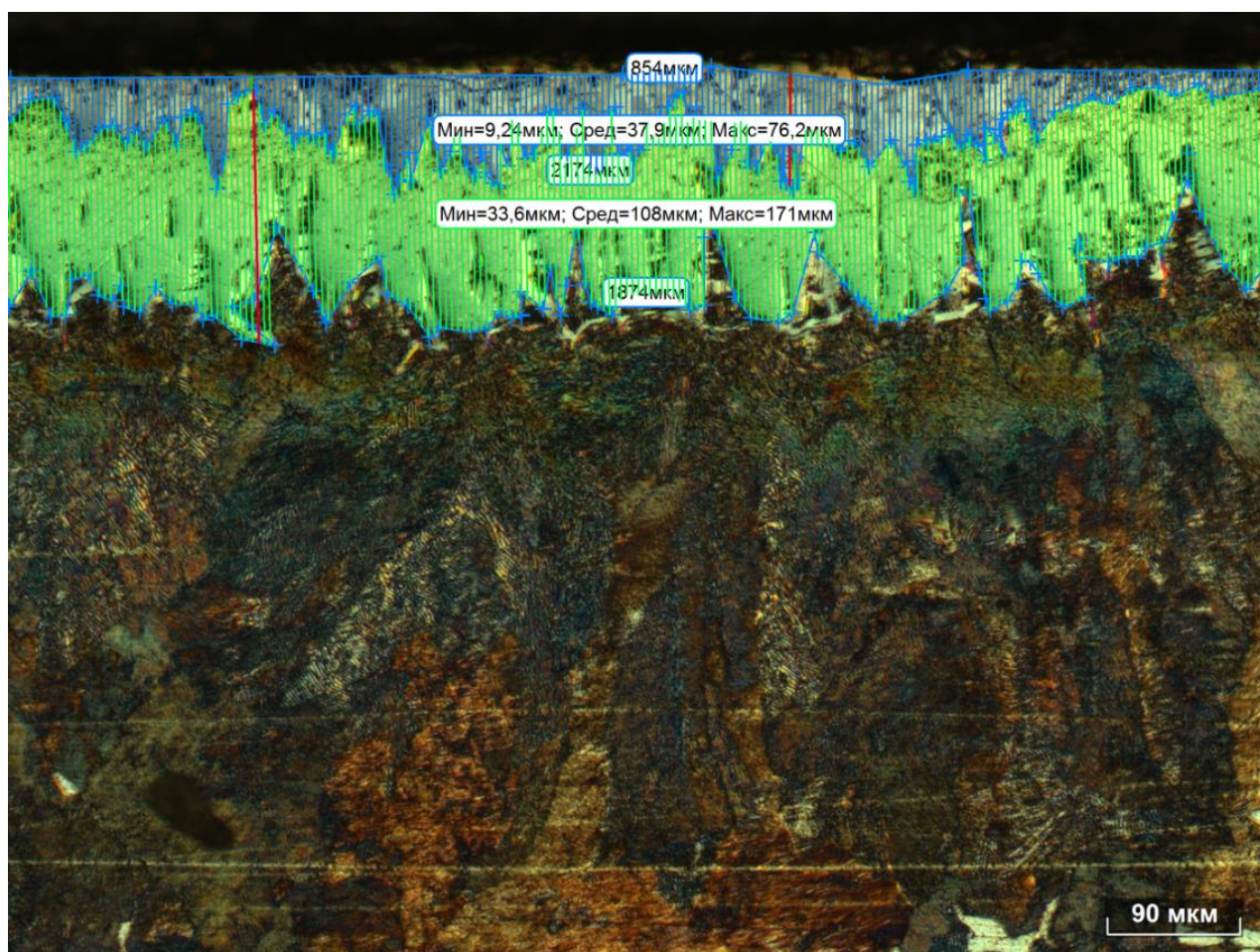


Рисунок 5.17 – Измерение толщины каждой фазы двухфазного боридного слоя

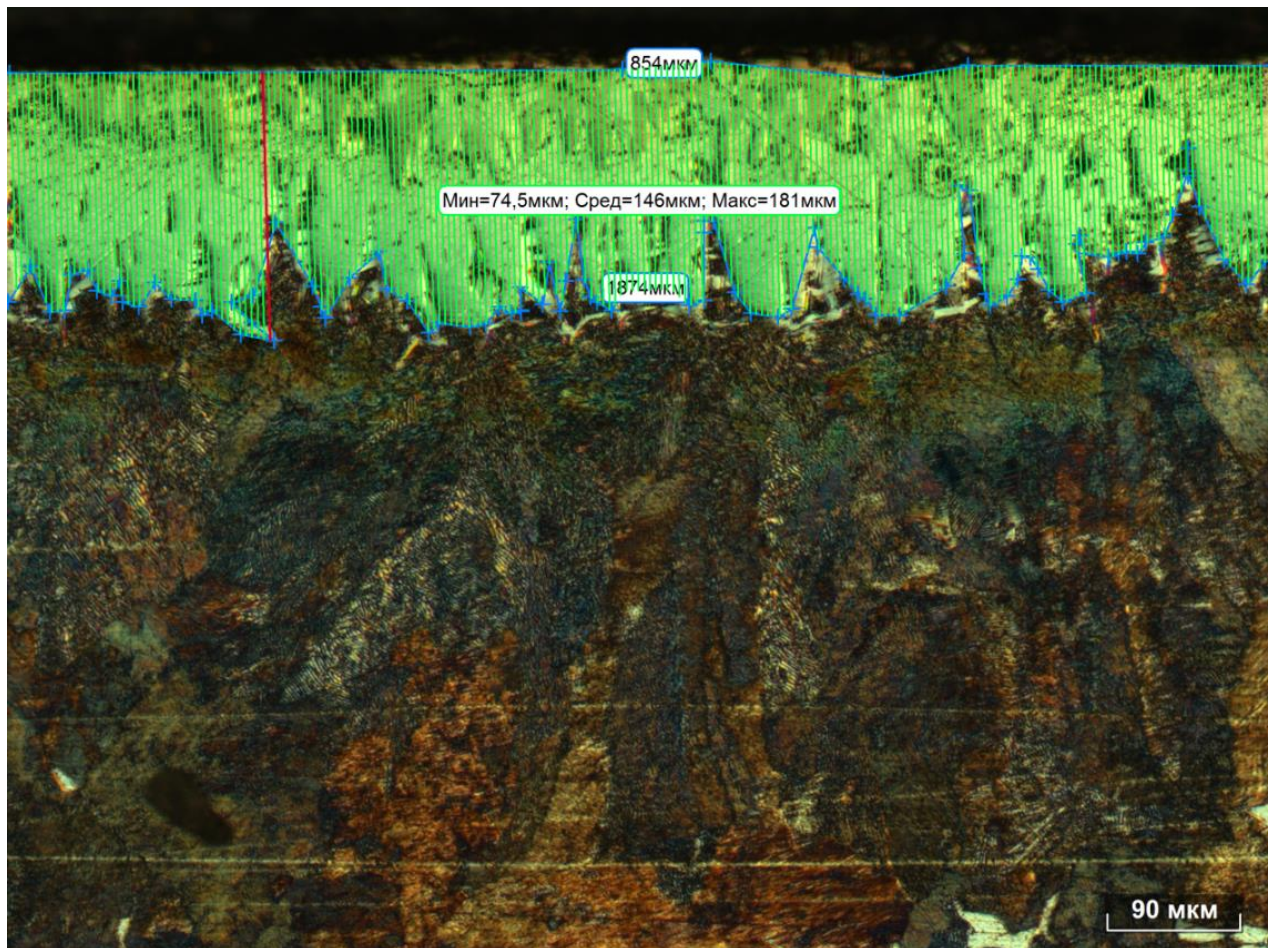


Рисунок 5.18 – Схема измерения общей толщины слоя боридов

Судя по приведенным выше данным, диффузионный слой имеет достаточную толщину, способную обеспечить его нормальную работоспособность. Толщина слоя высокобористой фазы находится в пределах от 9, 24 до 76,2 мкм, что в процентном отношении от общей протяженности слоя боридов составляет от 12,44 до 42 %, среднее отношение толщины высокобористой фазы относительно общей толщины диффузионного покрытия составляет 25,95%. Это достаточно много, так как данный слой имеет не только неудовлетворительные механические и эксплуатационные характеристики, но кроме того, неблагоприятное распределение поверхностных напряжений: в силу большего объема данной фазы, они являются растягивающими, что дополнительно создает предпосылки к самоскалыванию и отслаиванию данного подслоя под нагрузкой.

Таблица 5.2 – Результаты измерения протяженности фазовых составляющих и общей толщины боридного слоя

Объект измерения	Измеренная величина	Значение, мкм
Протяженность слоя фазы FeB	Минимальная глубина	9,24
	Максимальная глубина	76,2
	Среднее значение	37,9
Протяженность слоя фазы Fe ₂ B	Минимальная глубина	33,6
	Максимальная глубина	171
	Среднее значение	108
Слой боридов в целом	Минимальная глубина	74,5
	Максимальная глубина	181
	Среднее значение	146

Однако в случае добавления меди микротвердость и микрохрупкость диффузионного покрытия несколько падает, пластичность и устойчивость к отслаиванию возрастают.

Распределение микротвердости диффузионного покрытия на протяжении поперечного сечения образца представлено на рисунке 5.19.

Как видно из рисунка 5.19, при комплексном борировании через барьерный слой меди, толщиной 2,4 мкм, предварительно нанесенный на насыщаемую поверхность, образуется диффузионный слой, представляющий собой гемиборид железа Fe₂B (рисунок 5.20), имеющий среднюю микротвердость 1750 HV, что приблизительно соответствует по литературным данным 1800–1900 HV [9]. Микротвердость покрытия с добавлением меди составляет порядка 3550 HV, что свидетельствует во-первых, об образовании на поверхности образца моноборида железа, имеющего достаточно высокую твердость (1900–2100 HV); во-вторых, значительном повышении (примерно на 55–60%) микротвердости моноборида под влиянием меди.

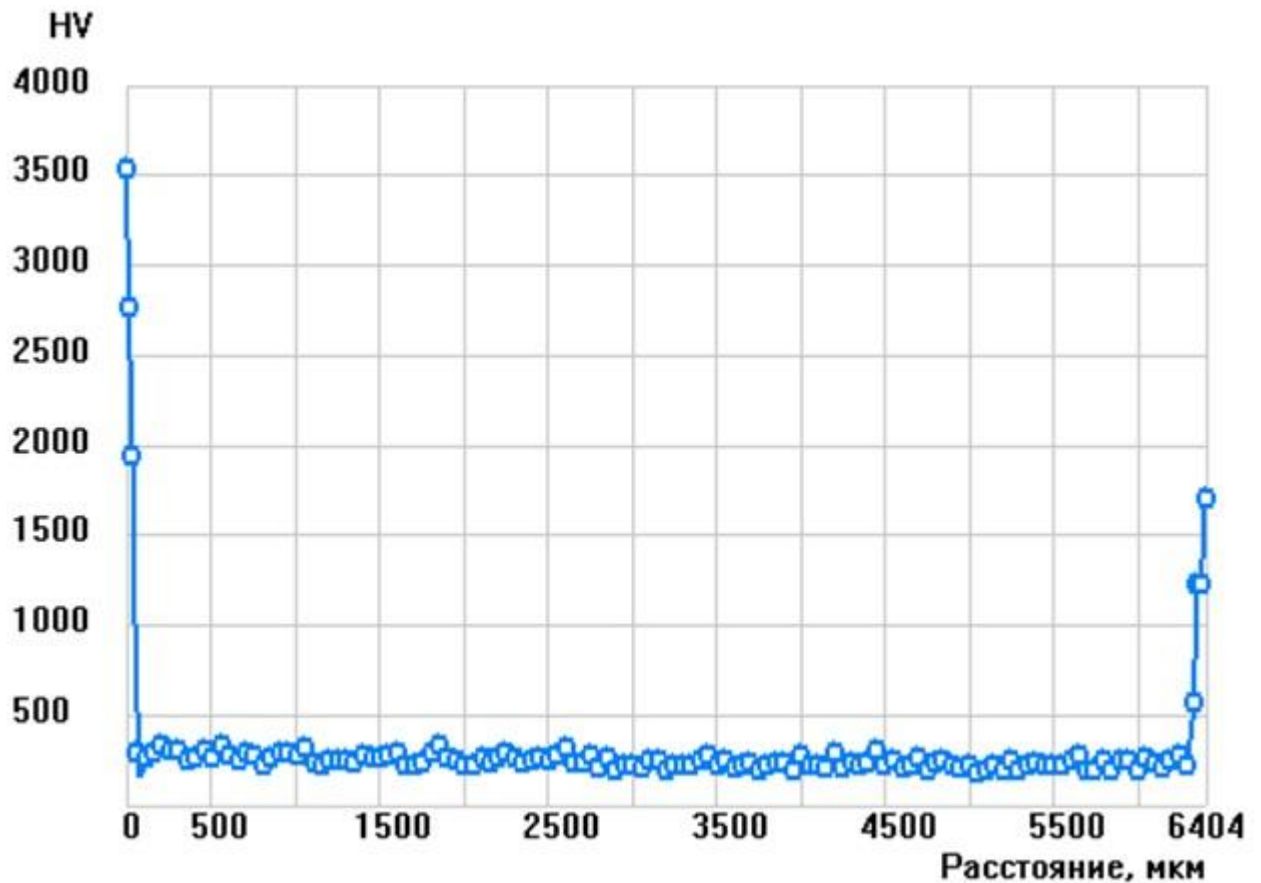


Рисунок 5.19 – Распределение микротвердости по сечению поперечного шлифа односторонне медненного образца из стали 45, подвергнутого диффузионному борированию. Слева – боромедненный слой, справа – бор-хром-титанированный

Испытания на микрохрупкость диффузионных покрытий дают примерно одинаковый результат: образования микротрещин не обнаруживается в обоих случаях вплоть до расстояния 0,5 диагоналей между отпечатками. В высокобористой фазе при расстояниях, меньших 0,5 диагонали отпечатка, возникают микротрещины. При этом следует отметить, что ни хром, ни титан, а также их соединения в диффузионном слое не обнаруживаются – протекает процесс однокомпонентного борирования. Таким образом, данный эксперимент дополнительно подчеркивает высказанное в главах 1 и 3 предположение о каталитической активности поверхности насыщаемой стали в процессах захвата активных атомов хрома и титана.

В случае одновременного насыщения бором, хромом и титаном через предварительно нанесенный слой титана, образуются покрытия, представленные на рисунках 5.20 и 5.21.

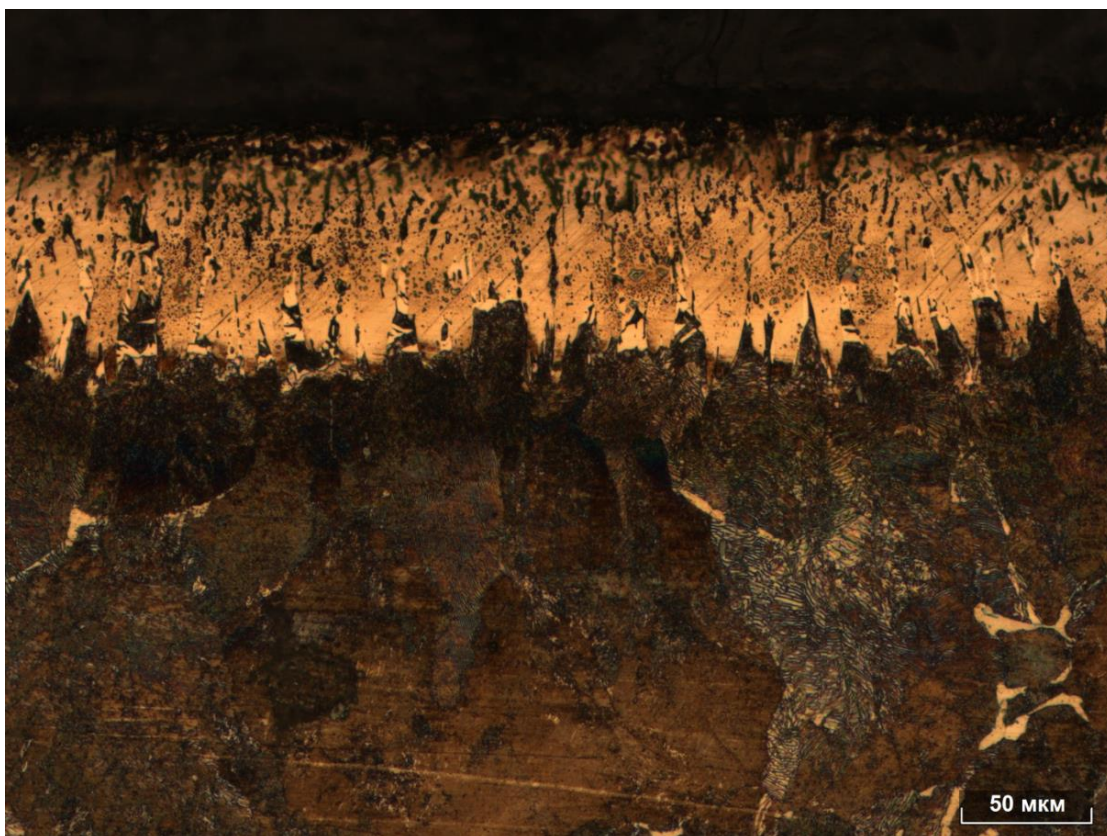


Рисунок 5.20 – Микроструктура диффузионного слоя на стали 45 после диффузионного бор-хром-титанирования

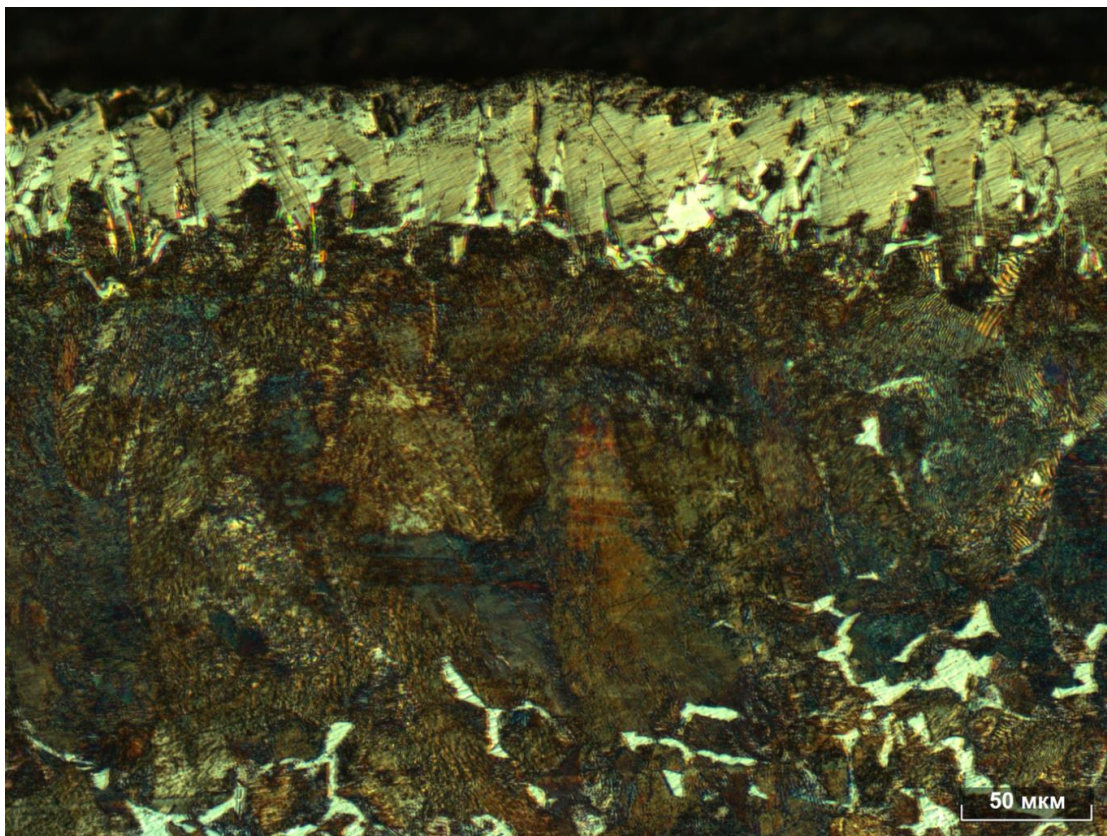


Рисунок 5.21 – Микроструктура бор-хром-титанового покрытия, полученного через барьерный слой титана толщиной 2,4 мкм

В этом случае толщина слоя боридов несколько снижается, сами боридные иглы затупляются, слой компактируется. Результаты фазового анализа при помощи рентгеновского дифрактометра ДРОН 6.0 приведены на рисунке 5.22. Боридный слой состоит из моноборида железа FeB , с поверхности которого находится трисилицид пентатитана Ti_5Si_3 толщиной 7–12 мкм. На поверхности образца присутствует в следовых количествах карбид бора, вероятно, оставшийся в результате припекания к поверхности. Медь, присутствующая в стали, образует совместное соединение с титаном и кремнием CuSiTi [182], легирующее моноборид железа. Присутствие боридов титана в диффузионном покрытии не обнаружено. На поверхности диффузионного покрытия замечена фаза Cr_7CB_4 , изоморфная карбиду Cr_7C_3 [183, 184].

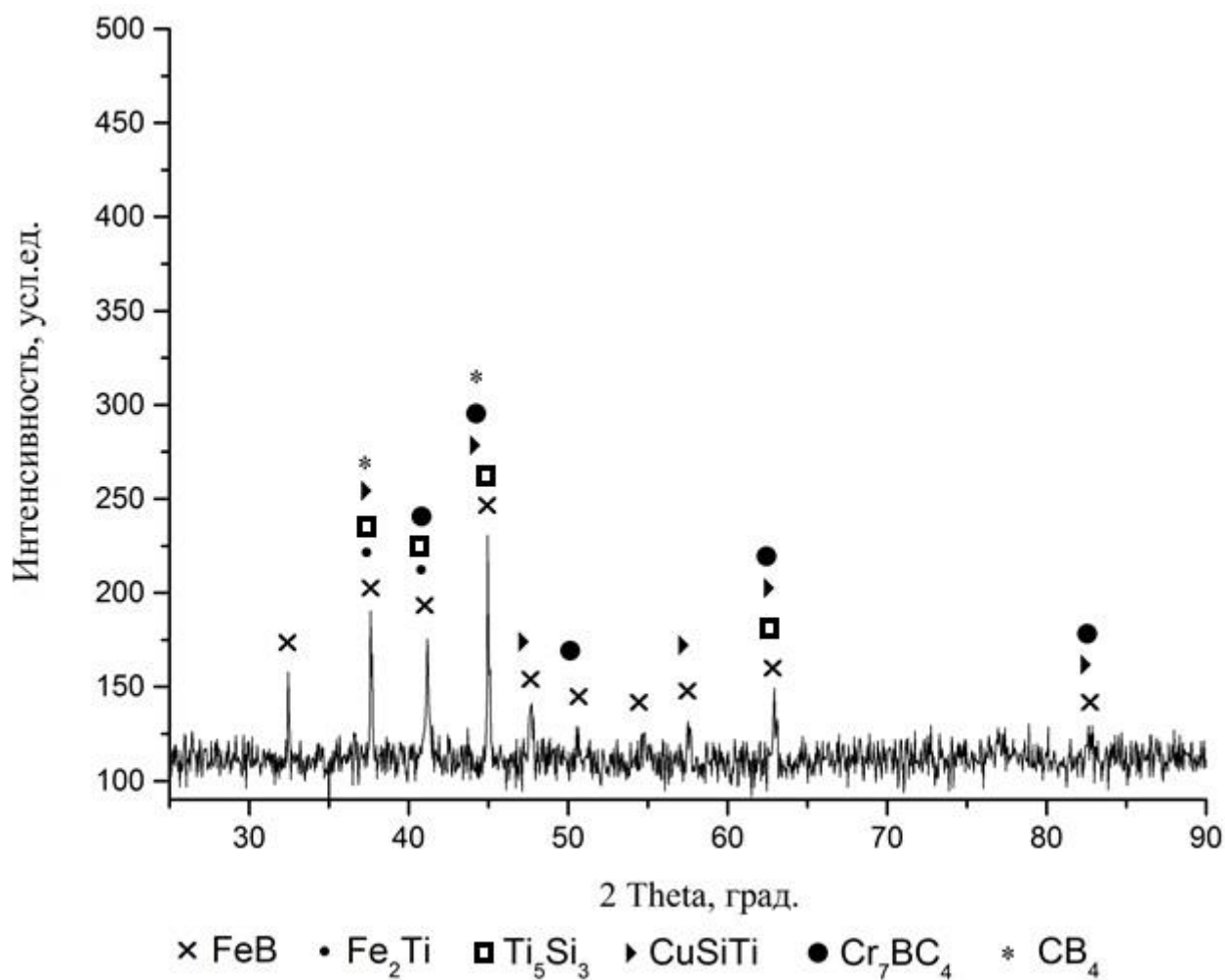


Рисунок 5.22 – Дифрактограмма покрытия борированной стали с преднанесенным методом магнетронного напыления титановым покрытием

Под слоем боридов обнаруживается интерметаллид железа и титана Fe_2Ti [53]. Благодаря наличию на поверхности боридного слоя силицида титана Ti_5Si_3 , обладающего высокой твердостью и коррозионной стойкостью [185, 186], бор-хром-титановые покрытия обладают высокой стойкостью в водных растворах солей и кислот в условиях адгезионного износа. Стойкость таких покрытий в условиях абразивного износа ниже стойкости борохромированных и боридных покрытий в силу высокой хрупкости комплексного многокомпонентного покрытия на основе бора.

Помимо рентгенофазового анализа, наличие фазы Ti_5Si_3 подтверждается также результатами дюрометрического исследования. – Распределение микротвердости диффузионного бор-титанового покрытия на протяжении поперечного сечения образца представлено на рисунке 5.23.

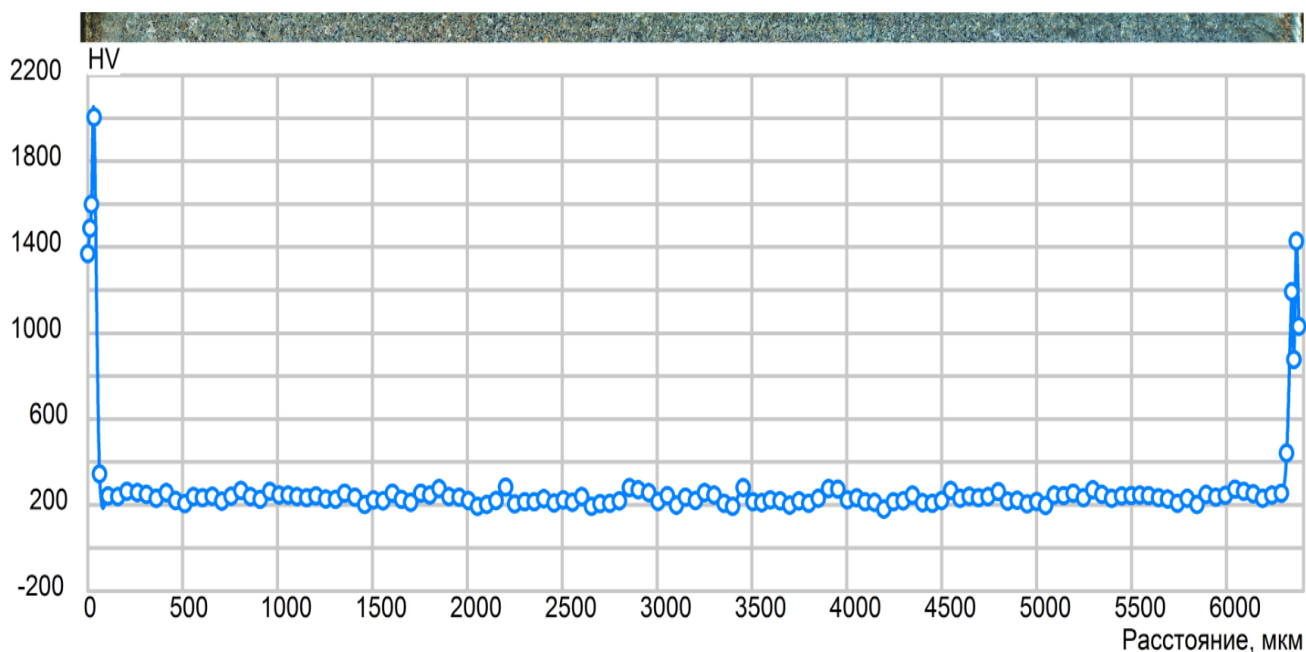


Рисунок 5.23 – Распределение микротвердости по сечению поперечного шлифа односторонне титанированного образца из стали 45, подвергнутого диффузионному борированию: слева – боротитанированный слой, справа - борированный

Распределение фаз по сечению и толщины диффузионного покрытия приведены в таблице 5.3. и на рисунках 5.24–5.25. Фазовый состав диффузионного покрытия, включая слой боридов и переходную зону, представлен в таблице 5.4.

Таблица 5.3 – Результаты измерения протяженности фазовых составляющих и общей толщины боридного слоя

Объект измерения	Измеренная величина	Значение, мкм
Протяженность слоя фазы Ti_5Si_3	Минимальная глубина	3,64
	Максимальная глубина	20,2
	Среднее значение	8,38
Протяженность слоя фазы FeB	Минимальная глубина	16,6
	Максимальная глубина	52,1
	Среднее значение	36,6
Слой в целом	Минимальная глубина	34,9
	Максимальная глубина	65,5
	Среднее значение	50,2

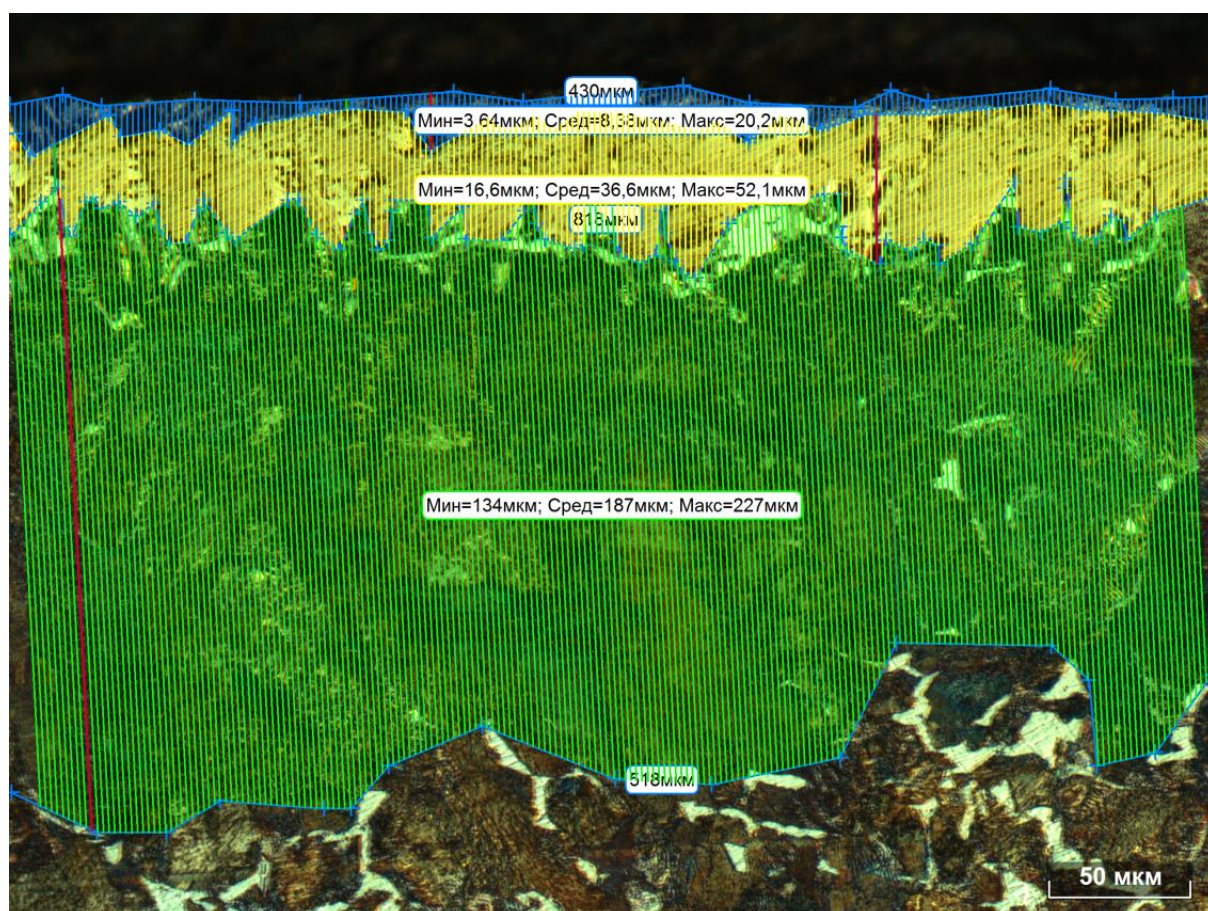


Рисунок 5.24 – Распределение фаз по сечению диффузионного бор-титанового покрытия. Послойно в направлении от поверхности – фаза Ti_5Si_3 , далее – фаза FeB и переходная зона

Приблизительное расположение фаз определяли при помощи послойного снятия части диффузионного слоя путем сошлифовывания на алмазной пасте зернистостью 9 мкм на глубину порядка 10 мкм.

Таким образом, предварительно нанесенное методом магнетронного напыления титановое покрытие препятствует захвату активных атомов хрома. При этом, данное покрытие стимулирует образование на поверхности соединения Cr_7C_3 , по предположениям [5, 51], имеющего твердость до 5000 HV.

Таблица 5.4 – Фазовый состав диффузионного слоя, полученного путем одновременного диффузионного насыщения бором, хромом и титаном стали 45

Фаза	Перлит	Феррит	Бориды
Объёмная доля, %	75,8	4,3	19,9
Плотность, шт./мм ²	25638	1881	5849
Среднее расстояние, мкм	6,25	23,1	13,1

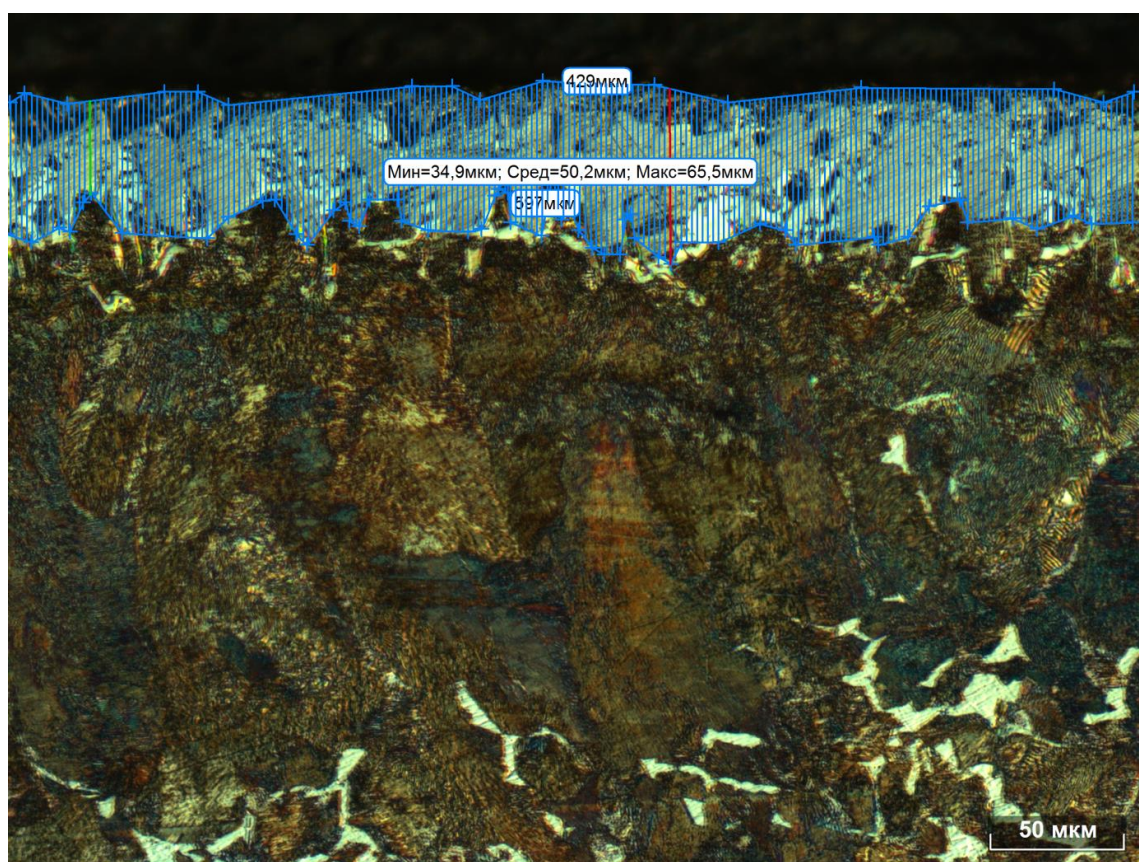


Рисунок 5.25 – Толщина диффузионного борохромированного покрытия на предварительно титанированной магнетронным распылением стали 45

Распределение фазовых составляющих по площади зерна представлено на рисунках 5.26–5.28.

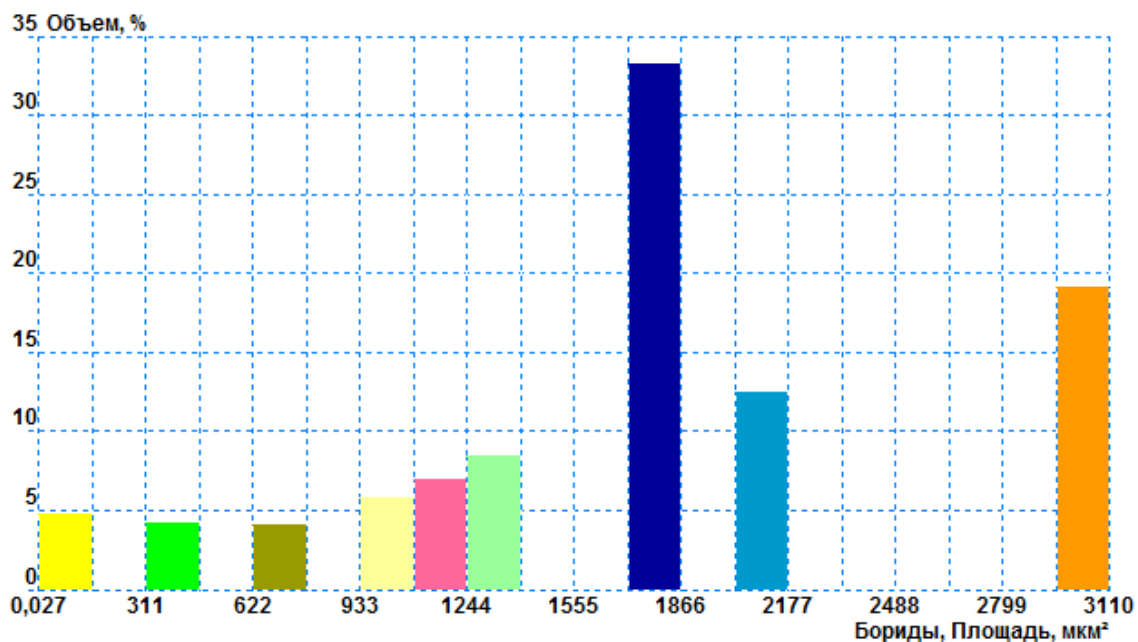


Рисунок 5.26 – Распределение боридов по площади фазовой единицы

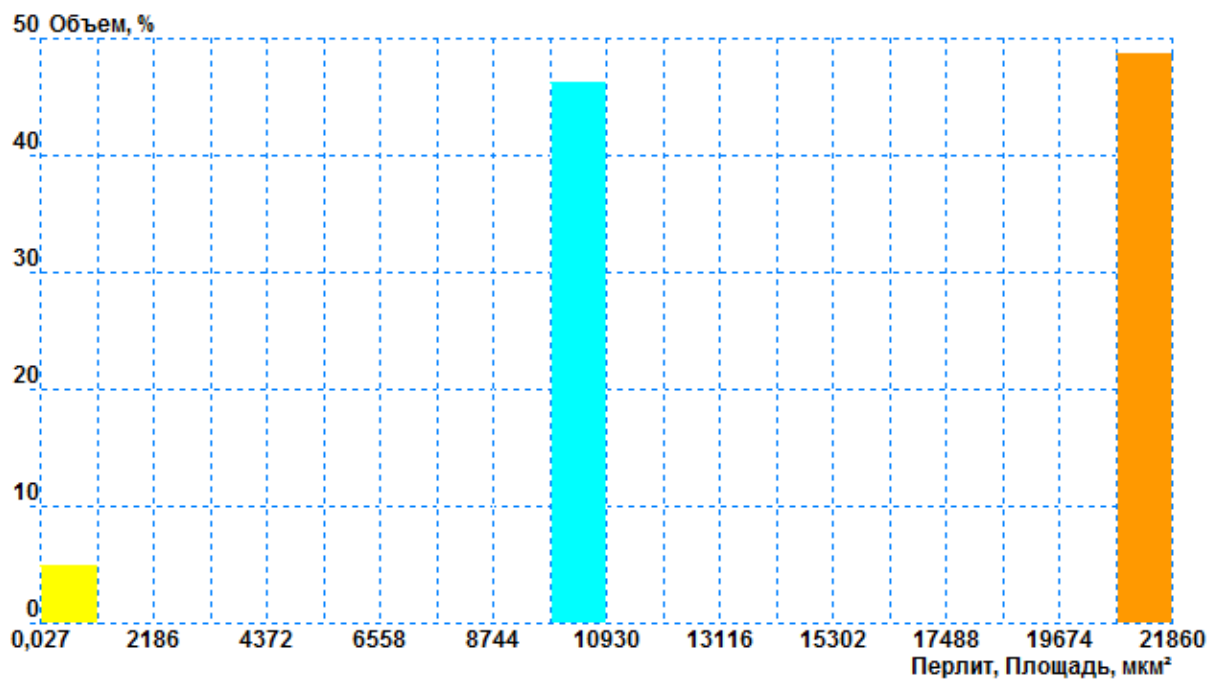


Рисунок 5.27 – Распределение перлита по площади фазовой единицы

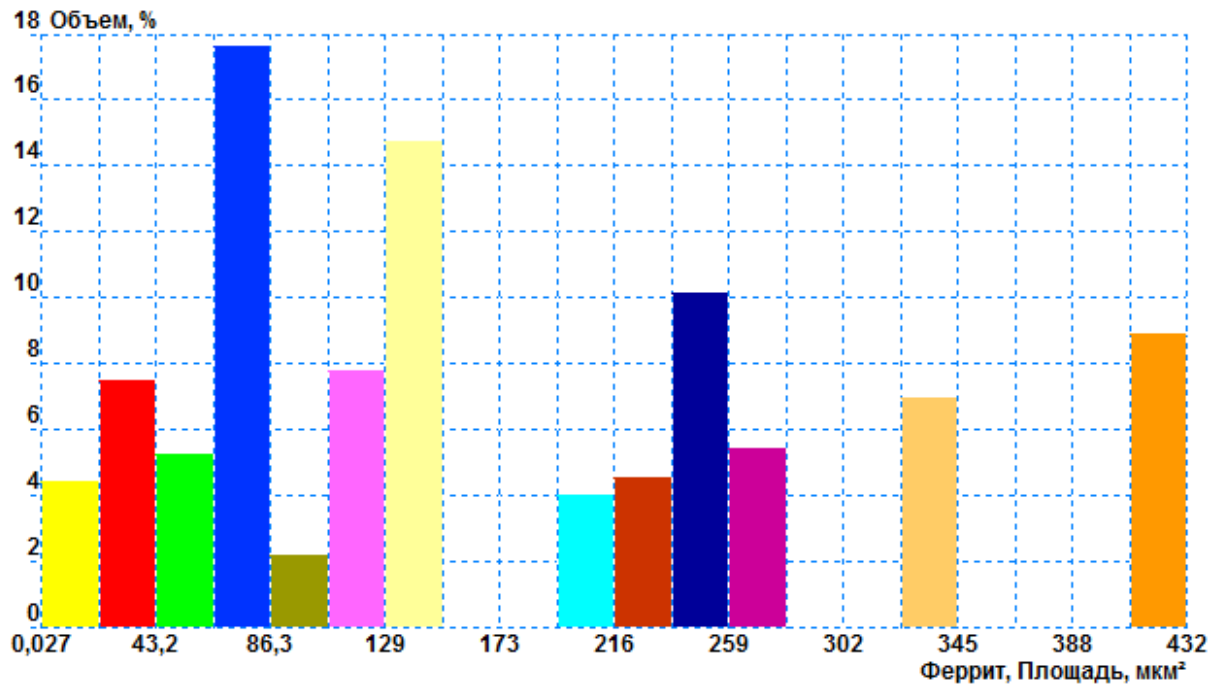


Рисунок 5.28 – Распределение феррита по площади зерна

Как видно из рисунка 5.26, наиболее распространены в боридном слое на стали 45 фазовые единицы с площадью от 1866 до 3110 мкм² – иглы, имеющие в сечении шлифа данную площадь, составляют 63–68 % от объема всего боридного слоя. Вторым по распространенности размером фазовых единиц является площадь 930–1350 мкм² (19–22 % от объема всей фазы), остальной объем приблизительно в равных пропорциях распределен между фазовыми единицами с занимаемой площадью 600–650 мкм², 300–340 мкм² и 0,027 мкм². Исследования распределения размеров фазовых единиц проводили при увеличении $\times 1000$ на панорамных снимках площадью не менее 1,2 мм². Стандартизованная ошибка измерений не превысила 10% и находилась в пределах от 6,23 до 7,94%.

