

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Алтайский государственный университет»**

На правах рукописи



Шевчук Евгения Петровна

**Формирование боридных упрочняющих покрытий с обширной
диффузионной зоной на углеродистой стали**

**Специальность 1.3.8 - Физика конденсированного состояния
Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-
математических наук**

**Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор,
В.А. Плотников**

Барнаул – 2024

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Химико-термическая обработка металлов и сплавов	13
§ 1.1 Описание химико-термических процессов.....	14
§ 1.2 Борирование.....	16
§ 1.3 Классификация методов борирования	18
1.3.1 Борирование в порошковых смесях (твёрдое борирование).....	18
1.3.2 Газовое борирование.	19
1.3.3. Жидкостное борирование.....	20
1.3.4 Борирование в обмазках (из паст).....	22
§ 1.4 Сравнительная оценка основных способов борирования.....	24
§ 1.5 Анализ диффузионных процессов	27
1.5.1 Диффузия.	27
1.5.2 Диффузия в бинарных соединениях.	28
§ 1.6 Механизмы диффузии	29
1.6.1 Диффузионные процессы при борировании.	32
§ 1.7 Законы диффузии.....	33
1.7.1 Законы Фика.	34
1.7.2 Физический смысл коэффициента диффузии.	35
1.7.3 Коэффициент диффузии в анизотропных телах.	38
1.7.4 Механизм формирования диффузионной зоны.	39
§ 1.8 Аномальный диффузионный процесс	43
1.8.1 Аномальная диффузия.	44
1.8.2 Аномальный массоперенос.	46

Выводы по главе 1	52
Глава 2. Методы борирования углеродистых сталей.....	56
§ 2.1 Особенности метода борирования среди методов химико-термической обработки (ХТО).....	56
§ 2.2 Методы борирования сталей	61
§ 2.3 Материалы, оборудование и методики экспериментальных исследований.....	67
2.3.1 Порошок железный распыленный (ПЖР).	67
2.3.2 Борная кислота.	68
2.3.3 Сталь 20 (Ст20).....	68
2.3.4 Электрод.....	70
2.3.5 Состав шихты.	70
2.3.6 Расчет пасты для борирования.	71
2.3.7 Процессы, проходящие с компонентами борсодержащей шихты под действием температуры.....	76
2.3.8 Нагрев в индукционной печи.....	83
2.3.9 Нагрев в муфельной печи.....	84
2.3.10 Микродуговое борирование с шихтой.....	85
§ 2.4 Структурные исследования: методики и оборудование.....	87
Выводы по главе 2	92
Глава 3. Формирование обширной диффузионной зоны боридов железа на углеродистой стали 20	93
§ 3.1 Исследование распределения микротвердости по диффузионной зоне	93
3.1.1 Диффузионная зона после борирования в индукционной печи.....	93
3.1.2 Диффузионная зона после микродугового борирования.....	98

3.1.3 Диффузионная зона после борирования в муфельной печи.....	100
§ 3.2 Элементный анализ диффузионной зоны после борирования стали 20 в индукционной печи	102
§ 3.3 Коэффициент диффузии бора в стали 20.....	106
3.3.1 Коэффициент диффузии бора в стали 20 при нагреве образцов в индукционной печи и при микродуговом борировании	107
3.3.2 Коэффициенты диффузии бора в стали 20 при отжиге образцов в муфельной печи.....	113
§ 3.4 Рентгеноструктурный анализ и анализ фазового состава диффузионной зоны.	114
3.4.1. Рентгеноструктурный анализ данных после нагрева в индукционной печи.....	115
3.4.2 Рентгеноструктурный анализ данных после МДХТО.	120
3.4.3 Рентгеноструктурный анализ данных после отжига в муфельной печи.	122
§ 3.5 Анализ результатов оптической металлографии борированной поверхности стали 20.....	125
§ 3.6 Анализ результатов растровой электронной микроскопии диффузионной зоны.....	130
Выводы по главе 3	134
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	138
СПИСОК ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ.....	139
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	151
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	156

Введение

Из материалов известных в технике, сталь – это материал, который сочетает в себе прочность, надежность и долговечность, поэтому она является основным материалом для изготовления ответственных изделий, подвергающихся большим нагрузкам.

Самая распространенная марка стали для производства фланцев и фланцевых соединений – сталь 20 (Ст20). Эта конструкционная углеродистая качественная сталь получила самое широкое распространение в производстве трубопроводной арматуры, водо, газо, нефти оборудовании. Фланцы из стали 20 применяются в котлостроении и других элементах тепло газо и нефтеснабжения.

Высокая температура, статические и динамические нагрузки, старение стали приводят к необратимым изменениям структуры металла. В процессе эксплуатации подвергаются наиболее интенсивным внешним воздействиям поверхностные слои деталей и инструмента, поэтому зачастую структура и свойства поверхностных слоев оказывает важное влияние на работоспособность изделий в целом.

Актуальность темы. Создание функционально-градиентных поверхностных слоев, обладающих уникальными физико-механическими свойствами, привлекают особое внимание, что делает актуальными исследования, направленные на создание таких поверхностей, особенно при поверхностной обработке сталей [1,2,3]. Решение этой проблемы требует совершенствования существующих и создания новых методов обработки металлов для повышения их эксплуатационной стойкости. Создание градиентных слоев повышает прочность поверхностных слоев сталей, но в ряде случаев не обеспечивает адгезионную прочность на границе раздела покрытие – матрица. Фактически граница раздела покрытие-матрица является макроскопическим дефектом, на котором генерируются механические напряжения, приводящие к разрушению упрочняющего слоя особенно при

сложном термомеханическом воздействии. Проблема может быть решена за счет формирования диффузионной зоны между приведенными в контакт разнородными поверхностями. Фундаментальной основой формирования диффузионной зоны являются диффузионные процессы, обеспечивающие массоперенос в матрицу и формирование упрочненной области с участием вещества матрицы. Химико-термическая обработка позволяет сформировать в поверхностном слое стали макроскопически обширную диффузионную зону, в которой граница раздела отсутствует.

Химико-термическая обработка (ХТО) является одним из основных способов поверхностного упрочнения стальных деталей является [1]. В данной работе поверхностное упрочнение стали 20 осуществлено путем термохимического диффузионного упрочнения – борированием [2,3]. Химико-термическая обработка вызывает существенные изменения структуры и напряженного состояния сталей. Структура, полученная при борировании стали 20, является типичной градиентной структурой, в которой исследуемые параметры меняются от поверхности к матрице подложки образца.

Геометрия диффузионной зоны, полученной борированием стали 20 может быть представлена как совокупность: 1) зоны боридов, 2) переходной зоны, 3) основного металла.

В связи с тем, что в основе формирования обширной диффузионной зоны лежат диффузионные процессы, то изучение диффузии, протекающей как перемещение мельчайших частиц вещества или их комплексов в крайне неравновесных условиях, кинетики превращений, происходящих в металле и факторов, влияющих на эту кинетику, а также сопутствующих явлений адсорбции и десорбции, растворение и кристаллизация, является актуальной задачей. Значение диффузионного упрочнения поверхности, в том числе и борированием, возрастает в связи с необходимостью создания специальных материалов для развивающихся областей техники [4].

При изучении процессов борирования основные усилия должны быть сосредоточены на изучении характера образования, роста и свойств

образующейся диффузионной зоны, в которой распределен бор. Для реализации различных способов получения диффузионных зон требуется комплексный подход. Во-первых, в ходе решения задач повышения эксплуатационных свойств материалов, необходим расчет новых составов обмазок, паст, шихт. Во-вторых, необходимо решать задачи активизации диффузионных процессов, требующие разработки новых и совершенствование уже имеющихся методов ХТО, особенно с позиции снижения времени термического воздействия. Существенным недостатком ХТО, осуществляемой традиционными методами, является значительная длительность процесса, а, значит, и большая себестоимость упрочнения.

Соединения системы Fe-B имеют большие перспективы практическое применение благодаря комплексу уникальных свойств, таких как тугоплавкость, высокая твердость, химическая устойчивость в различных агрессивных средах и другие. Благодаря такому комплексу свойств они могут найти применение, например, в атомной энергетике [5].

В данной работе основное внимание уделено разработке методов интенсификации ХТО, а также расчету составов бор содержащей шихты для упрочнения поверхностных слоев, в частности стали 20.

Степень разработанности темы исследования. Существует множество способов получения диффузных слоев боридов железа в ходе химико-термической обработки сталей при в среде борсодержащих порошков, обмазок, паст и т. п. Борированием сталей с применением шихты, в состав которой входила борная кислота, занимались В.Н. Корнопольцев, А.М. Гурьев, Б.Д. Лыгденов, Л.В. Давидян, Ю.М. Домбровский, М.С. Степанов. Как правило, процесс борирования осуществлялся традиционно путем многочасовых выдержек при высокой температуре в печах. Борирование в условиях индукционного нагрева или при использовании метода микродугового нагрева осуществляли гораздо реже. В качестве борсодержащего компонента применяют: обезвоживаемую борную кислоту, восстанавливаемую до бора алюминием или магнием; карбид бора или бор аморфный; порошковую смесь

борной кислоты, оловянистой бронзы БрО10, а также оксида меди и окиси хрома (в качестве балластной добавки использовалась окись алюминия, в качестве активаторов – смесь NaF и KBF₄). Также насыщение бором из твердой фазы осуществляется в порошках карбида бора, ферробора или аморфного бора. В качестве разбавителей используют оксид алюминия и карбид кремния, активаторами служат хлорид аммония, карбонат натрия, фторобораты аммония, калия или натрия. Однако время борирования даже при индукционном воздействии составляет 4-8 часов.