Изучение поверхностной микроструктуры диффузионного покрытия, проведенное параллельно поверхности, позволило также выявить механизмы диффузии хрома и титана в процессе одновременной диффузии совместно с бором – хром, диффундирует по всей поверхности, стремясь при этом к диффузии по телу зерна. Предполагаемый механизм диффузии хрома – преимущественно вакансионный, с образованием твердых растворов хрома в железе в силу неограниченной растворимости хрома в железе. Тогда как титан стремится к преимущественной диффузии по границам зерен и фаз. Соответствующие изображения микроструктур представлены на рисунках 5.29 – 5.30. Для наглядности показана структура диффузионного покрытия после съема части диффузионного слоя на глубину порядка 100 мкм

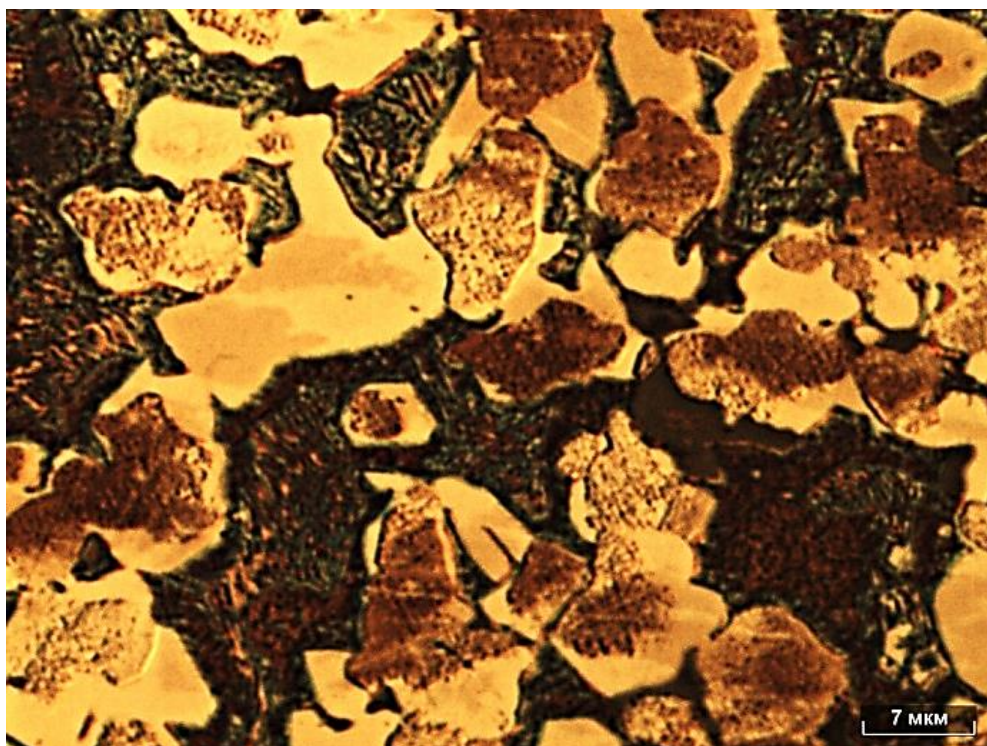


Рисунок 5.29 – Микроструктура поверхности диффузионного покрытия на стали 45, полученного одновременным насыщением бором, хромом и титаном. Специальным травлением контрастировано распределение титана.

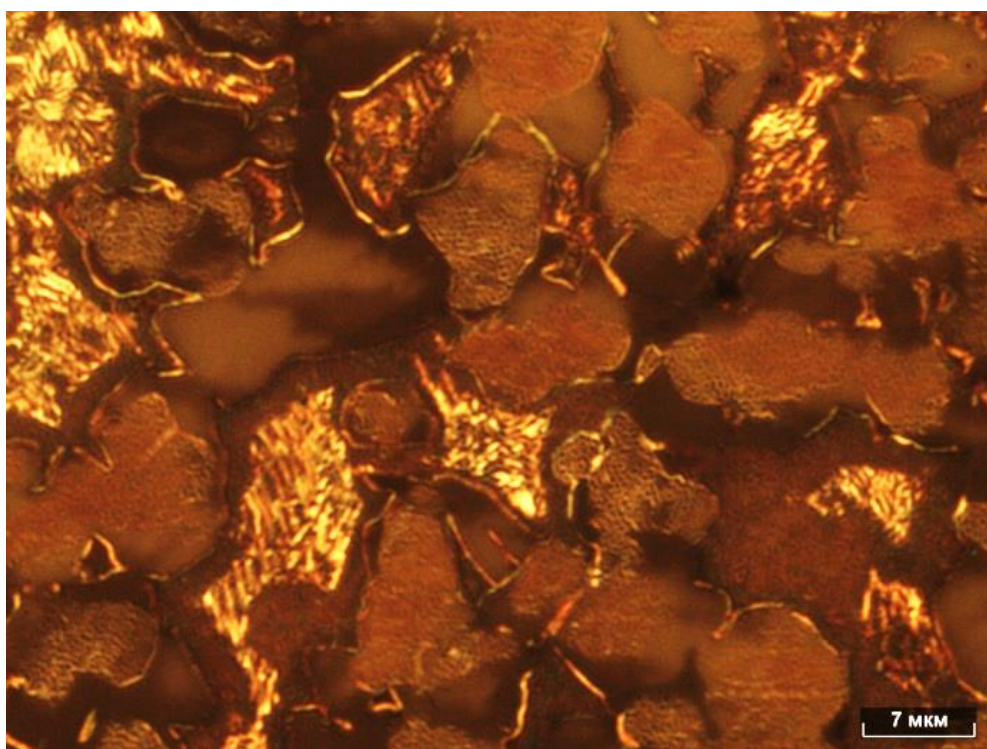


Рисунок 5.30 – Микроструктура поверхности диффузионного покрытия на стали 45, полученного одновременным насыщением бором, хромом и титаном. Специальным травлением контрастировано распределение хрома.

Как видно из рисунка 5.29, светлая оторочка с более темными областями в центре представляет собой сечение боридных игл, представляющих собой преимущественно гемиборид железа Fe_2B , легированный хромом, тогда как сама светлая оторочка – смесь боридов железа, хрома и титана. При этом, именно благодаря легированию титаном, химическая стойкость к травлению этой структурной составляющей выше. Между иглами боридов заметны выделения перлита.

При специальном травлении, окрашивающем хром и его соединения, видно, что в отличие от титана, хром достаточно равномерно распределяется по сечению диффузионного слоя. Это объяснимо тем, что хром неограниченно растворим в железе. В итоге, процессы адсорбции и дальнейшей диффузии хрома не имеют территориальных предпочтений на поверхности образца.

В отличие от хрома, растворимость титана в железе при температуре 950 °С не превышает 1 масс. %. Поэтому основным механизмом диффузии титана вглубь насыщаемой поверхности будет диффузия по границам зерен и растущих игл боридной фазы. Вглубь зерна титан имеет возможность диффузии преимущественно путем диффузии по линейным дефектам кристаллической решетки.

Кроме того, на рисунке 5.30 можно увидеть результат совмещенной диффузии хрома и титана в ферритных прослойках перлитной фазы. В силу более низкой травимости титана и легированного титаном и хромом феррита, он тоже не травится и не окрашивается.

Микроструктура диффузионного трехкомпонентного покрытия, полученная по нормали к поверхности диффузионного слоя, при помощи специального цветного травления, представлена на рисунке 5.31.

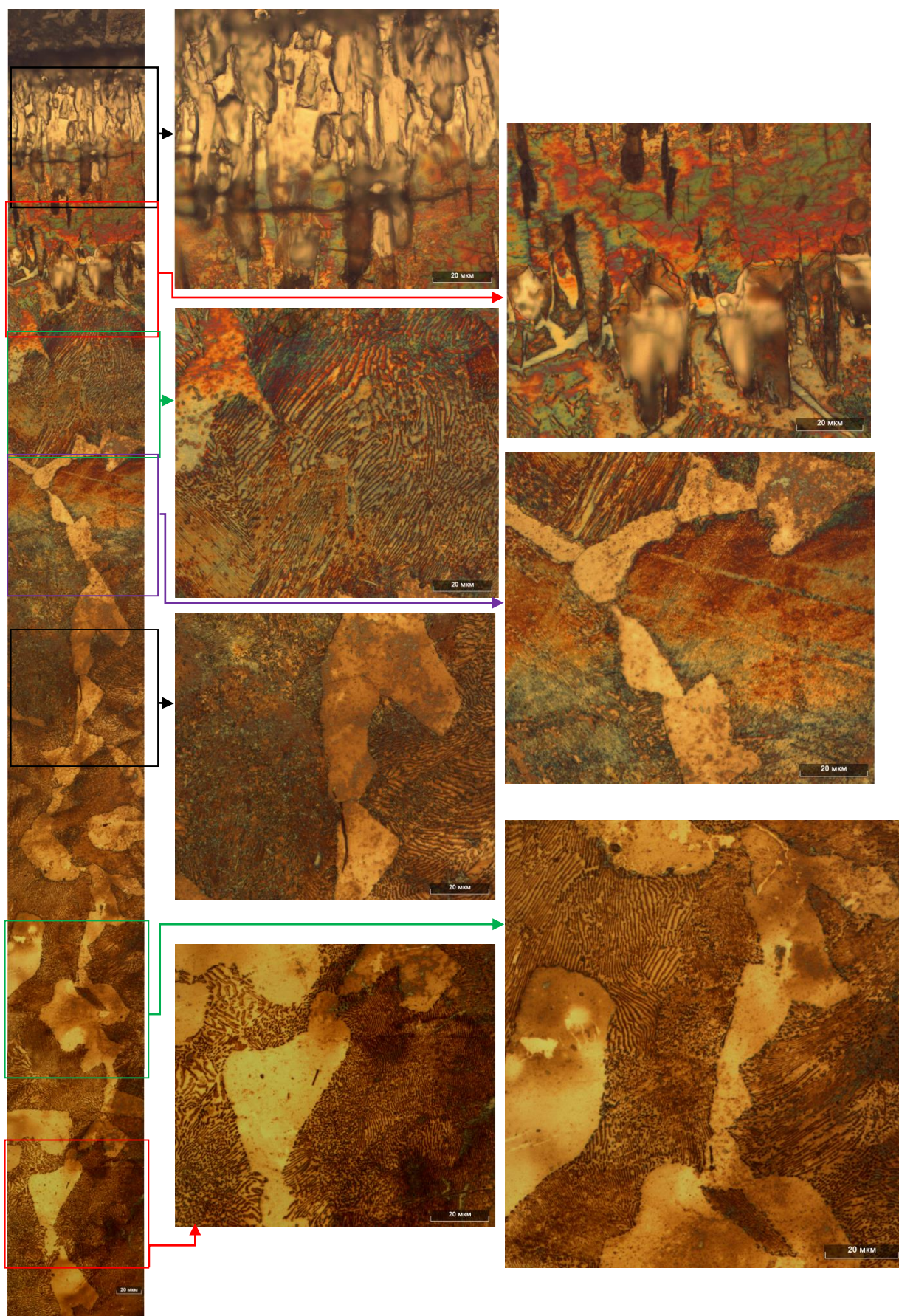


Рисунок 5.31 – Панорамный снимок микроструктуры диффузионного трехкомпонентного покрытия, полученного одновременным насыщением бором, хромом и титаном

Для идентификации фазового состава в данном случае использовалось комбинированное цветное травление, состоящее из последовательных стадий, описанных в главе 2. Верхняя часть слоя боридов представляет собой высокобористую фазу FeB. При этом в рамках использованных методов травления, эта структурная составляющая не травилась. Однако наличие боридов титана (преимущественно TiB), было определено методом рентгеновской дифрактометрии с послойным снятием покрытия. Крупным планом данная часть покрытия представлена на рисунке 5.32. Как видно на рисунке, данная фаза имеет высокие показатели твердости и хрупкости и плохую шлифуемость. Поэтому в процессе приготовления шлифа имело место выкрашивание.

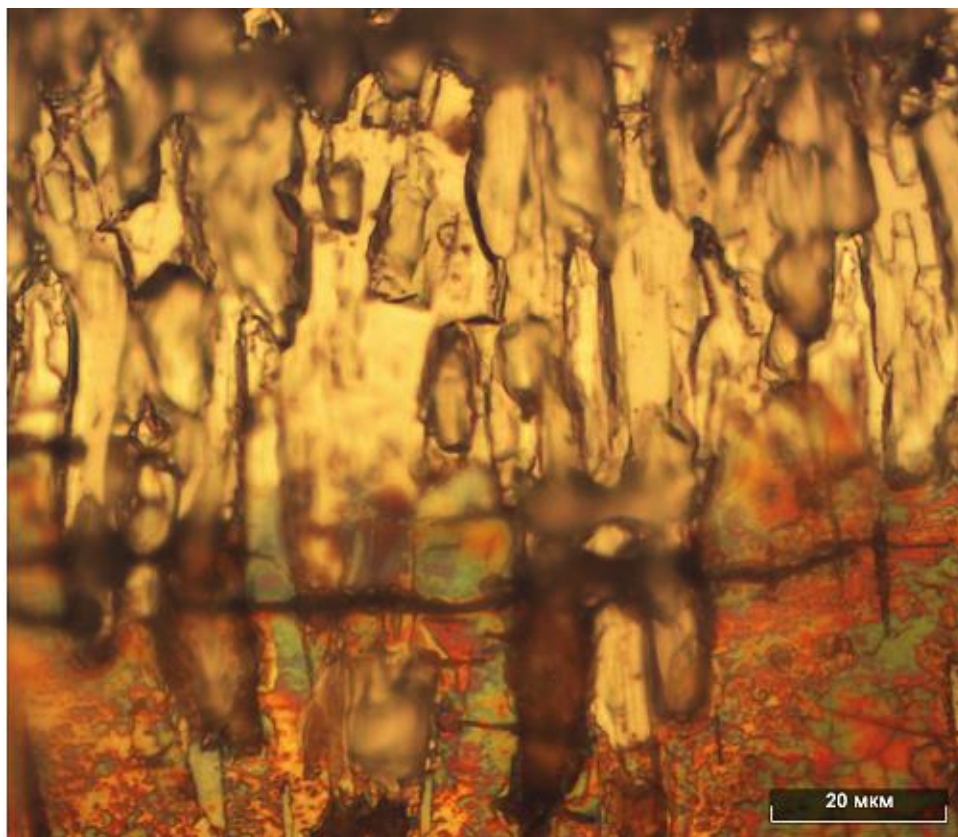


Рисунок 5.32 – Микроструктура верхней части слоя боридов, состоящей из высокобористой фазы FeB, легированной титаном

Кроме того, покрытие из высокобористой фазы создает растягивающие напряжения, что в свою очередь, приводит к появлению трещин на границе между

высокобористой и низкобористой фазами и это может привести к отслаиванию части боридного слоя, содержащего высокобористую фазу. Особенно при приложении касательных нагрузок к поверхности упрочненного изделия.

Нижняя часть боридного слоя представлена в основном низкобористой фазой Fe_2B , легированной преимущественно хромом. При этом хром легирует как гемиборид железа, так и создает собственные бориды, идентифицируемые при помощи рентгенофазового анализа. На рисунке 5.33 наличие хрома определяется при помощи цветного травления, при котором фазы, содержащие хром, окрашиваются в красный либо в сине-зеленый цвета. Красным цветом окрашиваются хромистые фазы – бориды и карбобориды, основным фазообразующим элементом в которых является железо, а в сине-зеленый цвет имеют самостоятельные фазы хрома, содержащие хром в качестве основного фазообразующего элемента, в свою очередь легированные железом.

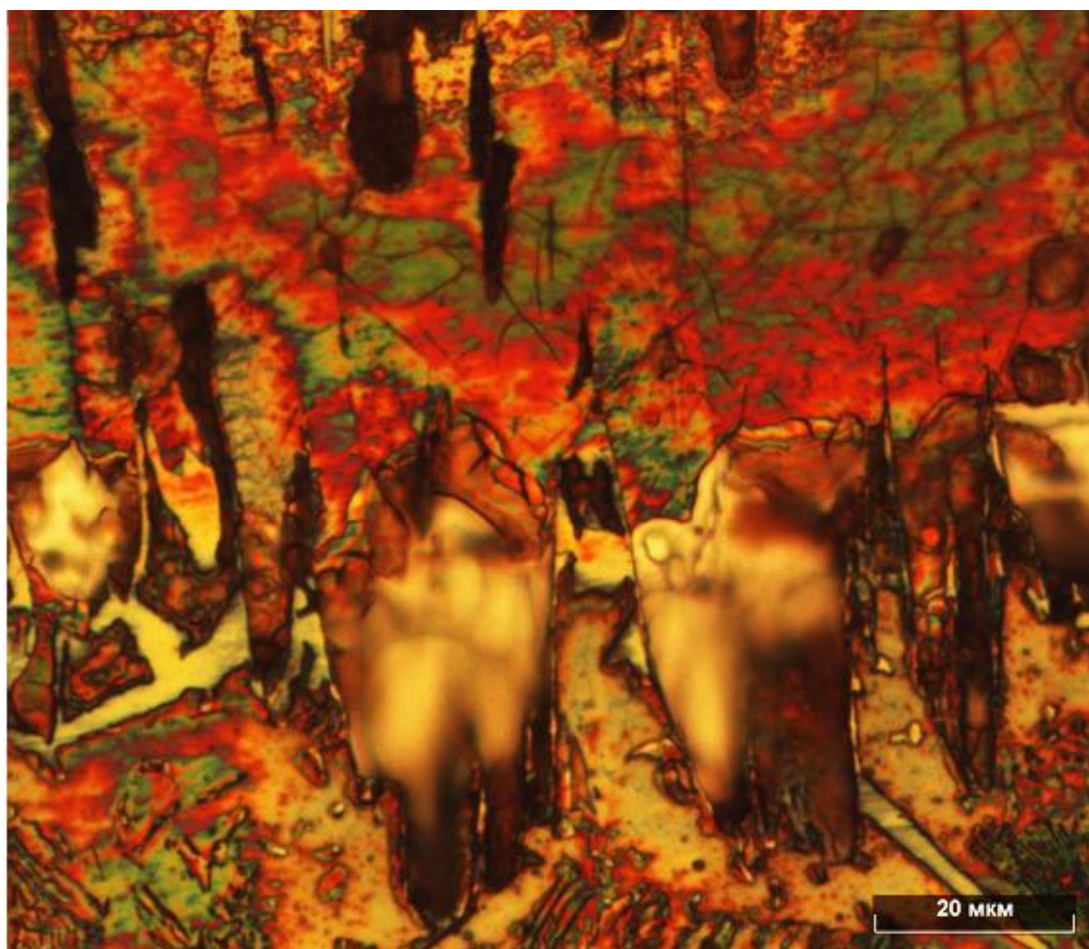


Рисунок 5.33 – Микроструктура нижней части слоя боридов, состоящей из низкобористой фазы Fe_2B , легированной хромом

Кроме низкобористой фазы хром локализуется в верхней части переходной зоны (рисунок 5.34). В этой части хром преимущественно легирует карбиды железа Fe_3C и Fe_{23}C_6 . Поэтому преобладающий в этой части покрытия цвет – сине-зеленый. Очевидно, что в данном случае хромистые соединения локализованы по границам цементитных глобул либо пластин.

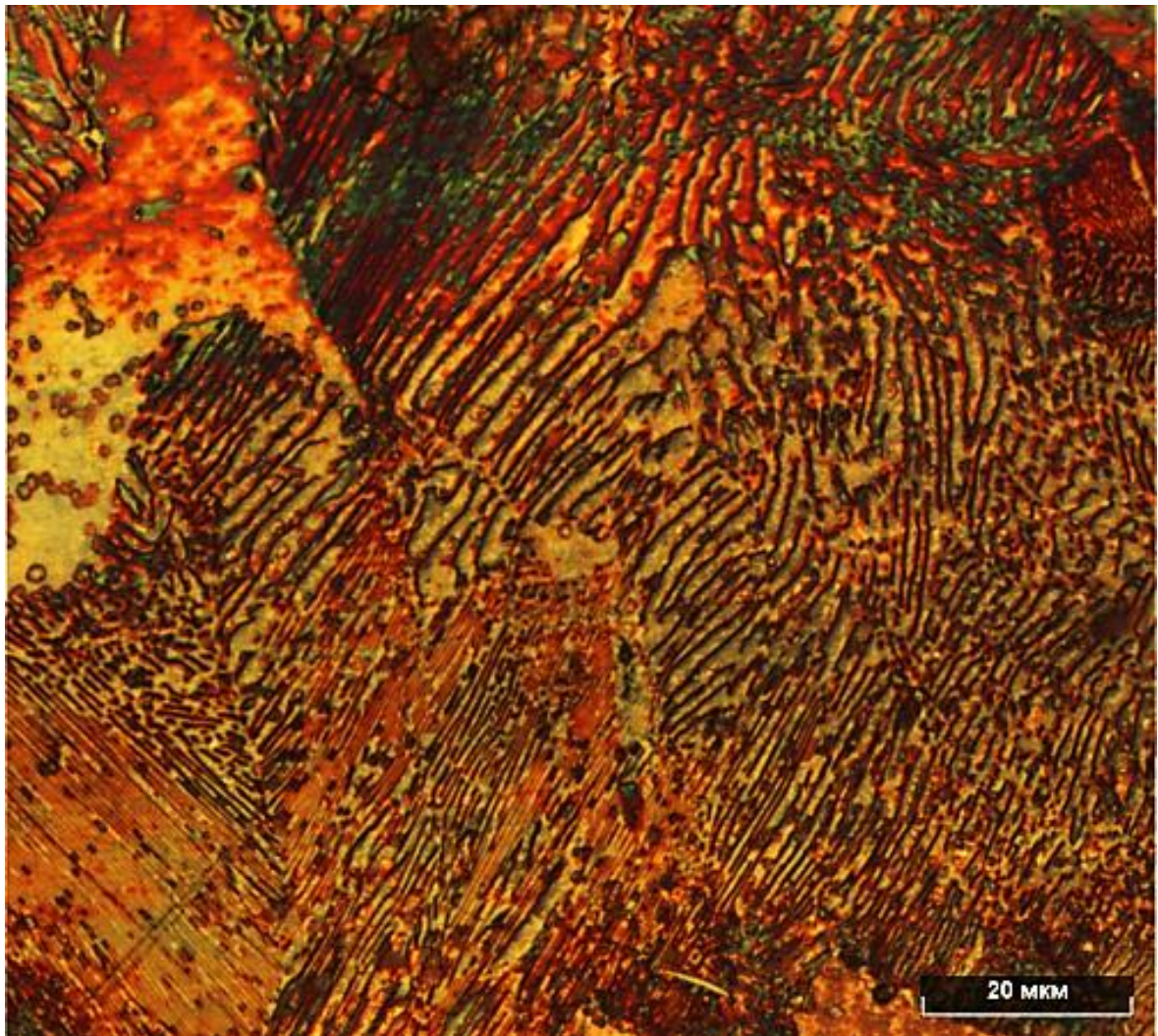


Рисунок 5.34 – Микроструктура верхней части переходной зоны, легированной хромом. Преобладающий механизм диффузии – границы зерен и фаз

Дальнейшая миграция хрома ниже отметки 400-450 мкм происходит преимущественно по межзеренным границам (рисунки 5.35 и 5.36). При этом, чем глубже происходит проникновение хрома, тем более явно просматривается зернограничный механизм его диффузии. Это объясняется тем, что границы зерен содержат большее количество дефектов кристаллического строения и, кроме того, обладают

некоторой поверхностной энергией, снижающей энергетический барьер для осуществления акта диффузии.

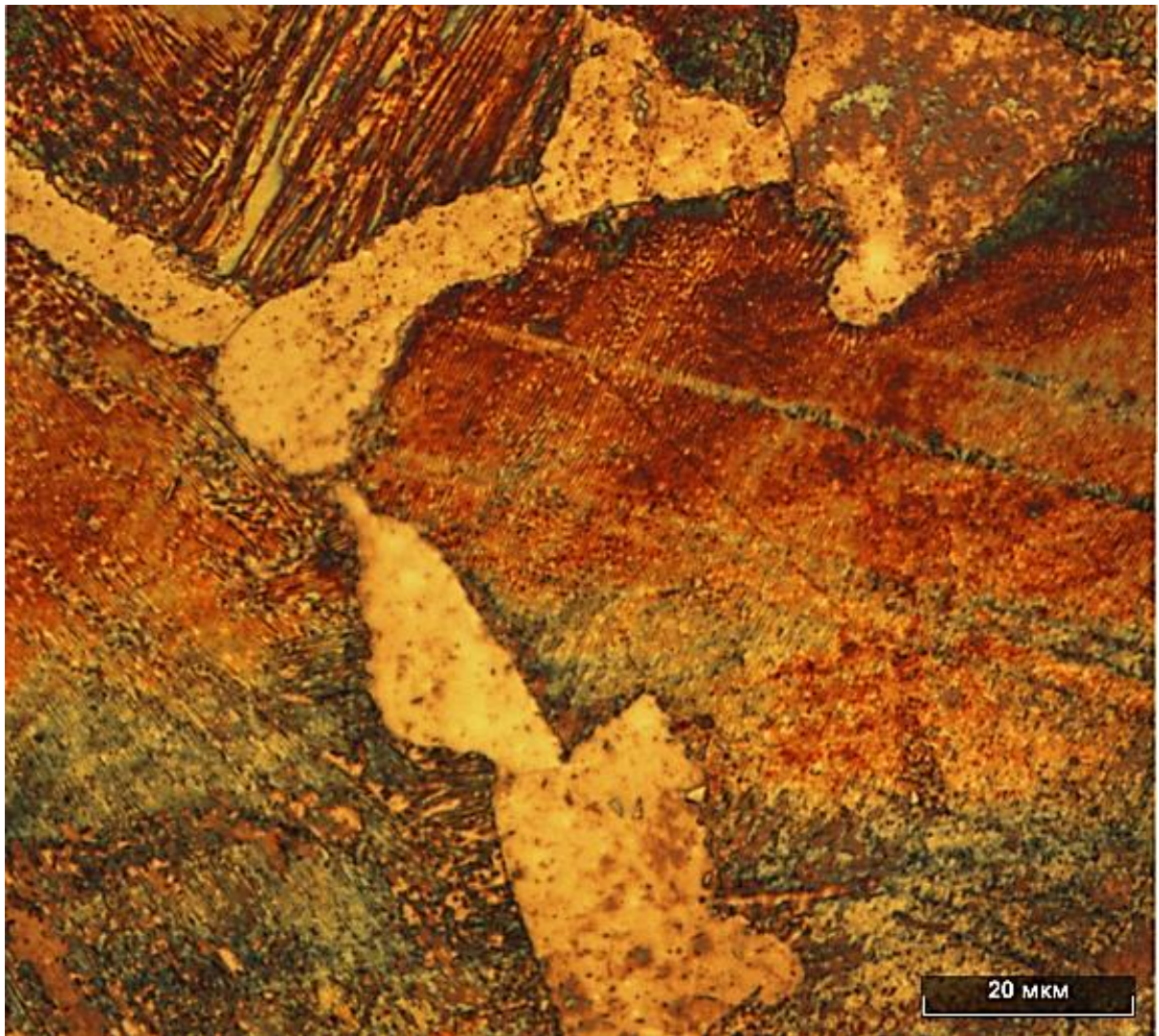


Рисунок 5.35 – Микроструктура нижней части переходной зоны, легированной хромом. Преобладающий механизм диффузии – границы зерен

На границе переходной зоны и основного материала собственные соединения хрома практически отсутствуют. А содержание хрома, как легирующего элемента, уже настолько мало, что изменения окраски не происходит. Однако в этой части диффузионного покрытия заметно значительное количество пор, образовавшихся в результате восходящей диффузии железа.

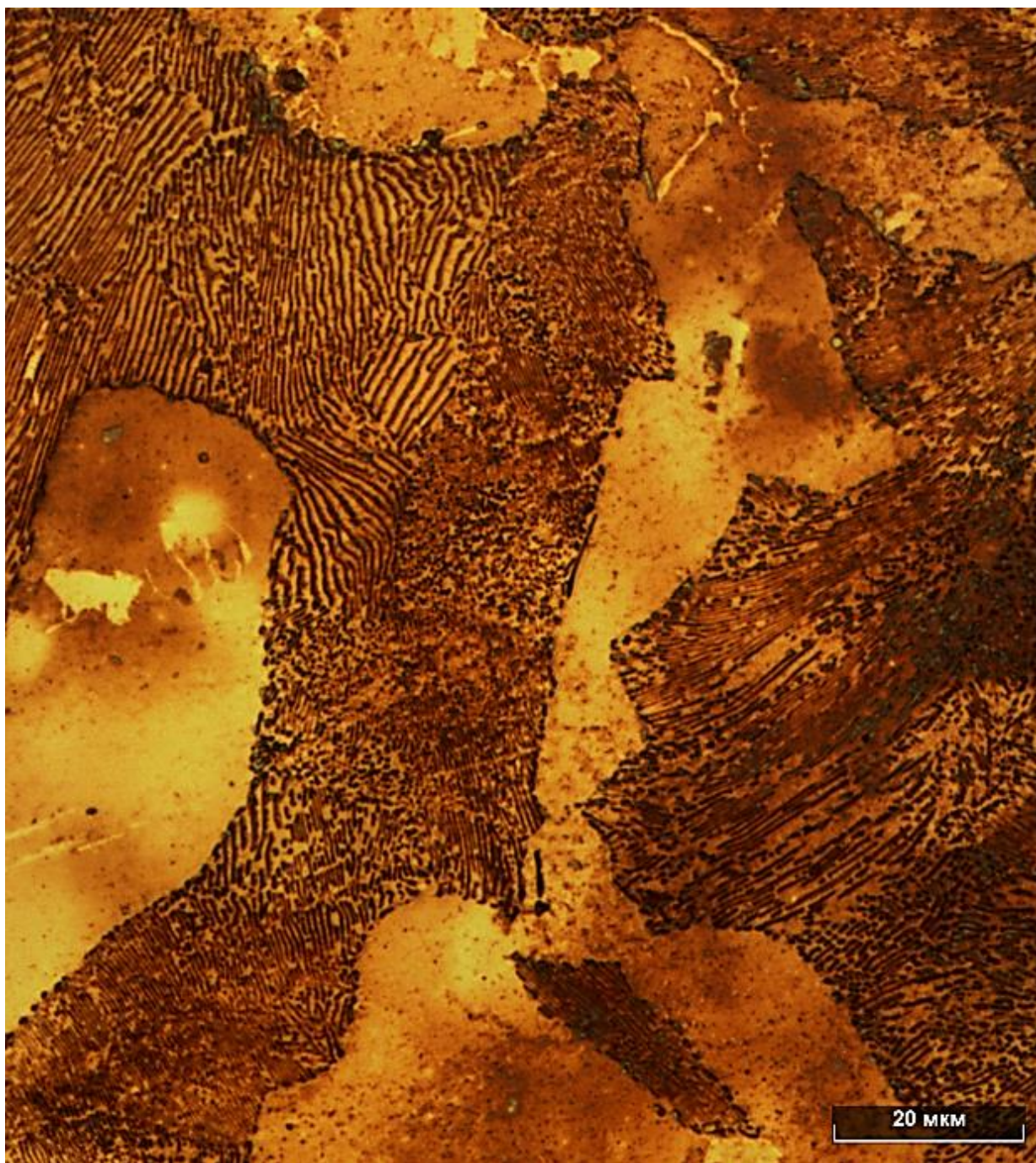


Рисунок 5.36 – Микроструктура границы нижней части переходной зоны, легированной хромом и основного материала.

Механизм диффузии – границы зерен

Микроструктура основного материала представлена на рисунке 5.37. Структура в данном случае уже достаточно близка к равновесной, содержание феррита приближается к характерному для стали 45. Количество диффузионных пор снижается.

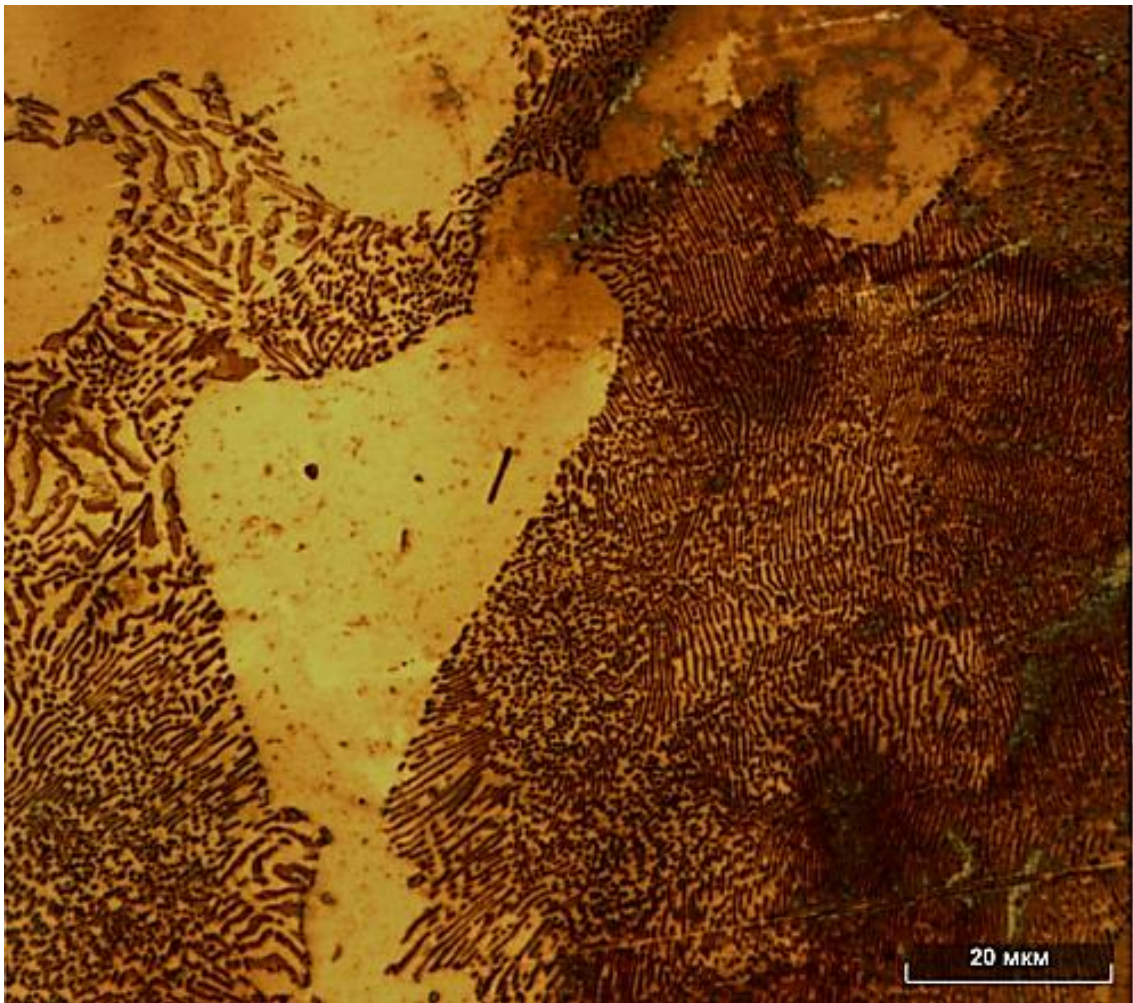


Рисунок 5.37 – Микроструктура основного материала – стали 45

Представленные микроструктуры, полученные методами оптической микроскопии в комплексе с методами окрашивающего пленочного травления, позволяют достаточно достоверно оценивать структурно-фазовый состав комплексных диффузионных покрытий, так как цветовая палитра оптической цветной микроскопии более наглядна и информативна в сравнении цветовой палитрой электронной микроскопии в градациях серого цвета. Кроме того, на подавляющем большинстве отечественных металлообрабатывающих предприятий электронных микроскопов не имеется, однако приведенный в данной работе пример позволяет с достаточной точностью для промышленного производства контролировать структурно-фазовое состояние комплексных диффузионных покрытий, содержащих бор, хром и титан.

5.2. Насыщение легированных сталей

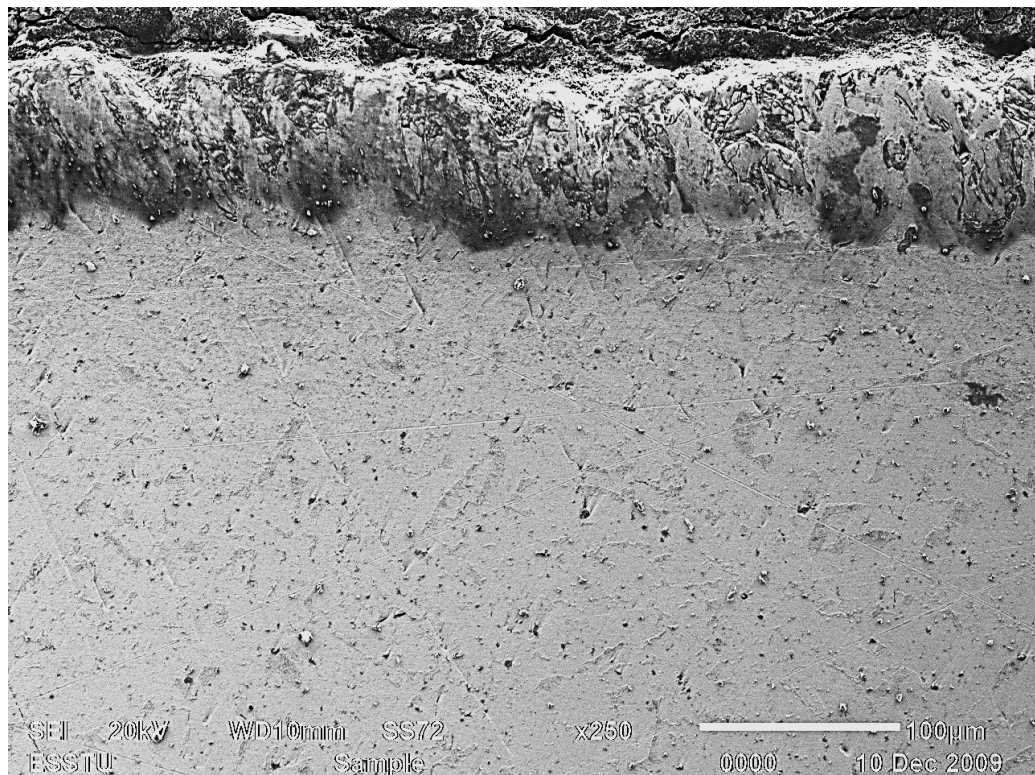
5.2.1. Комплексное насыщение быстрорежущих вольфрамсодержащих сталей

Быстрорежущие вольфрамсодержащие стали широко применяются в качестве материала для изготовления режущего, штампового и др. инструмента в промышленности, благодаря высокому комплексу эксплуатационных свойств: твердости, вязкости, красностойкости и т.д.

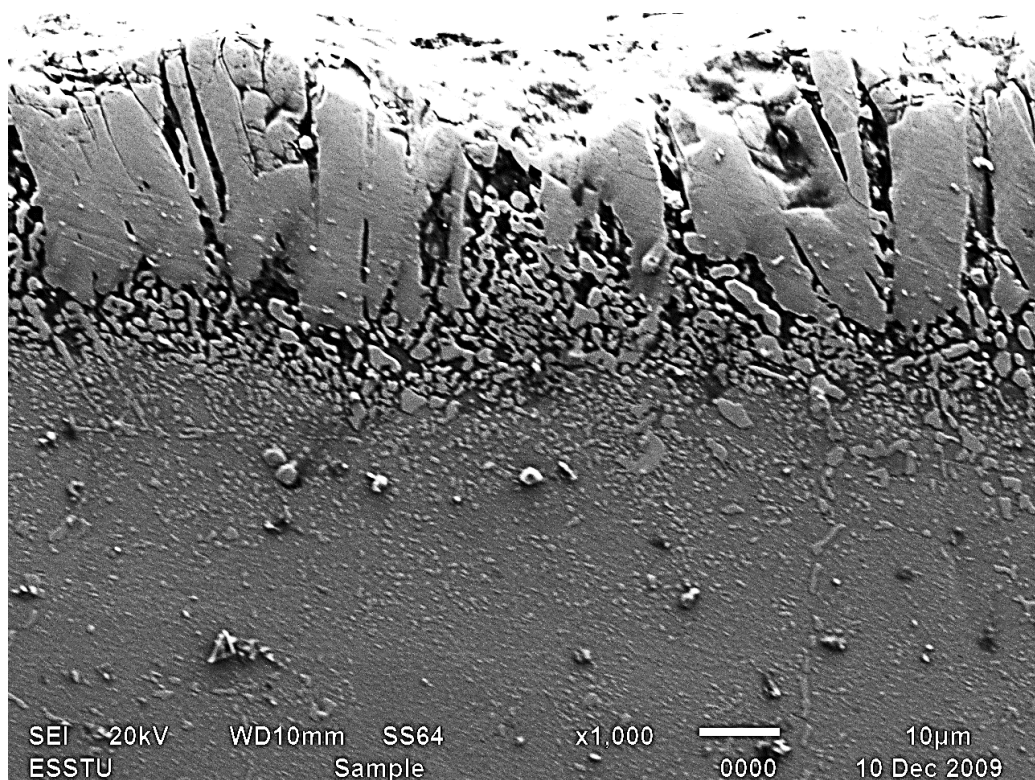
Считается, что химико-термическая обработка (ХТО) быстрорежущих вольфрам- и кобальтсодержащих сталей нецелесообразна по причине высоких требований к температурно-временным условиям термической обработки данной стали, не совместимых с наиболее распространенными способами химико-термической обработки (такими как цементация, борирование, титанирование, силицирование и т.д.), ввиду более высоких температур нагрева под закалку (1150–1200 °С), что может привести к оплавлению сформированного диффузионного покрытия.