Цель диссертационной работы:

Исследование процессов формирования обширной диффузионной зоны в ходе борирования углеродистой стали, ее структурное состояние, разработка методов интенсификации диффузионных процессов в поверхностных слоях.

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе были решены следующие задачи:

1. Разработать составы борсодержащих насыщающих паст и шихты для борирования поверхностных слоев углеродистых сталей.

2. Разработать методы активизации диффузионных процессов в поверхностных слоях углеродистой стали 20 при борировании в ходе микродугового воздействия, в ходе индукционного воздействия и в ходе борирования в муфельной печи.

3. Исследовать механические свойства (распределение микротвердости по сечению), структуру, фазовый состав диффузионной зоны в стали 20.

4. Определить параметры диффузионных процессов при насыщении поверхностных слоев углеродистой стали 20 бором путем анализа макроскопически обширной диффузионной зоны.

Научная новизна:

1. Разработан метод интенсификации диффузионных процессов при борировании стали 20 путем обработки индукционными токами при температуре 1000 °С обмазки из легкоразлагаемой борсодержащей шихты, обеспечивающий в течение 5, 10 и 15 минут формирование диффузионной

зоны размером 660-1000 мкм, содержащей преимущественно соединения FeB и Fe₂B, распределенных в α-матрице.

2. Показано, что распределение боридов железа в упрочненном поверхностном слое при формировании обширной диффузионной зоны осуществляется по схеме: FeB → Fe₂B → (α-фаза + B) → металл основы.

3. При использовании шихты с добавкой жидкого стекла элементный анализ диффузионной зоны свидетельствует, что распределение бора имеет максимум в интервале 150-200 мкм, а максимум распределения кремния – около 600 мкм.

4. Установлено, что перенос бора в ходе формирования обширной диффузионной зоны при индукционном борировании обеспечивается аномальным диффузионным процессом, коэффициент диффузии бора составил $1,35 \cdot 10^{-9}$ м²/с, что на 2 порядка выше, чем при традиционном борировании, и соответствует диффузии в жидкой фазе.

5. Установлено, что наиболее оптимальный состав борсодержащей шихты содержит 25 % порошкового железа и 75 % борной кислоты (Fe-25% + H₃BO₃-75%), малые добавки аммиака и жидкого стекла увеличивают возможность образования боридов железа.

6. Показано, что в условиях индукционного воздействия формируется структура диффузионной зоны, содержащая высокопрочный слой боридов FeB или Fe₂B, толщиной 30,46-65,43 мкм, и композиционного слоя, состоящего из высокопластичной α-фазы матрицы, упрочненной боридными фазами.

7. Установлено, что введение в область микродугового воздействия борсодержащей шихты также сопровождается формированием обширной диффузионной зоны с преимущественным содержанием боридов Fe₃B с высокими механическими характеристиками. Микротвердость по сечению наплавка-матрица составила 3400-3700 МПа.

Значение полученных результатов для теории и практики.

Установлено, что насыщение поверхностного слоя углеродистой стали при 1000 °С из шихты, содержащей легкоразлагаемую борную кислоту, в

индукционной печи или в ходе микродугового борирования осуществляется за счет аномально высокого диффузионного массопереноса бора в металлическую матрицу, обеспечивающие формирования обширной диффузионной зоны величиной 900-1000 мкм. Распределение бора в диффузионной зоне примерно совпадает с распределением микротвердости.

Практическое значение результатов работы заключается в разработке наиболее оптимального состава шихты, состоящей из 25%Fe, 75%Н₃ВО₃, малые добавки аммиака, жидкого стекла и угля, позволяющей в течение 5 минут сформировать обширную диффузионную зону, насыщенную боридами железа.

Практическое значение результатов работы заключается в разработке паст для борирования, проведение борирования при 1000 °С, что позволяет сократить время борирования углеродистой стали до 5 минут.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Твердофазные реакции на границе раздела борсодержащая среда – упрочняемая матрица из углеродистой стали 20.

2. Обширная диффузионная зона, формируемая индукционным и микродуговым воздействием на поверхностный слой стали 20 и борсодержащую шихту, диффузионные параметры, обеспечивающие аномально высокий массоперенос бора в матрицу.

3. Структурное состояние обширной диффузионной зоны в виде композиционного материала, образованного боридами железа и пластичной α-матрицей.

Достоверность полученных экспериментальных результатов и выводов обеспечивается корректностью постановки решаемых задач, применением комплекса современных методов исследования, анализом большого объема экспериментальных данных.

Личный вклад автора состоит в расчете состава шихты и обмазки для борирования, в получении результатов, изложенных в диссертации, системном анализе и отборе необходимых литературных данных в рамках заявляемой темы, подбору и подготовке образцов для исследований и анализа выводов.

Проведение экспериментов химико-термической обработкой в индукционной и муфельной печах, микродуговым борированием, обобщение и анализ полученных результатов исследований, формирование выводов и положений, написание статей по теме научной работы.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены на следующих международных и всероссийских семинарах и конференциях: III Российско-Казахстанская молодежная научно-технической конференция «Новые материалы и технологии» (г. Барнаул, 2015 г.), Международная научная конференция «Актуальные научные исследования в современном мире» (г. Переяслав-Хмельницкий, Украина, 2017 г.), III Всероссийская конференция (с международным участием) «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам» (г. Новосибирск, 1-5 октября 2019 г.), VIII Российско-Казахстанская молодежная научно-технической конференция «Новые материалы и технологии» (г. Барнаул, 2020 г.), VI International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies» (November 21-24, 2022, Novosibirsk), XXIII Международная научно-практическая конференция «Металлургия: технологии, инновации, качество» «Металлургия – 2022» (23-25 ноября 2022, СибГИУ, г. Новокузнецк), Международная научно-практическая конференция «XV Сагиновские чтения. Интеграция образования, науки и производства» (16-17 июня 2023, КарТУ, г. Караганда).

Публикации. Результаты работы опубликованы в 22 печатных работах, из них 11 статей в журналах, входящих в перечень ВАК, 1 статья в журнале, индексируемом наукометрическими базами Web of Science и Scopus, 2 патента на изобретение.

Структура работы. Текст диссертации состоит из введения, трех глав, общих выводов, списка литературы, включающего 190 наименований. Всего 156 страниц, в том числе 29 рисунков, 53 формулы и 29 таблиц.

Во введении дано обоснование актуальности проводимых исследований, поставлена цель проведения данной работы, научная новизна, практическая

значимость, основные положения, выносимые на защиту, и представлена структура диссертации.

В первой главе приведен литературный обзор анализа диффузионных процессов в бинарных соединениях, механизмы и законы диффузии, кинетика диффузии и особенности образования боридов железа при ХТО, перспективы диффузионного борирования. На основе литературных данных сформулированы цели и задачи исследования, произведен анализ диффузионных процессов в бинарных соединениях. Рассмотрены механизмы диффузии в α -кристаллах, жидкой фазе, а также переход в ГЦК решетку.

Во второй главе сформулированы идеи обширной диффузионной зоны. Произведен анализ химико-термических процессов. Рассмотрены материалы и методики изучения диффузионных слоев. Произведен расчет шихты и паст для борирования, рассмотрен выбор компонентов состава обмазок, произведен расчет количества составляющих, выявлены преимущества выбора обмазки.

В третьей главе представлены результаты исследований диффузионной зоны, сформировавшейся борированием в условиях индукционного нагрева, нагрева в муфельной печи, микродугового борирования – микротвердость, рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы, микроструктура поверхностных слоев, расчеты коэффициентов диффузии и размеров обширной диффузионной зоны. А также влияние способов ХТО и составов шихты и обмазывающих паст на результаты экспериментов.

В работе приводятся основные расчеты составов обмазок.

В диссертации принята двойная нумерация рисунков, таблиц и формул. Первая цифра показывает номер главы, вторая – порядковый номер рисунка, формулы, таблицы.

Глава 1. Химико-термическая обработка металлов и сплавов

Химико-термическая обработка (ХТО) – процесс диффузионного насыщения поверхностных слоёв стали различными элементами. Одновременным воздействием температуры и активной внешней среды возможно изменить химический состав поверхностных слоёв различных сталей.

Химико-термическую обработку применяют для повышения твёрдости, износостойкости, сопротивления усталости, а также для защиты от электрохимической и газовой коррозии. ХТО сочетается с термической обработкой – либо предшествует, либо следует за ней.

Преимуществом химико-термической обработки является не только возможность сравнительно легко регулировать качество поверхностного слоя и создавать значительный градиент свойств от поверхности внутрь материала, но и получать упрочнённые слои весьма малой толщины. Недостатком этого вида обработки можно считать значительную длительность процесса, а, значит, и большую себестоимость упрочнения.

Химико-термическая обработка может производиться в твёрдых, жидких и газообразных средах, богатых теми элементами, которыми насыщаются поверхности стали [6].

Обязательным условием процесса ХТО является выделение необходимых элементов в атомарном виде, когда они приобретают достаточную химическую активность и способность диффундировать в поверхностные слои металла [6].