Проведено моделирование воздействия термических режимов борирования с применением порошковых сред в условиях нагрева в камерной печи типа СНОЛ. Для оценки термических режимов и исключения влияния диффузионных процессов бора, хрома и титана, проводили имитацию диффузионных процессов в нейтральной среде. Для имитации насыщающей среды и защиты образца от обезуглероживания в процессе имитации была использована химически и термохимически нейтральная среда на основе 100% оксида алюминия Al_2O_3 . Теплофизические параметры (теплопроводность, теплоемкость, теплопередача) оксида алюминия достаточно близки к теплофизическим параметрам насыщающих смесей на основе карбида бора, часто используемым для борирования сталей во всем интервале температур проведения процесса ХТО [85]. Микроструктура диффузионного слоя, полученного комплексным насыщением стали Р6М5 представлена на рисунке 5.38. Имитацию процесса ХТО осуществляли при температуре 950 °С.

Как видно из представленных фото микроструктуры образцов, при данных условиях насыщения, на быстрорежущей стали Р6М5 образуется комплексный диффузионный слой толщиной от 15 до 30 мкм.



a



б

a – BSE x250, б – BSE x1000

Рисунок 5.38 – Микроструктура диффузионного покрытия, полученного на стали Р6М5 комплексным насыщением бором, хромом и титаном

Сталь Р6М5 является высоколегированной сталью и имеет сложный элементный состав, боридные иглы при борировании этой стали имеют закругленные концы и значительный диаметр. Сам боридный слой достаточно компактен. Между иглами заметно выпадение различных фаз, преимущественно карбоборидов сложного состава.

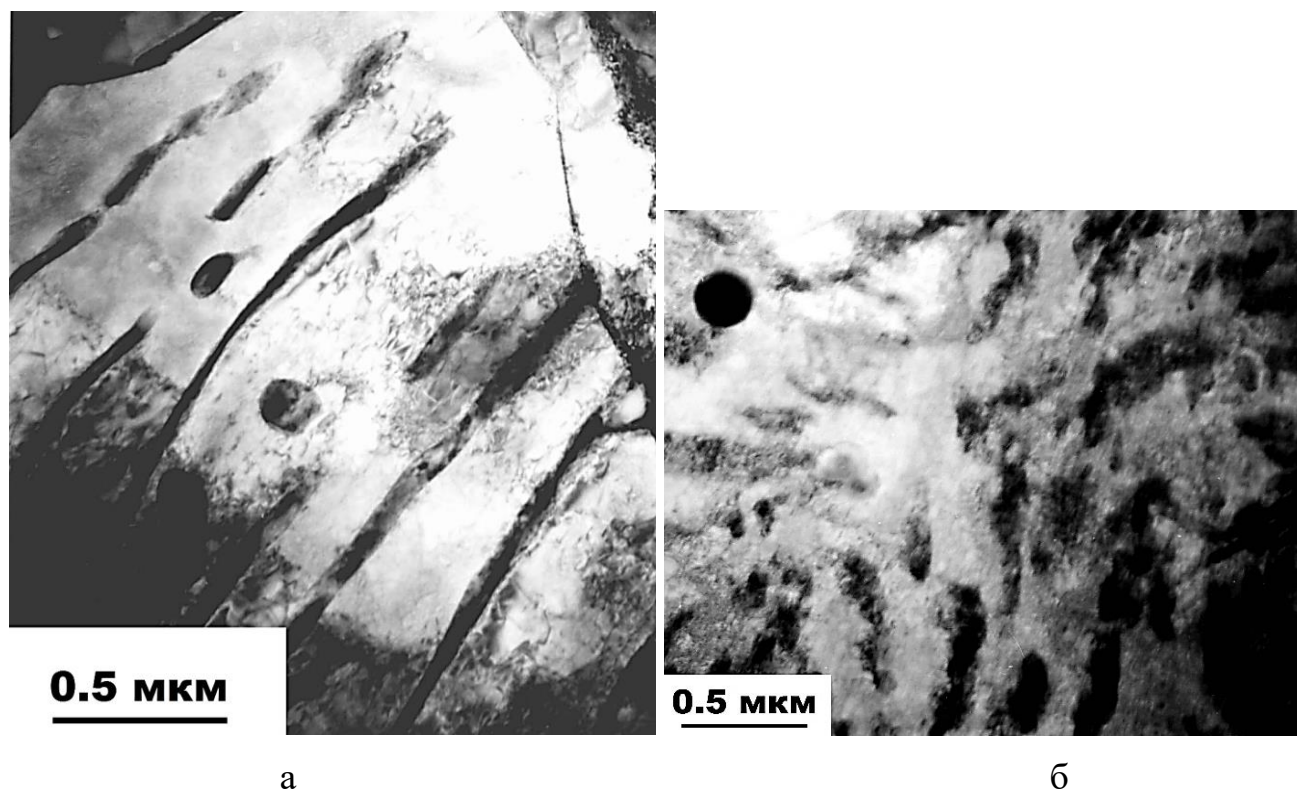
При одновременном диффузионном насыщении бором, хромом и титаном, химический и фазовый состав стали изменяется в значительных пределах по направлению от поверхности вглубь насыщаемого материала. Содержание бора изменяется от 22,67 масс. % на поверхности слоя до 7,35 масс. % на глубине 80 мкм. Содержание вольфрама, молибдена, хрома и углерода на поверхности и на глубине 80 мкм изменяется соответственно в масс. % от 6,68 до 6,41; от 5,10 до 5,32; от 7,25 до 4,27 и от 0,12 до 0,84. При этом на расстоянии от поверхности около 30 мкм, где проходит граница между слоем боридов и переходной зоной химический состав изменяется в наибольшей степени – содержание таких элементов как В, С, W, Мо, V, Cr, Ti соответственно находится на уровне 16,49; 1,83; 5,63; 4,81; 1,86; 4,68; 0,7 %.

По мере диффузии бора в железо равновесие в системе Fe – В смещается в сторону образования трех диаграммных боридов, из которых FeB, Fe₂B стабильны, борид Fe₃B стабилен при температурах выше 700°C, а при понижении температуры распадается по перитектической реакции. Кроме вышеперечисленных, отмечено присутствие метастабильного борида Fe₂₃B₆, обладающего кубической структурой. Необходимо отметить, что в отличие от твердых растворов углерода в железе, твердые растворы бора в железе, как в γ , так и в α и δ , крайне ограничены в силу малой растворимости бора в железе.

Помимо фаз боридов железа FeB, Fe₂B, Fe₃B, Fe₃C, в исследованиях наблюдались фазы: (Fe,Cr)₃(C,B) и (Fe,Cr)₂₃(C,B)₆. Карбиды Fe₃C и Fe₂₃C₆ изоморфны боридам Fe₃B и Fe₂₃B₆. Поэтому легко образуются такие фазы соответствующей симметрии, а именно, (Fe,Cr)₃(C,B) и (Fe,Cr)₂₃(C,B)₆.

Следовало бы ожидать присутствие фаз В-С, а именно, B_4C , $B_{13}C_2$, B_mC_n , а также другие варианты присутствия карбида бора. Однако ни методами энергодисперсионного анализа, ни методами рентгеновского дифракционного анализа, карбиды бора не обнаружены, за исключением карбоборида хрома $CrCB_4$. Обусловлено это достаточно узкой областью существования карбидов бора и недостаточным количеством углерода для образования карбидов бора в боридном слое и переходной зоне из-за обезуглероживания в результате оттеснения углерода от фронта растущего боридного слоя в процессе борирования. В переходной зоне карбид бора не образуется в силу того, что термодинамически выгоднее процесс образования карбоборидов железа по механизму замещения части атомов углерода на атомы бора.

Борированный цементит $Fe_3(C,B)$, и обычный цементит Fe_3C хорошо различаются морфологически (рисунок 5.39).



а – цементит в сердцевине стали; б – борированный цементит в переходной зоне

Рисунок 5.39 – Микроструктура цементита [4]

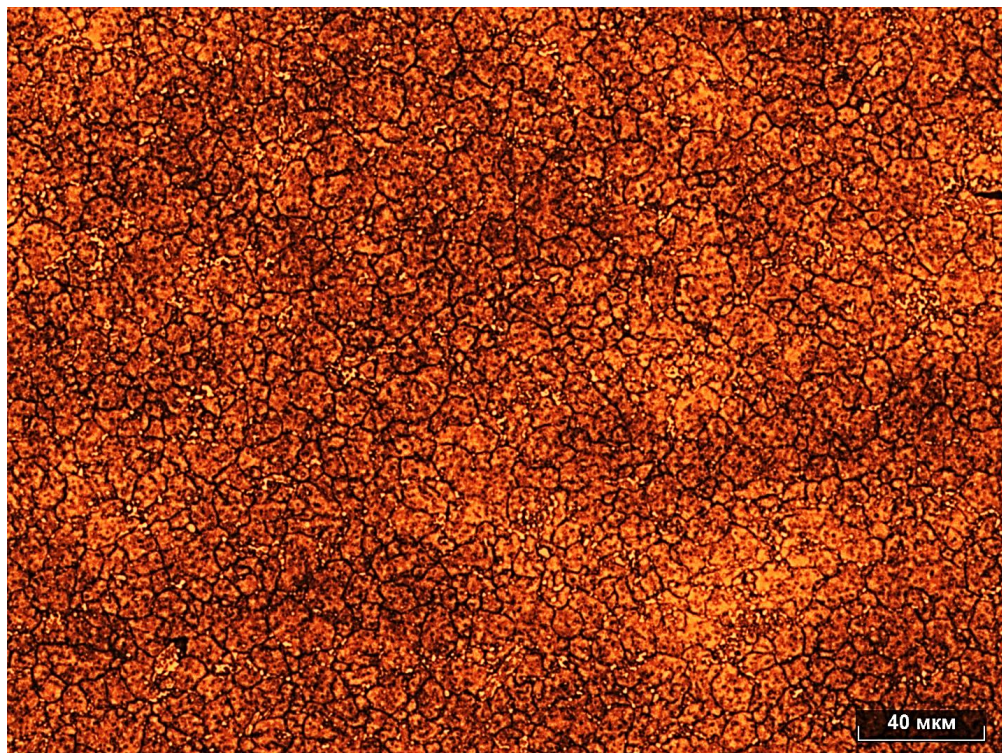
До проникновения бора в кристаллическую решетку цементита он имеет четкую пластинчатую структуру (рисунок 5.39. а). После проникновения бора и формирования борированного цементита морфология этой фазы меняется – вместо совершенных слоев образуется полуразрушенная структура (рисунок 5.39, б) [4]. Пластины цементита в процессе борирования фрагментируются и раскалываются. Объемная доля перлита возрастает в результате того, что растет доля борированного цементита $\text{Fe}_3(\text{C},\text{B})$ в результате замены части атомов углерода на атомы бора и вовлечения дополнительных атомов железа. Наличие борированного цементита во всех исследуемых в работе сталях подтверждается данными рентгеноструктурного анализа и данными других авторов.

По мере удаления от борированной поверхности концентрация атомов бора уменьшается, а плотность дефектов кристаллической решетки возрастает в результате оттеснения бором атомов углерода от фронта растущих боридных игл.

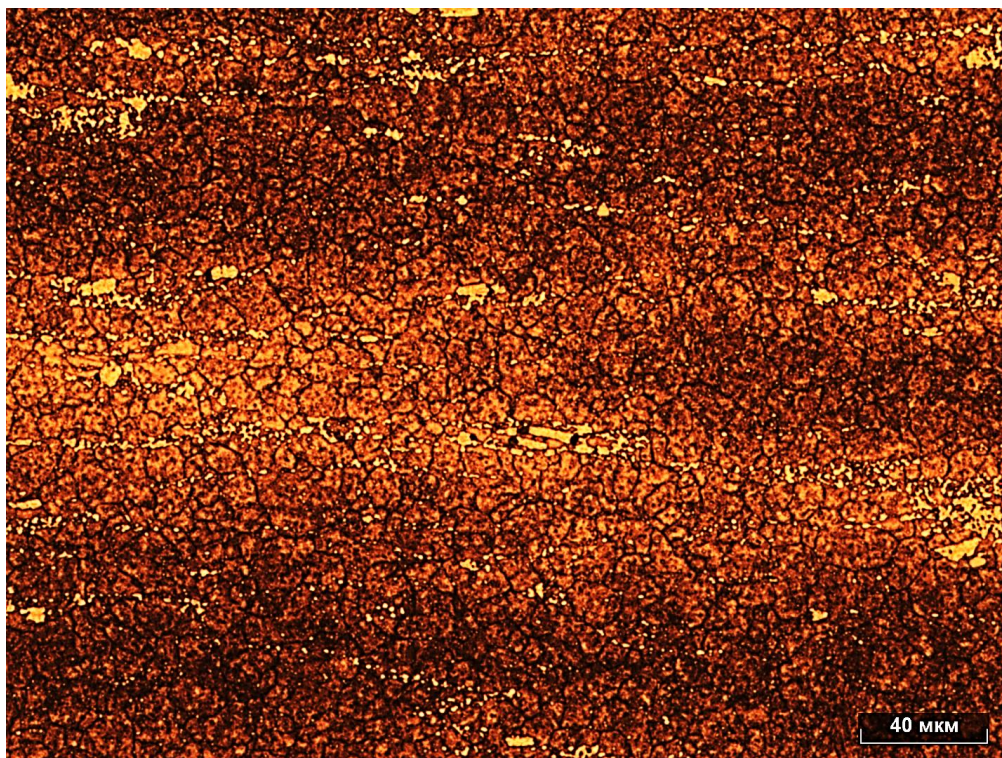
Для сравнения, микроструктура эталонного образца стали Р6М5 из той же плавки, после закалки с 1250°C в масло и трехкратного отпуска при 550°C представлена на рисунках 5.40–5.41. Количественные и качественные результаты исследований, такие как плотность карбидов, их средний размер, твердость, представлены в таблице 5.5.

Как видно из представленных на рисунках 5.40–5.41 изображений микроструктуры, после традиционной термической обработки в стали Р6М5 сохраняется незначительная структурная неоднородность, соответствующая 1 баллу по ГОСТ 5640. Твердость образца при этом составляет 64,2 HRC вдоль направления прокатки и 64,0 HRC – поперек. Плотность карбидов в направлении вдоль и поперек направления прокатки соответственно составила 3 и 1,2 млн шт/мм², средний диаметр карбидных частиц – соответственно 2,39 и 1,62 мкм.

Микроструктура после нагрева вместе с печью упакованных образцов до температуры 950°C , выдержки при этой температуре в течение 1,5 ч и последующего охлаждения вместе с печью со скоростью $50^\circ\text{C}/\text{ч}$ до температуры 300°C , а затем – охлаждения на воздухе контейнера с упакованным образцом до температуры $60\text{--}80^\circ\text{C}$ со средней скоростью $30^\circ\text{C}/\text{ч}$, приведены на рисунках 5.42–5.43.



а

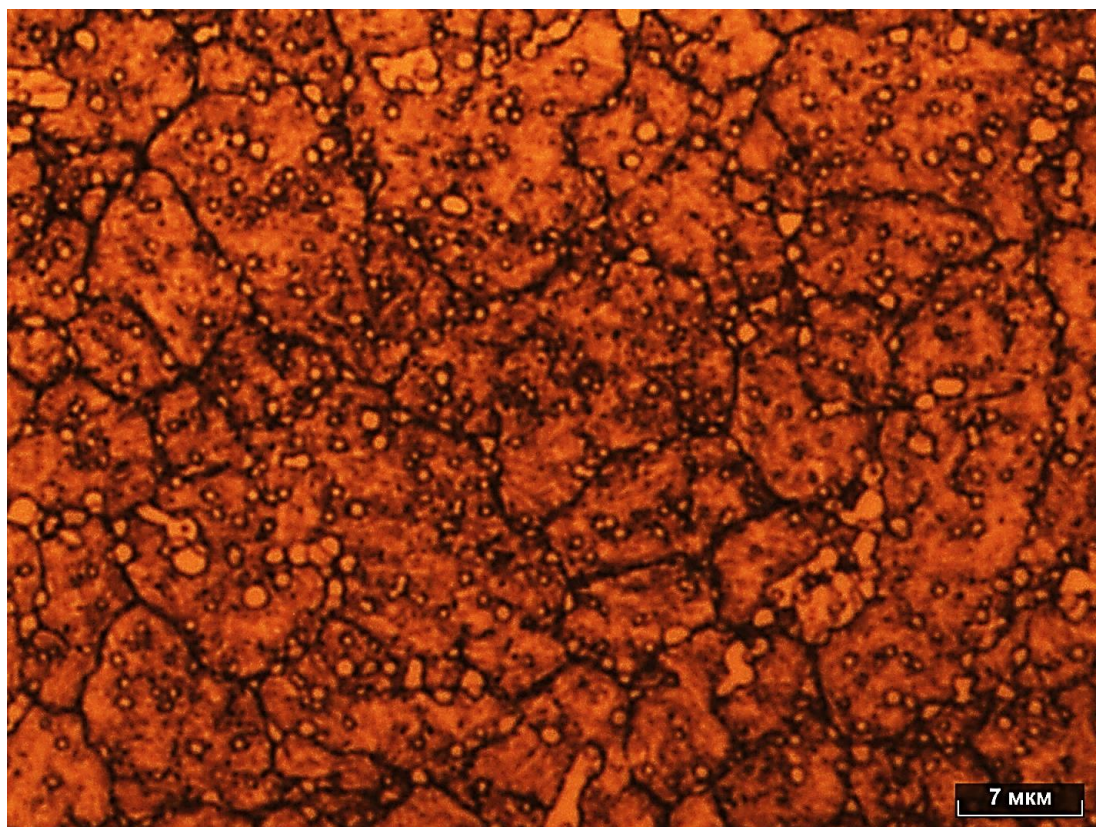


б

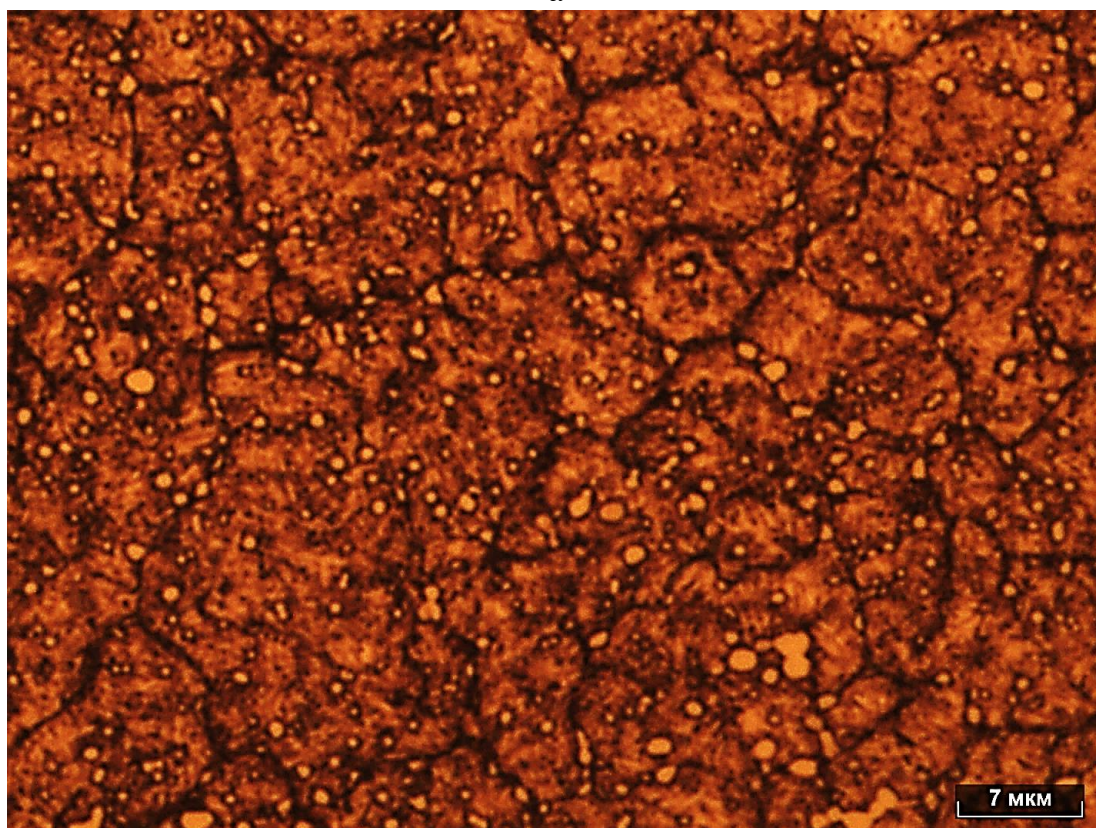
а – сечение поперек направления прокатки,

б – сечение вдоль направления прокатки

Рисунок 5.40 – Микроструктура стали Р6М5 после закалки в масле с температуры 1250°C и трехкратного отпуска при 550°C



а



б

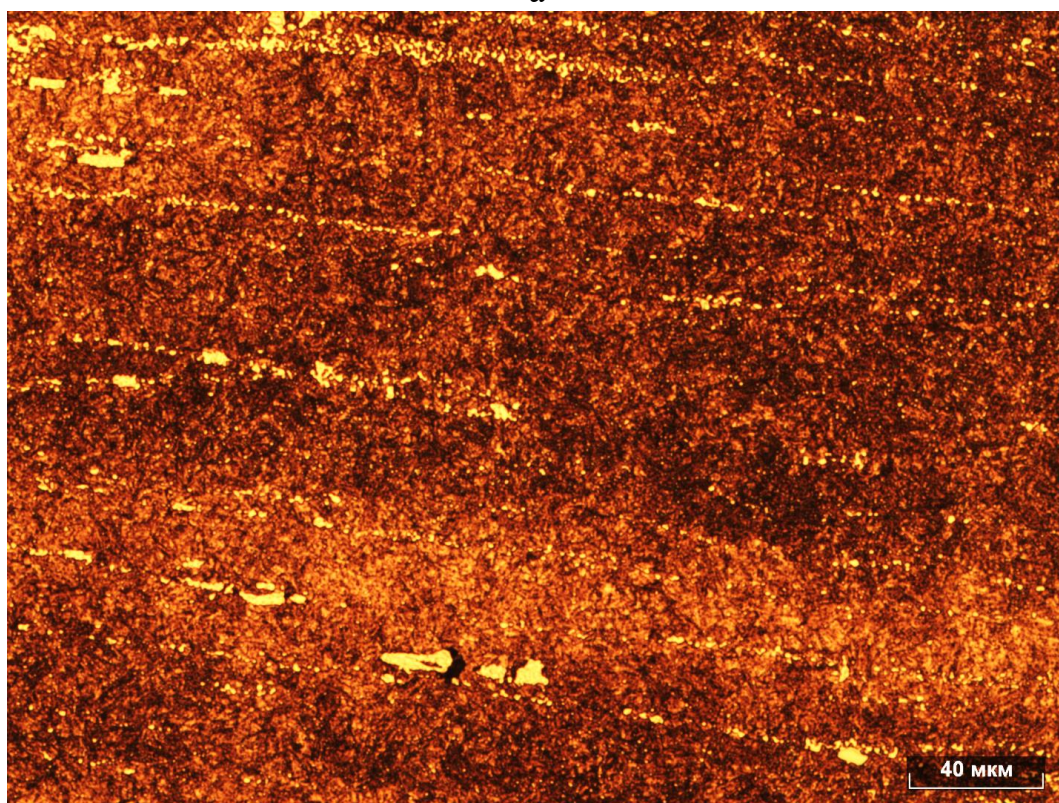
а – сечение поперек направления прокатки,

б – сечение вдоль направления прокатки

Рисунок 5.41 – Микроструктура стали Р6М5 после закалки в масле с температуры 1250°С и трехкратного отпуска при 550°С



а

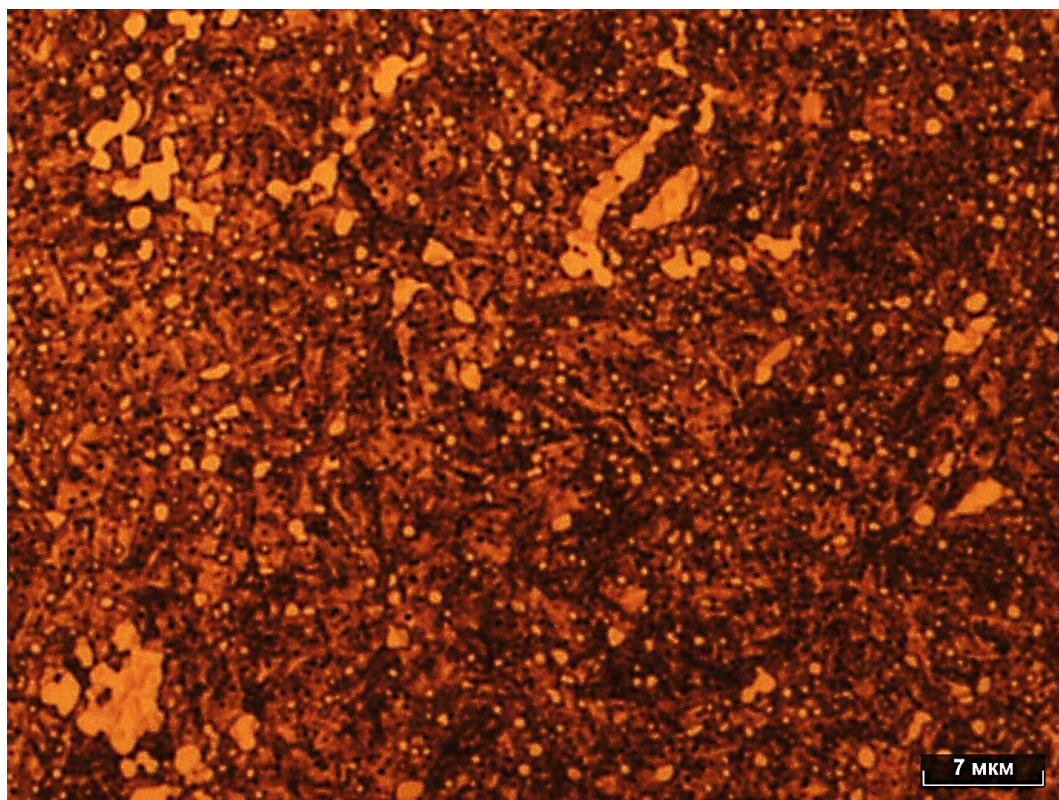


б

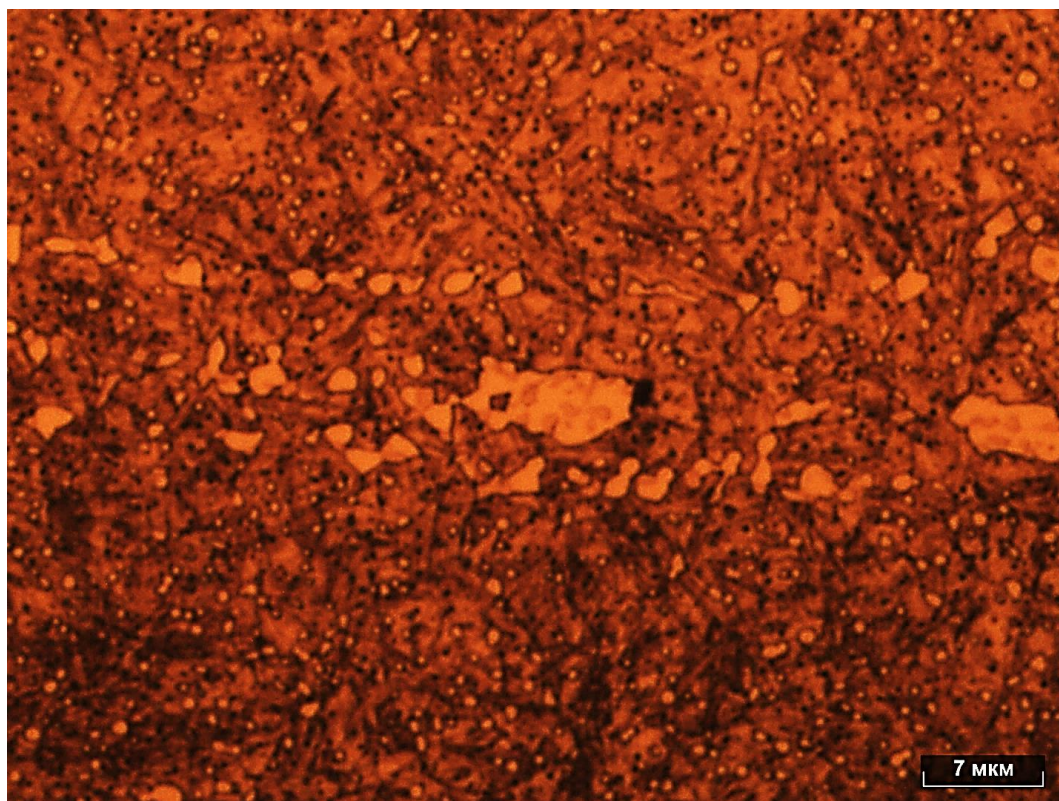
а – сечение поперек направления прокатки,

б – сечение вдоль направления прокатки

Рисунок 5.42 – Микроструктура стали Р6М5 после нагрева до 950°С, выдержки при этой температуре в течение 1,5ч, охлаждения со скоростью 50°С/ч до 300°С, далее – на воздухе



а



б

а – сечение поперек направления прокатки,

б – сечение вдоль направления прокатки

Рисунок 5.43 – Микроструктура стали Р6М5 после нагрева до 950°С, выдержки при этой температуре в течение 1,5ч, охлаждения со скоростью 50°С/ч до 300°С, далее – на воздухе



а

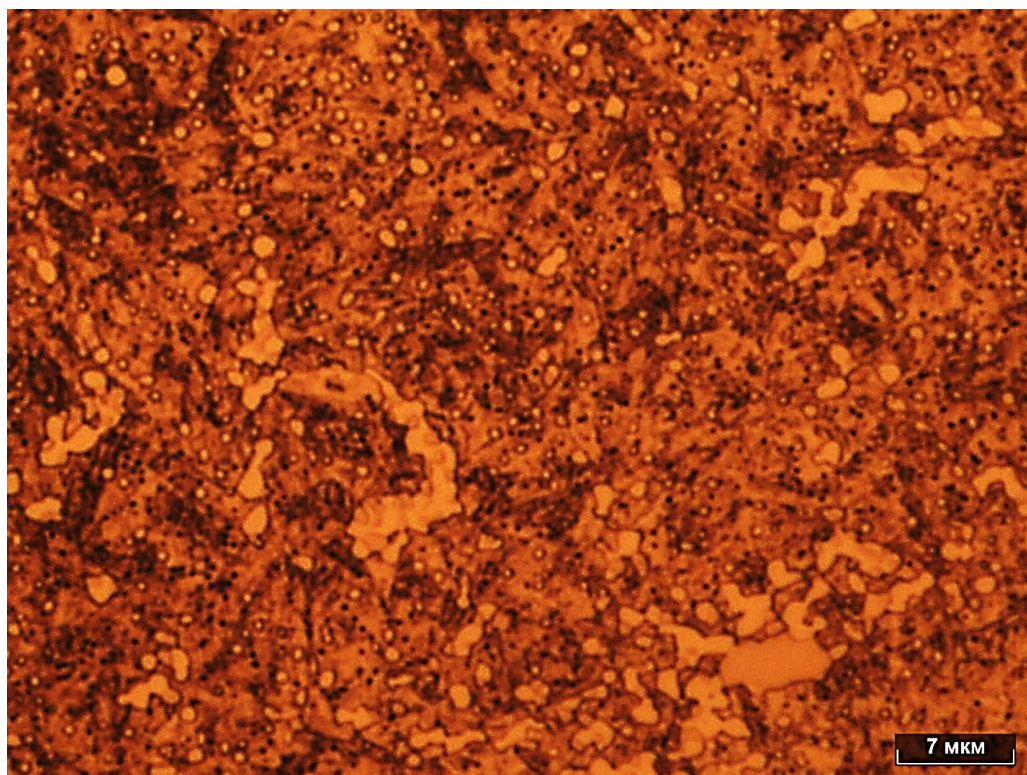


б

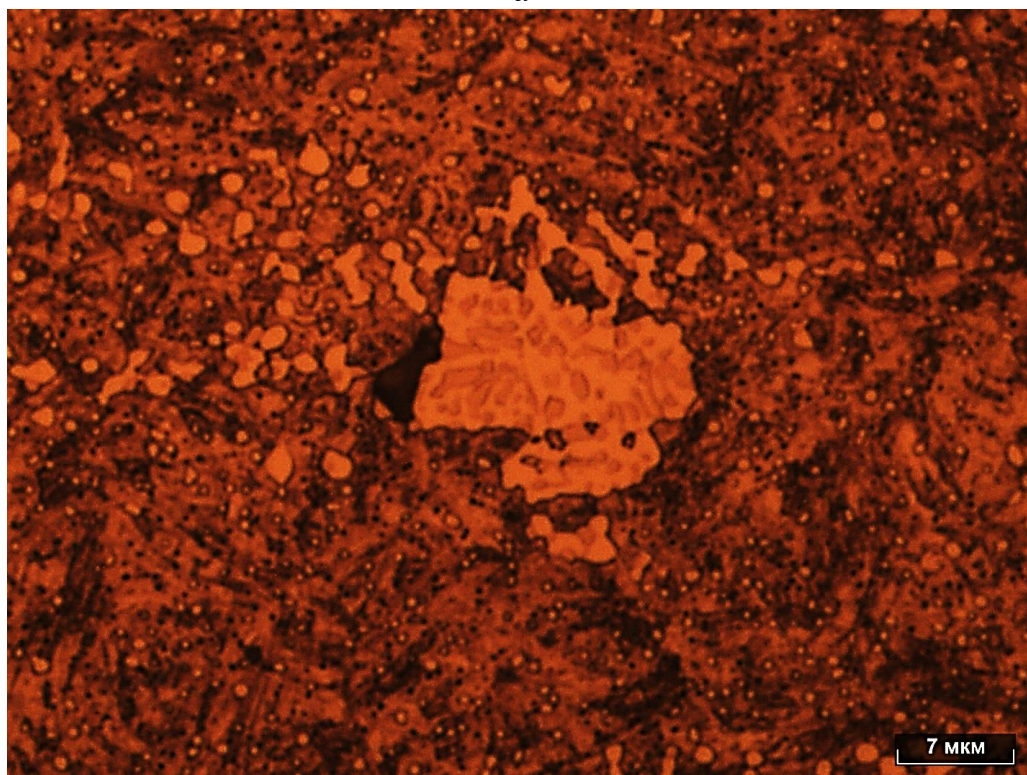
а – сечение поперек направления прокатки,

б – сечение вдоль направления прокатки

Рисунок 5.44 – Микроструктура после нагрева вместе с печью упакованных образцов до температуры 950°C, выдержки при этой температуре в течение 1,5 ч, последующей закалки в масле с температуры выдержки с дальнейшим отпуском при температуре 200°C



а



б

а – сечение поперек направления прокатки,

б – сечение вдоль направления прокатки

Рисунок 5.45 – Микроструктура после нагрева вместе с печью упакованных образцов до температуры 950°C , выдержки при этой температуре в течение 1,5 ч, последующей закалки в масле с температуры выдержки с дальнейшим отпуском при температуре 200°C

Как видно из представленных изображений, при отжиге наблюдается рост размера карбидных частиц вследствие их коагуляции, а также увеличение их количества за счет выпадения карбидных частиц из твердого раствора. При этом, в сечении вдоль направления прокатки, плотность карбидных частиц уменьшается в 4 раза, тогда как в направлении поперек прокатки – растет в 6 раз. Твердость стали при этом падает до 61 HRC. Средний размер карбидных частиц уменьшается, а объемная доля карбидной фазы – растет в 1,5 раза в сечении направления проката и снижается в 1,4 раза в сечении поперек направления проката. Структурная неоднородность (полосчатость) также растет, но находится в пределах 1 балла по ГОСТ 5640.

Микроструктура после нагрева вместе с печью упакованных образцов до температуры 950°C, выдержки при этой температуре в течение 1,5 ч, последующей закалики в масле с температуры выдержки с дальнейшим отпуском при 200°C, приведены на рисунке 5.43.

Как видно из представленных изображений (рисунки 5.44–5.45), при закалке с температуры 950°C с последующим отпуском, наблюдается рост размера карбидных частиц вследствие их коагуляции, а также снижение их количества за счет торможения процесса выделения карбидных частиц из твердого раствора вследствие резкого охлаждения. При этом, в сечении вдоль направления прокатки, плотность карбидных частиц уменьшается в 3 раза, а в направлении поперек прокатки – в 1,6 раз. Твердость стали при этом падает до 60,5 HRC. Средний размер карбидных частиц растет, а объемная доля карбидной фазы – растет в 2 раза в сечении направления проката и снижается в 1,7 раза в сечении поперек направления проката. Структурная неоднородность (полосчатость) снижается. При этом, в крупных частицах карбидов наблюдается выпадение более темных частиц – предположительно сложных карбидов вольфрама и молибдена.

Таблица 5.5 – Свойства стали Р6М5 после термической обработки

Направление исследования микроструктуры	Балл зерна	Твердость, HRC	Плотность карбидов, шт/мм ²	Средний размер карбидов, мкм	Объемная доля карбидов, %
Закалка с 1250°С в масло + 3 кратный отпуск при 550°С					
Вдоль проката	11	64,2	3 043 509	2,39	14,3
Поперек проката	12	64	1 216 913	1,62	15,7
Отжиг при 950°С в течение 1,5ч, охлаждение с печью до 300°С далее – на воздухе					
Вдоль проката	12	60,8	759 841	2,13	21,3
Поперек проката	10	61	7 472 743	1,3	10,9
Закалка с 950°С, 1,5ч, масло. Отпуск при 200°С, 2 ч.					
Вдоль проката	12	60,7	940 340	2,46	28,6
Поперек проката	11	60,5	753 539	1,96	8,98

Таким образом, вне зависимости от последующей термической обработки, химико-термическая обработка стали Р6М5 при температуре 950 °С позволяет сохранить твердость сердцевины упрочняемой детали и получить на поверхности упрочненный диффузионный слой, имеющий твердость 2500–2800 HV₁.

5.2.2. Комплексное насыщение штамповых сталей

К штамповым сталям относятся стали, обладающие такими свойствами как высокая твердость, прочность, вязкость. А также разгаростойкость, т.е. способность противостоять растрескиванию под воздействием сочетания термоциклических и механических нагрузок.

В качестве материала для штампов, применяемых для горячей штамповки, в работе была рассмотрена сталь 5ХНВМФ, в качестве материала, применяемого для штампов холодной штамповки – сталь Х12МФ.

Однокомпонентным борированием данные стали подвергаются упрочнению: на горячих штампах повышается поверхностная твердость и прочность, а также разгаростойкость. В результате, ресурс работы штампа из сталей типа 5ХНВ повышается в 1,5-3 раза в зависимости от сложности гравюры штампа.

Холодные штампы чаще всего применяются для вырубки. Поэтому определяющими эксплуатационными характеристиками материала для данных штампов являются высокоуглеродистые высокохромистые стали повышенной вязкости: X12M, X12MФ и т.п. При однокомпонентном борировании данных сталей повышается поверхностная твердость и, что является определяющим фактором, снижается адгезионный износ гравюры штампа, происходящий в результате схватывания штампуемой детали и поверхности гравюры штампа. Кроме того, в результате уменьшения процессов схватывания, облегчается съём штамповок со штампа и повышается качество штамповки.

Данный эффект может быть достигнут при высокотемпературном насыщении сталей X12M, X12MФ при температурах 1050–1100°C из смеси, содержащей повышенное количество хрома и титана следующего состава:

15% ФХр850 + 20% ФТи 35 + 45% В₄С + 5% NaF + 3% NH₄Cl + 12% Cr₂O₃.

В данной смеси оксид хрома (III) используется как антипригарная добавка, с одной стороны, снижающая спекаемость насыщающей смеси, с другой стороны, выступающей поставщиком дополнительного количества активированных атомов хрома. В силу того, что сталь X12MФ сама по себе содержит значительное количество углерода (порядка 1% масс.), отсутствие графита в качестве компонента насыщающей среды снижает ее разрыхляемость при высоких температурах насыщения, что также снижает спекаемость насыщающей среды и ее глубинное окисление кислородом печной атмосферы. При этом за счет комбинации высокой температуры и повышенного содержания в насыщающей среде хрома и титана реакции с образованием активных атомов хрома и титана идут более интенсивно, особенно на начальных этапах насыщения, что, в свою очередь, приводит к формированию на поверхности карбидных слоев, содержащих хром и титан. Активная балластная добавка в виде оксида хрома (III) дополнительно выступает в качестве активатора реакций образования активных атомов титана, дополнительно ингибируя процессы образования на насыщаемой поверхности карбидных слоев и предотвращая, таким образом, «запирание» насыщаемой поверхности для диффузионно-активных ато-

мов бора. Образующиеся в малом количестве, карбидные слои диффузионным путем дробятся и продавливаются вглубь материала диффундирующим бором. Такая особенность процесса приводит к формированию:

1) на поверхности стали слоя боридов толщиной до 120 мкм против 50-70 мкм при однокомпонентном борировании, при этом боридные иглы растут не сплошным фронтом, а между боридными иглами располагается карбидная матрица, содержащая до 7% масс. Ti;

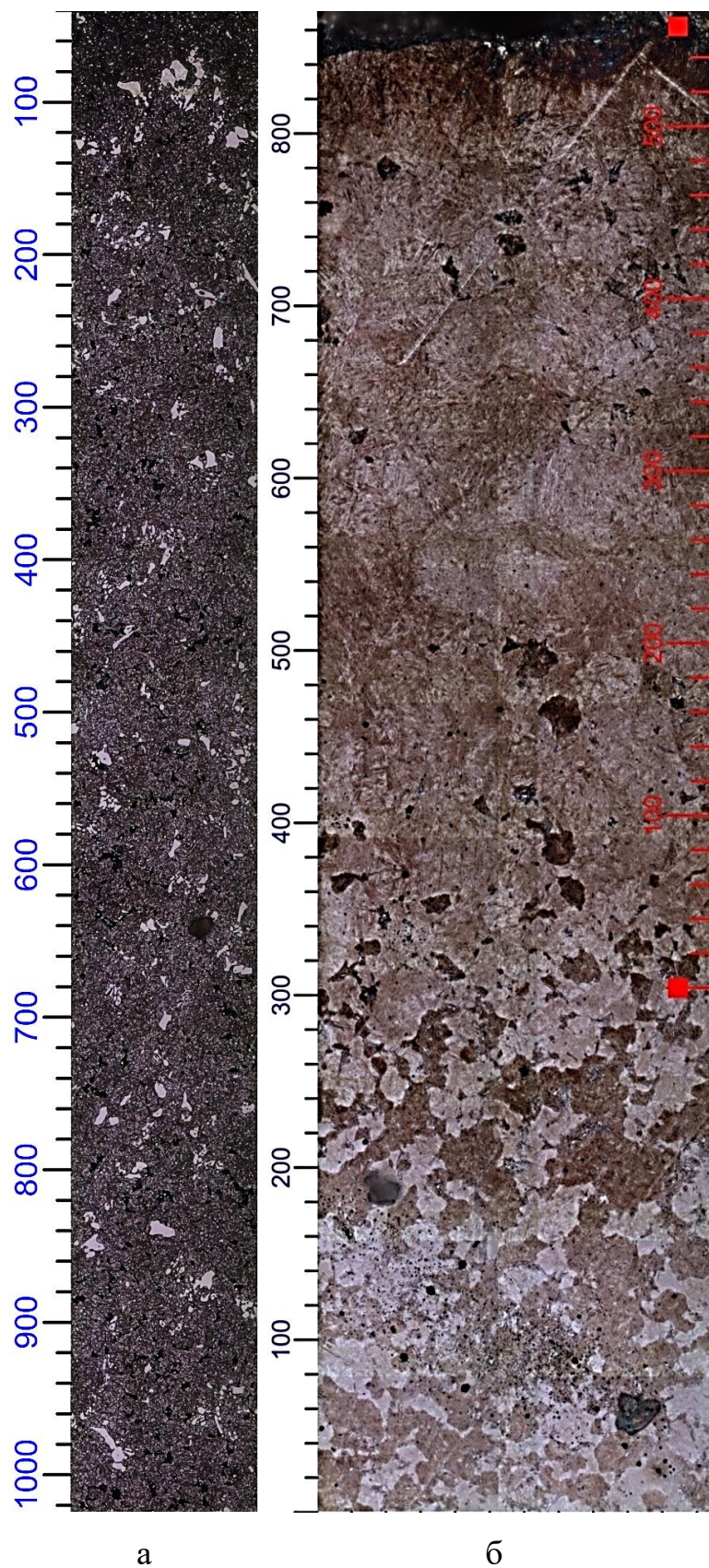
2) под слоем боридов формируется развитая переходная зона, имеющая соизмеримую с боридами железа микротвердость до 2000 HV, представляющая собой твердый раствор с включениями мелкодисперсных карбидов хрома и титана.