Процесс химико-термической обработки, как правило, состоит из трёх элементарных стадий [6]:

- 1) диссоциации (распада) активной среды (химические реакции протекают в окружающей среде, в результате чего диффундирующие элементы выделяются в химически активном атомарном состоянии);

2) адсорбции активных атомов элемента на поверхности стали (выделенные на первой стадии атомы усваиваются насыщаемой поверхностью металла, в результате чего тончайший поверхностный слой насыщается диффундирующим элементом);

3) диффузии адсорбированных атомов вглубь металла (диффузионное проникновение выделившихся атомов элемента в кристаллическую решётку стали, сопровождающееся образованием твёрдых растворов или химических соединений).

Первая и вторая стадии процесса ХТО протекают значительно быстрее третьей, диффузионной стадии. Третья стадия формирует структуру и свойства диффузионной зоны, и определяет скорость процесса ХТО.

Основными технологическими факторами, определяющими скорость диссоциации, толщину диффузионного слоя и концентрацию насыщающего элемента являются состав активной среды, температура и время выдержки. Контроль результатов химико-термической обработки производится обычно путём измерения твёрдости поверхностных слоёв, что может служить качественной характеристикой степени насыщения. Глубину диффузионного слоя можно определить визуально по виду излома специальных образцов (свидетелей), проходящих обработку совместно с деталями [6].

§ 1.1 Описание химико-термических процессов

По существу химико-термическая обработка металлов и сплавов представляет операции по нагреванию и выдерживанию заготовок из металлических (и неметаллических) материалов в разных активных средах химических элементов. Такая обработка используется для проведения добавления в нужные слои заготовок заранее определенных химических элементов, которые именуются насыщающими или компонентами насыщения.

Наиболее распространёнными операциями по изменению состава заранее определенного слоя металла являются:

– цементация – обогащение углеродом [7]. Позволяет получить деталь с комбинированными характеристиками – мягкая середина, твердая поверхность;

– азотирование – обогащение поверхности азотом. Повышается и коррозионная стойкость и усталостная прочность детали [7];

– нитроцементация или цианирование – одновременное насыщение стали углеродом и азотом в среде, состоящей из науглероживающего газа и аммиака [7].

– диффузионная металлизация. Поверхность стальных деталей насыщается различными химическими элементами – металлами. В практике поверхностного упрочнения сталей широко используются процессы борирования. Верхний слой насыщают бором, что приводит к повышению износостойкости и стойкости в кислотных и щелочных средах [7];

– алитирование. Заключается в насыщении алюминием и делает детали стойкими к агрессивным газовым средам [7];

– хромирование. Включает насыщение хромом, что придает деталям хорошую твердость и стойкость к окалине, коррозии и износу [7];

– борирование. Заключается в насыщении поверхности стали каким-либо металлом или другим элементом [7].

После проведения ХТО появляется диффузионный слой, в котором произошли различные преобразования не только в химическом составе, но и в структуре и в механических характеристиках поверхностных слоев. При этом незначительное изменение компонентов в составе насыщающих паст дает разные изменения диффузионного слоя.

Наличие разного количества элементов насыщения позволяет разделить все химико-термические обработки на [7]:

– однокомпонентные, в которых насыщение проводится одним компонентом (например, углеродом, азотом, хромом);

– многокомпонентные, где металл насыщают одновременно несколькими компонентами (так, при нитроцементации используют азот и углерод, а при боролитировании – бор и алюминий).

§ 1.2 Борирование

Диффузионное борирование применяется с целью повышения твердости, износостойкости и коррозионной стойкости стальных изделий. Обычно для борирования используют порошковые смеси, электролизное и жидкостное безэлектролизное насыщение и борирование из обмазок (см. табл. 1.1). Классифицируют три основных метода борирования: в твердых, жидких, газообразных средах. Борирование в обмазках (из паст) занимает промежуточное положение между борированием в твердых и жидких средах. В зависимости от состава обмазки, температуры процесса и способа нагрева этот способ борирования приближается к одному из них.

Таблица 1.1

Методы и материалы при борировании

Метод борирования	Материал для борирования
Борирование в порошковых средах	Смеси на основе карбида или оксида бора, содержащие активаторы и инертные наполнители
Жидкостное электролизное борирование	Солевые расплавы на основе буры
Борирование из обмазок	Расплавы на основе боратов щелочных металлов

В диффузионном слое в зависимости от применяемой технологии насыщения и химического состава стали формируются двухфазные или однофазные покрытия, состоящие из боридов FeB и Fe_2B , под которыми располагается переходная зона – твердый раствор бора в α -железе [8]. Тысячные доли бора увеличивают износостойкость стали в 2 раза. Кристаллы боридов растут преимущественно перпендикулярно поверхности, и, срастаясь в основаниях, образуют сплошной боридный слой, приобретающий таким образом характерное столбчатое строение [1,9,10].

Боридные диффузионные покрытия характеризуются высокой твердостью: для двухфазных покрытий она достигает 18-21 ГПа, а для однофазных – 14-16 ГПа. Однако, высокая твердость борированного слоя сопровождается его повышенной хрупкостью, что затрудняет применение данного метода для поверхностного упрочнения изделий, работающих в условиях нагрузок [11].