Изображение микроструктуры такого диффузионного слоя представлено на рисунке 5.46, а график распределения микротвердости – на рисунке 5.47.

Как видно из графика распределения микротвердости, начальная микротвердость с поверхности составляет порядка 3300 HV, и снижается до значений 3100–3200 HV на глубине 120–200 мкм от поверхности, после чего снижается до 1300–1500 HV на промежутке от 210 до 320 мкм и далее остается на этом уровне до отметки 550–600 мкм, после чего кривая распределения практически отвесно снижается до значений 600–750 HV и далее на промежутке расстояний от 700 до 1000 мкм средняя микротвердость составляет 540–560 HV, что уже соответствует твердости стали.

Таким образом, общая протяженность диффузионного слоя по результатам измерения микротвердости достигает 600–650 мкм, из которых 200–240 мкм занимает измененный боридный слой. Металлографически данные выводы также подтверждаются (см. синхронное изображение микроструктуры фрагмента поля измерений под кривой распределения микротвердости).

Микротвердость 3000–3400 HV дюрометрически соответствует соединению TiB_2 , 2800–3100 HV – CrB_2 , 1900–2100 HV –, однако при этом, исследование микрохрупкости методом отпечатков не выявило трещин вплоть до соприкасания углов отпечатков. Таким образом, диффузионный слой имеет высокие показатели пластичности, наряду с высокой твердостью, превышающей таковую у любой стали. Твердость 1500 HV соответствует твердости смеси низкобористых фаз Fe_2B и Cr_2B [193].



а

б

а – цветное травление, черным цветом окрашен карбид титана TiC , $\times 200$,

б – обычное травление 4% раствором HNO_3 в этиловом спирте.

Рисунок 5.46 – Изображение микроструктуры диффузионного покрытия на стали X12МФ, по оси «у» - линейка в мкм

Микроструктурные исследования достаточно хорошо согласуются с данными расчета глубины проникновения атомов, полученные в главе 3 (см. рисунок 3.44).

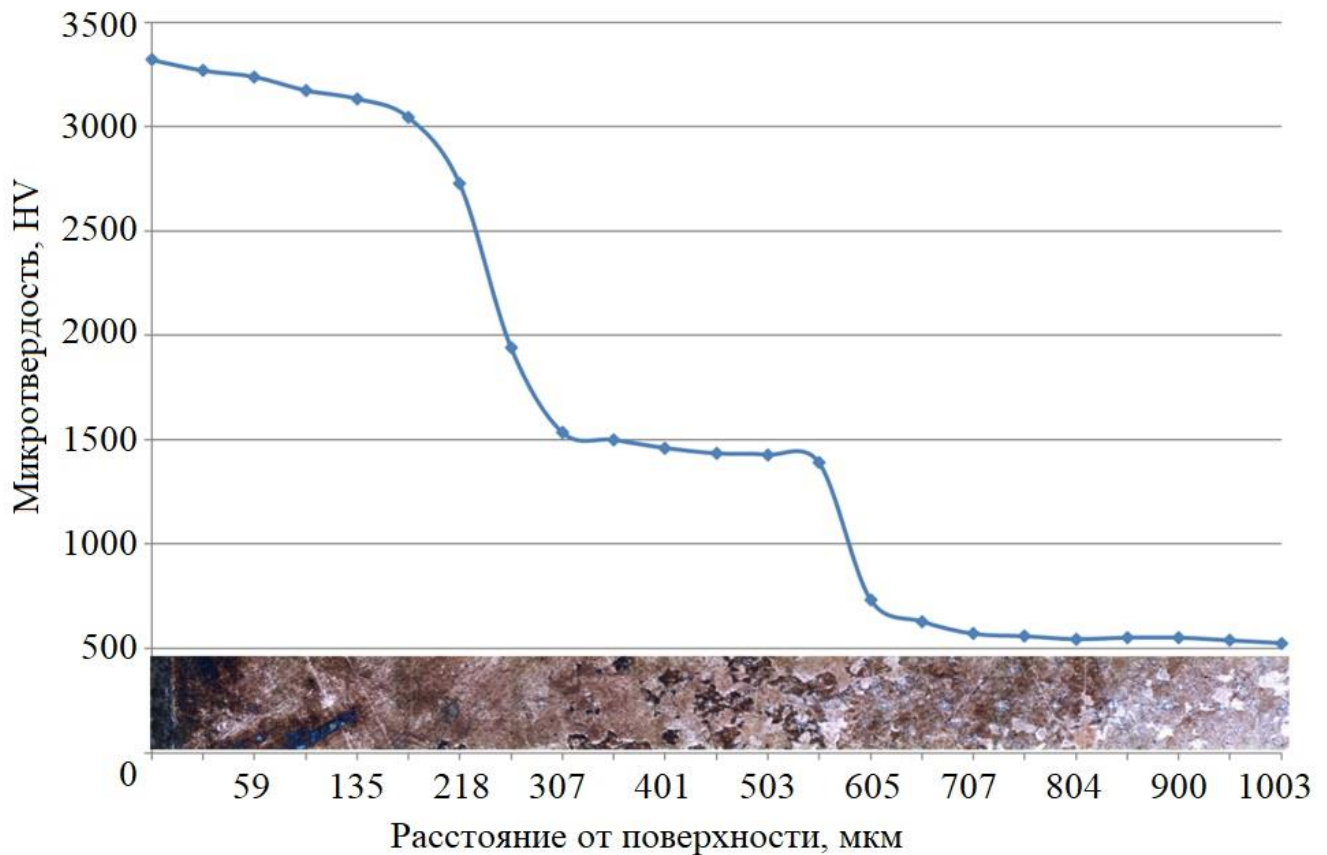


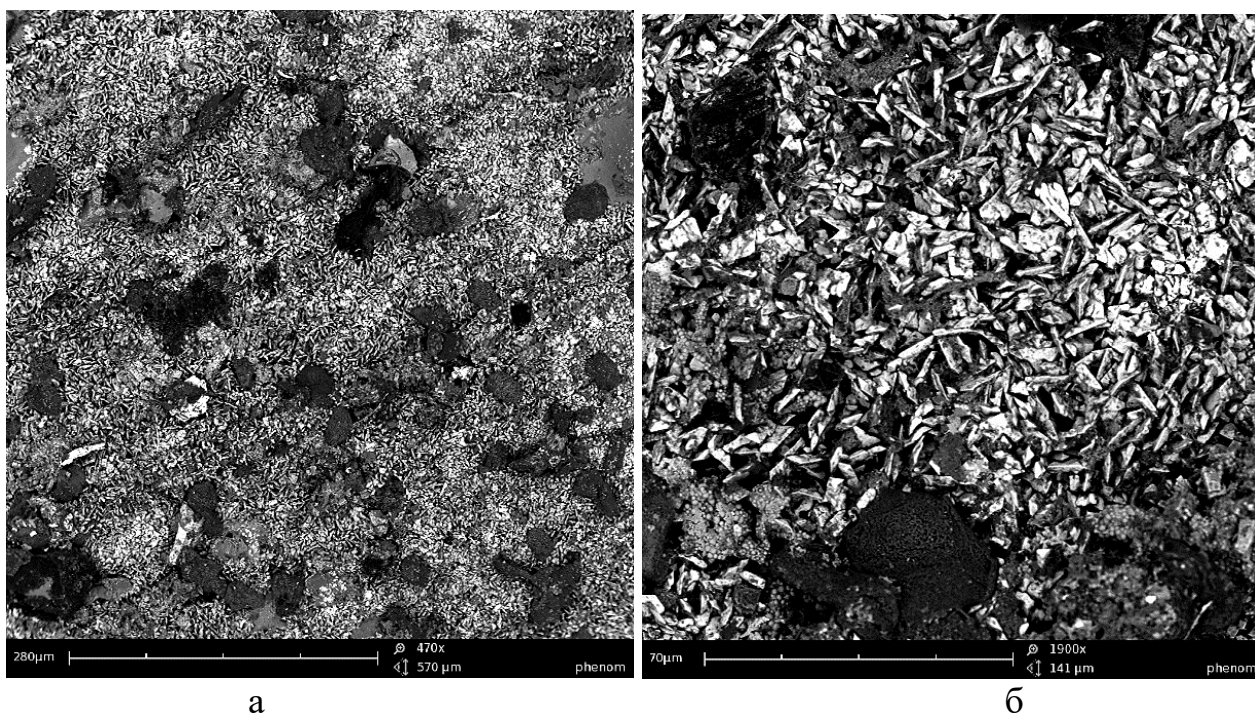
Рисунок 5.47 – Распределение микротвердости по диффузионному слою на стали X12МФ, полученному высокотемпературным бор-хром-титанированием

Такое распределение микротвердости, когда микротвердость максимальна на поверхности, убывая постепенно в направлении сердцевины обеспечивает повышение ресурса работы узла, содержащего упрочненную деталь. Также необходимо отметить, что в случае одновременного насыщения высокоуглеродистых сталей с высоким содержанием хрома типа X12М, X12МФ и т.п. возможно формирование диффузионного покрытия толщиной до 600 мкм, что в 8 – 10 раз превышает толщину диффузионных покрытий, получаемых на этих сталях в результате борирования а также совмещенных двухкомпонентных процессов борохромирования либо боротитанирования.

На рисунке 5.48 представлено изображение микроструктуры диффузионного покрытия на стали 5ХНМВФ, полученное на электронном микроскопе Phenom G2 Pro, а на рисунке 5.49 – изображение поверхности покрытия.



Рисунок 5.48 – Микроструктура диффузионного покрытия на стали 5ХНМВФ, полученное одновременным насыщением бором, хромом и титаном



а – BSE x470, б – взаимное наложение BSE и SE x1900

Рисунок 5.49 – Микроструктура поверхности комплексного покрытия на стали 5ХНМВФ

Как можно увидеть на поперечном микрошлифе, слой боридов имеет традиционное для легированных боридов игольчатое строение с круглыми вершинами игл. В переходной зоне наблюдается двухфазная структура, представляющая смесь перлита и феррита. Образование относительно больших количеств феррита (порядка 55-60 %) несвойственно для данной марки стали и может объясняться одновременным действием хрома и титана, которые повышают устойчивость феррита. Перлит в этом случае имеет тонкопластинчатое строение.

Изображения поверхности боридного покрытия на стали 5ХНВМФ, представленные на рисунке 5.49, дает представление о микроструктуре поверхности боридного слоя на данной стали. Кроме того, на снимках достаточно четко по оттенкам поверхности диффузионного покрытия можно судить о предпочтениях бора, хрома и титана в ходе их адсорбции и последующей диффузии в поверхность насыщаемой стали. Темные, почти черные области представлены преимущественно бором, в серых областях преобладает адсорбция титана, а в белых областях – адсорбция хрома.

5.3. Насыщение титана и карбидовольфрамовых твердых сплавов

5.3.1. Насыщение титановых сплавов

Титановые сплавы находят широкое применение в химическом машиностроении благодаря более низкому весу, высокой прочности и коррозионной стойкости в агрессивных средах по сравнению со сталями. Однако в некоторых случаях помимо коррозионной стойкости необходимо наличие специальных свойств, например, высокой тепло- и электропроводности, которые у титана ниже, чем у сталей. Наиболее перспективным материалом, имеющим высокие показатели твердости, коррозионной и износостойкости, тепло- и электропроводности являются бориды титана. Так, электропроводность диборида титана (TiB_2) более чем в 5 раз превышает электропроводность чистого титана, а его теплопроводность при температуре более 600°C – в 3-3,5 раза выше. Наиболее часто применяемые способы получения

боридов титана в отечественной и зарубежной промышленности и науке - плазменный синтез и химико-термическая обработка (ХТО) в расплавах [5, 156, 94, 40, 14, 157, 158, 150, 159, 6]. Каждый из этих способов имеет недостатки – при плазменном способе получение монокристаллического покрытия на титановых деталях невозможно, а при ХТО в расплавах имеются трудности с обработкой деталей сложной формы и последующая их отмывка от остатков расплава, кроме того, высокая активность титана требует применения защитных сред для изоляции титановых заготовок от атмосферы в процессе получения покрытия. Наиболее перспективным способом видится ХТО из порошковых сред, однако, это направление исследований в отношении титана в России мало представлено, отечественных публикаций на эту тему обнаружить не удалось.

Целью работы являлось изучение возможности получения упрочняющих диффузионных покрытий на титановых сплавах из насыщающих сред, содержащих бор в качестве основного насыщающего элемента. Проведен сравнительный анализ микроструктуры, морфологии, элементного и фазового состава диффузионных боридных покрытий на титане марки ОТ4, полученных насыщением из порошковой среды.

Упрочнение образцов из титана марки ОТ4 размерами 10х20х5 мм вели в камерной печи типа СНОЛ, оснащенной ПИД-контроллером «Термодат-16Е3». В качестве насыщающей среды использовали оригинальные самозащитные порошковые среды на основе карбида бора с добавлением соединений хрома и кремния, а также аморфный бор марки А. Контейнер, в котором велось насыщение титана из аморфного бора, изолировали от атмосферы при помощи самозащитной порошковой засыпки на основе карбида бора. Микроструктуру упрочненных изделий исследовали на поперечных шлифах при помощи инвертированного микроскопа Carl Zeiss Axio Observer Z1m. Шлифовку и полировку производили на автоматическом шлифовально-полировальном станке «DIGIPREP», травление производили реактивом Кролла. Для измерения толщины диффузионного покрытия использовали программный комплекс «Thixomet Pro®». Исследование элементного состава проводили при помощи рентген-флуоресцентного анализатора «X-MET 7500». Фазовый

состав получаемых покрытий исследовали в идентичных условиях на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-6» в фильтрованном излучении Cu-K α ($\lambda=1,5418$ А), в интервале углов 2θ от 20 до 90°.

В результате диффузионного насыщения были получены покрытия, микроструктура которых представлена на рисунках 5.50–5.52. Элементный состав диффузионных покрытий на титане приведен в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Элементный состав диффузионных боридных покрытий на титане марки ОТ4, полученных насыщением из различных смесей

Ti	Fe	Cr	Al	Mn	Si
Диффузия из аморфного бора					
90,321	0,180	0,043	0,284	0,018	-
Диффузия из смеси на основе карбида бора					
89,947	0,723	0,205	0,586	0,076	0,362
Диффузия из смеси 50% аморфного бора и 50% карбида бора					
89,445	0,367	0,163	0,314	0,044	0,218

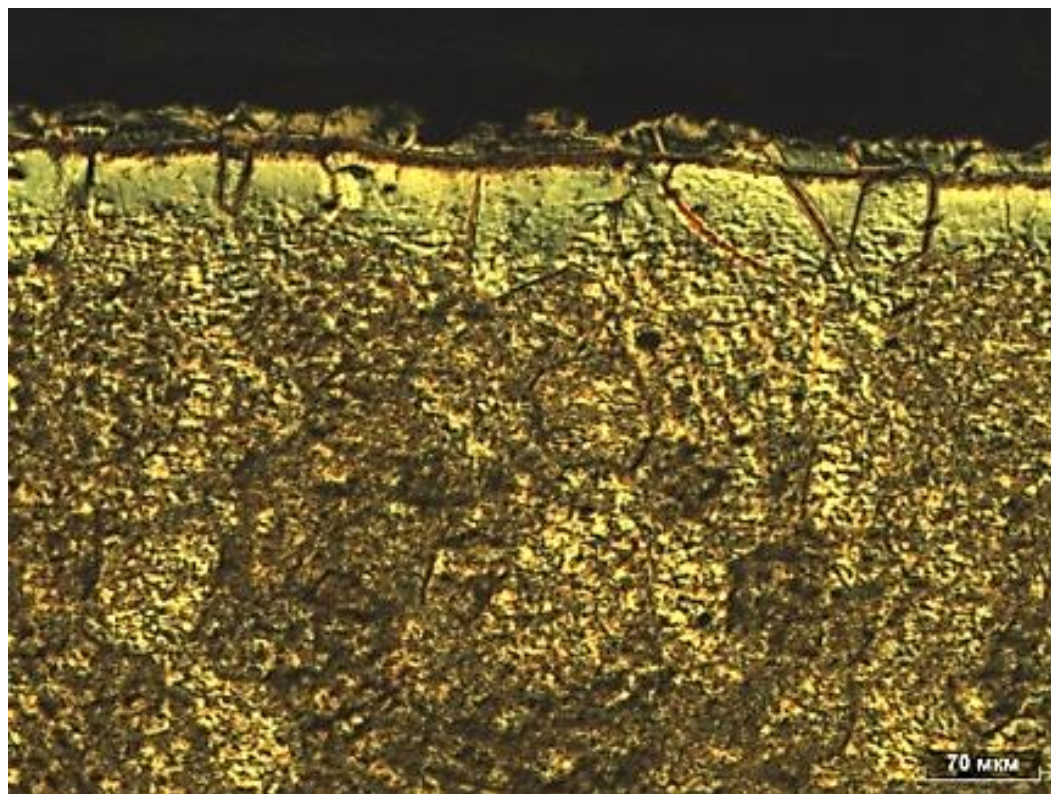


Рисунок 5.50 – Общий вид микроструктуры диффузионного слоя на титане ОТ4, полученного насыщением из обмазки в среде аморфного бора

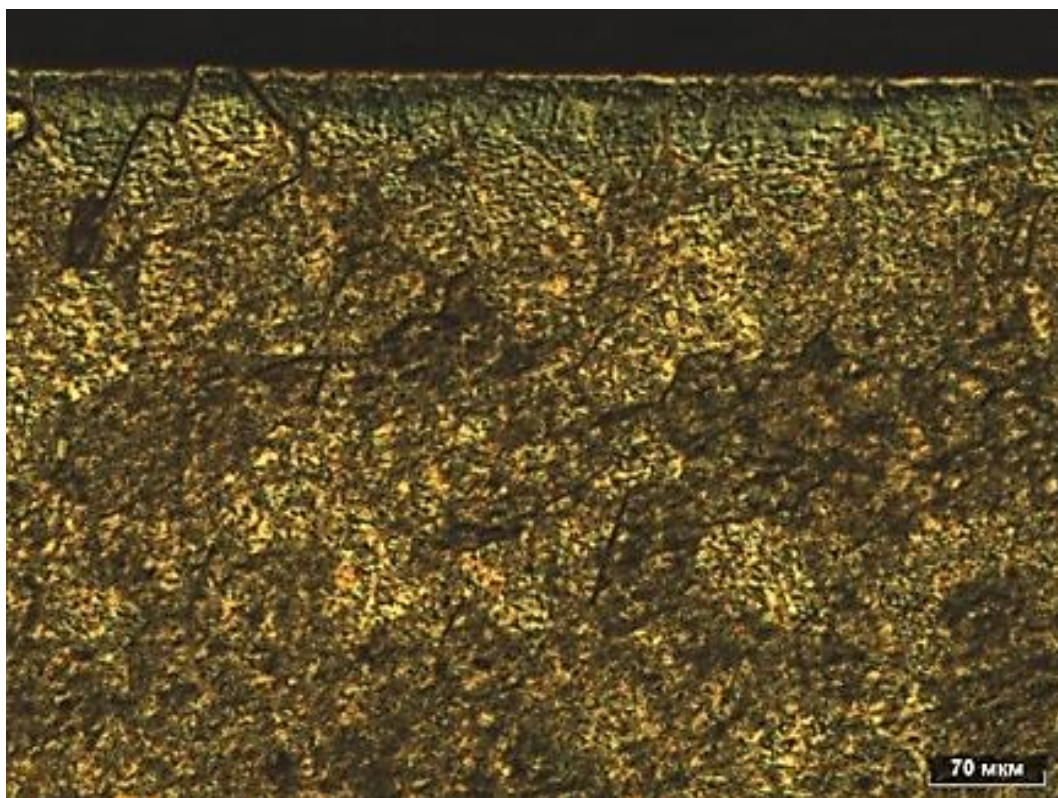


Рисунок 5.51 – Общий вид микроструктуры диффузионного слоя на титане ОТ4, полученного насыщением из обмазки в среде 50% аморфного бора и 50% карбида бора с добавлением соединений хрома, титана и кремния

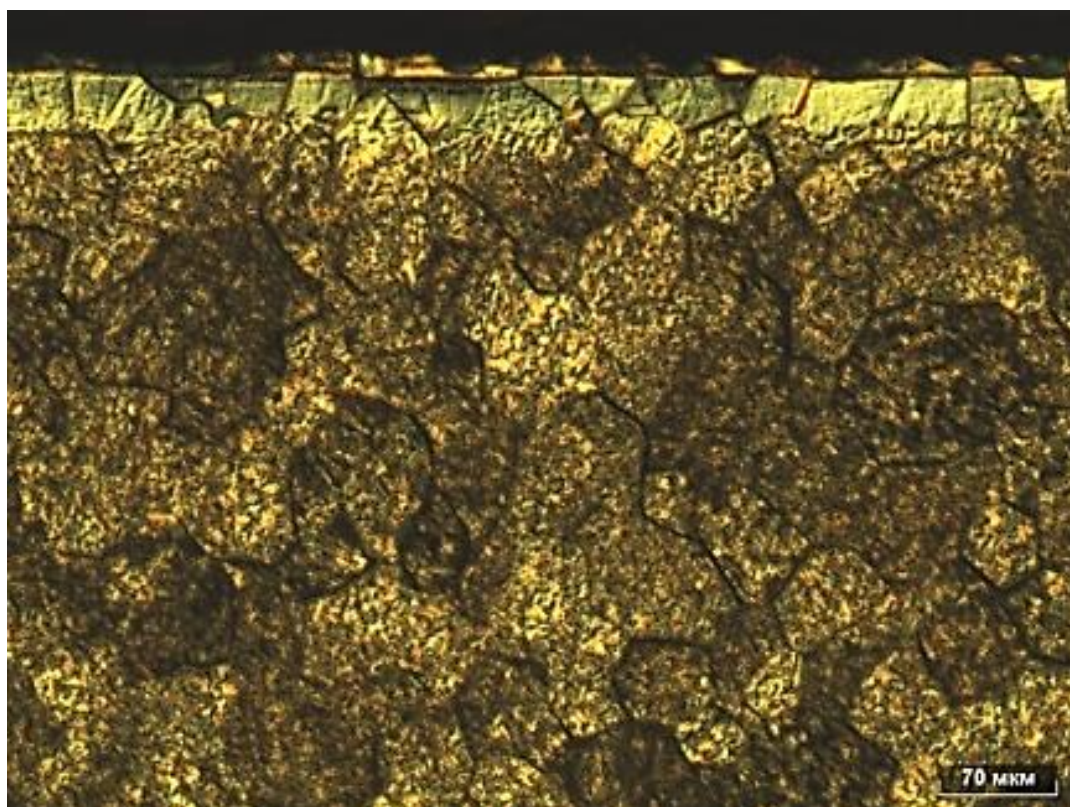


Рисунок 5.52 – Общий вид микроструктуры диффузионного слоя на титане ОТ4, полученного насыщением из обмазки в среде карбида бора с добавлением соединений хрома и кремния

Как видно на фотографиях микроструктур диффузионного покрытия, приведенных на рисунках 5.50–5.52, толщина диффузионного покрытия, полученного насыщением в среде аморфного бора в 1,3 раза больше, чем покрытия, полученного в насыщающей среде на основе карбида бора. Однако, концентрация диффундирующих элементов в покрытии, полученном в порошковой засыпке на основе карбида бора, выше по сравнению со слоем, полученным насыщением из аморфного бора (см. таблицу 5.6).

Распределение микротвердости по толщине диффузионных покрытий представлено на рисунке 5.53.

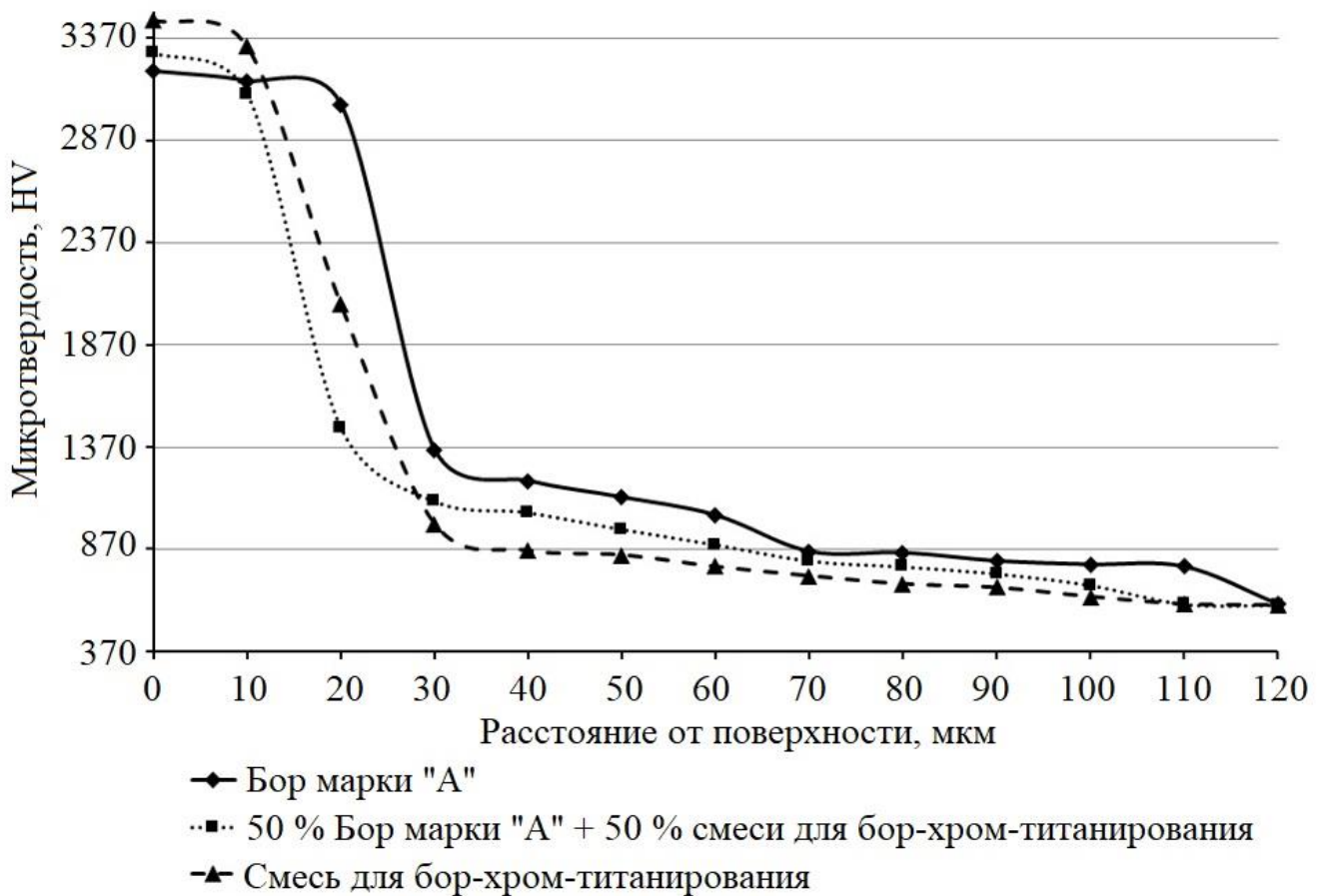
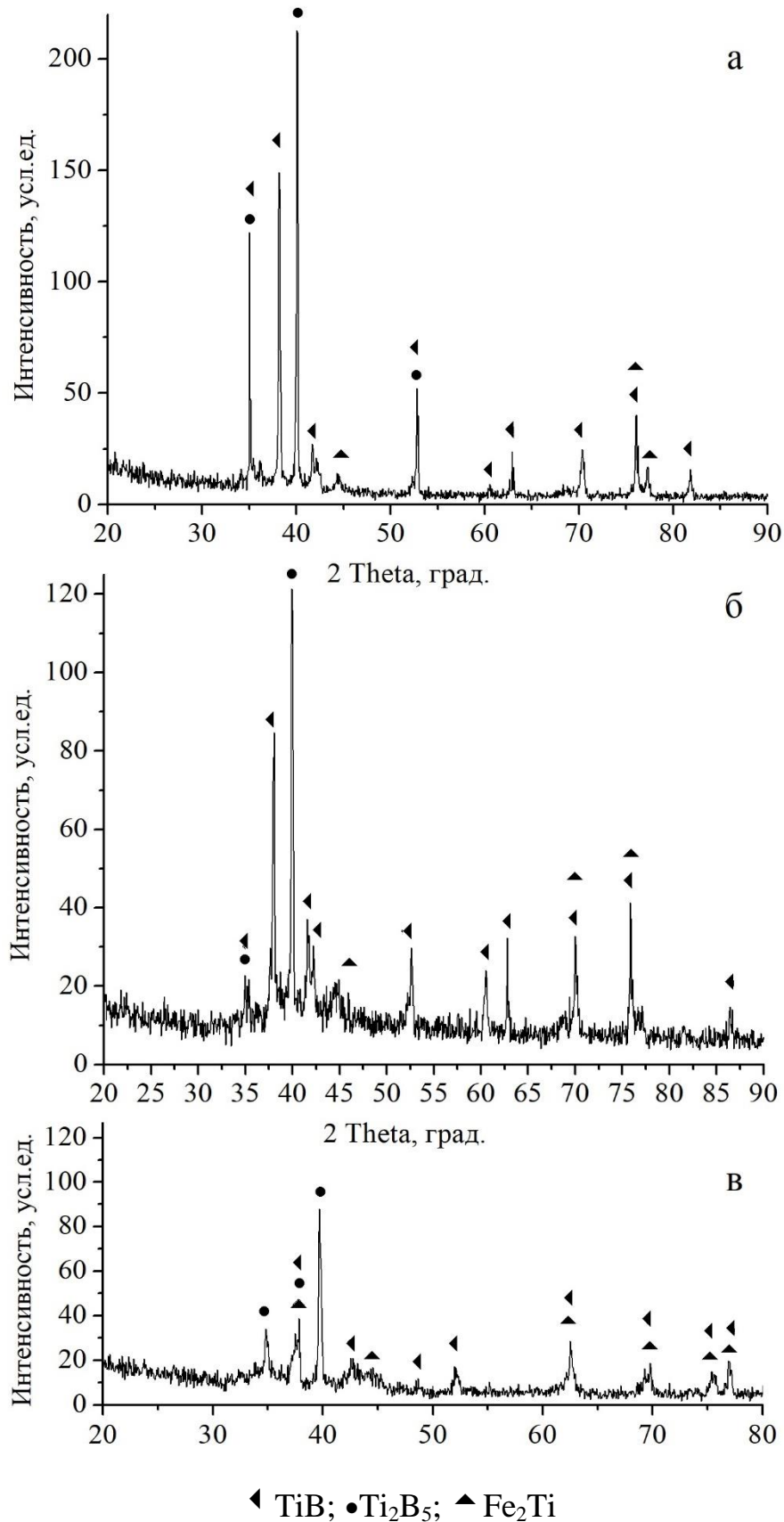


Рисунок 5.53 – Распределение микротвердости по сечению диффузионного боридного покрытия на титане ОТ4

Результаты рентгенофазового анализа диффузионных покрытий представлены на рисунке 5.54.



а – насыщение из аморфного бора; б – насыщение в смеси 50% аморфного бора и 50% карбида бора с добавлением соединений хрома, титана и кремния; в – насыщение в смеси на основе карбида бора с добавлением соединений хрома, титана и кремния

Рисунок 5.54 – Дифрактограммы покрытия на титане ОТ-4

Как видно из рисунков 5.50–5.52, при изменении химического состава насыщающей среды, структура диффузионного покрытия и переходной зоны изменяются: в случае насыщения из аморфного бора, боридный слой имеет ярко выраженное двухфазное строение. По результатам рентгенофазового анализа, верхняя фаза представляет борид Ti_2B_5 , тогда как нижняя – борид TiB . В случае смеси 50% аморфного бора и 50% карбида бора с добавлением соединений хрома, титана и кремния, межфазная граница между высокобористой (Ti_2B_5) и низкобористой (TiB) фазами выражена не так явно. При насыщении из смеси на основе карбида бора с добавлением соединений хрома и кремния межфазная граница опять видима явно, однако она становится фрагментарной.

Как видно из рисунка 5.53, на поверхности титанового сплава ОТ4 во всех случаях формируется фаза с микротвердостью 3300–3400 HV, по результатам рентгенофазового анализа, она определена как Ti_2B_5 . При этом, в случае насыщения из аморфного бора толщина данной фазы достигает значения 20 мкм, тогда как при замене бора насыщающей средой на основе карбида бора толщина высокотвердой фазы снижается до значения 10 мкм, а микротвердость ее растет. При этом, в целом, распределение микротвердости по сечению диффузионного покрытия, получаемого при насыщении из сложных многокомпонентных смесей, получается более равномерным по сравнению с покрытиями, полученными насыщением из чистого бора. Общая толщина диффузионного покрытия, определенная дюрOMETрическим способом, не превышает 70 мкм, что вполне коррелирует со значениями протяженности слоев, полученными микроструктурным методом.

Положение рефлексов на дифрактограммах свидетельствует о наличии в сформированных покрытиях фаз, соответствующих TiB ; Ti_2B_5 и Fe_2Ti . По мере изменения элементного состава насыщающей смеси происходит перераспределение интенсивностей дифракционных отражений основных идентифицируемых фаз. Так на дифрактограмме покрытия, полученного насыщением из аморфного бора (рисунок 5.54, а), основные пики с максимальной интенсивностью ($I_{max}=246$ усл.ед.) принадлежат фазе Ti_2B_5 . В покрытии, полученного из 50% аморфного бора и 50% карбида бора с добавлением соединений хрома, титана и кремния (рисунок 5.54, б), наблюдается снижение интенсивности отражений Ti_2B_5 ($I_{max}=58$ усл.ед.).

Это может быть обусловлено разной толщиной слоя данной фазы, уменьшение которой (при использованных условиях съемки и толщинах покрытий) приводит к пропорциональному уменьшению облучаемого объема, а значит, и к снижению интенсивностей дифракционных линий. На дифрактограмме, полученной с третьего покрытия (рисунок 5.54, в) максимальная интенсивность Ti_2B_5 составляет $I_{max}=89$ усл.ед.

Также, следует отметить, что по мере усложнения элементного состава насыщающей смеси, на дифрактограммах происходит уширение дифракционных максимумов и повышение диффузионного фона, свидетельствующее о снижении степени упорядоченности структуры, которое может быть связано с более сложном структурно-фазовом составом и наличием дополнительных примесей, нарушающих кристаллическую решетку боридных фаз. Наличие остаточных напряжений и размерность зерна, также могут вносить вклад в уширение пиков. Рентгенофазовый анализ, результаты которого приведены на рисунке 5.54, проводили на образцах с удаленной насыщающей средой и после промывки теплым мыльно-содовым раствором.

На следующем этапе, для исследования максимально возможной толщины диффузионного покрытия на титановом сплаве ОТ4 и определения предельных параметров режима диффузионного насыщения, при которых возможно протекание процесса, для эксперимента был выбран температурный интервал 850–1250 °С, время насыщения – от 0,5 до 8 ч. Температуру изменяли с шагом 50 °С, время насыщения – с шагом 0,5 ч. Таким образом, на каждый температурный интервал приходилось 32 образца, так как на каждую точку временного интервала применяли по 2 образца. Общее количество образцов, примененных в исследовании – 288, количество «оригинальных» образцов – соответственно 144.

Наибольшая толщина диффузионного покрытия, достижимая на титановом сплаве ОТ4, составила: 180 ± 15 мкм в случае насыщения из аморфного бора, 205 ± 12 мкм – для смеси 50% аморфного бора и 50% карбида бора с добавлением соединений хрома, титана и кремния. В случае насыщения из смеси на основе карбида бора

с добавлением соединений хрома, титана и кремния максимально достижимая толщина покрытия составила 240 ± 7 мкм. За средний показатель взята температура 950 °С, разброс толщин, соответственно представляет значения при минимальной (850 °С) и максимальной (1250 °С) температурах. При этом, необходимо отметить, что максимально достижимая толщина диффузионного покрытия представляет собой толщину покрытия, которое еще удерживается на поверхности упрочненного образца. При превышении определенного значения толщины покрытия происходит его самопроизвольное скалывание. Покрытие скалывается полностью и имеет достаточно гладкую границу контакта с основным материалом, что демонстрируют рентгенограмма поверхности упрочненного образца со сколотым покрытием, приведенная на рисунке 5.55 и изображение микроструктуры поверхности скола на рисунке 5.56.

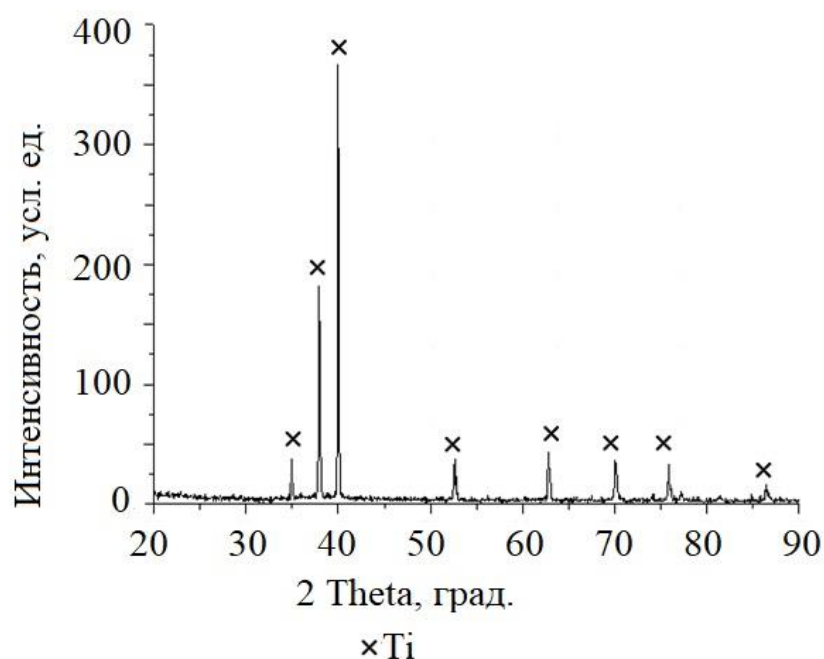
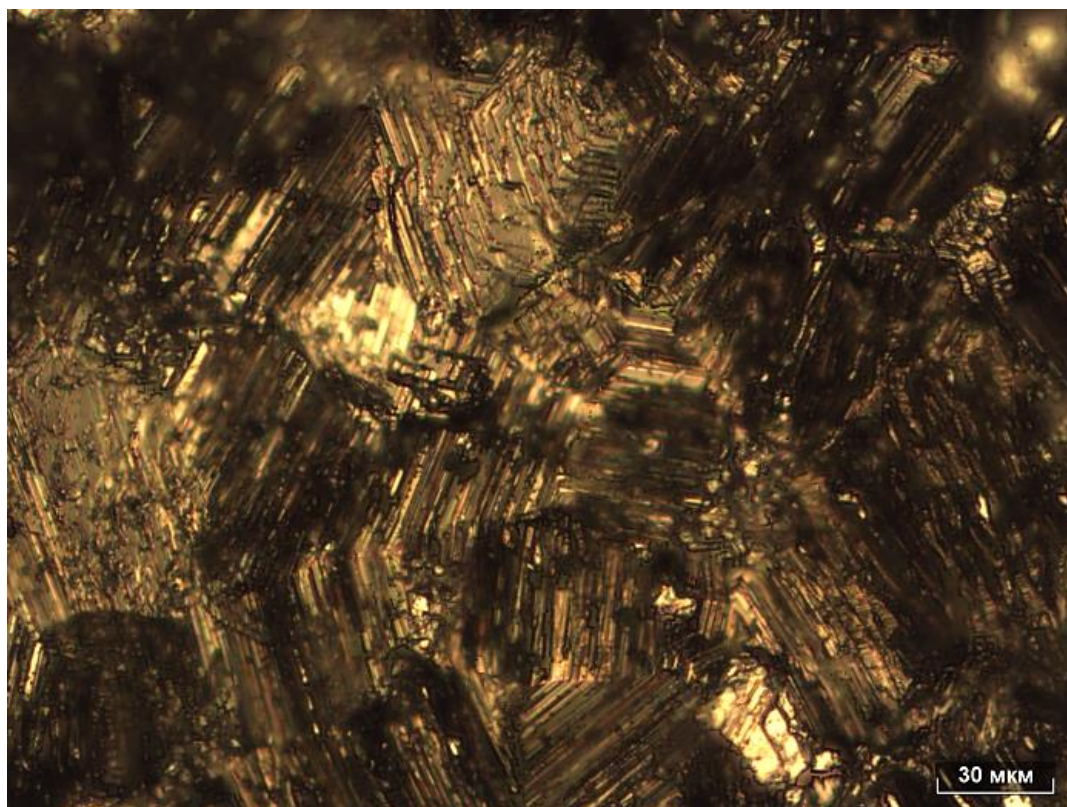
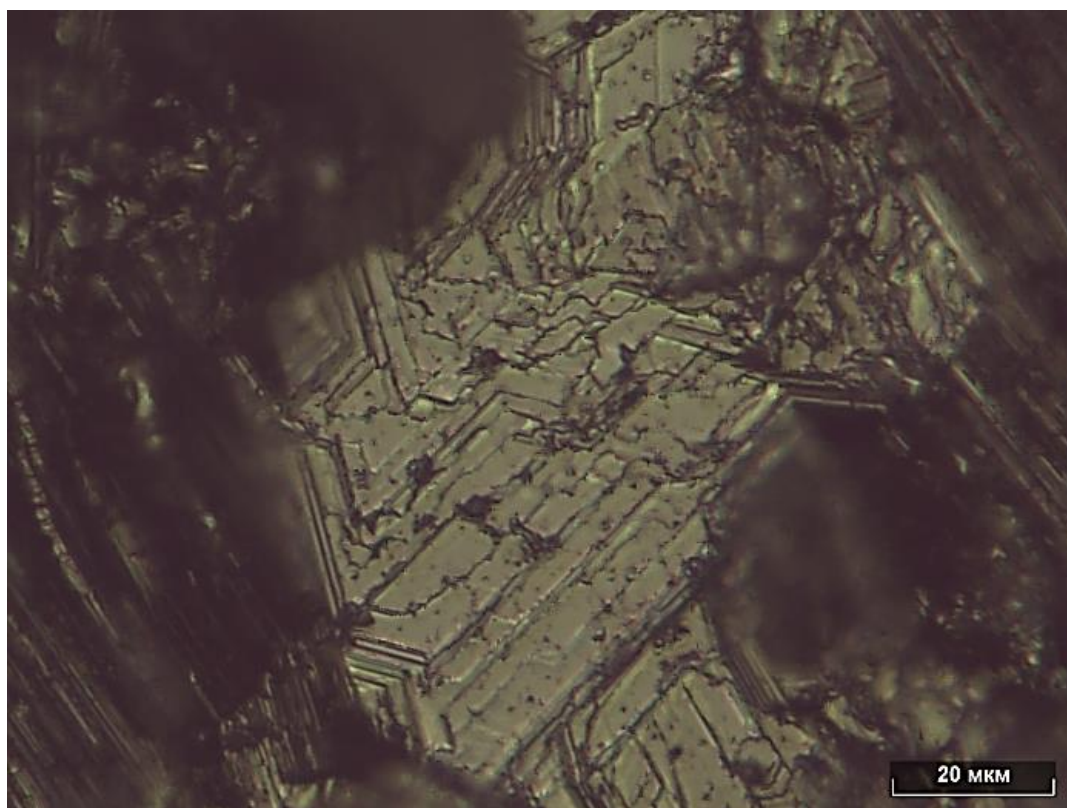


Рисунок 5.55 – Дифрактограмма поверхности упрочненного образца титана ОТ4 после самопроизвольного скола покрытия

Как видно на изображениях микроструктур, поверхность скола имеет «островковый» рельеф, свидетельствующий о том, что в титане, так же как и в сталях, преобладающим механизмом диффузии является зернограницный, однако, внутризеренной механизм в случае титана также играет важную роль в образовании диффузионного слоя.