Одним из основных направлений, позволяющих повысить пластичность борированных слоев, изменить структуру слоя и морфологию выделяющихся фаз, а также характер и распределение формирующихся соединений, является применение концентрированных источников энергии. Это позволяет формировать композиционные борированные слои, обладающие не столбчатой, а гетерогенной дисперсной морфологией расположения боридных кристаллов. Образование различных композиционных слоев, содержащих как более твердые, так и менее твердые фазы в различных сочетаниях, дает возможность получать на упрочняемой поверхности диффузионные слои с регулируемой пластичностью [12].

Технология МДХТО [13,14] (микродуговая химико-термическая обработка) позволяет интенсифицировать процесс диффузионного борирования по сравнению с традиционными методами и обеспечить формирование на поверхности стальных изделий упрочненного композиционного слоя с гетерогенной структурой, состоящего из двойных эвтектик системы Fe-V и тройных – системы Fe-C-V и образованного по диффузионно-кристаллизационному механизму.

Новые процессы в промышленности в ряде случаев не развиваются из-за отсутствия материалов, способных работать в экстремальных условиях. Поиск новых возможностей изменения ряда физико-механических свойств металлов является одной из актуальных задач современного материаловедения и металлургии. Решение этой задачи требует совершенствования существующих и создания новых методов обработки металлов. Химико-термическая обработка является одним из наиболее эффективных и

распространенных способов поверхностного упрочнения металлопродукции, позволяющим получать на поверхности сталей весь спектр требуемых при эксплуатации изделий свойств: высокую твердость коррозионную стойкость, износостойкость, жаростойкость. Одним из перспективных методов ХТО относят процесс борирования [15,16,17].

§ 1.3 Классификация методов борирования

Классификация применяемых методов борирования, применяемых в современном производстве, выделяет три основных метода, в основе которых лежит агрегатное состояние насыщающей среды при химико-термической обработке: в твердых, жидких и газообразных средах [3,18-20] (рис. 1.1).



Рисунок 1.1 – Классификация методов борирования [19,21]

1.3.1 Борирование в порошковых смесях (твёрдое борирование).

Твердое борирование проводят в контейнерах в порошковых смесях, содержащих порошкообразный боризатор (аморфный бор, карбид бора, ферробор и другие соединения) и специальные добавки. Для получения борированного слоя толщиной 0,1-0,3 мм на сталях насыщение осуществляют при 900-1100 °С в течение 5-6 ч. В зависимости от времени выдержки и состава порошковой смеси получают двухфазные – FeB+Fe₂B или однофазные – Fe₂B слои толщиной от 80 до 150 мкм. [2,20,22]. После истечения времени выдержки

контейнеры выгружают из печи, охлаждают на воздухе и распаковывают. С целью устранения припекания смеси к поверхности деталей рекомендуется их извлекать из контейнера при температуре не ниже 80°C. Разновидностью твёрдого борирования является вакуумное борирование, осуществляемое при давлении 10^{-3} мм. рт. ст. и высоких температурах в результате испарения аморфного бора или карбида бора. Пары конденсируются на поверхности обрабатываемой детали, и бор диффундирует в металл. В качестве насыщающих сред используют порошки аморфного и кристаллического бора, карбида бора, ферробора, боридов переходных металлов. Из известных смесей для борирования в порошковых смесях предпочтение отдается следующим смесям на основе карбида бора [16]:

- 1) 100 % B_4C ;
- 2) 98,5...98 % B_4C + 1,5...2,0 % AlF_3 .

Часто, с целью предотвращения спекания порошков, в смеси вводят инертные добавки в количестве от 20 до 60% (Al_2O_3 , MgO и др.), а для ускорения процесса применяют активаторы (NaF , AlF_3 , KBF_4 и др.) – в количестве 1-5% от массы смеси.

Исходя из требуемой толщины боридного слоя, выбирают длительность выдержки. Для подавляющего большинства изделий толщина боридного слоя оказывается в пределах 80-150 мкм. Длительность прогрева сечения тигля устанавливается – 30 мин на 100 мм. После прогрева контейнеры выгружают из печи, охлаждают на воздухе и распаковывают. С целью устранения припекания смеси к поверхности деталей рекомендуется их извлекать из контейнера при температуре не ниже 80 °C [16].

1.3.2 Газовое борирование.