а



б

а – C-DIC x200; б – светлпольное изображение с использованием функции Z-stack x400
Рисунок 5.56 – Изображение микроструктуры поверхности образца из титана ОТ4
после самопроизвольного скола боридного покрытия

Поверхность скола представляет собой ямочную структуру, наибольшая глубина ямок приходится на тройные стыки зерен. Это объясняется превалирующей по межзеренной границе диффузией бора и хрома. Скол диффузионного покрытия по телу зерен имеет вид ступенек высотой 1–3 мкм (по данным измерения посредством Z-stack, точность позиционирования фокуса при этом составляла ± 50 нм и обеспечивалась аппаратной реализацией микроскопа Carl Zeiss Axio Observer Z1m, оборудованного пьезодвигателем фокусировки).

Такой вид скола по телу зерен определяется диффузией с двух направлений: первое направление – объемная диффузия с поверхности образца, второе направление – объемная диффузия от границ зерен к центру зерна. В силу того, что мощность диффузионных источников с поверхности образца и на межзеренных границах отличаются, при сколе диффузионного слоя возникает ступенчатый рельеф. При травлении и просмотре в поляризованном свете диффузионное покрытие на титане ВТ 1-0 выглядит следующим образом (рисунки 5.57–5.58):

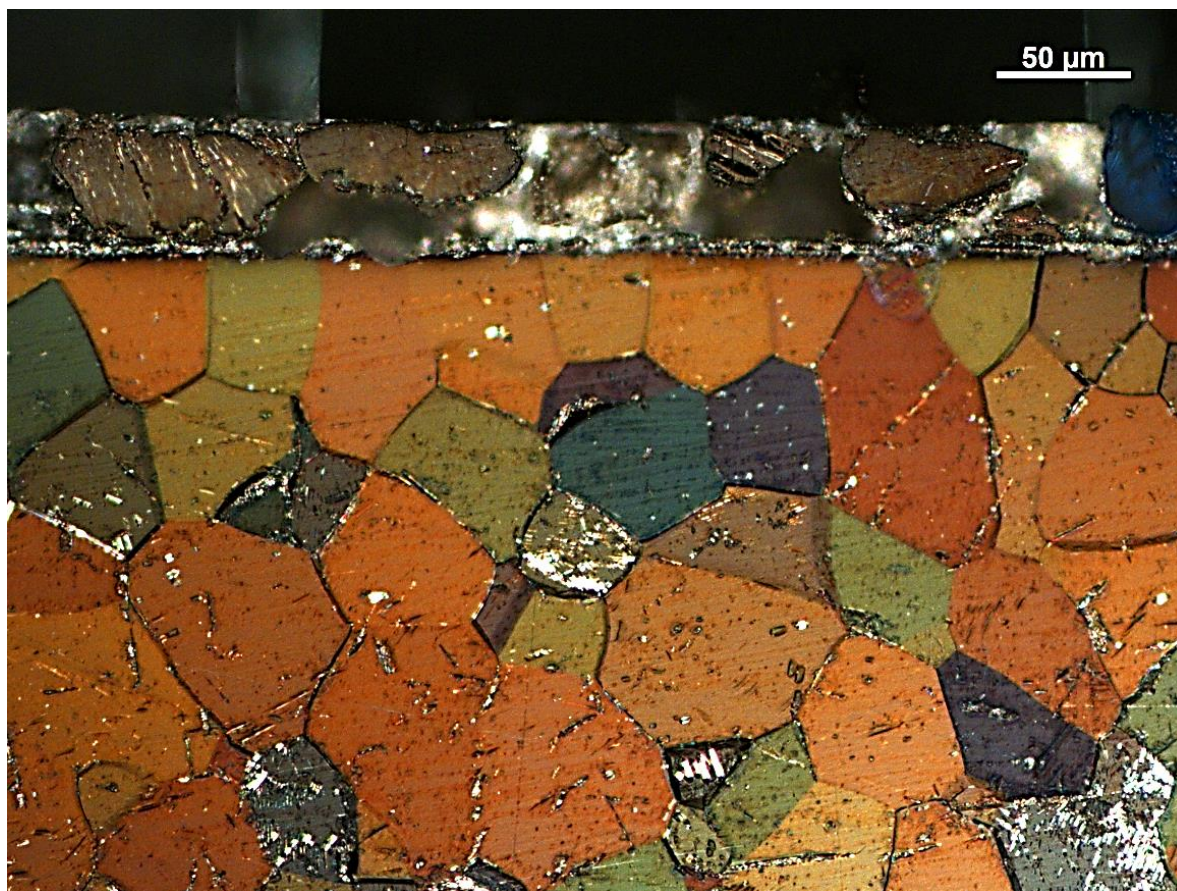


Рисунок 5.57 – Микроструктура диффузионного покрытия, полученного борированием титана ВТ1-0, борированного в обмазке, состоящей из карбида бора

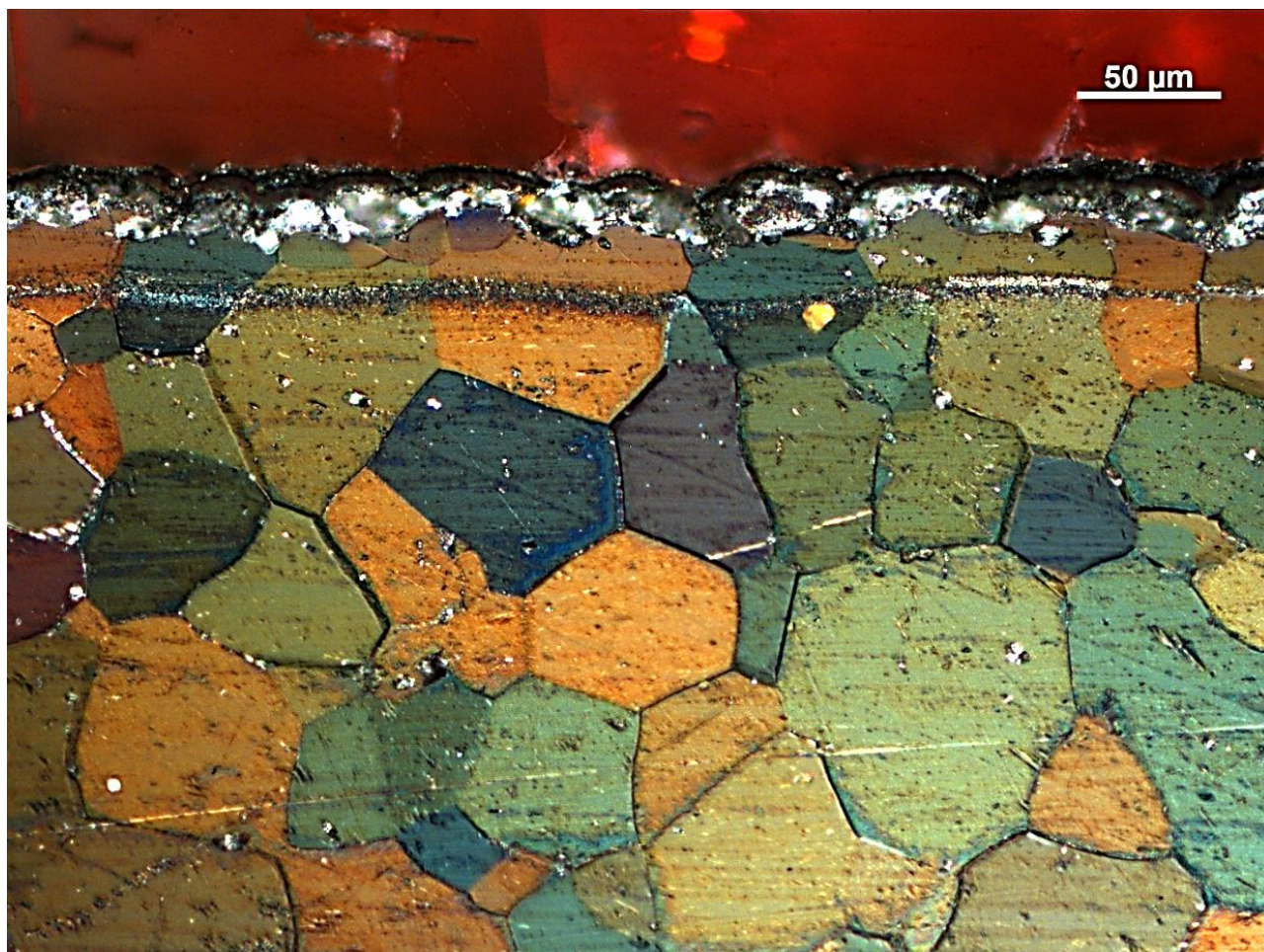


Рисунок 5.58 – Микроструктура диффузионного покрытия, полученного борированием титана VT1-0, борированного из обмазки, содержащей карбид бора, хром и титан

Разработана технология газового борирования титана VT1-0 с генерацией газовой фазы непосредственно в герметизируемом контейнере в ходе реакций разложения порошковой насыщающей среды. При такой реализации процесса в замкнутом объеме, не требуется устройств нейтрализации отработанных газов, так как генерация и распад активных насыщающих газов происходит в замкнутом объеме. При охлаждении до комнатной температуры борсодержащие газы самопроизвольно распадаются на безопасные соединения.

Установлено, что при газовом борировании влияние оказывает расстояние от источника газообразования: так, при расположении образцов на расстоянии 10, 25 и 50 мм боридный слой обнаружен только на образцах, расположенных на расстоянии 10 и 25 мм от насыщающей среды. На образце, расположенном на расстоянии 50 мм от насыщающей среды слоя боридов не обнаружено. При этом толщина слоя

боридов титана достигает соответственно 75 и 65 мкм на образцах, расположенных на расстоянии 10 и 25 мм (рисунки 5.59–5.61).



Рисунок 5.59 – Микроструктура образца, расположенного на расстоянии 50 мм от поверхности насыщающей среды

Насыщение производили в герметизируемых контейнерах из жаростойкой стали. Для нагрева контейнеров использовали камерную печь типа СНОЛ, оснащенную ПИД-контроллером «Термодат-16Е3». Все образцы, упакованные в инди-

видуальные насыщающие контейнеры таким образом, что сам образец не контактировал непосредственно с насыщающей средой, а находился на определенном расстоянии от ее поверхности, одновременно загружались в предварительную прогретую до 950°C печь и выдерживались 1,5 ч после прогрева образцов в контейнерах до 950°C . Образцы представляли собой пластинки титана ВТ-1,0 размерами $50 \times 4 \times 1$ мм. После окончания выдержки контейнеры извлекали из печи и охлаждали на воздухе до 60°C , после чего осуществляли их распаковку. Извлеченные образцы охлаждали на воздухе до комнатной температуры и промывали в теплом мыльно-содовом растворе. Промытые образцы высушивали на воздухе.



Рисунок 5.60 – Микроструктура образца, расположенного на расстоянии 25 мм от поверхности насыщающей среды



Рисунок 5.61 – Микроструктура образца, расположенного на расстоянии 10 мм от поверхности насыщающей среды

Титановые пластинки перед помещением в контейнер предварительно очищали от загрязнений путем шлифовки на наждачной бумаге с оксидом циркония зернистостью 2500. Обезжиривание спиртом и другими органическими жидкостями не применяли в силу того, что титан имеет высокое сродство к углероду и даже следовые количества углеродсодержащих веществ на его поверхности могут привести к формированию карбидного слоя в дальнейшем. После шлифовки на наждачной бумаге образцы декапировались путем кратковременного (на 3-5 с) погружения в водный раствор смеси 10% плавиковой и азотной кислот в соотношении 1:1.

Толщину и микроструктуру диффузионного покрытия контролировали на образцах-свидетелях при помощи программно-аппаратного комплекса «Thixomet Pro», а также электронной микроскопии. Дифрактограммы диффузионных покрытий представлены на рисунках 5.62–5.64.

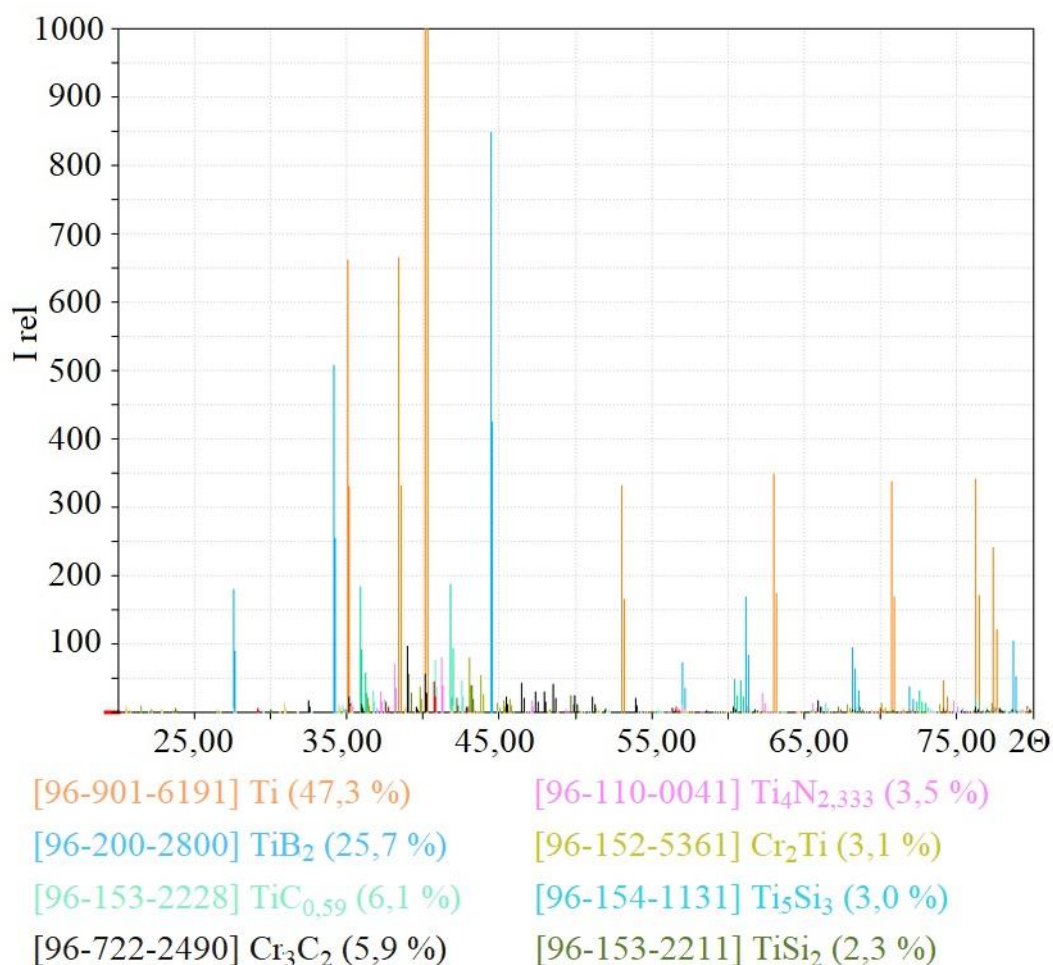


Рисунок 5.62 – Дифрактограмма образца, расположенного при насыщении на расстоянии 50 мм от поверхности насыщающей среды

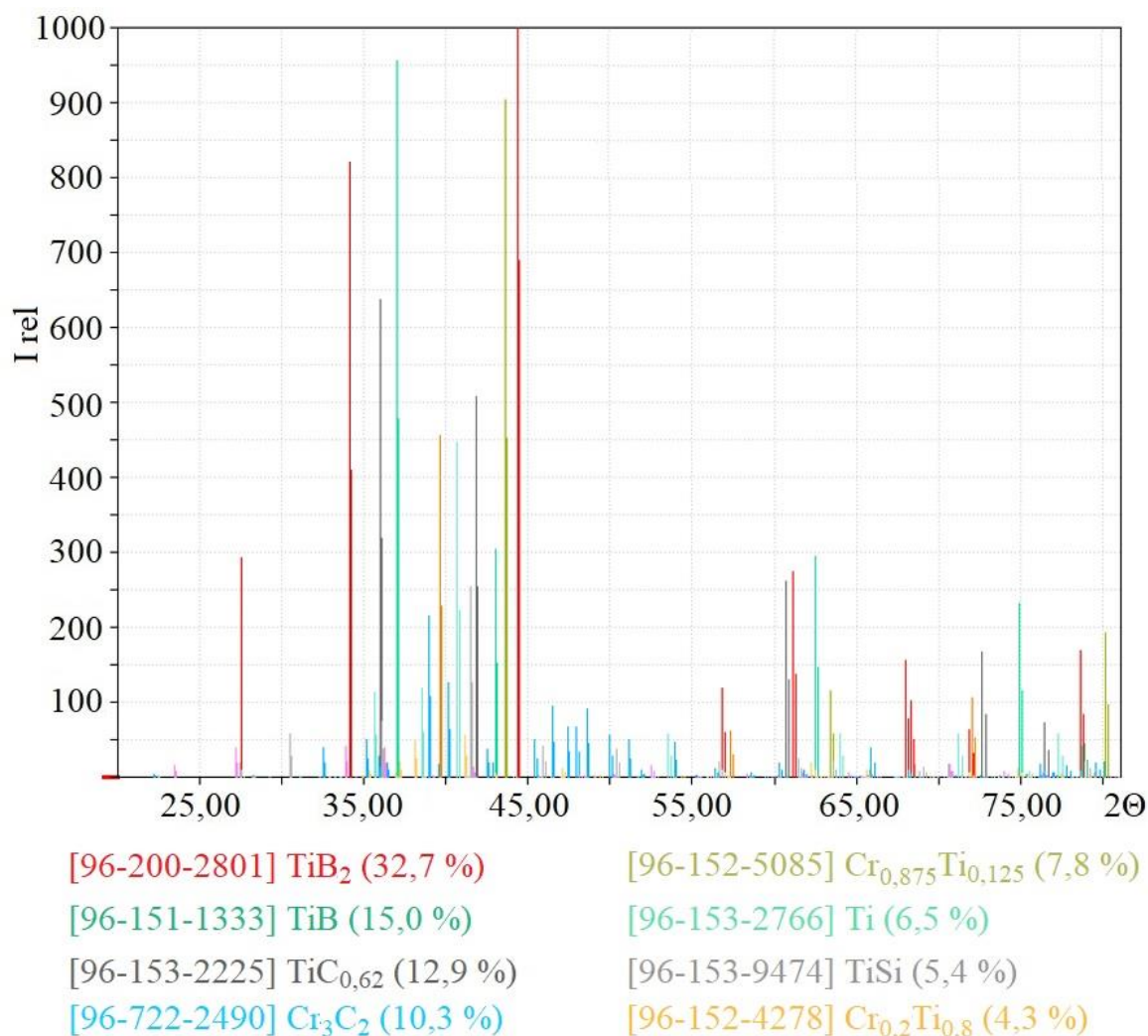


Рисунок 5.63 – Дифрактограмма образца, расположенного при насыщении на расстоянии 25 мм от поверхности насыщающей среды

Как видно из представленных на рисунках 5.62–5.64 дифрактограмм, во всех случаях в поверхности титана при насыщении из газовой смеси регистрируются бориды титана, при этом, чем ближе к поверхности насыщающей смеси был расположен образец, тем большее количество боридов титана обнаруживается в образце. Кроме боридов титана, в диффузионном покрытии также обнаруживаются нитриды и силициды титана, а также карбиды титана и хрома. Нитриды титана с наибольшей вероятностью получены в реакции титана с продуктами разложения галогенидов аммония, используемыми в насыщающей смеси в качестве активаторов.

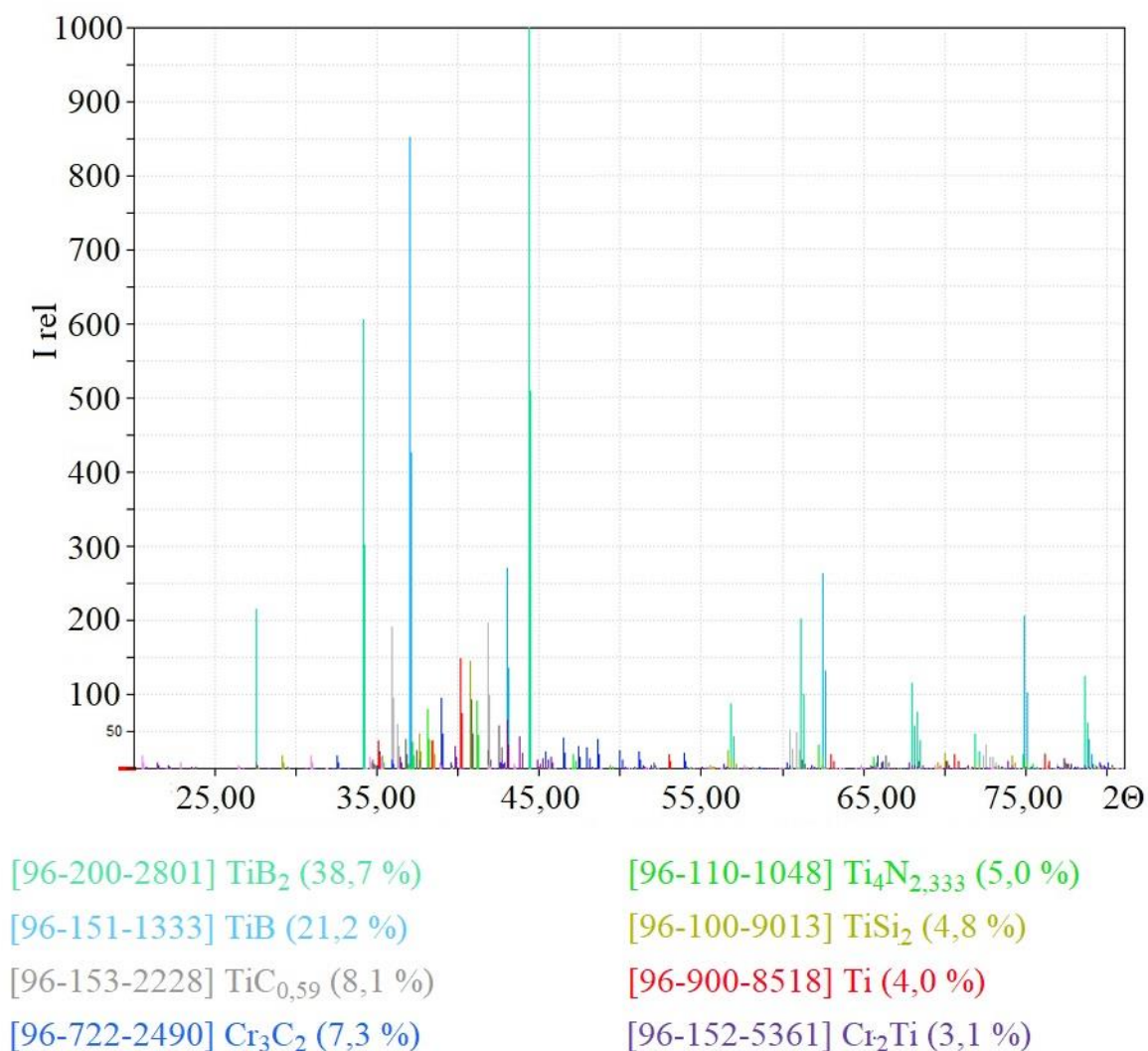


Рисунок 5.64 – Дифрактограмма образца, расположенного при насыщении на расстоянии 10 мм от поверхности насыщающей среды

Карбиды хрома и титана по всей видимости образовались в результате диффузии углерода, получающегося при разложении карбида бора, при этом транспорт углерода возможен как через галогениды углерода, так и через соединения углерода с водородом.

5.3.2. Насыщение карбидовольфрамовых твердых сплавов

Проведены исследования по повышению износостойкости вольфрамкобальтовых композиционных материалов типа ВК8, Т5К10 методом комплексного диффузионного насыщения бором, хромом и титаном. В качестве насыщающей среды

использовали самозащитную порошковую засыпку, насыщение вели в камерной печи типа СНОЛ, оборудованной ПИД-Контроллером «Термодат 16Е-3». Температура и время насыщения соответственно выбраны равными 1050°C и 1,5ч в соответствии с рекомендациями. Часть образцов после насыщения извлекали из контейнера и подвергали закалке в масле непосредственно с температуры насыщения (время нахождения образца на воздухе не превышало 2с), другую часть охлаждали вместе с контейнером до комнатной температуры, после чего распаковывали.

Микроструктуру металла и диффузионных покрытий изучали на поперечных шлифах. Также измеряли толщину диффузионных покрытий, микротвердость диффузионных покрытий и основного материала.

По результатам исследований установлено, что толщина диффузионных покрытий на образцах, не подвергавшихся закалке в среднем в 1,15 раза превышает толщину диффузионных покрытий на закаленных образцах. Твердость основного материала на закаленных и незакаленных образцах ВК8 соответственно составила 1740 и 1470 HV_{0,1}. Средняя микротвердость диффузионных покрытий на закаленных и незакаленных образцах ВК8 – соответственно 3400 HV_{0,1} и 2750 HV_{0,1}. Толщина диффузионного слоя на закаленных образцах составила порядка 12 мкм. Имелись следы скола и выкрашивания диффузионного слоя. Толщина диффузионного слоя на образцах, не подвергавшихся закалке, составила порядка 17 мкм, следов скола и выкрашивания диффузионного слоя не обнаружено. Характерной для боридов игольчатой микроструктуры покрытия также не обнаружено. Упрочненные по данной технологии товарные резцовые пластины и волокна переданы заказчикам для проведения натурных испытаний.

Микроструктуры диффузионных покрытий представлены на рисунках 5.65 и 5.66. На рисунке 5.65 представлена микроструктура диффузионного бор-хром-титанового покрытия на материале Т5К10 с распределением микротвердости покрытия по сечению. Данные по распределению микротвердости представлены также в таблицах 5.6 и 5.7.

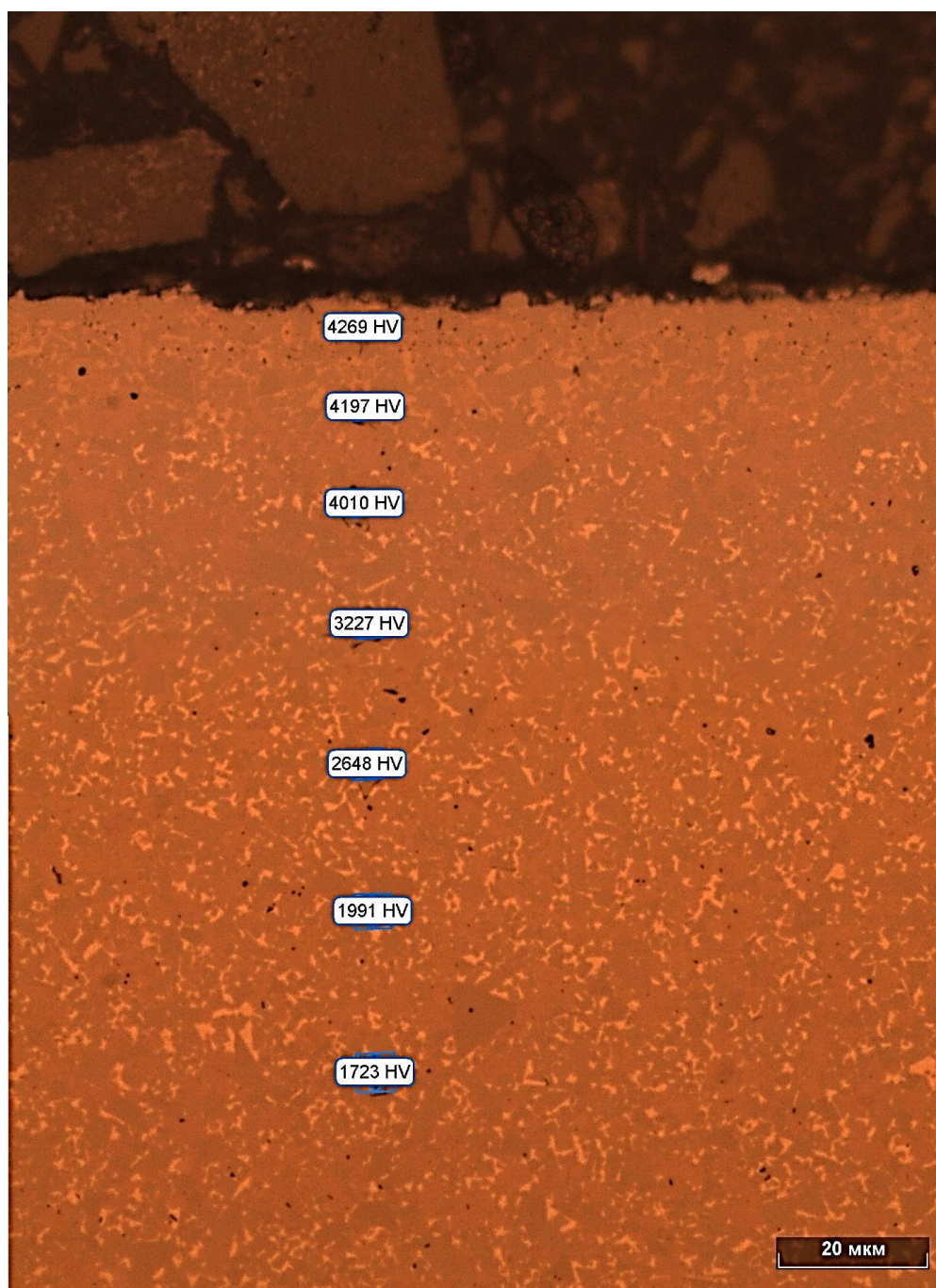


Рисунок 5.65 – Микроструктура диффузионного покрытия на спеченном материале T5K10 с распределением микротвердости по сечению покрытия

Борированные пластины из T5K10 упрочняли без закалки, так как добавки карбида титана значительно повышают как твердость материала, так и его хрупкость. Поэтому во избежание растрескивания образцов при закалке вследствие термических напряжений, от операции закалки решено было отказаться. Твердость основного материала на образцах T5K10 в исходном состоянии и после диффузионного насыщения составила

1750 и 1720 HV_{0,1} соответственно. Средняя микротвердость диффузионного покрытия – 3150 HV_{0,1}. Толщина диффузионного слоя достигала 70 мкм.



Рисунок 5.66 – Микроструктура диффузионного покрытия на спеченном материале ВК8

Таблица 5.6. Распределение микротвердости диффузионного комплексного бор-хром-титанового покрытия на керамическом материале Т5К10

№ отпечатка	Т5К10				
	Минимальная диагональ	Максимальная диагональ	Средняя диагональ	HV(100 г)	Расстояние, мкм
1	4,47	4,48	4,48	4269	0
2	4,56	4,56	4,56	4197	10
3	4,77	4,75	4,76	4010	25
4	5,88	5,9	5,89	3227	40
5	6,95	6,99	6,97	2648	60
6	9,26	9,28	9,27	1991	80
7	10,41	10,45	10,43	1723	100
Среднее значение	-	-	-	3152	
Глубина слоя, мкм	97,2				

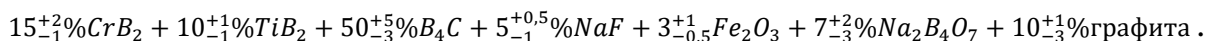
Таблица 5.6. Распределение микротвердости диффузионного комплексного бор-хром-титанового покрытия на керамическом материале ВК8

№ отпечатка	ВК8				
	Минимальная диагональ	Максимальная диагональ	Средняя диагональ	HV(100 г)	Расстояние, мкм
1	8,54	8,91	8,73	2435	0
2	9,64	9,76	9,7	1971	15
3	9,64	9,79	9,71	1966	30
4	9,76	9,76	9,76	1946	50
5	10	10	10	1845	60
6	9,89	10,2	10	1845	85
7	10,3	10,3	10,3	1745	95
Среднее значение	-	-	-	1965	
Глубина слоя, мкм	76,5				

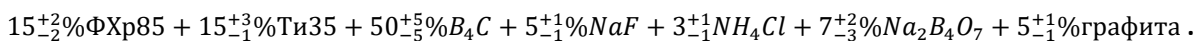
Как видно на рисунках 5.65–5.66, диффузионная зона на твердых сплавах микроструктурно не слишком выделяется, однако, при дюрOMETрических исследованиях она обозначается более четко.

5.4. Результаты и выводы

1. Разработаны составы для одновременного насыщения поверхности углеродистых сталей бором, хромом и титаном, В качестве оптимального состава для одновременного бор-хром-титанирования углеродистых и легированных сталей с содержанием углерода до 0,4 масс, % (по сталь 45 включительно) предложена следующая смесь:



А для углеродистых и легированных сталей с содержанием углерода свыше 0,4 масс, % предложена следующая смесь:



2. Разработаны технологические рекомендации по одновременному насыщению поверхности углеродистых сталей бором, хромом и титаном из предлагаемых смесей углеродистых, легированных и специальных сталей, которые включают следующие оптимальные параметры: температура 920–950°C, время – от 1,5 до 4 часов, При этом образуется диффузионное покрытие с толщиной боридного слоя от 120 до 250 мкм, имеющее микротвердость боридного слоя 2500–3700 HV_{0,1}, а твердость упрочненного материала при измерении по нормали к диффузионному покрытию – от 970 до 2450 HV₁ при толщине боридного слоя от 120 до 250 мкм соответственно.

3. Методами рентгеновской дифрактометрии исследован фазовый состав диффузионных покрытий на углеродистых и легированных сталях, полученных при насыщении по разработанным технологиям, Установлено, что на углеродистых сталях диффузионные покрытия содержат высокобористую и низкобористую фазы, с содержанием соответственно Fe₂B – 35%, FeB – 20%, а также бориды и карбобориды хрома и железа, Титан собственных боридов в этом случае не образует, а легирует бориды и карбобориды железа а также образует карбид титана TiC и силид Ti₅Si₃, На высокоуглеродистых и легированных сталях отмечается присутствие боридов титана TiB и Ti₂B.

4. Установлено, что легирующие диффузионное покрытие элементы (хром и титан) преимущественно содержатся в поверхностных слоях, так как снятие верхней части диффузионного слоя на глубину 10-15 мкм приводит к существенному ослаблению либо даже полному исчезновению соответствующих рефлексов на дифрактограмме.

5. Показано, что на легированных сталях поверхность покрытия имеет игольчатое строение, тогда как на углеродистых сталях – чешуйчатое. Данные особенности строения поверхности диффузионных покрытий способны оказывать существенное влияние на эксплуатационные свойства упрочненных изделий.

6. Методами атомно-силовой микроскопии показано, что поверхность диффузионного покрытия имеет неоднородный химический состав, что сказывается на таком параметре как коэффициент трения.

7. Показана возможность диффузионного упрочнения быстрорежущих вольфрамсодержащих сталей на примере стали Р6М5. Изучена структура, элементный и фазовый состав получающихся при комплексном насыщении бором, хромом и титаном диффузионных покрытий. Максимальная толщина диффузионного покрытия на данном классе сталей не превышает 80 мкм, тогда как максимальная рекомендуемая во избежание сколов покрытия – не более 50 мкм.

8. Установлено, что карбид бора не содержится в диффузионном покрытии даже на высокоуглеродистых сталях, что противоречит диаграмме «Бор-Углерод», однако же, подтверждено и другими исследователями.

9. Представлены результаты сравнительных лабораторных испытаний упрочненных по разработанным технологиям углеродистой (У8) и быстрорежущей (Р6М5) сталей на стойкость к абразивно-адгезионному износу. Износостойкость стали У8, подвергнутой одновременному насыщению бором, хромом и титаном в 6,5 раз выше стойкости неупрочненной диффузионно стали У8.

10. Показана возможность получения упрочняющих боридных слоев на титановом сплаве из насыщающих сред на основе аморфного бора и многокомпонентных смесей на основе карбида бора.

11. Установлено, что в условиях твердофазного насыщения титана из порошковых смесей, процессы диффузии идут достаточно интенсивно и формируются покрытия с рабочей толщиной от 30 до 150 мкм, в зависимости от температурно-временного режима насыщения.

12. Изучены температурно-временные условия формирования боридных слоев на титане ОТ4 из порошковых насыщающих сред, Установлены температурно-временные условия для формирования работоспособных боридных покрытий.

13. Показана возможность получения упрочняющих боридных слоев на титановом сплаве по технологии газового борирования титана с генерацией газовой фазы непосредственно в герметизируемом контейнере в ходе реакций разложения порошковой насыщающей среды, Толщина диффузионных покрытий при этом достигает 75 мкм.

14. Представлены результаты диффузионного упрочнения твердых сплавов ВК8 и Т5К10. Толщина диффузионного покрытия на этих материалах, устанавливаемая металлографически достигает 17-20 мкм, тогда как протяженность измененного слоя, измеренная дюрOMETрически достигает 70-90 мкм. Средняя микротвердость упрочненного слоя при этом составляет 1965 HV_{0,1} для ВК8 и 3150 HV_{0,1} для Т5К10.

ГЛАВА 6. СВОЙСТВА И ИСПЫТАНИЯ ДИФфуЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

6.1. Износостойкость сталей, упрочненных методами ХТО

6.1.1. Испытания на износостойкость при сухом абразивном изнашивании

Износостойкость измерялась согласно ГОСТ 17367-71 «Металлы. Метод испытания на абразивное изнашивание при трении о закрепленные абразивные частицы» на машине Амслера при нагрузке на образцы площадью $3,14 \text{ мм}^2$ 3 Н в течение времени 10 минут. Износ измеряли по потере массы, замеренной с помощью лабораторных весов типа AND GH-202 с точностью до $2 \cdot 10^{-8} \text{ кг}$ ($2 \cdot 10^{-5} \text{ г}$), взвешивание образцов осуществляли каждые 30 секунд. В качестве эталона приняты соответствующие стали, подвергнутые термической обработке, характерной для эксплуатируемых стандартных деталей. В качестве эталона, применяемого для сравнительных испытаний на износостойкость упрочненных сталей различных марок, использовали сталь У8, подвергнутую закалке и отпуску на твердость 50–52 HRC.

Результаты лабораторных испытаний на износостойкость в условиях трения о закрепленные абразивные частицы стали 5ХНВМФ, упрочненной различными методами ХТО представлена на рисунке 6.1, а график потери массы – на рисунке 6.2.

По результатам испытаний, наибольший ресурс закономерно показало трехкомпонентное покрытие на основе бора, хрома и титана. Износостойкость двухкомпонентных покрытий: боротитанированного – в 1,4 раза ниже, борохромированного – в 1,8 раза ниже и наименьшую износостойкость показало однокомпонентное боридное покрытие – в 2,4 раза ниже износостойкости трехкомпонентного покрытия. Судя по диаграмме потери массы образцами (рисунок 6.2), следуя рекомендациям ГОСТ по прикладываемой нагрузке, диффузионный слой не изнашивался полностью. С целью определения ресурса работы диффузионных покрытий до их полного износа были проведены ускоренные испытания, отличие которых от стандартных – увеличение нагрузки в 10 раз (30 Н против 3 Н при стандартных испытаниях).

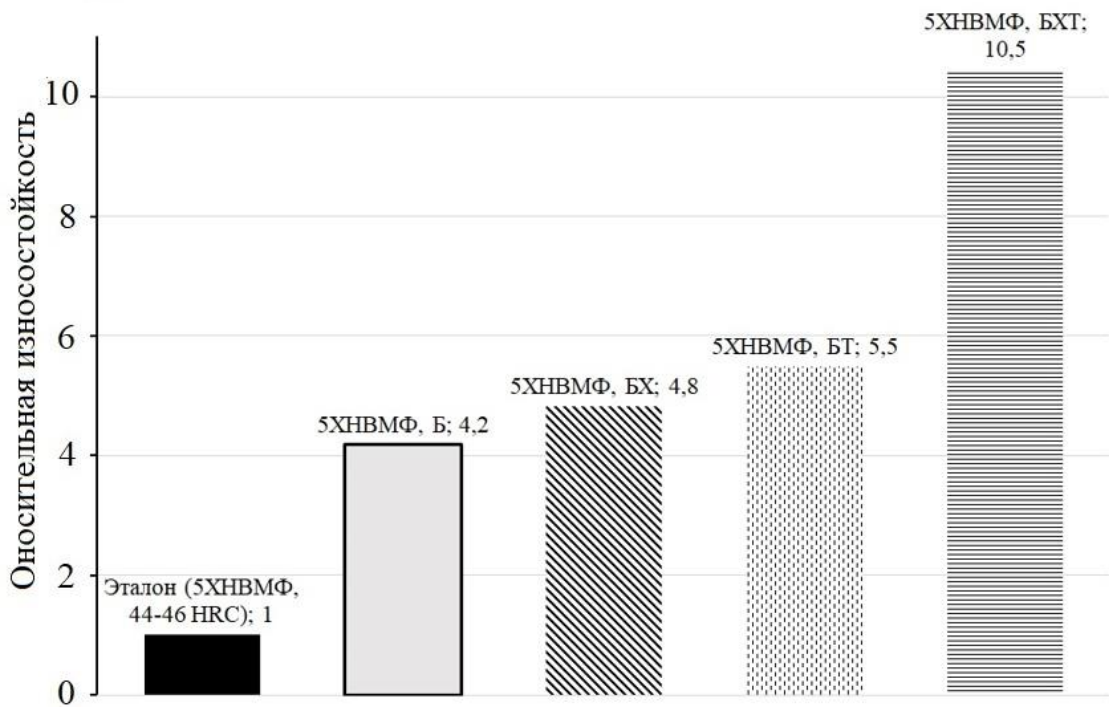


Рисунок 6.1 – Относительная износостойкость штамповой стали 5XНВМФ, упрочненной различными способами. Б, БХ, БТ, БХТ – соответственно: борирование, борохромирование, боротитанирование, бор-хром-титанирование

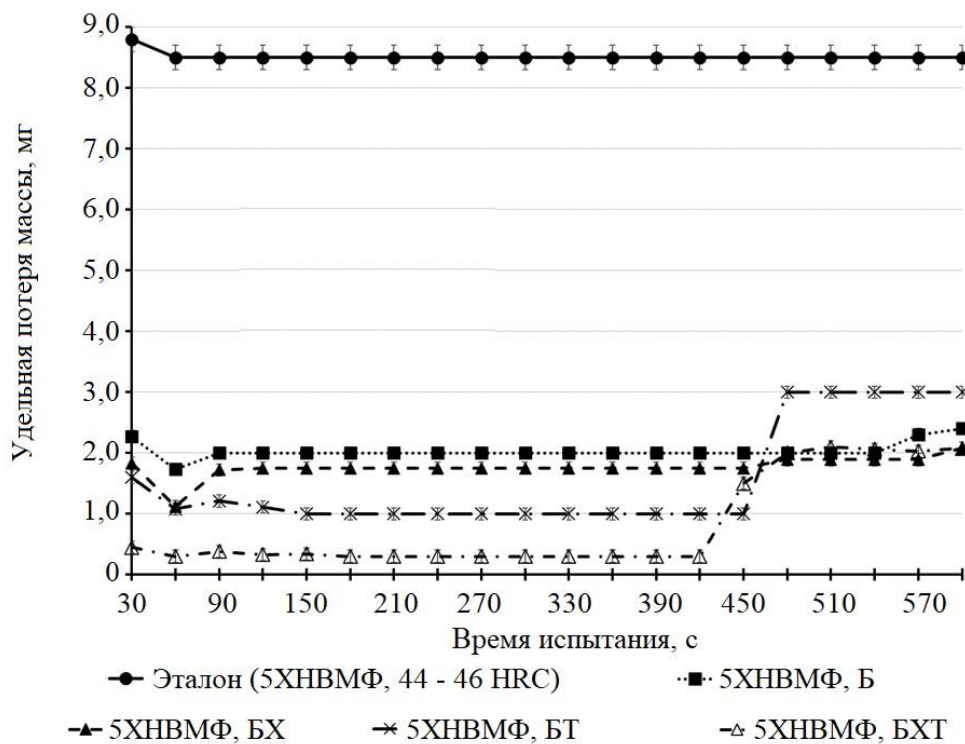


Рисунок 6.2 – График потери массы образцами при испытании на износ о закрепленные абразивные частицы, штамповой стали 5XНВМФ, упрочненной различными способами. Б, БХ, БТ, БХТ – соответственно: борирование, борохромирование, боротитанирование, бор-хром-титанирование. Нагрузка на образец – 3 Н (0,9 – 1,1 МПа)

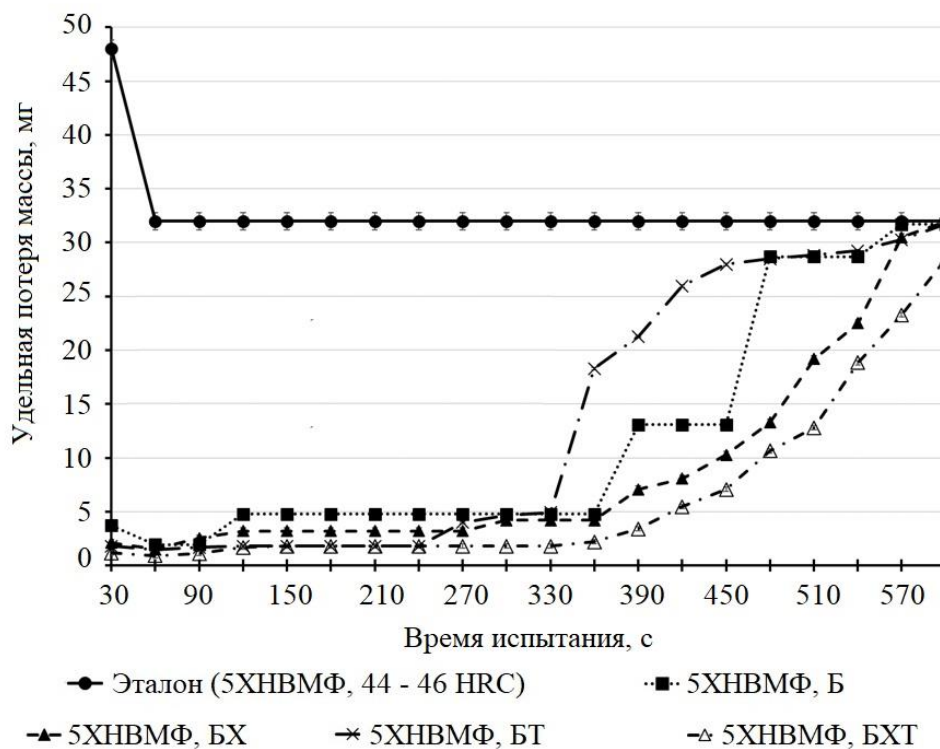


Рисунок 6.3 – График потери массы образцами при ускоренном испытании на износ о закрепленные абразивные частицы, штамповой стали 5ХНВМФ, упрочненной различными способами. Б, БХ, БТ, БХТ – соответственно: борирование, борохромирование, боротитанирование, бор-хром-титанирование. Нагрузка на образец – 30 Н (8,7 – 10,6 МПа)

В результате ускоренных испытаний на износостойкость при повышенной нагрузке диффузионные покрытия полностью изнашиваются и удельные потери массы приближаются к потерям термообработанной стали. Износ различных фазовых составляющих диффузионного покрытия на стали 5ХНВМФ, полученного одноконтинентным борированием (кривая 5ХНВМФ, Б на рисунке 6.3) достаточно четко представляет структуру диффузионного покрытия: первоначально, в процессе приработки и износа боридного слоя, износостойкость борированного слоя практически не уступает износостойкости многокомпонентных покрытий. Далее, по мере износа сплошного боридного слоя износостойкость диффузионного покрытия снижается, а удельная потеря массы растет (участок 360 – 450 с на кривой «5ХНВМФ, Б») – это характерно для износа границы контакта боридного слоя с переходной зоной, имеющей игольчатый вид. Начиная с времени 480 с, удельная потеря массы приблизительно соответствует износу основного материала. В случае

износа многокомпонентных боридных покрытий, их структурно-фазовое состояние не так явно отражает их износостойкость: износ боридного слоя можно точно зафиксировать только в случае боротитанированного покрытия. Борохромированное и бор-хром-титанированное покрытия не имеют четких перепадов по удельной потере массы, а сами кривые потерь – подобны. Аналогичным образом проводили испытания для других сталей. Соотношение по износостойкости различных диффузионных покрытий (борирование, борохромирование, боротитанирование, бор-хром-титанирование) практически инвариантно к упрочняемой стали и составляет $1 \div 1,2 \div 1,3 \div 2,5$ соответственно борирование÷борохромирование÷боротитанирование÷бор-хром-титанирование.

Кроме того, при оценке относительной износостойкости различных марок сталей, упрочненных соответственно борированием, борохромированием, боротитанированием а также одновременным бор-хром-титанированием, получены следующие величины относительной износостойкости (рисунки 6.4–6.5).

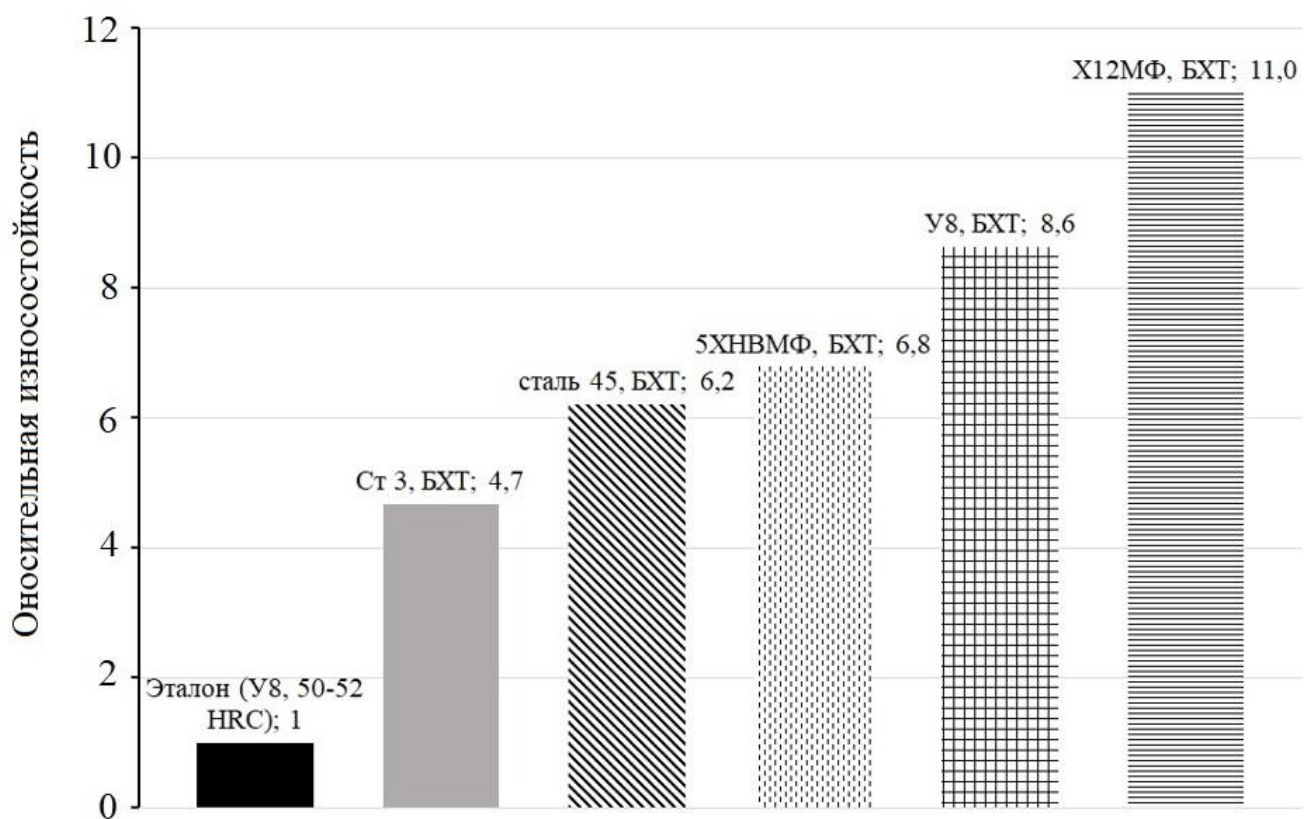


Рисунок 6.4 – Относительная износостойкость сталей разных марок, упрочненных одновременным бор-хром-титанированием при удельном давлении на образец 1 МПа

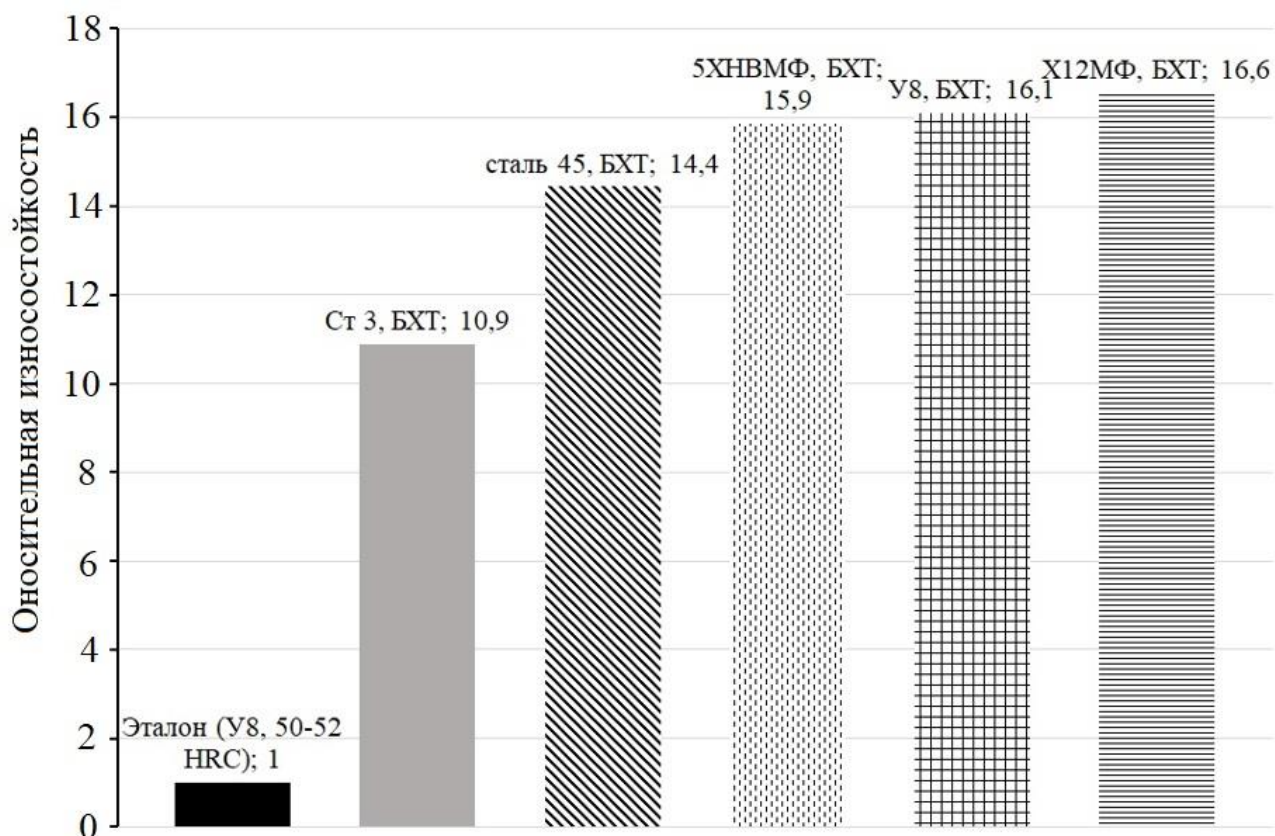


Рисунок 6.5 – Относительная износостойкость сталей разных марок, упрочненных одновременным бор-хром-титанированием при удельном давлении на образец 9,5 МПа

Как видно из рисунков 6.4–6.5, в случае износа боридного слоя, износостойкость закономерно растет пропорционально содержанию углерода и легирующих элементов в стали. При этом, при ускоренных испытаниях, в ходе которых слой боридов полностью изнашивался, износостойкость легированных сталей также растет по мере увеличения содержания легирующих элементов, однако этот рост уже не так однозначен в силу снижения толщины боридного слоя по мере увеличения степени легирования стали.

Учитывая экономические параметры, такие как стоимость стали, стоимость изготовления изделий, наибольший экономический эффект можно получить при использовании низко- и среднеуглеродистых сталей с общим содержанием легирующих элементов до 5 – 7 масс. %.

6.1.2. Испытания на износостойкость при абразивном изнашивании и наличии агрессивной среды

Многие рабочие органы дробящего оборудования работают как правило, в сложных условиях, сочетающих как абразивный износ, так и коррозионный износ в растворах, имеющих как правило кислую реакцию (детали горнообогачительных машин, дробильных агрегатов в сфере вторичной переработки отходов и т.д.). В этом случае актуально будет проведение испытаний на износостойкость в условиях кислых сред. В качестве кислых сред были выбраны 15% и растворы основных неорганических кислот: соляной (HCl), азотной (HNO_3), серной (H_2SO_4). Соляная кислота относится к бескислородным галогеноводородным кислотам, азотная кислота является кислородсодержащей кислотой, в которой ион NO_3^- является также мощным окислителем, в результате чего механизм коррозионного износа в присутствии иона NO_3^- отличается. Серная кислота и ее растворы являются сильными растворителями, причем активность данной кислоты может существенно меняться в зависимости от ее концентрации в растворе. Результаты испытаний на износостойкость представлены на рисунках 6.6 – 6.8. Испытания проводили по стандартной методике, приведенной в ГОСТ 17367-71 «Металлы. Метод испытания на абразивное изнашивание при трении о закрепленные абразивные частицы» на машине Амслера при нагрузке на образцы площадью $3,14 \text{ мм}^2$ 3Н в течение времени 10 минут. Износ измеряли по потере массы, замеренной с помощью лабораторных весов типа AND GH-202 с точностью до $2 \cdot 10^{-8} \text{ кг}$ ($2 \cdot 10^{-5} \text{ г}$), взвешивание образцов осуществляли каждые 30 секунд. В качестве эталона применяли наименее стойкий образец. Растворы кислот подавали капельно на абразивную шкурку при помощи системы подачи смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ). Расход для всех кислот был одинаков и составлял 20 мл/мин. Испытания проводили в вытяжном шкафу.

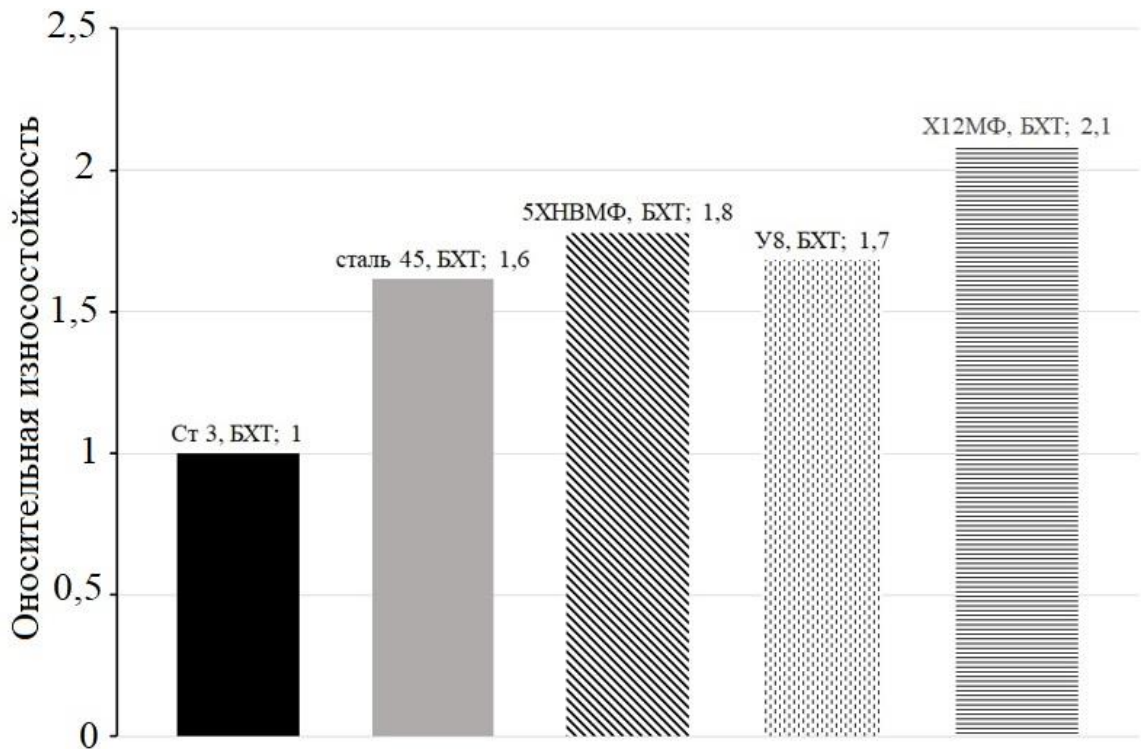


Рисунок 6.6 – Относительная износостойкость при трении о жестко закрепленные абразивные частицы в 15% растворе HCl сталей разных марок, упрочненных одновременным бор-хром-титанированием при удельном давлении на образец 1 МПа

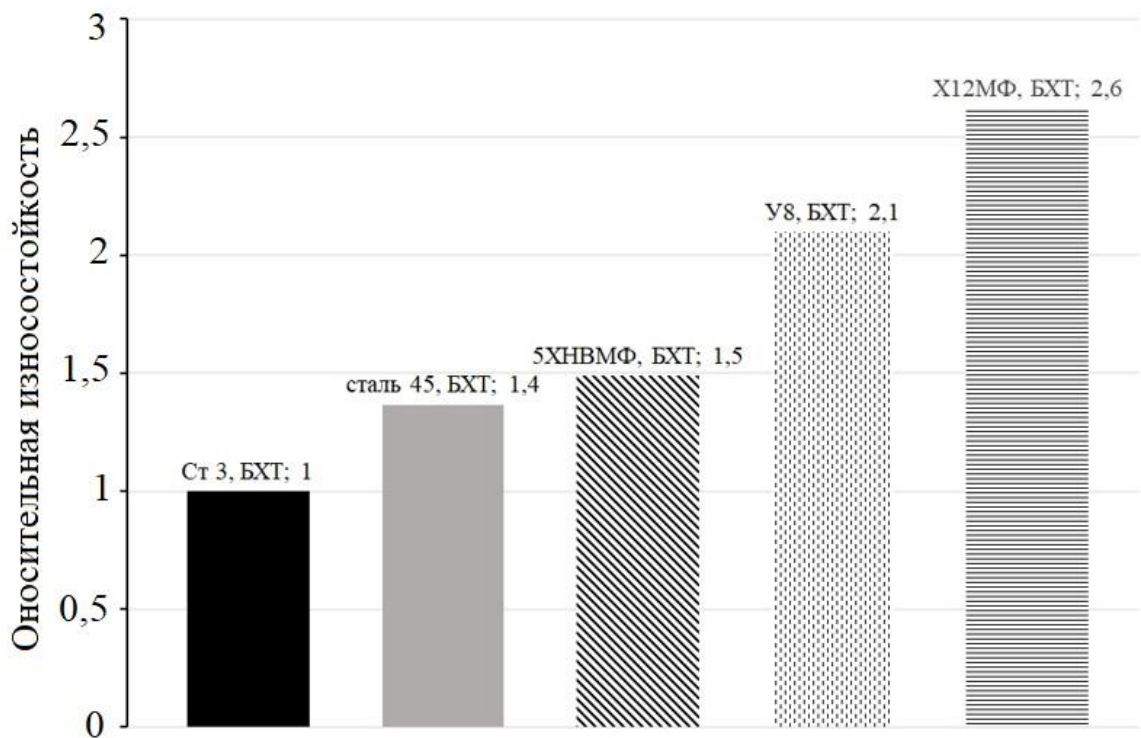


Рисунок 6.7 – Относительная износостойкость при трении о жестко закрепленные абразивные частицы в 15% растворе HNO₃ сталей разных марок, упрочненных одновременным бор-хром-титанированием при удельном давлении на образец 1 МПа

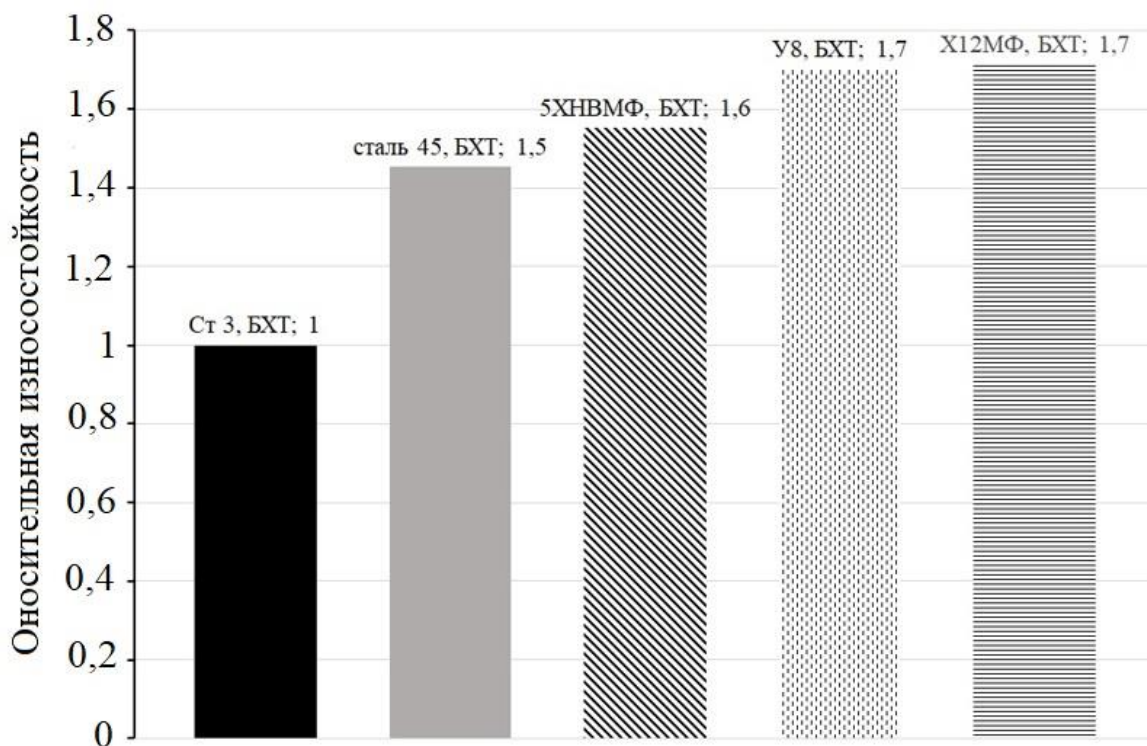


Рисунок 6.8 – Относительная износостойкость при трении о жестко закрепленные абразивные частицы в 15% растворе H_2SO_4 сталей разных марок, упрочненных одновременным бор-хром-титанированием при удельном давлении на образец 1 МПа

Необходимо отметить, что лабораторные испытания, имитирующие сложные условия эксплуатации в сочетании нескольких факторов износа, являются по большей части оценочными, дающими только общие представления о динамике износа. Так, испытания на износостойкость в условиях коррозионно-активных сред представляют жесткие условия, так как образующиеся защитные пленки в тот же момент срезаются абразивными частицами, что в реальных условиях эксплуатации труднореализуемо.

Из анализа данных по износостойкости, приведенных на рисунках 6.6 – 6.8, очевиден вывод, что износ в растворах серной кислоты является представляет самые тяжелые условия работы упрочненных изделий. Это связано с особенностями поведения иона SO_4^{2-} , который с одной стороны, способствует ионизации элементов упрочняющего покрытия, с другой стороны, являясь окислителем, дополнительно окисляет поверхность контакта, при этом не вызывая ее пассивации. Явле-

ние пассивации поверхности контакта можно наблюдать в случае износа в растворах HCl и HNO_3 : при износе в растворе HCl , происходит пассивация боридных соединений за счет сильной электроотрицательности бора в них – стойкость боридов железа, хрома и титана в кислых средах намного выше, чем этих элементов в чистом виде. В случае износа в водных растворах азотной кислоты эффект пассивации наблюдается за счет образования химически устойчивых оксидов хрома и титана, к тому же имеющих высокие механические свойства. Бор, входящий в бориды, достаточно легко окисляется азотной кислотой до оксида B_2O_3 , имеющего низкие механические свойства.

Для сопоставления различных способов упрочнения проведен эксперимент со сталью 45, упрочненной различными способами (рисунки 6.9 – 6.11). В качестве эталона в этом случае применяли коррозионно-стойкую сталь 20X17H2, термообработанную на твердость 41–43 HRC.

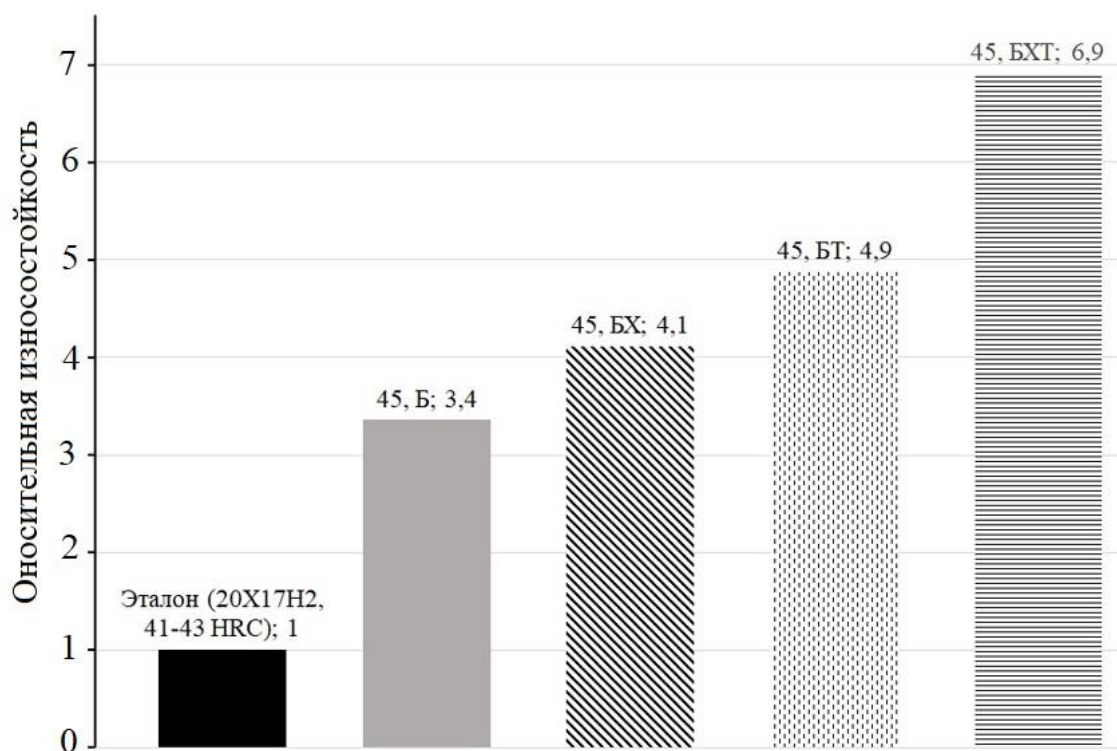


Рисунок 6.9 – Относительная износостойкость при трении о жестко закрепленные абразивные частицы в 15% растворе HCl стали 45, упрочненной различными способами. Б, БХ, БТ, БХТ – соответственно: борирование, борохромирование, боротитанирование, бор-хром-титанирование. Удельное давление на образец 1 МПа

Как видно из рисунка 6.9, стойкость упрочненных ХТО образцов из стали 45 повышается по мере добавления элементов в насыщающую смесь. При этом в случае одновременного трехкомпонентного насыщения стали бором, хромом и титаном можно наблюдать синергетический эффект взаимного усиления коррозионной стойкости.

Аналогичные результаты, хотя и более скромные, можно наблюдать и в случае сочетания абразивного износа с коррозионным воздействием 15% раствора азотной кислоты (рисунок 6.10). В этом случае пассивирующее действие азотной кислоты приводит к образованию тонких пленок оксидов хрома и титана, имеющих более сопоставимую твердость с абразивными зернами оксида алюминия. В результате чего образующиеся пленки тут же сносятся абразивом и цикл повторяется. Образующийся при окислении бора оксид также не защищает поверхность в силу низких механических свойств.

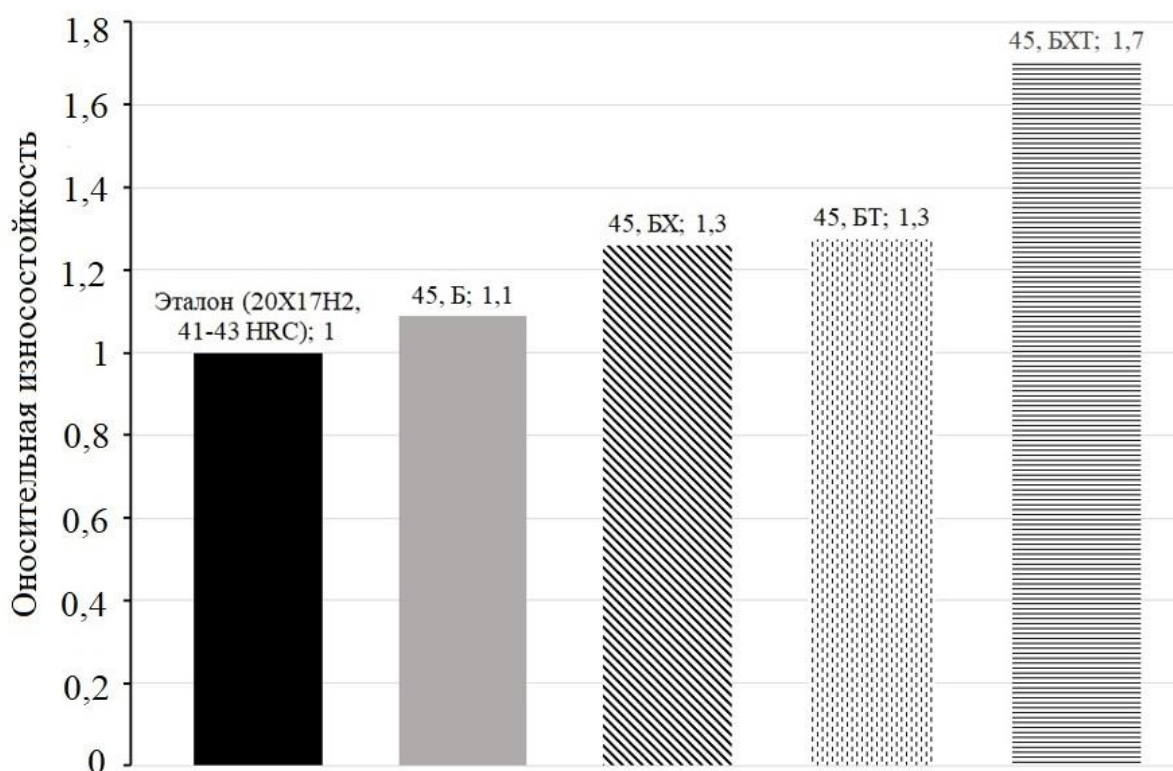


Рисунок 6.10 – Относительная износостойкость при трении о жестко закрепленные абразивные частицы в 15% растворе HNO_3 стали 45, упрочненной различными способами. Б, БХ, БТ, БХТ – соответственно: борирование, борохромирование, боротитанирование, бор-хром-титанирование. Удельное давление на образец 1 МПа

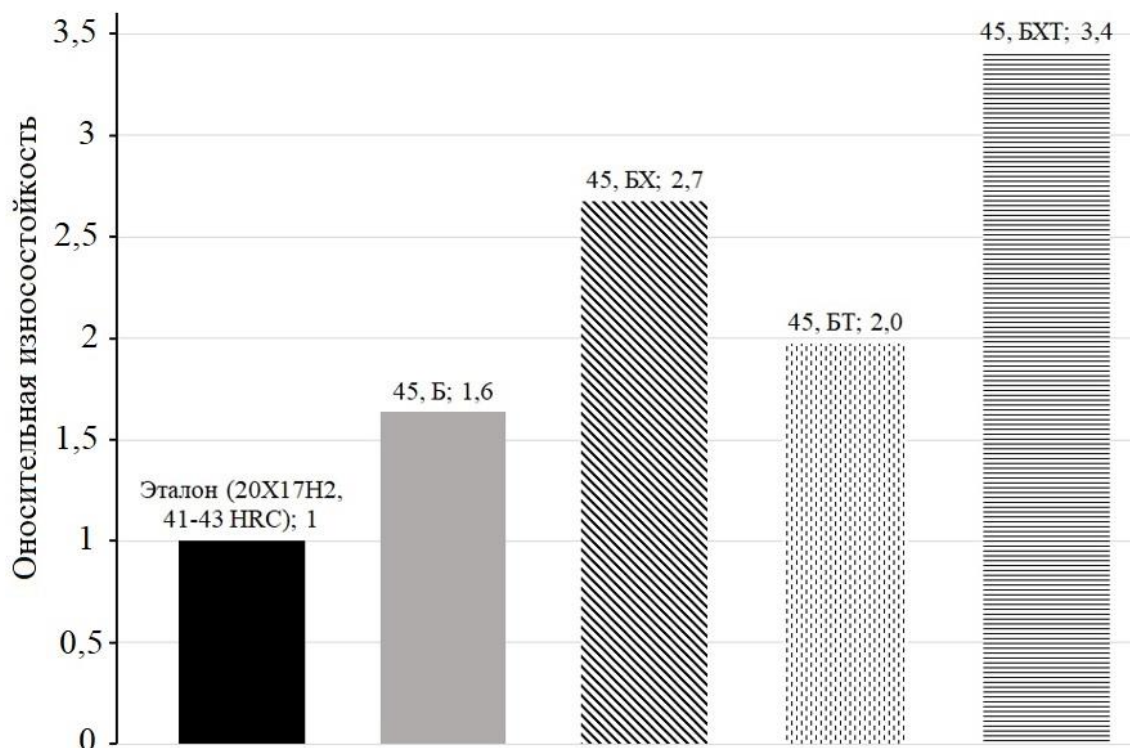


Рисунок 6.11 – Относительная износостойкость при трении о жестко закрепленные абразивные частицы в 15% растворе H_2SO_4 стали 45, упрочненной различными способами. Б, БХ, БТ, БХТ – соответственно: борирование, борохромирование, боротитанирование, бор-хром-титанирование. Удельное давление на образец 1 МПа

При сочетании коррозионного износа в 15% растворе H_2SO_4 и коррозионного износа о жестко закрепленные абразивные частицы, результаты определения износостойкости занимают промежуточное положение между износом в среде HCl и HNO_3 . При этом во всех случаях максимальную износостойкость показывает многокомпонентные покрытия, полученные одновременным насыщением бором, хромом и титаном.

Результаты сравнительного анализа износостойкости бор-хром-титановых покрытий при абразивном износе о жестко закрепленные частицы в сочетании с коррозионно-активной средой представлены на рисунке 6.12. В этом случае за единичную износостойкость был принят худший показатель, соответствующий износостойкости в растворе азотной кислоты.

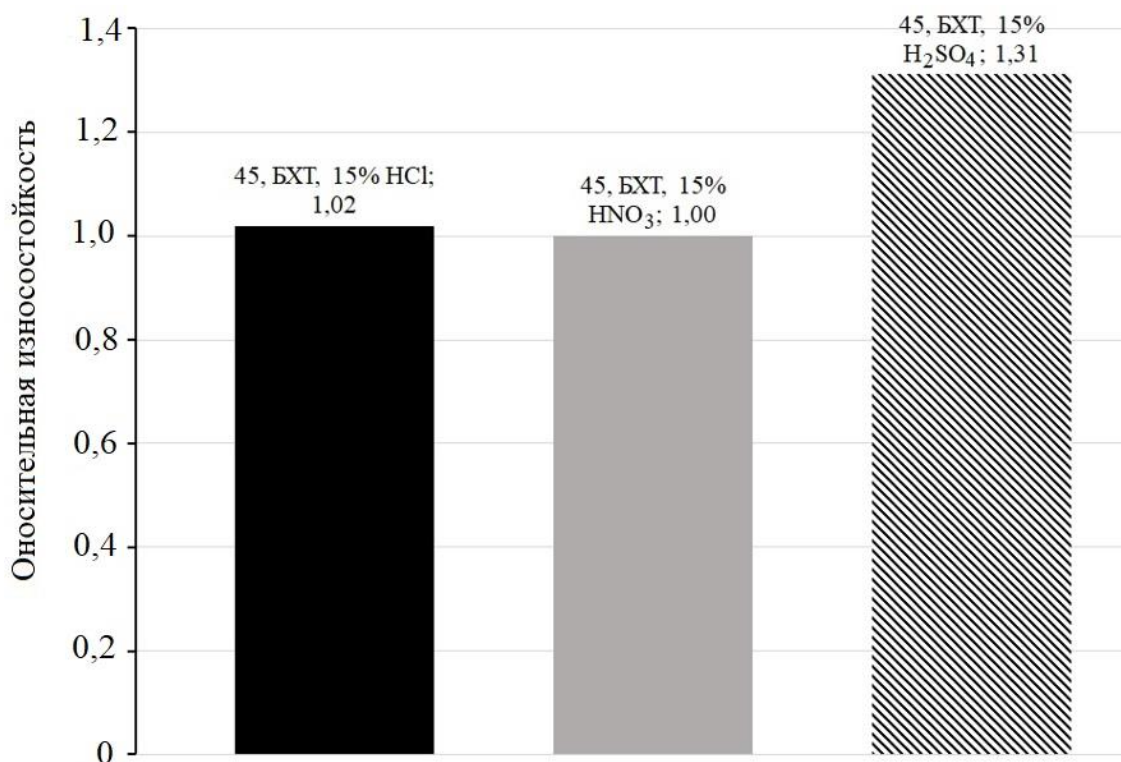


Рисунок 6.12 – Сравнительная износостойкость стали 45, упрочненной бор-хром-титанированием при трении о жестко закрепленные абразивные частицы в 15% растворах HCl, HNO₃ и H₂SO₄. Удельное давление на образец 1 МПа

Как видно из рисунка 6.12, износостойкость образцов в растворах соляной и азотной кислот практически идентичны, тогда как стойкость в растворе серной кислоты в 1,3 раза выше.

Результаты лабораторных испытаний, приближенных к условиям эксплуатации быстрорежущих сталей представлены на рисунке 6.13. Как видно из представленного рисунка, износостойкость стали Р6М5, подвергнутой комплексному диффузионному насыщению бором, хромом и титаном превышает износостойкость аналогично упрочненной углеродистой стали У8 в 2 раза и в 13 раз больше износостойкости закаленного и низкоотпущенного на твердость 52-54 HRC эталона из стали У8.

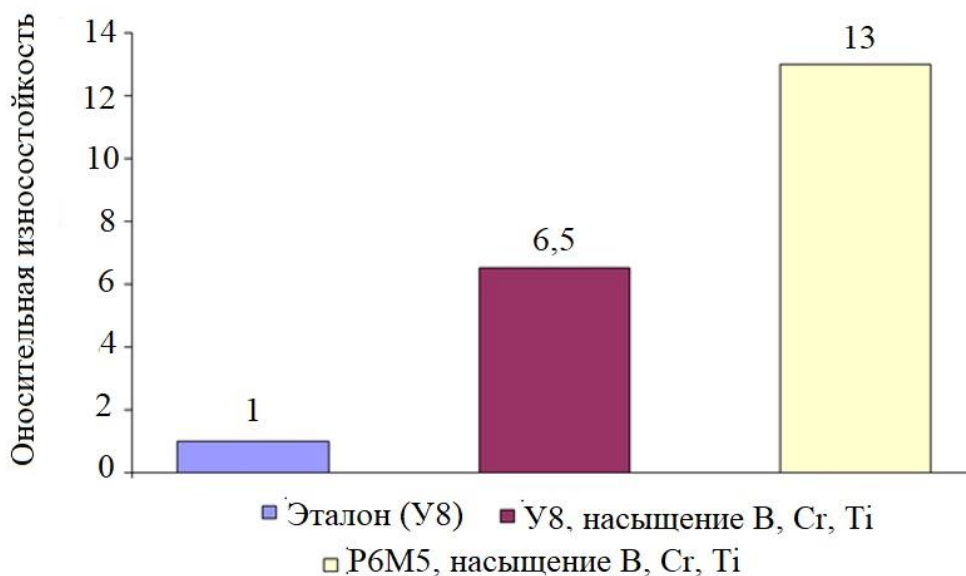


Рисунок 6.13 – Относительная износостойкость углеродистой и быстрорежущей сталей, подвергнутых комплексному насыщению бором, хромом и титаном

Представленные в данном разделе результаты лабораторных испытаний на износостойкость, в том числе в сочетании с воздействием водных растворов кислот выполнены в ходе разработки упрочняющих покрытий на фильере для нужд ПАО «НЗХК» и ножах для дробления корпусов аккумуляторных батарей, применяемых на ООО «МОКВИН». Результаты промышленных испытаний соответствующих разработанных покрытий представлены в разделе ниже.