Этот метод считается более совершенным методом насыщения бором. Борирование проводится в активных газовых средах и при более низких температурах 800-850 °C в течение 2-6 ч. и позволяет получить борированный

слой толщиной 50-200 мкм. Существенным ограничением газового борирования является то, что применяемые газовые смеси токсичны и взрывоопасны. Газовое борирование проводят при термической диссоциации газообразных соединений бора – диборана B_2H_6 , трёххлористого бора BCl_3 и других, обычно в смеси с водородом. Целесообразно заменить водород азотом или аммиаком. Это замедлит скорость процесса, но уменьшит и его взрывоопасность. На стальных изделиях образуется слой боридов толщиной 0,1-0,2 мм, который обладает высокой твёрдостью (HV 1800-2000) и состоит, как правило, из двух фаз – моноборида FeB (16,25 % B) и борида Fe_2B (8,48 % B) [23].

Существенное влияние на результаты борирования оказывает скорость газового потока. Для каждой установки она подбирается индивидуально. При рекомендованных режимах борирования на углеродистых сталях формируется боридный слой толщиной 50-200 мкм. По окончании процесса борирования подачу борсодержащего газа прекращают, а газ-разбавитель пропускают через установку еще 5-10 мин. По истечении указанного времени давление в реакторе уменьшают до атмосферного, прекращают подачу инертного газа, разгерметизируют установку и извлекают борированные детали.

В процессе газового борирования, как и при других способах борирования, происходит оттеснение углерода вглубь изделия, и даже при сравнительно невысокой (750 °C) температуре насыщения в подслое наблюдается эвтектоидная концентрация углерода, распространяющаяся на значительную глубину [24].

1.3.3. Жидкостное борирование.

Различают электролизное и безэлектролизное жидкостное борирование.

Электролизное борирование проводят на специальных установках, основными составными частями которых являются печь-ванна с электрическим или газовым обогревом, оборудованных металлическим тиглем, системой

питания постоянным током, системой автоматического контроля и регулирования температуры. Для создания процесса электролиза в тигель с расплавленной бурой ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) помещают обрабатываемую деталь (катод), предварительно подогретую в электролите в течение 10-30 мин., графитовый стержень (анод), и включают ток электролиза. Образующийся в результате химической реакции под действием температуры атомарный бор диффундирует в поверхность детали. Оптимальный режим борирования: температура борирования 920-950 °С, плотность тока на катоде 0,15-0,20 А/см², напряжение 2-14 В, выдержка 2-4 ч. При этом получается диффузионный слой толщиной 0,15-0,35 мм. Режим процесса электролитного борирования выбирают в зависимости от требуемой толщины слоя. Электролитное борирование применяется преимущественно в массовом производстве при обработке однотипных изделий [22,25,26-29].

Безэлектролитное борирование можно проводить в любых печах-ваннах, обеспечивающих получение требуемой температуры около 900 °С. Обычно применяют те же печи, что и для электролитного борирования. В качестве насыщающих сред используют расплавы на основе боратов щелочных металлов (преимущественно $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), в которые добавляют электрохимические восстановители: химически активные элементы (Al, Si, Ti, Ca, Mn, B и др.) или ферросплавы, лигатуры и химические соединения на их основе – ферромарганец (ФМн95), силикомарганец (СМн17), силикоцирконий (СиЦр₅₀), карбид бора (B_4C), карбид кремния (SiC), силикокальций (СК25). Указанные вещества вводят в расплав в виде порошка с размером частиц 0,05-0,6 мм (в зависимости от природы и удельной массы восстановителя). Оптимальное содержание восстановителя в расплаве колеблется от 20 до 40% по массе [17].

Для получения двухфазных ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$) слоев рекомендованы следующие расплавы [30]:

- 1) 60-70 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 40-30 % B_4C ;
- 2) 80 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 20 % СК25.

Для получения однофазных (Fe_2B) слоев:

- 1) 70 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 30 % SiC;
- 2) 70 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 30 % CMH_{17} .

В зависимости от режима обработки и состава расплава получают боридные слои толщиной от 50 до 300 мкм.

1.3.4 Борирование в обмазках (из паст).

Насыщение из паст, обмазок, шликеров является наиболее технологичным способом получения диффузионных покрытий [31,32,12]. Данный способ предполагает нанесение на упрочняемую деталь тонкого (толщиной до 10 мм) слоя насыщающей среды, предварительно разведенной в каком-либо растворителе, в качестве которого могут быть использованы вода, жидкое стекло, органические и неорганические клеи и последующее насыщение в герметизируемом контейнере либо на воздухе. Благодаря нанесению тонкого слоя насыщающей среды, экономится как сама среда, так и энергоресурсы, потребные для прогрева малотеплопроводной насыщающей среды. [33]

В течение 4 часов при температуре 800-1050 °С получают двухфазные боридные слои толщиной до 250 мкм. Боридные слои эвтектического строения обычно получают при насыщении из паст в условиях скоростного электронагрева до температур, превышающих температуру плавления тройной (Fe-B-C) или двойной (Fe-B) эвтектики. Их можно также получить путем оплавления одно и двухфазных боридных слоев лазерным лучом или при нагреве токами высокой частоты (ТВЧ) в вакууме либо защитных средах, борированием в порошковых смесях в неизотермических условиях при постепенно повышающейся температуре, но не выше 1120-1150 °С. Или ступенчатом борировании, когда температура второй ступени находится в интервале 1100-1150 °С, а время выдержки строго регламентировано. При борировании сталей образование эвтектики начинается на границе «боридный слой – переходная зона», затем она быстро распространяется как в сторону основного металла, так и к поверхности. Во избежание нарушения формы

обрабатываемых изделий и ухудшения состояния их поверхности процесс должен быть прерван в момент выхода жидкой фазы на поверхность или чуть раньше [34].