6.2. Промышленные испытания и внедрение в производство изделий, упрочненных по разработанной технологии одновременного бор-хром-титанирования

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

Основной состав катализаторной массы, формируемой 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 с концентрацией 10–15 %. Первоначальный диаметр рабочих отверстий фильеры составляет 3,2 мм по внутреннему ряду и 3,4

мм – по внешнему. Предельный размер формующих 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. Фильеры для проведения экспериментальных исследований были предоставлены ПАО «НЗХК». Чертежи фильеры – на рисунках 6.14–6.15.

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 имеющий 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.

Для контроля и замера диаметров отверстий фильеры использовали измерительный инструментальный микроскоп ИМЦ 150х50 с дискретностью отсчета измерительного устройства $1 \cdot 10^{-6}$ м. Замеры производили в двух противоположных секторах по 3 отверстия в секторе на каждой секции.

ГЛАВА 6

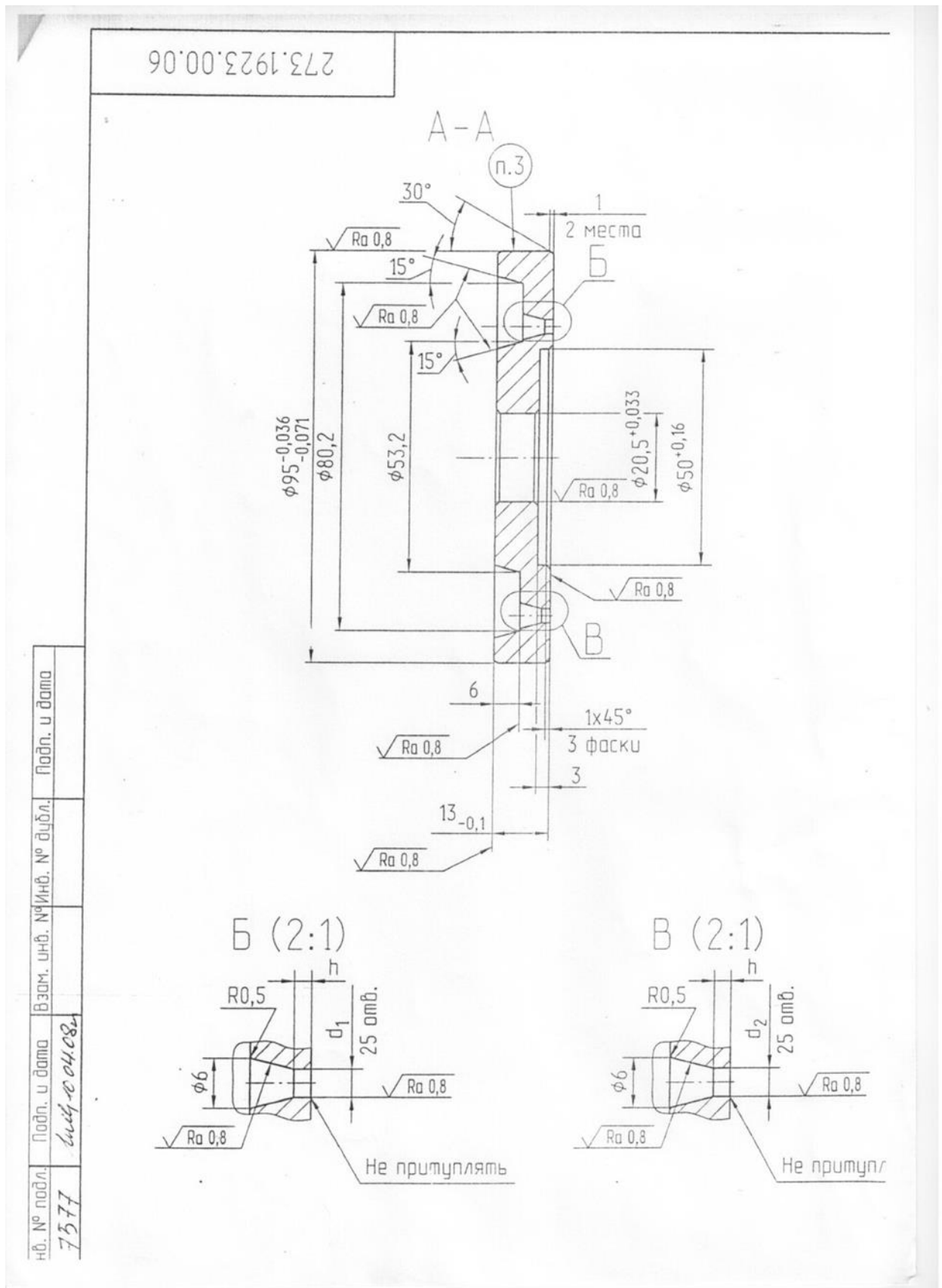


Рисунок 6.15 – Конструктивные параметры фильеры гранулятора

Сравнительная кинетика износа упрочненной фильеры относительно базовой (закаленной) представлена в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Изменение размеров формующих отверстий упрочненной комплексным диффузионным насыщением бором, хромом, титаном и кремнием фильеры из стали 7ХГ2ВМФ

Место контроля	Исходная фильера			Фильера после 1840–2200 кг			Изменение диаметра формующих отверстий, мм
			Среднее			Среднее	
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	3,470	3,468	3,760	3,752	3,756	
Среднее			3,484	Среднее		3,789	
Нижний ряд	3,301	3,248	3,275	3,481	3,480	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

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 предоставлена 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 HRC.

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, 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.

Для ООО «ИВКОМ» была изготовлена опытная партия ножей из стали У10 (Приложение А) для измельчения полипропиленовых корпусов АКБ (Рисунки 6.16, 6.17) с применением одновременного комплексного насыщения бором и хромом. Насыщение производили из обмазки, содержащей борид хрома, карбид бора, фторид натрия, мелкодисперсный графит, в качестве связующего – вода. Насыщение вели при температуре 950°C в течение 2,5 ч. После насыщения упрочняемые детали подвергли закалке в масле непосредственно с температуры насыщения. После чего обмазку удалили, а изделия промыли в моющем мыльно-содовом растворе. Упрочненные таким образом изделия передали на испытания.

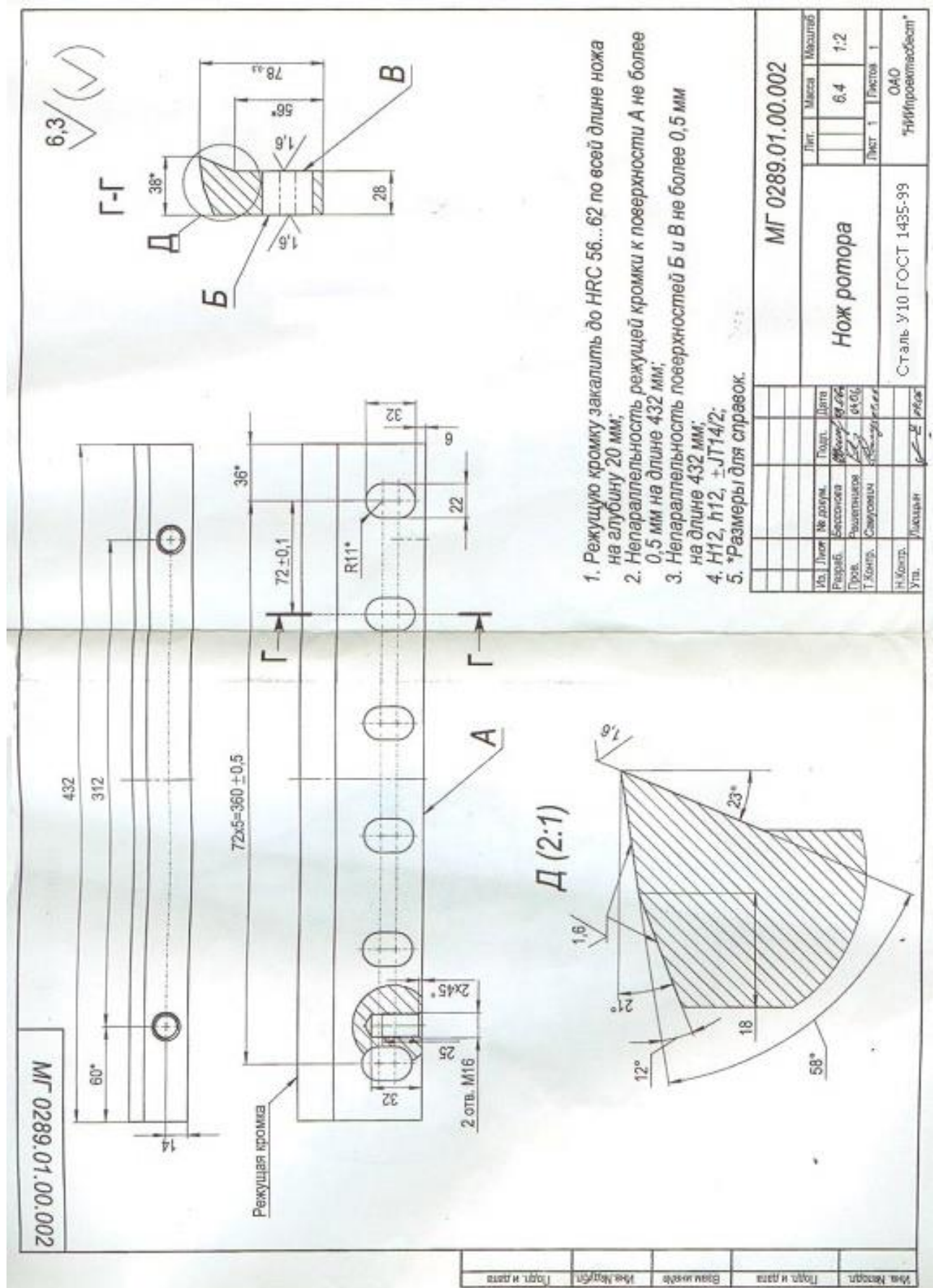


Рисунок 6.16 – Чертеж ножа для измельчения аккумуляторных полипропиленовых корпусов, изготавливаемого из стали У10

В ходе дальнейшей работы по повышению стойкости и ресурса работы ножей для измельчения полипропиленовых корпусов аккумуляторных батарей разработана насыщающая смесь и технология упрочнения ножей методом одновременного диффузионного насыщения бором, хромом и титаном. Кроме того, изменению подверглась конструкция ножа, а также марка стали, из которой он изготавливается, по следующим причинам:

1. У конструкции ножа, приведенного на рисунке 6.16, режущая кромка имеет сложный профиль, который не имеет способности к самозатачиванию.
2. В силу специального профиля, рабочая длина режущей кромки ограничивается этим профилем.
3. Сложная форма профиля не позволяет использовать более эффективные способы упрочнения по причине того, что в результате химико-термической обработки диффузионное покрытие также имеет сложную форму, повторяющую режущий профиль. В результате одновременного насыщения такого ножа бором, хромом и титаном стойкость ножа возрастает в среднем в 1,5-2 раза по сравнению с борохромированием. Однако выход ножа из строя происходит не по причине износа режущей кромки, а по причине излома в месте перехода тела ножа в режущий профиль по поверхности «В» (см. Рисунок 6.16).
4. Существующая форма ножа усложняет его переточку в случае затупления режущей кромки.
5. Углеродистая сталь У10, применяемая для изготовления данной конструкции ножа имеет температуру нагрева под закалку 770-800°C, тогда как проводить процессы диффузионного насыщения на основе бора при температурах ниже 900°C не рекомендуется. Как следствие – рост зерна стали, формирование видманштеттовой структуры, имеющей низкие механические свойства.

По результатам работы был разработан нож, представленный на рисунке 6.17, изготавливаемый из стали 45.

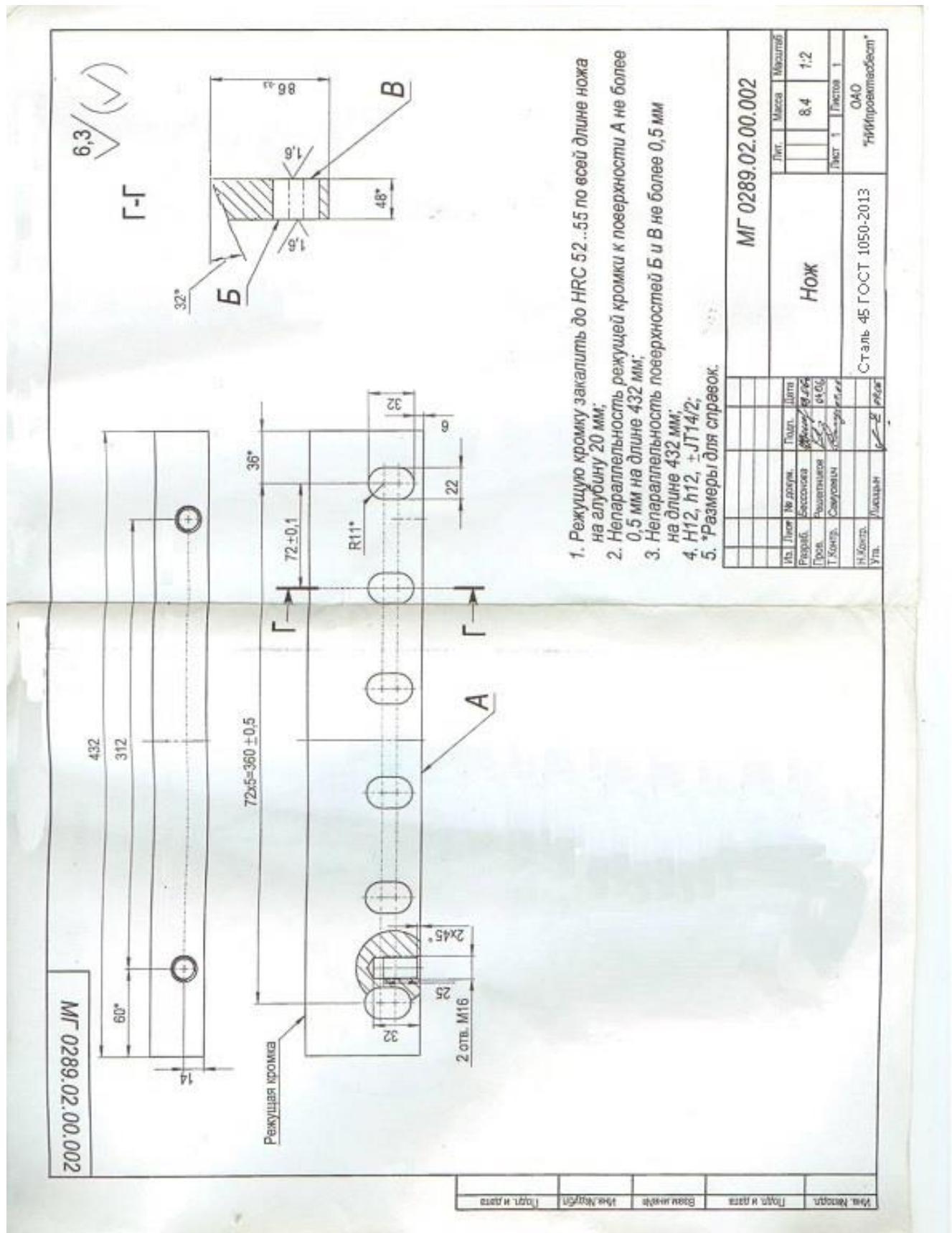


Рисунок 6.17 – Чертеж ножа для измельчения аккумуляторных полипропиленовых корпусов, изготавливаемого из стали 45

По результатам испытаний износостойкость упрочненных деталей повысилась в результате упрочнения в 4,5 раз. Ножи для упрочнения были предоставлены ООО «ИВКОМ».

По результатам испытаний удалось добиться повышения износостойкости упрочненных ножей, изготовленных для измельчения аккумуляторных корпусов в 4,5 раза по сравнению с неупрочненными ножами либо в 2,33 раза выше, чем в случае применения состава разработанного в [85].

На данный способ упрочнения и разработанный состав обмазки получен патент РФ на изобретение [105]. Экономический эффект от внедрения упрочненных ножей составил 200 тыс. руб. в год на 2011-2012 годы.

Приведенная на рисунке 6.17 конструкция ножа упрочнялась способом одновременного насыщения бором, хромом и титаном по разработанной технологии (Приложение Б). Насыщение производили из обмазки состава:

15% ФХр850+15% ФТи35+50% В₄С+5% NaF+3% NH₄Cl+7% Na₂B₄O₇+5% графита, в качестве связующего использовалась вода. Насыщение вели при температуре 950°C в течение 1,5ч. После насыщения упрочняемые детали подвергли закалке в воде непосредственно с температуры насыщения, отпуск производили при температуре 180–220°C в течение 2,5–3ч. После чего обмазку удалили, а изделия промыли в моющем мыльно-содовом растворе. Упрочненные таким образом изделия передали на испытания.

По результатам испытаний удалось добиться повышения износостойкости упрочненных ножей, изготовленных для измельчения аккумуляторных корпусов в 15 раз по сравнению с неупрочненными ножами либо в 8-9 раз выше, чем в случае борохромированных ножей из стали У10А. При этом, упрочненные ножи из стали 45, упрочненные бор-хром-титанированием, дешевле в 3,2 раза борохромированных ножей из стали У10А при стоимости изготовления неупрочненных ножей из сталей 45 и У10А, различающейся соответственно в 2,7 раза.

Экономический эффект от использования упрочненных бор-хром-титанированием ножей из стали 45 составил 50 тыс. руб. на 1 комплект в ценах 2016г. При условии, что упрочненных ножей в год требуется 10-12 комплектов, годовой экономический эффект достигает 0,5–0,6 млн. руб. в год.

Для ООО «Вектор», г. Барнаул, была упрочнена партия сопел для установки пескоструйной обработки в количестве 4 штук. Чертеж изделия представлен на рисунке

6.18. Предложена замена стали 45 на сталь СтЗсп в комбинации с одновременным диффузионным насыщением рабочей поверхности сопел бором, хромом и титаном. По результатам испытаний принято решение о внедрении разработанной технологии упрочнения внутренней поверхности сопел методом одновременного бор-хром-титанирования и замене материала сопла на более дешевый.

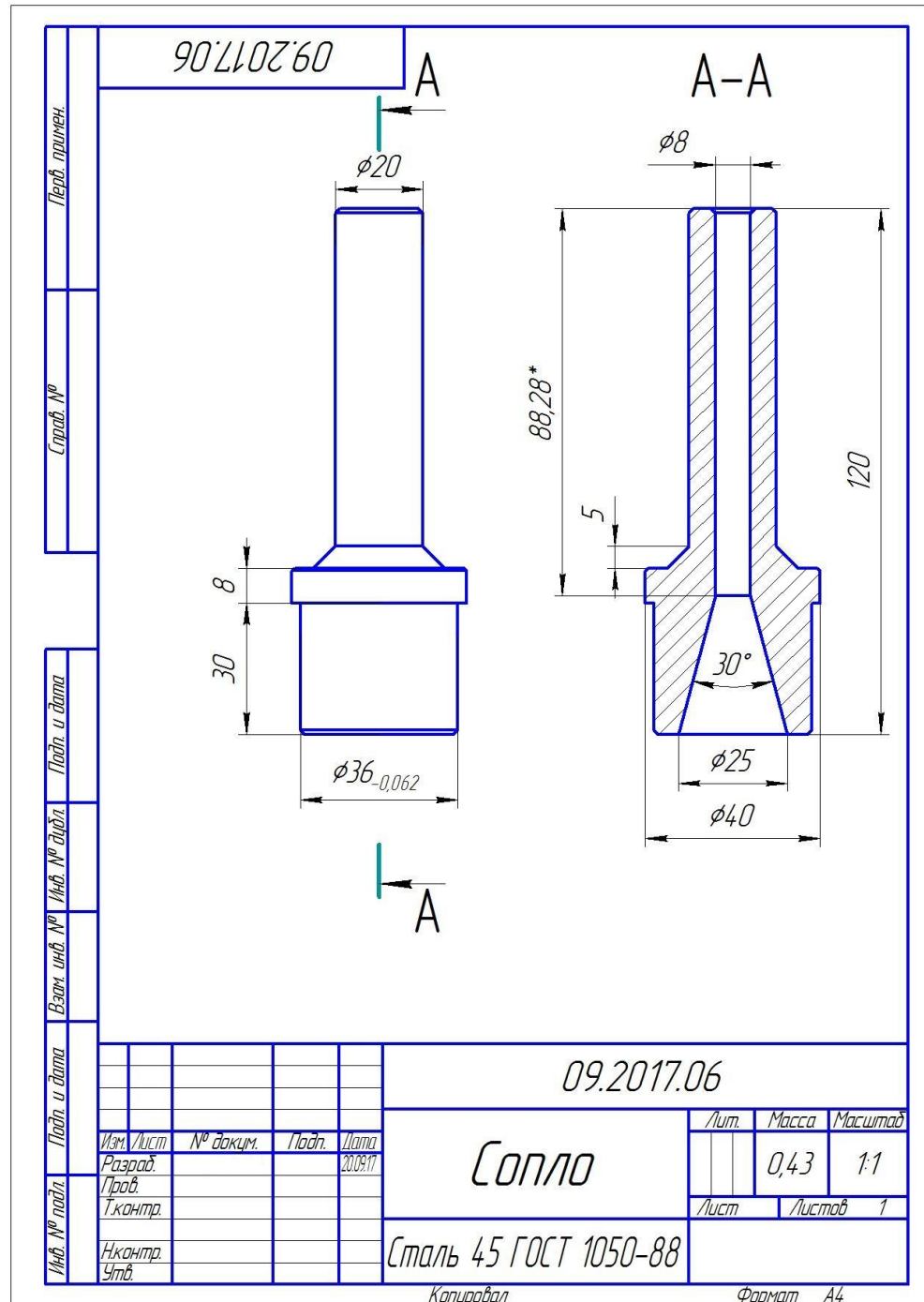


Рисунок 6.18 – Чертеж сопла для установки пескоструйной обработки

Для ООО «Теплоарматура», г. Улан-Удэ, Республика Бурятия, было произведено упрочнение 2-х комплектов защитных пластин (брони) для дробебетной установки Q-326, изготовленных из стали 30Х (Приложение В). При этом, один комплект брони был упрочнен методом химико-термоциклической обработки с одновременным насыщением бором и хромом, второй комплект – методом изотермической химико-термической обработки с одновременным бор-хром-титанированием. Отмечено, что износостойкость обоих комплектов была равнозначной. Технология одновременного насыщения бором, хромом и титаном в изотермических условиях по сравнению с технологией двухкомпонентного насыщения имеет несколько преимуществ:

1) При одновременном насыщении тремя элементами получаются диффузионные слои, толщина которых не уступает толщине диффузионных слоев, получаемых путем двухкомпонентного насыщения бором и хромом в условиях циклического изменения температур.

2) ХТО в изотермических условиях имеет в 2-3 раза меньшую трудоемкость, чем ХТО в условиях циклически изменяемых температур, что дает приблизительно в 2-2,5 раза больший экономический эффект.

Для завода «Северсталь-метиз», ПАО «Северсталь», г. Череповец, методом одновременного бор-хром-титанирования была упрочнена партия волок производства компании «Sandvik» с диаметром отверстия 0,30 и 0,38 мм в количестве 4 штук из сплава ВК8 (Приложение Г). Твердость упрочненного инструмента оценивалась на образцах-свидетелях по методу Виккерса при нагрузке на индентор 1 кг. Твердость исходного сплава составила 1750–1800 HV₁. Твердость сплава ВК8, упрочненного одновременным насыщением бором, хромом и титаном при температуре 950°C и выдержке 1,5 ч составила 3850–4200 HV₁, что в 2,2–2,3 раза выше твердости неупрочненного материала. Толщина диффузионного покрытия на образце-свидетеле, оцененная металлографически, составила 18 мкм. Износостойкость упрочненных волок при волочении стальной проволоки из сталей 45 и 50 выше в 2,0–2,5 раза в сравнении с износостойкостью неупрочненных волок.

В ходе НИОКР по разработке, промышленным испытаниям и внедрению в производство получено 10 патентов на изобретения РФ.

6.3. Использование результатов исследования в учебном процессе

Результаты диссертационного исследования внедрены в учебный процесс в рамках курса «Химико-термическая обработка и защитные покрытия» при подготовке магистров по направлениям 22.04.01. «Материаловедение и технология материалов» и 15.04.05. «Конструкторско-технологическое обеспечение машиностроительных производств» профиля «Конструкторско-технологическое обеспечение высокоэффективных процессов обработки материалов» и обучающихся по направлению подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по направлению «22.06.01 Технологии материалов».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация посвящена решению актуальной научно-технической проблемы – повышению износостойкости и коррозионной стойкости диффузионных боридных покрытий на сталях и сплавах за счет формирования боридных диффузионных слоев, легированных хромом и титаном, формируемых в один термический цикл. Решение данной проблемы имеет важное значение для развития машиностроения, газо- и нефтедобывающей, обрабатывающей отраслей промышленности Российской Федерации. А также благоприятствует импортозамещению поставляемой из-за рубежа продукции тяжелого машиностроения.

Решение задач, поставленных в работе, позволяет сформулировать следующие выводы:

1. В результате теоретического анализа и предварительных экспериментальных изысканий показаны и научно обоснованы перспективы и эффективность использования одновременного многокомпонентного насыщения сталей и сплавов титана, карбидовольфрамowych твердых сплавов типа ВК8 бором, хромом и титаном.

2. Установлены закономерности формирования структурно-фазового состава на сталях и сплавах в результате их комплексного насыщения бором, хромом и титаном:

– на сталях с содержанием углерода до 0,45–0,5 масс. % и общим содержанием легирующих элементов до 3–5 масс. % формируются диффузионные боридные слои, состоящие из гемиборида железа Fe_2B , дополнительно легированные хромом и силицидами титана;

– на сталях с содержанием углерода свыше 0,5 масс. % и общим содержанием легирующих элементов свыше 5 масс. % формируются диффузионные боридные слои, состоящие из гемиборида железа Fe_2B , дополнительно легированные хромом и карбоборидами хрома и титана, боридами титана и карбидом титана;

3. По результатам термодинамических расчетов, установлено, что образование активированных атомов бора при разложении карбида бора возможно и

термодинамически выгодно в присутствии кислорода. Без кислорода распад карбида бора энергетически затратен. Для наилучшей активации процесса диффузионного насыщения (увеличения толщины, формирования благоприятных микроструктуры и фазового состава боридного слоя), а также компенсации «отравления» насыщающей среды железом наибольшую эффективность показал комплексный активатор на основе смеси фторида натрия, фторида аммония и йодида калия.

4. Термодинамически обоснована оптимальная температура процесса одновременного трехкомпонентного диффузионного насыщения выше 920 °С, так как при температурах, больших 920 °С активируются дополнительные реакции образования атомов хрома и титана. Предложена модель и решение на основе уравнения Онзагера для случая одновременного трехкомпонентного насыщения бором, хромом и титаном относительно функций толщины диффузионного покрытия с непрерывно изменяющимися коэффициентами диффузии насыщающих атомов.

5. Установлено, что комплексное насыщение бором, хромом и титаном низкоуглеродистых сталей типа Ст3 приводит к появлению закаливаемости данных сталей на глубину до 3 мм. Данное явление имеет перспективы для замены низкоуглеродистыми сталями с соответствующей обработкой средне- и высокоуглеродистых сталей для изготовления некоторых рабочих органов и деталей машин. Показана возможность борирования высоколегированных сталей типа X12M, P6M5, при этом содержание бора в диффузионном слое может достигать 23 масс. %, а толщина слоя боридов – 60–70 мкм.

6. Разработаны составы и технологии для одновременного насыщения поверхности углеродистых сталей бором, хромом и титаном. В качестве оптимального состава для одновременного бор-хром-титанирования углеродистых и легированных сталей с содержанием углерода до 0,4 масс. % (по сталь 45 включительно) предложена следующая смесь:

15% CrB_2 +10% TiB_2 +50% B_4C +5% NaF +3% Fe_2O_3 +7% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 10% графита.
Для углеродистых и легированных сталей с содержанием углерода свыше 0,4 масс. % предложена следующая смесь:

15% ФХр850+15% ФТи35+50% B_4C +5% NaF +3% NH_4Cl +7% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ +5% графита.
Технологические рекомендации по одновременному насыщению поверхности углеродистых, легированных и специальных сталей бором, хромом и титаном из

предлагаемых смесей следующие: температура 920–950 °С, время – от 1,5 до 4 часов. При этом образуется диффузионное покрытие с толщиной боридного слоя от 120 до 250 мкм, имеющее микротвердость боридного слоя 2500–3700 HV_{0,1}, а твердость упрочненного материала при измерении по нормали к диффузионному покрытию – от 1970 до 2450 HV₁ при толщине боридного слоя от 120 до 250 мкм соответственно.

7. Показана возможность получения упрочняющих боридных слоев на титановом сплаве из порошковых насыщающих сред на основе аморфного бора и многокомпонентных смесей на основе карбида бора. Установлено, что в условиях твердофазного насыщения титана из порошковых смесей, процессы диффузии идут достаточно интенсивно и формируются покрытия с рабочей толщиной от 30 до 150 мкм, в зависимости от температурно-временного режима насыщения. Возможна технология газового борирования титана ВТ-1,0 с генерацией газовой фазы в ходе реакций разложения порошковой насыщающей среды непосредственно в герметизируемом контейнере. Толщина диффузионных покрытий при этом достигает 75 мкм.

8. Представлены результаты диффузионного упрочнения карбидовольфрамовых твердых сплавов ВК8 и Т5К10. Толщина диффузионного покрытия на этих материалах, устанавливаемая металлографически достигает 17-20 мкм, тогда как протяженность измененного слоя, измеренная дюрOMETрически достигает 70-90 мкм. Средняя микротвердость упрочненного слоя при этом составляет 1965 HV_{0,1} для ВК8 и 3150 HV_{0,1} для материала Т5К10.

9. Разработанные технологии одновременного бор-хром-титанирования внедрены на предприятиях РФ, в числе которых ООО «МОКВИН» (г. Новоалтайск, повышение ресурса ножей для измельчения аккумуляторного лома), ПАО «Новосибирский завод химконцентратов» (г. Новосибирск, повышение ресурса фильер гранулятора катализаторной массы), ООО «Алтайский завод прецизионных изделий» (г. Барнаул, упрочнение защитных пластин для дробеметной установки Q-326, упрочнение ножей для бесцентрового шлифования, кондукторных втулок для глубокого сверления), ООО «РАКУРС» (г. Барнаул, упрочнение ножей для дробления аккумуляторного лома), ООО «Теплоарматура» (г. Улан-Удэ, упрочнение защит-

ных пластин для дробебетной установки Q-326), ООО «СВЭЛ» (г. Барнаул, упрочнение роликов для подачи проволоки), завод «Северсталь-метиз», ПАО «Северсталь», г. Череповец.

10. По результатам НИОКР, проведенных в рамках диссертационного исследования разработаны следующие объекты интеллектуальной собственности: Способ упрочнения деталей из конструкционных и инструментальных сталей (Патент РФ 2345175); Способ упрочнения деталей из штамповых сталей (Патент РФ 2360031); Способ упрочнения стальных деталей (Патент РФ 2381299); Способ изготовления и упрочнения деталей из чугунов и сталей (Патент РФ 2381299); Способ нанесения керамического покрытия на детали из чугунов и сталей (Патент РФ 2482215); Способ индукционного упрочнения и восстановления деталей (Патент РФ 2507027); Способ изготовления упрочненных стальных и чугунных деталей (Патент РФ 2508959); Способ упрочнения стальных деталей (Патент РФ 2556808); Способ индукционного упрочнения почвообрабатывающего рабочего органа (Патент РФ 2582840); Способ диффузионного упрочнения стальных деталей (Патент РФ 2589954);

11. Результаты исследований внедрены в учебный процесс в ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» и используются при подготовки магистров по направлениям 22.04.01. «Материаловедение и технология материалов» и 15.04.05. «Конструкторско-технологическое обеспечение машиностроительных производств» профиля «Конструкторско-технологическое обеспечение высокоэффективных процессов обработки материалов» а также аспирантов по направлению «22.06.01 Технологии материалов».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геллер Ю.А. Инструментальные стали / Геллер Ю.А. – М.: Машиностроение, 1975. – 584 с.
2. Гринберг Е.М. Металловедение борсодержащих конструкционных сталей / Гринберг Е.М. – М.: МИСИС, 1997. – 198 с.
3. Ворошнин Л.Г. Многокомпонентные диффузионные покрытия / Ворошнин Л.Г. – Минск: Наука и техника, 1981. – 296 с.
4. Лыгденов Б.Д. Интенсификация процессов формирования структуры диффузионного слоя при химико-термической обработке сталей. Дисс. докт. техн. наук-е изд. – Барнаул: ГОУ ВПО "Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова". 2009. – 335 с.
5. ASM International Handbook Comitee. ASM Handbook. Volume 5. Surface Engineering. 1994. – 2535 p.
6. Борисенок Г.В. Химико-термическая обработка металлов и сплавов: Справочник / Борисенок Г.В., Васильев Л.А., Ворошнин Л.Г., [и др.]. – М.: Металлургия, 1981. – 424 с.
7. Гурьев А.М. Физические основы термоциклического борирования / Гурьев А.М., Козлов Э.В., Игнатенко Л.Н., Попова Н.А. – Барнаул: АлтГТУ, 2000. – 216 с.
8. Гурьев А.М. Диффузионные покрытия сталей и сплавов / Гурьев А.М., Иванов С.Г., Гармаева И.А. – Барнаул: ООО "НИЦ "Системы управления", 2013. – 221 с.
9. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности / Ролдугин В.И. – Долгопрудный: ИД "Интеллект", 2008. – 568 с.
10. Пригожин И. Химическая термодинамика / Пригожин И., Дефэй Р. Пер. с англ., 2-е изд. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2010. – 533 с.
11. Фокин Б.С. Основы неравновесной термодинамики / Фокин Б.С. – СПб.: Изд-во Политехнического университета, 2013. – 213 с.
12. Гурьев А.М. Новые материалы и технологии для литых штампов / Гурьев А.М. – Барнаул: АлтГТУ, 2000. – 216 с.

13. Anthymidis K. G. Boriding of titanium alloys in a fluidized bed reactor / Anthymidis K. G. // *Journal of materials science letters* – 2001. – 20. – P. 2067 – 2069.
14. Баландин Ю.А. Бороазотирование штамповых сталей в псевдооживленном слое / Баландин Ю.А. // *МиТОМ*. – 2004. – № 9. – С. 17–19.
15. Баландин Ю.А. Упрочнение поверхности штамповых сталей диффузионным борированием, боромеднением и борохромированием в псевдооживленном слое / Баландин Ю.А. // *МиТОМ*. – 2005. – № 3. – С. 27–30.
16. Ворошнин Л.Г. Химико-термическая обработка металлов и сплавов с использованием паст и суспензий / Ворошнин Л.Г., Борисенок Г.В., Керженцева Е.Ф. // *Вестник БПИ*. – 1976. – № 8. – С. 21–25.
17. Гурьев А.М. Высокоэффективный способ химико-термической обработки инструментальных сталей / Гурьев А.М., Лыгденов Б.Д., Малькова Н.Ю., Шаметкина О.В., Мосоров В.И., Раднаев А.Р. // *Ползуновский альманах*. – 2004. – № 4 – С. 91–93.
18. Гурьев А.М. Высокоэффективная технология диффузионного упрочнения штампового инструмента. Международная научно-техническая Российско-Германская конференция "Пластическая и термическая обработка современных металлических материалов" / Гурьев А.М., Жданов А.Н., Ворошнин Л.Г. // Санкт-Петербург. – 1995. – С. 109.
19. Davim J.P. Tribology in Manufacturing Technology / Davim J.P., editor. – Berlin: Springer-Verlag – 2012. – 386 p.
20. Fauchais P.L. Thermal Spray Fundamentals From Powder to Part / Fauchais P.L., Heberlein J.V.R., Boulos M. – Springer US. – 2014. – 1566 p.
21. An J. Corrosion Characteristics of Boronized AISI 8620 Steel in Oil Field Water Containing H₂S / An J. // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2012. – 48, №4. – P. 487–494.
22. Menezes P.L. Tribology for Scientists and Engineers From Basics to Advanced Concepts / Menezes P.L., Ingole S.P., Nosonovsky M., Kailas S., Lovell M.R. – New York: Springer, – 2013. – 921 p.
23. Liu Y. Application of Neural Network on Solid Boronizing / Liu Y., Zhang Z. // *ICIC 2011 – 2012*. – P. 1–7.

24. Wang Q.J. Encyclopedia of Tribology / Wang Q.J., Chung Y.W. Boston: Springer. – 2013. – 2116 p.
25. Арзамасов Б.Н. Химико-термическая обработка металлов в активизированных газовых средах / Арзамасов Б.Н. М.: Машиностроение, 1979. – 224 с.
26. Байдак Н.П. Диффузионное хромирование и титанирование в вакууме деталей сернокислотного производства / Байдак Н.П., Фоменко В.Д., Горбунов Н.С. // Защитные покрытия на металлах. – Киев: Наукова думка. 1979. – С. 62–64.
27. Юкин Г.И. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. / Юкин Г.И. Сб. статей. Рига: Дом техники. 1961. – С. 58–63.
28. Ворошнин Л.Г. Борирование стали / Ворошнин Л.Г., Ляхович Л.С. М.: Металлургия, 1978. – 178 с.
29. Ворошнин Л.Г. Борирование промышленных сталей и чугунов / Ворошнин Л.Г. Минск: Наукова думка, 1981. – 205 с.
30. Кузьма Н.Ф. Двойные и тройные системы, содержащие бор / Кузьма Н.Ф., Чабан Н.Ф. М.: Металлургия, 1990. – 317 с.
31. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: в 3-х томах / Под общ. ред. И.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.
32. Гармаева И.А. Фазовый состав и кинетика формирования диффузионных слоев при борировании сталей. Дисс. канд. техн. наук. / Гармаева И.А. – Барнаул: АлтГТУ им. И.И. Ползунова, 2008. – 137 с.
33. Грачев С.В. Борирование и борохромирование в виброкипящем слое / Грачев С.В., Мальцева Л.А., Мальцева Т.В., Колпаков А.С., Дмитриев М.Ю. // МиТОМ. – 1999. – № 11. – С. 3–7.
34. Transner N. Borieren - Hinweise nicht nur fur den Praktiker / Transner N. // Der Konstrukteur. – 1986. – № 6. – P. 48–62.
35. Krukovich M.G. Plasticity of Boronized Layers / Krukovich M.G., Prusakov B.A., Sizov I.G. Springer International Publishing Switzerland, 2016. – 369 p.
36. Иванов С.Г. Разработка состава насыщающей смеси и технологии диффузионного борохромирования тяжело нагруженных деталей машин и

инструмента. Дисс. канд. техн. наук. / Иванов С.Г. Барнаул: АлтГТУ им. И.И. Ползунова, 2007. – 175 с.

37. Лыгденов Б.Д. Фазовые превращения в сталях с градиентными структурами, полученными химико-термической и химико-термоциклической обработкой. Дисс. канд. техн. наук. / Лыгденов Б.Д. Новокузнецк: СибГИУ, 2004. – 226 с.

38. Materials Science and International Team, MSIT. Ternary Alloy Systems. Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data. Heidelberg: Springer-Verlag, 2009. – 729 p.

39. Sesen F.E. Effect of Process Parameters on the Formation of Boron-Titanium and Titanium-Boron Multi-Layered Diffusion Coatings on Interstitial-Free Steel / Sesen F.E. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2017. –Vol. 53. – №2. – P. 167–178.

40. Иванова Т.Г. Разработка и исследование процессов одновременного насыщения поверхности стальных изделий бором, хромом и титаном. Дисс. канд. техн. наук. / Иванова Т.Г. – Новокузнецк: СибГИУ, 2017. – 142 с.

41. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах / Бокштейн Б.С. – М.: Металлургия, 1978. – 248 с.

42. Лахтин Ю.М. Химико-термическая обработка металлов / Лахтин Ю.М., Арзамасов Б.Н. – М.: Металлургия, 1985. – 256 с.

43. Бокштейн Б. С. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах / Б. С. Бокштейн, С. З. Бокштейн, А. А. Жуховицкий. – М.: Металлургия, 1974. – 280 с.

44. Кришталл М.А. Механизм диффузии в железных сплавах / Кришталл М.А. – М.: Металлургия, 1972. – 400 с.

45. Лахтин Ю.М. Металловедение и термическая обработка металлов / Лахтин Ю.М. – М.: Металлургия, 1983. – 360 с.

46. Мельник П.И. Диффузионное насыщение железа и твердофазные реакции в сплавах / Мельник П.И. – М.: Металлургия, 1993. – 128 с.

47. Химико-термическая обработка металлов / Лахтин Ю.М. – М.: Металлургия, 1985. – 256 с.

48. Старк Д.П. Диффузия в твердых телах: пер. с англ. / Старк Д.П. – М.: Энергия, 1980. – 330 с.
49. Оура К. Введение в физику поверхности / Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А. – М.: Наука, 2006. – 490 с.
50. Павлов П.В. Физика твердого тела. 3-е изд. / Павлов П.В., Хохлов А.Ф. – М.: Высшая школа, 2000. – 494 с.
51. ASM International Handbook Committee. ASM Handbook. Volume 4. Heat Treating. 1991. – 2173 p.
52. Boriding - Hef Durferriit GmbH Mannheim [Электронный ресурс] // Hef Durferriit: [сайт]. [2014]. URL: <http://www.nitriersalze.com/en/salt-bath-heat-treatment/heat-treatment-salts/boriding.html> (дата обращения: 30 март 2018).
53. Artamonov V.A. Aluminum Replicas for Optical Metallography / Artamonov V., Artamonov V.P. // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2007. – Vol. 16. – №1. – P. 52-54.
54. Ayache J. Sample Preparation. Handbook for Transmission Electron Microscopy / Ayache J., Beaunier L., Boumendil J., Ehret G., Laub D. Springer Science+Business Media, 2010. – 360 p.
55. Dyson B.F. Materials Metrology and Standards for Structural Performance / Dyson B.F., Loveday M.S., Gee M.G. Springer Science+Business Media, 1995. – 340 p.
56. Hocheng H. Advanced Analysis of Nontraditional Machining / Hocheng H., Tsai H.Y. Springer, 2013. – 505 p.
57. Lee E.S. Machining Characteristics of the Electropolishing of Stainless Steel (STS316L) / Lee E.S. // Int. J. Adv. Manuf. Technol. – 2000. – Vol. 16. – P. 591-599.
58. Lyman C.E. Scanning electron microscopy, X-ray microanalysis, and analytical electron microscopy: a laboratory workbook. / Lyman C.E., Newbury D.E., Goldstein I., Williams D.B., Romig A.J.D., Armstrong J.T., Echlin P., Fiori C., Joy D.C., Lifshin E., Peters K.R. – New York and London: Plenum Press, 1990. – 414 p.
59. McCall J. Metallographic specimen preparation / McCall J., Mueller W.M. New York and London: Plenum press, 1974. – 359 p.
60. Mohamad K. Wear and Corrosion Behaviors of Duplex Surface Treated 316L Austenitic Stainless Steel via Combination of Boriding and Chromizing / Mohamad

К. // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2017. – Vol. 53. – №1. P. 105–111.

61. Борсяков А.С. Научно-практические основы формирования диффузионных борсодержащих покрытий на металлах триады железа и их сплавах. Дисс. докт. техн. наук. / Борсяков А.С. – Воронеж: ВГТА, 2000. – 396 с.

62. Calvo M. Association of polarized light metallography with quantitative image analysis for the characterization of microstructures / Calvo M., Gautier E., Simon A. // *Journal of Materials Science*. – 1991. – Vol. 26 – P. 1236–1246.

63. Durand-Charre M. Microstructure of Steels and Cast Irons / Durand-Charre M. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. – 406 p.

64. Granger D.A. Microstructure control in ingots of aluminum alloys with an emphasis on grain refinement / Granger D.A. // *Light Metals*. – 1998. – P. 354–365.

65. Haynes R. Optical microscopy of materials / Haynes R. New York: Springer Science+Business Media, 1984. – 138 p.

66. Vander Voort G.F. Applied metallography / Vander Voort G.F. New York: Van Nostrand Reinhold company, 1986. – 308 p.

67. Palombarini G. Electron probe microanalysis of nickel and chromium in Fe-C-Ni and Fe-C-Cr alloys borided at 850 C / Palombarini G., Carbucicchio M., Cento L. // *Journal of Materials Science*. – 1984. – Vol. 19. – P. 3732-3738.

68. Homolova V. Experimental Study of Phase Composition of Fe-(30-60)B-C Alloys and Boron-Rich Corner of Fe-B-C Phase Diagram / Homolova V. // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2015. – Vol. 36. – №6. – P. 599-605.

69. Pertek A. Microstructure and properties of composite (B +C) diffusion layers on low-carbon steel / Pertek A. // *Journal of Materials Science*. – 2003. – Vol. 38. – P. 269– 273.

70. Gunes I. Investigation of diffusion kinetics of plasma paste borided AISI 8620 steel using a mixture of B₂O₃ paste and B₄C/SiC / Gunes I. // *Sadhana. Indian Academy of Sciences*. – 2013. – Vol. 38. – №3. – P. 513–526.

71. Carbucicchio M. On the early stages of high purity iron boriding with crystalline boron powder / Carbucicchio M., Bardani L., Sambogna G. // *Journal of Materials Science*. – 1980. – Vol. 15. – P. 1483-1490.

72. Pogrelyuk I. N. // Journal of Friction and Wear. – 2012. – Vol. 33. – №5. – P. 388–395.
73. Suwattananont N. Multi-component boron coatings on low carbon steel AISI 1018. Dissertation of doctor of Philosophy in Materials Science and Engineering ed. / Suwattananont N. New Jersey: New Jersey Institute of Technology, 2010. – 226 p.
74. Chernoiivanov V. I. Features of Wear of Agricultural Machinery Components Strengthened by FeB–Fe–B Composite Boride Coatings / Chernoiivanov V. I. // Journal of Friction and Wear. – 2015. – Vol. 36. – №2. – P. 132–137.
75. Gopalakrishnan Interrupted Boriding of Medium-Carbon Steels / Gopalakrishnan, Shankar, Palaniappa, Ramakrishnan S.S. // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2002. Vol. 33A – P. 1475–1485.
76. Gunes I. Kinetics of borided gear steels / Gunes I. // Sadhana. Indian Academy of Sciences. – 2013. – Vol. 38. – №3. – P. 527–541.
77. Hudakova M. Diffusion boronizing of Cr-V ledeburitic steels / Hudakova M., Jurci P., Sedlicka V. // Metal 2012. – 2012. – №23. – P. 456–463.
78. Azouani O. Characterization of Boride Coatings on a Ductile Cast Iron / Azouani O. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2017. – Vol. 53. – №2. – P. 306–311.
79. Palombarini G. Influence of carbon on the chromium redistribution when boriding iron alloys / Palombarini G. // Journal of Materials Science Letters. 1993. – Vol. 12. – P. 797–798.
80. Vollertsen F. Lecture Notes in Production Engineering / Vollertsen F. Springer-Verlag Berlin, 2013. – 110 p.
81. Коган Я.Д. Получение борированных покрытий в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Коган Я.Д., Середа Б.П., Костогоров Е.П. // МиТОМ. – 1996. – №1. – С. 19–20.
82. Шмыков А.А. Термодинамика и кинетика процессов взаимодействия контролируемых атмосфер с поверхностью стали / Шмыков А.А., Хорошайлов В.Г., Гюлиханданов Е.Л. – М.: Металлургия, 1991. – 160 с.

83. Шлямнев А.П. Коррозионностойкие, жаростойкие и высокопрочные стали и сплавы: справ. изд. / Шлямнев А.П., Свистунова Т.В., Лапшина О.Б. – М.: Интермет инжиниринг, 2000. – 232 с.
84. Химическая энциклопедия. Т1. – М.: Советская энциклопедия, 1990. – 623 с.
85. Смольников Е.А. Применение борирования для повышения стойкости режущего и штампового инструмента / Смольников Е.А., Сарманова Л.М., Ковалева Л.И. // Сб. трудов ВНИИИнструмент. – 1982. – С. 181–184.
86. Ситкевич М.В. Совмещенные процессы химико-термической обработки с использованием обмазок / Ситкевич М.В., Бельский Е.И. – Минск: Высшая школа, 1987. – 156 с.
87. Ляхович Л.С. Борирование стали / Ляхович Л.С., Ворошнин Л.Г. М.: Металлургия, 1967. – 119 с.
88. Лабунец В.Ф. Износостойкие боридные покрытия / Лабунец В.Ф., Ворошнин Л.Г., Киндарчук М.В. – Киев: Техника, 1989. – 158 с.
89. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Франк-Каменецкий Д.А. – М.: Наука, 1987. – 502 с.
90. Левченко С.И. Физическая и коллоидная химия / Левченко С.И. – РГУ. 2004. – 27 с.
91. Сагарадзе В.В. Упрочнение и свойства аустенитных сталей / Сагарадзе В.В., Уваров А.И. – Екатеринбург: РИО УрО РАН. 2013. – 720 с.
92. Baglyuk G.A. The structure and properties of boride coatings depending on the porosity of powder steel preforms / Baglyuk G.A., Pyatachuk S.G., Mamonova A.A. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2014. – Vol. 53. – P. 417–422.
93. Akcay M.C. Effects of Borided Cylinder Liner on Engine Performance in a Firing Diesel Engine / Akcay M.C. // Arab J Sci Eng. – 2015. – Vol. 40. – P. 3329–3335.
94. Bartkowski I. The effect of diffusion boriding on durability of the agricultural tools used in the soil / Bartkowski I., Mlynarczak A., Goscianski M. // Archives of Mechanical Technology Automation. – 2012. – Vol. 32. – № 4. – P. 635–637.

95. Chandran B. Recent Advances in Surface Hardening of titanium / Chandran B. // JOM. – 2015 – Vol. 63. – № 2. – P. 85–92.
96. Pugacheva N. B. Research on the Tribological Properties of Iron Borides as Diffusion Coatings / Pugacheva N. B. // Journal of Friction and Wear. – 2014. – Vol. 35 – № 6. – P. 489–496.
97. Shpilev B.Y. Effective Manufacture of a Cutting Tool for Specific Operating Conditions / Shpilev B.Y. // Russian Engineering Research. – 2013. – Vol. 33. – № 1. – P. 39–45.
98. Petrova R.S. Surface Modification of Ferrous Alloys with Boron / Petrova R.S., Suwattananon T. // Journal of electronic materials. – 2005. – Vol. 34. – № 5. – P. 575–582.
99. Kharlamov A. I. Wetting of hot-pressed aluminum borides and borocarbides by molten aluminum and copper / Kharlamov A. I. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2001. – Vol. 40. – № 1-2. – P. 65–70.
100. Meneses-Amador A. Adhesive and Cohesive Strength in FeB/Fe₂B Systems / Meneses-Amador A. // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2018. – Vol. 28. – № 1. – P. 1–10.
101. Epik A.P. Chemical heat treatment of powder materials based on iron / Epik A.P., Madzhid A. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 1993. – Vol. 32. – № 8. – P. 687–691.
102. Abady M.A. A Study of Chromo-Boronizing on DIN 1.2714 Steel by Duplex Surface Treatment / Abady M.A. // JOM. – 2012. – Vol. 64. – № 6. – P. 694–701.
103. Rosas-Becerra G. // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2017. – Vol. 26. – № 2. – P. 704–714.
104. Carbucicchio M. On the Phase Transformations in Cr–FeB and Fe–CrB Systems at High Temperature / Carbucicchio M., Gopalakrishnan C. // Hyperfine Interactions. – 2002. – Vol. 13. – №9. – P. 393–398.
105. Dybkov V.L. Boriding of chromium steels / Dybkov V.L. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2017. – Vol. 55. – P. 650–655.

106. Elias-Espinosa M. Growth Kinetics of the Fe₂B Layers and Adhesion on Armco Iron Substrate / Elias-Espinosa M. // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2012. – Vol. 23. – № 8. – P. 2943–2952.

107. Chernega S. M. Effect of chromium on the structure and properties of boride diffusion coatings / Chernega S. M. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2000. – Vol. 39. – № 11–12. – P. 594–598.

108. The Minerals. TMS 2015 Annual Meeting & Exhibition. – Switzerland: Springer International Publishers, 2016. – 1496 p.

109. Tanju Teker S. Microstructure and Wear Properties of AISI 1020 Steel Surface Modified by HARDOX 450 and FeB Powder Mixture / Tanju Teker S. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2014. – Vol. 50. – № 1. – P. 94–103.

110. Sheikh-Ahmad J.Y. High-temperature wear of cemented tungsten carbide tools while machining particleboard and fiberboard / Sheikh-Ahmad J.Y., Bailey A. // Journal of Wood Science. – 1999. – Vol. 45. – P. 445–455.

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

112. Степанкин И.Н. Влияние технологии диффузионного упрочнения на деформационные характеристики высоколегированных сталей / Степанкин И.Н., Кенько В.М., Панкратов И.А. // Вестник Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого. – 2011. – № 4. – С. 47–52.

113. Чейлях А.П. Моделирование влияния параметров диффузионного хромирования на эксплуатационные и физико-механические свойства сталей для штампового инструмента / Чейлях А.П., Рябикина М.А., Куцомеля Ю.Ю. // Вестник Приазовского государственного технического университета. – 2014. – № 29. – С. 56–64.

114. Иванов С.Г. Разработка состава насыщающей среды и технологии диффузионного борохромирования тяжело нагруженных деталей машин и

инструмента. Дисс. канд. техн. наук. / Иванов С.Г. – Барнаул: Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, 2007. – 175 с.

115. Gur'ev A. M. Chemicothermal Treatment of Tool Materials / Gur'ev A. M., Ivanov S.G., Guriev M.A., Cernikh E.V., Ivanova T.G. // *Steel in Translation*. – 2015. – Vol. 45. – № 8. – P. 555–558.

116. Гурьев А.М. Механизм диффузии бора, хрома и титана при обновременном многокомпонентном насыщении поверхности железоуглеродистых сплавов / Гурьев А.М., Иванов С.Г. // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2011. – № 3. – С. 92–96.

117. Земляков С.А. Закономерности формирования структуры и свойств инструментальных сталей для холодного деформирования в процессе циклического теплового воздействия. Дисс. канд. техн. наук. / Земляков С.А. – Барнаул, 2006. – 156 с.

118. Загуляева С.В. Борирование и разгаростойкость стали и чугуна / Загуляева С.В., Денисюк А.К., Макашова Л.С. // *МиТОМ*. – 1999. – № 11. – С. 21–23.

119. Федюкин В.К. Термоциклическая обработка металлов и деталей машин. / Федюкин В.К., Смагоринский М.Е. Ленинград: Машиностроение. Ленинград. отд-ние, 1989. – 255 с.

120. Хараев Ю.П. Научные и технологические основы формирования структурных факторов эксплуатационной стойкости литого инструмента. Дисс. докт. техн. наук. / Хараев Ю.П. – Барнаул: АлтГТУ, 2006. – 345 с.

121. Колубаев А.В. Структура и свойства однофазных боридных покрытий / Колубаев А.В., Тарасов С.Ю., Труслова Г.В., Сизова О.В. // *Изв. вузов. Черная металлургия*. – 1994. – № 7. – С. 49–50.

122. Лыгденов Б.Д. Исследование фазового состава и дефектного состояния градиентных структур борированных сталей 20Л, 45, 55 и 5ХНВ / Лыгденов Б.Д., Гармаева И.А., Попова Н.А., Козлов Э.В., Гурьев А.М., Иванов С.Г. // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2012 – Т. 9. – № 4-2. – С. 681–689.

123. Sviridov S. I. Diffusion Formation of Boride Phases on the Iron Surface / Sviridov S. I. // *Glass Physics and Chemistry*. – 2010. – Vol. 36. – № 3. – P. 382–387.
124. Гольдшмидт Х.Д. Сплавы внедрения. Т1. / Гольдшмидт Х.Д. – М.: Мир, 1971. – 424 с.
125. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия / Урусов В.С. – М.: Изд-во МГУ, 1987. – 275 с.
126. Suwas S. Crystallographic Texture of Materials / Suwas S., Ray R.K. – Springer–Verlag, 2014. – 265 p.
127. Kayali Y. Investigation of the Diffusion Kinetics of Borided Stainless Steels / Kayali Y. // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2013. – Vol. 114. – № 2. – P. 1061–1068.
128. Гурьев А.М. Теория и практика получения литого инструмента / Гурьев А.М., Хараев Ю.П. – Барнаул: АлтГТУ, 2005. – 222 с.
129. Гурьев А.М. Новые методы диффузионного термоциклического упрочнения поверхности стальных изделий совместно с титаном и хромом / Гурьев А.М., Власова О.А., Лыгденов Б.Д., Гармаева И.А., Кошелева Е.А., Иванов С.Г., Гурьев М.А. // *Успехи современного естествознания* – 2007. – № 10. – С. 89–91.
130. Marusin V.G. Induction Boriding of Steels / Marusin V.G. // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2015. – Vol. 6. – № 4. – P. 382–387.
131. Khizhnyak V. G. Deposition of protective coatings on tungsten-free hard alloys / Khizhnyak V. G. // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 2003. – Vol. 42. – № 9-10. – P. 540–545.
132. Weiping Y. Microstructure and of Mechanics Microwave Boriding / Weiping Y., Huang I., Zhang V. // *Journal of Wuhan University of Technology Mater.* – 2008. – Vol. 23. – № 4. – P. 528–531.
133. Иванов С.Г. Исследование зависимости морфологии диффузионных боридных покрытий на углеродистых сталях от состава и фракции насыщающей смеси / Иванов С.Г., Куркина Л.А., Грешилов А.Д., Гурьев А.М. // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2012. – Т. 9. – № 4. – С. 556–559.

134. Гурьев А.М. Механизм образования боридных игл при диффузионном комплексном борировании из насыщающих обмазок / Гурьев А.М., Иванов С.Г., Грешилов А.Д., Земляков С.А. // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2011. – № 3. – С. 34–40.

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

136. Власова О.А. Оптимизация многокомпонентной химико-термической обработки стали 30Х / Власова О.А., Иванов С.Г., Гурьев А.М., Кошелева Е.А., Чех С.А. // Современные наукоемкие технологии. – 2008. – № 3. – С. 32.

137. Иванов С.Г. Микроструктура диффузионной зоны в железоуглеродистых сплавах после совмещенного поверхностного диффузионного насыщения бором и хромом / Иванов С.Г., Иванова Т.Г., Гурьев М.А., Черных Е.В., Бильтриков Н.Г., Гурьев А.М. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2015. – Т. 12. – № 2. – С. 223–226.

138. Котов О.К. Поверхностное упрочнение деталей машин химико-термическими методами / Котов О.К. – М.: Машгиз, 1961. – 279 с.

139. Патент РФ 2345175, МПК С 23 С 12/02/С 21 D 1/78. Способ упрочнения деталей из конструкционных и инструментальных сталей / А.М. Гурьев, С.Г. Иванов, Б.Д. Лыгденов, С.А. Земляков, О.А. Власова, Е.А. Кошелева, М.А. Гурьев; ГОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова». // № 2007112368/02; заявл. 03.04.2007; опубл. 27.01.2009.

140. Патент РФ 2360031, МПК С 23 С 12/02. Способ упрочнения деталей из штамповых сталей / А.М. Гурьев, С.Г. Иванов, С.А. Земляков, О.А. Власова, Е.А. Кошелева, М.А. Гурьев; ГОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова». // № 007127587/02; заявл. 18.07.2007; опубл. 27.07.2009.

141. Патент РФ 2381299, МПК С 23 С 12/02. Способ упрочнения стальных деталей / А.М. Гурьев, С.Г. Иванов, О.А. Власова, Е.А. Кошелева, М.А. Гурьев, Б.Д.

Лыгденов; ГОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова». // № 2008118705/02; заявл. 12.05.2008; опубл. 10.02.2010.

142. Патент РФ 2381299, МПК В 22 D 27/12. Способ изготовления и упрочнения деталей из чугунов и сталей / А.М. Гурьев, С.Г. Иванов, М.А. Гурьев, С.А. Земляков, А.Д. Грешилов, А.Г. Иванов; ГОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова». // № 2010145915/02; заявл. 10.11.2010; опубл. 27.01.2012.

143. Патент РФ 2482215, МПК С 23 С 8/78/С 23 С 12/02. Способ нанесения керамического покрытия на детали из чугунов и сталей / А.М. Гурьев, С.Г. Иванов, М.А. Гурьев, А.Г. Иванов, В.В. Зобнев; ГОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова». // № 2011148197/02; заявл. 25.11.2011; опубл. 20.05.2013.

144. Патент РФ 2507027, МПК В 22 D 19/10/В 23 Р 6/00. Способ индукционного упрочнения и восстановления деталей / С.Г. Иванов, А.М. Гурьев, И.А. Гармаева, М.А. Гурьев, Н.Ю. Малькова, С.А. Иванова; ГОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова». // № 2012140663/02; заявл. 21.09.2012; опубл. 20.02.2014.

145. Патент РФ 2508959, МПК В 22 С 9/04/В 22 D 27/18. Способ изготовления упрочненных стальных и чугунных деталей / А.М. Гурьев, М.А. Гурьев, С.Г. Иванов, Д.С. Фильчаков; ГОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова». // № 2012123120/02; заявл. 04.06.2012; опубл. 10.03.2014.

146. Патент РФ 2556808, МПК В 22 D 19/00/С 23 С 12/02. Способ упрочнения стальных деталей / А.М. Гурьев, М.А. Гурьев, С.А. Гурьева, С.Г. Иванов, Т.Г. Иванова, Н.Г. Бильтриков; ГОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова». // № 2014108454/02; заявл. 04.03.2014; опубл. 20.07.2015.

147. Патент РФ 2582840, МПК С 21 D 10/00/С 23 С 24/08/В 23 К 13/01. Способ индукционного упрочнения почвообрабатывающего рабочего органа / А.М. Гурьев, М.А. Гурьев, С.А. Гурьева, С.Г. Иванов, С.А. Иванова, О.А. Власова, Т.Г. Иванова, В.В. Зобнев; ГОУ ВО «Алтайский государственный технический

университет им. И.И. Ползунова». // № 2014148656/02; заявл. 02.12.2014; опубл. 27.04.2016.

148. Патент РФ 2589954, МПК В 22 D 19/00/С 23 С 12/00/С 21 D 1/78. Способ диффузионного упрочнения стальных деталей / А.М. Гурьев, М.А. Гурьев, С.А. Гурьева, С.Г. Иванов, С.А. Иванова, О.А. Власова; ГОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова». // № 2014148655/02; заявл. 02.12.2014; опубл. 10.07.2016.

149. Schaetzel P. The generalized multicomponent nernst-planck diffusion equation - diffusion and self diffusion coefficients / Schaetzel P., Auclair B. // *Electrochimica Acta*. – 1998. – Vol. 43. – № 21-22. – P. 3375–3377.

150. Golanski D. Numerical modelling of the residual stresses in borided layers on steel substrate / Golanski D., Marczuk A., Wierzchon T. // *Journal of Materials Science Letters*. – 1995. – Vol. 14. – P. 1499-1501.

151. Гольдшмидт Х.Д. Сплавы внедрения. Т2. / Гольдшмидт Х.Д. – М.: Мир, 1971. – 464 с.

152. Taazim N.T. Development and Kinetics of TiB_2 Layers on the Surface of Titanium Alloy by Superplastic Boronizing / Taazim N.T., Jauhari I., Miyashita A., Faizu L. // *Metallurgical and materials transactions A*. – 2016. – Vol. 47A. – P. 2217–2222.

153. Nee A. Handbook of Manufacturing Engineering and Technology / Nee A. – Springer, 2015. – 3493 p.

154. Onsager L. Reciprocal Relations in Irreversible Processes / Onsager L. // *Physical Review*. – 1931. – Vol. 37. – № 4. – P. 405–426. DOI:10.1103/PhysRev.37.405.

155. Gorban A.N. Quasichemical Models of Multicomponent Nonlinear Diffusion / Gorban A.N., Sargsyan H.P., Wahab H.A. // *Mathematical Modelling of Natural Phenomena*. – 2011. – Vol. 6. – № 5. – P. 184–262.

156. Campos-Silva I. Kinetics and Boron Diffusion in the FeB/Fe₂B Layers Formed at the Surface of Borided High-Alloy Steel / Campos-Silva I. // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2012. – Vol. 21. – P. 1714–1723.

157. Иванов С. Г. Фазовые превращения и структура комплексных боридных покрытий / Иванов С.Г., Гармаева И.А., Андросов А.П., Зобнев В.В., Гурьев А.М., Марков В.А. // *Ползуновский вестник*. – 2012. – № 1-1. – С. 106–108.

158. Aich I. TiB Whisker Coating on Titanium Surfaces by Solid-State Diffusion: Synthesis, Microstructure, and Mechanical Properties / Aich I., Ravi Chandran K. // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2002. – Vol. 33A. – P. 3489–3498.
159. Ma L.S. Microstructure, Growth Kinetics and Some Mechanical Properties of Boride Layers Produced on Pure Titanium by Molten-Salt Boriding // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2017. – Vol. 26. – № 9. – P. 4544–4555.
160. Lütjering G. Titanium. 2nd ed. / Lütjering G., Williams J.C. – Springer-Verlag, 2007. – 449 p.
161. Xiaoju N. The Growth Behavior of Titanium Boride Layers in α and β Phase Fields of Titanium / Xiaoju N., Lingyun H., Yajing S., Jianhua L., Yanqing L., Liangxing J., Jie L. // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2016. – Vol. 47A. – P. 3573–3579.
162. Циммерман Р. Металлургия и материаловедение. Справ. изд. Пер. с нем. / Циммерман Р., Гюнтер К. – М.: Металлургия, 1982. – 480 с.
163. Бельский Е.И. Химико-термическая обработка инструментальных материалов / Бельский Е.И., Ситкевич М.В., Понкратин Е.И., Стефанович В.А. – Минск: Наука и техника, 1986. – 247 с.
164. Филинов С.А. Справочник термиста / Филинов С.А., Фиргер И.В. – Ленинград: Машиностроение, 1975. – 352 с.
165. Хараев Ю.П. Структура и свойства литого инструмента / Хараев Ю.П. – Барнаул: АлтГТУ, 2004. – 144 с.
166. Гурьев А.М. Новые материалы и технологии для литых штампов / Гурьев А.М. – Барнаул: АлтГТУ, 2016. – 216 с.
167. Шматов А.А. Взаимная растворимость карбидов в многокомпонентных диффузионных слоях, образованных на твердом сплаве / Шматов А.А., Побережный С.В. // *Вестник БНТУ*. – 2008. – № 4. – С. 43–51.
168. Шадричев Е.В. Относительная износостойкость однофазных и двухфазных боридных слоев / Шадричев Е.В., Иванов А.Е. // *МиТОМ*. – 1984. – № 3. – С. 44–47.

169. Чернов Я.Б. Особенности технологии борирования сталей в расплаве хлорида кальция / Чернов Я.Б., Анфиногенов А.И., Веселов И.Н. // МиТОМ. – 1999 – № 12. – С. 37-39.

170. Хараев Ю.П. Термоциклическая закалка литой быстрорежущей стали / Хараев Ю.П. // Ползуновский альманах. – 2004. – № 4. – С. 54–54.

171. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Фролов Ю.Г. – М.: Химия, 1989. – 464 с.

172. Терехов С.В. Взаимная диффузия в конденсированных растворах / Терехов С.В. // Журнал технической физики. – 2007. – Т. 77. – № 8. – С. 36–43.

173. Тарасов С.Ю., Трусова Г.В., Колубаев А.В., Сизова О.В. Структурные особенности боридных покрытий триботехнического назначения / Тарасов С.Ю., Трусова Г.В., Колубаев А.В., Сизова О.В. // МиТОМ. – 1995. – № 6. – С. 35–38.

174. Смирнягина Н.Н. Термодинамический анализ синтеза в вакууме боридов титана на поверхности углеродистых сталей / Смирнягина Н.Н., Сизов И.Г., Семенов А.П., Ванданов А.Г. // МиТОМ. – 2002. – № 1. – С. 32–36.

175. Сизов И.Г. Особенности электроно-лучевого борирования сталей / Сизов И.Г., Смирнягина Н.Н., Семенов А.П. // МиТОМ. – 1999. – № 12. – С. 8–11.

176. Самсонов Г.В. Бориды / Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. – М.: Атомиздат, 1975. – 376 с.

177. Мосоров В.И. Упрочнение поверхностных слоев литой стали комплексным одновременным диффузионным насыщением / Мосоров В.И., Гурьев А.М., Лыгденов Б.Д., Фильчаков Д.С. // Обработка металлов. – 2011. – № 2. – С. 23-26.

178. Мосоров В.И. Двухкомпонентное диффузионное упрочнение поверхности литых деталей машин. Дисс. канд. техн. наук. / Мосоров В.И. – Барнаул: АлтГТУ, 2011. – 137 с.

179. Лыгденов Б.Д. Структура малоуглеродистой стали после борирования для деталей машин, работающих в условиях абразивного износа / Лыгденов Б.Д., Гурьев А.М., Грешилов А.Д., Мосоров В.И., Хараев Ю.П. // Проблемы механики современных машин. Сб. науч. тр. Улан-Удэ. – 2006. – С. 7-9.

180. Куркина Л.А. Влияние времени диффузионного насыщения на размеры борированных образцов / Куркина Л.А., Гурьев А.М., Иванов С.Г., Земляков С.А., Грешилов А.Д., Хараев Ю.П. // Ползуновский альманах. – 2012. – № 1. – С. 256–258.

181. Куркина Л.А. Влияние фракционного состава насыщающей смеси на изменение размеров образцов при борировании / Куркина Л.А., Иванов С.Г., Гурьев А.М., Земляков С.А., Грешилов А.Д., Хараев Ю.П. // Ползуновский альманах. – 2012. – № 1. – С. 268–270.

182. Ковнеристый Ю.К. Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов / Ковнеристый Ю.К., Осипов Э.К., Трофимова Е.А. – М.: Наука, 1983. – 145 с.

183. Князева А.Г. Перекрестные эффекты в твердых телах с диффузией / Князева А.Г. // Прикладная механика и техническая физика. – 2003. – Т. 44. – № 3. – С. 85–99.

184. Князева А.Г. Перекрестные эффекты в структурно-неоднородных средах и возможности их моделирования в рамках механики и термодинамики. / Князева А.Г. // Труды Международной конференции RDAMM–2001. – 2001. – Т. 6. – С. 191–196.

185. Кайдаш Н.Г. Влияние диффузионного насыщения на жаростойкость стали / Кайдаш Н.Г. // Жаропрочность и жаростойкость металлических материалов. – М.: Наука, 1976. – С. 216–220.

186. Иванов А.С. Поверхностное насыщение низкоуглеродистых мартенситных сталей бором и медью / Иванов А.С., Карманов Д.В., Вдовина О.В. // МиТОМ. – 1999. – № 6. – С. 38–41.

187. Иванов А.С. Поверхностное упрочнение низкоуглеродистых мартенситных сталей борированием / Иванов А.С., Соколов А.Н. // МиТОМ. – 1998. – № 7. – С. 6-9.

188. Иванов С.Г. Исследование переходной зоны упрочненного слоя борированной низкоуглеродистой стали / Иванов С.Г., Гурьев М.А., Иванова Т.Г., Гармаева И.А., Яджи Д., Шунчи М. // Grand Altai Research & Education. – 2015. – № 2. – Р. 97-103.

189. Иванов С.Г. Физико-химические процессы генерации защитной пленки в обмазках для диффузионного борирования сталей / Иванов С.Г., Гурьев А.М., Иванова Т.Г. // Ползуновский альманах. – 2014. – № 3. – С. 125–128.

190. Иванов С.Г. Особенности физико-химических свойств мелкодисперсных материалов / Иванов С.Г., Гурьев А.М., Зобнев В.В., Кириенко А.М. // Ползуновский альманах. – 2011. – № 2. – С. 195–196.

191. Иванов С.Г. Влияние добавок легирующих элементов в обмазку на процессы комплексного диффузионного насыщения стали / Иванов С.Г., Гурьев М.А., Гурьев А.М. // Современные наукоемкие технологии. – 2010. – № 7. – С. 170–172.

192. Зобнев В.В. Упрочнение поверхностей стальных деталей наплавочным материалом на основе борида железа / Зобнев В.В., Иванов С.Г., Гурьев М.А., Черных Е.В., Гурьев А.М., Марков А.М. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2014. – Т. 11. – № 3. – С. 398–401.

193. Зобнев В.В. Технологические основы создания износостойкого инструмента / Зобнев В.В., Иванов С.Г., Гурьев А.М., Марков А.М. // Ползуновский альманах. – 2012. – № 1. – С. 271–273.

194. Гюлиханданов Е.Л. Ускорение процессов диффузионного насыщения при неизотермической обработке / Гюлиханданов Е.Л., Хайдоров А.Д. // МиТОМ. – 2001. – № 6. – С. 16–20.

195. Гурьев А.М. Новые материалы и технологии для литых штампов горячего деформирования / Гурьев А.М., Евтушенко А.Т. – Барнаул: АлтГТУ, 1998. – 208 с.

196. Гурьев М.А. Технология упрочнения стальных изделий в процессе литья / Гурьев М.А., Фильчаков Д.С., Иванов С.Г., Гурьев А.М., Деев В.Б. // Литейщик России. – 2013. – № 6. – С. 34–40.

197. Гуревич Ю.Г. Диффузионное хромирование деталей из феррито-перлитного чугуна / Гуревич Ю.Г., Овсянников В.Е., Фролов В.А. // Машиностроение и инженерное образование. – 2011. – № 2. – С. 2–10.

198. Гурьев А.М. Фазовый состав и механизм образования диффузионного слоя при борировании сталей в условиях циклического теплового воздействия /

Гурьев А.М., Иванов С.Г., Власова О.А. // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2008. – № 1. – С. 20–27.

199. Гурьев А.М. Экономнолегированные стали для литых штампов горячего деформирования и их термоциклическая и химико-термоциклическая обработка. Дисс. докт. техн. Наук. / Гурьев А.М. – Томск: ИФПМ СО РАН, 2001. – 487 с.

200. Гурьев А.М. Выбор способа ХТО для литых штампов горячего деформирования / Гурьев А.М., Лыгденов Б.Д., Черепанова Е.С. // Сборник работ НТК. – 2000. – С. 41–45.

201. Глухов В.П. Боридные покрытия на железе и стали / Глухов В.П. – Киев: Наукова думка, 1970. – 208 с.

202. Глинка Н.Л. Общая химия / Глинка Н.Л. – Ленинград: Химия, 1982. – 720 с.

203. Букрина Н.В. Алгоритм численного решения задач неизотермической диффузии, встречающихся в процессах поверхностной обработки / Букрина Н.В., Князева А.Г. // Физическая мезомеханика. – 2006. – Т. 9. – № 2. – С. 55–62.

204. Zhao G.Y. Patterning polycrystalline aluminum by electropolishing at low voltages / Zhao G.Y., Xu C.L., Guo D.J., Li H., Li H.L. // J Solid State Electrochem. – 2006. – Vol. 10. – P. 266–269.

205. Kayali Y. Investigation of Kinetics of Borided Ductile and Lamellar Graphite Cast Iron / Kayali Y. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2017. – Vol. 53. – № 1. – P. 127–132.

206. Yorulmaz M.A. An investigation of boriding of medium carbon steels / Yorulmaz M.A. // Thesis for the degree of undergraduate in materials science and engineering programme. – 2007. – P. 48.

207. Kostikov V. I. Effect of Activators Evolving Hydrogen Fluoride on Formation of Protective Diffusion Coatings / Kostikov V. I. // Doklady Physics. – 2001. – Vol. 46. – № 3. – P. 161–162.

208. Khizhnyak V. G. Wear resistance of carbide and boride coatings on U8A steel / Khizhnyak V. G. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2003. – Vol. 42. – № 11-12. – P. 644–648.

209. Thompson-Russell K.C. Electron microscope specimen preparation techniques in materials science / Thompson-Russell K.C., Edington J.W. – Eindhoven: N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, 1977. – 144 p.
210. Suwattananont N. Oxidation Kinetics of Boronized Low Carbon Steel AISI 1018 / Suwattananont N., Petrova R.S. // *Oxid Met.* – 2008. – Vol. 70. – P. 307–315.
211. Salak A. Manganese in Powder Metallurgy Steels / Salak A., Selecká M. – Cambridge International Science Publishing Ltd, 2012. – 488 p.
212. Salak A. New aspects for sinter boriding of PM steels / Salak A., Selecka M. // *Powder Metallurgy Progress.* – 2002. – Vol. 2. – № 3. – P. 267–274.
213. Rong Y. Characterization of Microstructures by Analytical Electron Microscopy (AEM) / Rong Y. Springer Science+Business Media, 2012. – 566 p.
214. Prytula A.O. Effect of impregnating atmosphere oxygen on boriding of titanium alloys / Prytula A.O., Pogrelyuk I.N., Fedirk V.N. // *Metal Science and Heat Treatment.* – 2008. – Vol. 50. – № 5. – P. 232–237.
215. Polyakov B.N. Mechanism of oxygen activation of the boriding process in the presense of a liquid phase / Polyakov B.N. // *Metal Science and Heat Treatment.* – 1989. – Vol. 30. – № 11-12. – P. 895–899.
216. Palombarini G. Role of oxygen in iron boriding using boron carbide / Palombarini G., Sambogna G., Carbucicchio M. // *Journal of Materials Science Letters.* – 1993. – Vol. 12. – P. 741–742.
217. Ortiz-Domínguez M. Kinetics of Boron Diffusion and Characterization of Fe₂B Layers on AISI 9840 Steel / Ortiz-Domínguez M. // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.* – 2017. – Vol. 53. – № 3. – P. 534–547.
218. McCall J.L. Interpretive techniques for microstructural analysis / McCall J.L., French P.M. – New York: Plenum Press, 1977. – 205 p.
219. Kulka M. The influence of carbon content in the borided Fe-alloys on the microstructure of iron borides / Kulka M., Pertek A., Klimek L. // *Materials Characterization.* – 2006. – Vol. 56. – № 3. – P. 232–240.
220. Ozbek I. Mechanical Properties and Kinetics of Borided AISI M50 Bearing Steel / Ozbek I. // *Arab Jornal of Science Eng.* – 2014. – Vol. 39. – P. 5185–5192.

221. Evgrafov A. *Advances in Mechanical Engineering* / Evgrafov A. Switzerland Springer International Publishing, 2015. – 141 p.
222. Bielinski P. Effect of glow discharge boriding on the distribution of elements within nickel stellite layers and the properties of these layers / Bielinski P., Sikorski K., Wierzchon T. // *Journal of Materials Science Letters*. – 1995. – Vol. 15. – P. 1335–1336.
223. Bannikov A.I., Dyatlov N.A., Permyakov I.L., Antonov A.S. // *Russian Engineering Research*. – 2014. – Vol. 34. – № 11. – P. 716–717.
224. Badini C. Preferred orientation of boride crystals in the borided layers: a quantitative method of evaluation / Badini C., Mazza D. // *Journal of Materials Science*. – 1988. – Vol. 23. – P. 3061–3066.
225. Kilic A.G. Effects of Electrochemical Boriding Process Parameters on the Formation of Titanium Borides / Kilic A.G. // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2013. – Vol. 49. – № 2. – P. 168–175.
226. Denisyuk A. K. Structure of Borided Layers in Carbon Steel / Denisyuk A. K. // *Russian Engineering Research*. – 2011. – Vol. 31. – № 2. – P. 191–192.
227. Ivanov S.G. Special features of preparation of saturating mixtures for diffusion chromoborating / Ivanov S.G., Guriev A.M., Starostenkov M.D., Ivanova T.G., Levchenko A.A., // *Russian Physics Journal*. – 2014. – Vol.57. – №2. – P. 266–269.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

АКТ

Проведения испытаний ножей измельчителя корпусов аккумуляторных батарей из стали У10А, подвергнутых химико-термической обработке

На производственном участке по утилизации аккумуляторных батарей на ООО «ИВКОМ» было проведено испытание ножей установки для измельчения полипропиленовых корпусов аккумуляторов, изготовленных из стали У10А и упрочненных по технологии одновременного борохромирования, предложенной разработчиком. Испытания проводились в сравнении с ножами из той же стали, но без упрочняющей обработки.

Результаты испытаний:

Средняя стойкость неупрочненных ножей из стали У10А, использовавшихся ранее – 10т полипропилена.

Средняя стойкость борохромированных по предложенной разработчиком технологии ножей из стали У10А – 45т полипропилена.

Заключение

По результатам испытаний на 28.11.2011г. стойкость упрочненных по разработанной технологии ножей в 4,5 раз превысила стойкость ножей, использовавшихся ранее. Кроме того, снизилось повреждение ножей в результате коррозии в сернокислотном растворе, что позволяет увеличить количество переточек инструмента и его общий срок службы.

От предприятия: (ООО «ИВКОМ»)

Голубев И.В., начальник производственного участка

Горюк Р.И., зам.директора ООО «ИВКОМ»



От разработчика:

Гурьев А.М., д.т.н, проф.

Иванов С.Г., к.т.н.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

МОКВИН®компания
по переработке свинца658083, Россия, Алтайский край,
г. Новоалтайск, ул. Дорожная 78

+7 (3852) 53 30 15

www.mokwin.ruinfo@mokwin.ru

Исх. No 37

от 25.04.2017 г.

АКТ

Производственного испытания и использования
ножей для измельчения корпусов аккумуляторов,
упрочненных способом борирования и одновременного
насыщения бором, хромом и титаном

Ножи для дробилки отходов аккумуляторного лома в количестве 2-х комплектов были изготовлены из стали 45 и упрочнены по технологии ХТО, предложенной разработчиками (Гурьев А.М., Иванов С.Г., Гурьев М.А.): один комплект упрочнен способом однокомпонентного борирования, второй комплект – способом одновременного насыщения бором, хромом и титаном.

В ходе испытаний установлено, что однокомпонентное диффузионное насыщение бором повышает ресурс работы ножей дробилки в 5-8 раз, тогда как многокомпонентное насыщение бором, хромом и титаном повышает стойкость ножей в 12-15 раз (соответственно, стойкость упрочненных борированием ножей достигает 80-120 т переработанных корпусов, стойкость бор-хром-титанированных ножей – 250-350 т, стойкость неупрочненных ножей не превышала 20 т).

По результатам испытаний принято решение о применении технологии упрочнения защитных ножей, упрочненных методом диффузионного бор-хром-титанирования, так как при стойкости упрочненных ножей в среднем в 15 раз большей, чем неупрочненных, изготовленных из одинаковой стали (сталь 45), их стоимость в 2 раза выше стоимости изготовления неупрочненных ножей.

Экономический эффект от использования 1 комплекта упрочненных бор-хром-титанированием ножей из стали 45 составляет 50 000 рублей в ценах 2016 г.

С уважением,

Директор

ООО «Моквин»



Иваншин

Андрей Константинович

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Общество с Ограниченной Ответственностью

“ТЕПЛО АРМАТУРА”



670045, г. Улан-Удэ, ул. Тракторная 1, почта: 670000 г. Улан-Удэ, а/я 4357 тел. (3012) 55-32-49, 55-32-26
факс 55-33-94, 55-33-43

E-mail : teploarmatura@yandex.ru , etkom2@yandex.ru

№145 от 20 декабря 2013г.

АКТ

ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ

защитных пластин 7960-3983 и 7960-3982, упрочненных способом борирования

Защитные пластины для дробеметной установки Q-326 в количестве 2-х комплектов были изготовлены из стали 30Х и упрочнены по технологии ХТЦО, предложенной ООО «Технологии упрочнения». Разработчики Гурьев А.М., Гурьев М.А., Иванов А.Г., Иванов С.Г.

По результатам производственных испытаний установлено, что стойкость упрочненных пластин из стали 30Х не уступает стойкости серийных пластин из высокохромистого чугуна ЧХ32.

Учитывая результаты производственных испытаний и тот факт, что стоимость пластин из стали 30Х в 3 раза ниже стоимости пластин из высокохромистого чугуна ЧХ32, принято решение рекомендовать к применению предлагаемую технологию изготовления и упрочнения защитных пластин.

Экономический эффект от использования 1 комплекта упрочненных пластин из стали 30Х составляет 12 000 рублей.

(подпись, печать)



Директор Бычкова Л.В.
(должность)

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

АКТ

Производственного испытания и использования твердосплавного
инструмента из ВК8, упрочненных способом одновременного
насыщения бором, хромом и титаном

Для упрочнения по технологии ХТО, предложенной разработчиками (Гурьев А.М., Иванов С.Г., Гурьев М.А.) способом одновременного насыщения бором, хромом и титаном были предложены волокна ч. №11-06-00 компании «Sandvik» из твердого сплава ВК8 с диаметром отверстия 0,30мм и 0,38мм в количестве 4 штук.

В ходе испытания упрочнённых волокон на заводе «Северсталь-метиз» были получены следующие результаты:

Диаметр заготовки, мм	Марка стали	Диаметр готовой проволоки, мм	Производство проволоки, до замены волокна т	Фактический расход волокон шт./т	Норматив на расход волокон шт./т
1,30	45	0,30	0,28	3,57	10,5
1,30	45	0,30	0,19	5,26	10,5
1,60	50	0,38	0,26	3,85	10,5
1,60	50	0,38	0,24	4,16	10,5

В ходе испытаний установлено, что предложенное многокомпонентное насыщение бором, хромом и титаном повышает стойкость 2-2,5раз. Твердость упрочненного инструмента контролировалась методом Виккерса на образцах-свидетелях: твердость исходного твердого сплава ВК8 составила 1750–1800 HV₁, тогда как твердость упрочненного одновременным бор-хром-титанированием сплава ВК8 составила 3850-4200 HV₁.


Подпись, печать


Должность, Ф.И.О.