Структура формирующегося слоя определяется рядом факторов [34]:

- способом борирования,
- температурой процесса,
- временем выдержки,
- скоростью охлаждения.

Структура полученного слоя может быть как чисто эвтектической, так и до заэвтектической с различной степенью дисперсности. Боридные слои эвтектического строения можно получать не только при химико-термической обработке готовых изделий, но и в процессе формирования отливок из сталей и чугунов путем нанесения на рабочие поверхности литейной формы борсодержащих паст или обмазок, при наплавке изношенных деталей борсодержащими сплавами и т. д. [34].

Технология процесса борирования из паст [35,36,37] представляет собой следующий порядок действий:

- 1) Приготовление обмазки, подготовка упрочняемой поверхности к насыщению;
- 2) Нанесение и сушка обмазки;
- 3) Борирование деталей по заданному режиму;
- 4) Охлаждение и очистка деталей от пасты.

В специальных смесителях тщательно смешивают основные компоненты пасты и разбавляют связующим до требуемой консистенции. В качестве связующих используют гидролизованый этилсиликат, жидкое стекло, сульфитно-спиртовую барду, декстриновый клей и т. д. Консистенция пасты определяется в основном выбранной технологией ее нанесения на детали: пульверизацией, окунанием, кистью. После завершения режима насыщения детали охлаждают на воздухе или подвергают непосредственной закалке.

§ 1.4 Сравнительная оценка основных способов борирования

При выборе метода борирования важно учесть сравнительные характеристики существующих методов борирования (см. табл. 1.2.). Важно учесть их технологические достоинства и недостатки, характер обрабатываемых изделий, условия их работы, массовость изготовления, экономичности и т. д., а также производительность (скорость насыщения), стоимость (экономическую эффективность) и ожидаемый результат.

Таблица 1.2

Сравнительная характеристика методов борирования

№	Метод	Достоинства	Недостатки
1	Борирование в порошковых средах	Простота технологического оборудования, упрочнение изделий сложных форм, минимальная деформация при обработке. Образование боридного слоя на порошковых сталях не вызывает заметного перераспределения пор, а наличие поры на пути роста боридного кристалла останавливает его рост и не вызывает процесса обтекания препятствия, но при этом возникающие напряжения явно способствуют диффузии атомарного бора по другим направлениям, где нет пор.	Наибольшие денежные затраты на порошковую смесь. Необходимость в защите от окисления. В литых сталях, где нет пор, процесс диффузии бора идет медленнее.
2	Газовое борирование	Упрочнение изделий сложных форм	Взрывоопасен

3	Жидкостное борирование (безэлектролизное)	Технологическая простота, отсутствие специального оборудования. Расплавы имеют повышенную по сравнению с чистой бурой вязкость, что приводит к заметному уносу расплава с обрабатываемыми деталями.	Повышенная вязкость применяемых расплавов по сравнению с чистой бурой. Быстрый выход из строя тиглей и высокий расход буры
	Электролизное борирование	Высокое качество боридных слоев, высоко производительно	Необходима специальная энергоемкая установка. С увеличением времени выдержки и температуры повышается хрупкость слоя и снижается его износостойкость [20,22]. Износ тиглей и быстрая истощаемость борлирующей ванны, в связи с уносом расплава на деталях при их извлечении из ванны. Другим недостатком является необходимость в обезвреживании стоков, что свидетельствует о его экологической опасности и низкой экономической эффективности.

5	Борирование в обмазках (из паст)	Наиболее технологичный, энерго- и ресурсоэффективный способ. Позволяет производить местное упрочнение и закалку с температуры насыщения. Перспективен при условии решения проблемы неоднородных по толщине покрытий.	Сложно получить равномерный по толщине диффузионный слой. Затраты времени на изготовление обмазки, нанесение и сушку.
---	----------------------------------	--	---

В настоящее время не существует метода борирования, который бы по своим технико-экономическим показателям значительно превосходил все остальные.

С точки зрения технологической простоты жидкостное борирование [38] является наиболее выигрышным. Для проведения этого процесса не требуется какое-либо специальное оборудование – процесс осуществляется в обычных печах-ваннах.

Электролизное борирование [39] высокопроизводительно, результаты хорошо воспроизводимы, качество получаемых боридных слоев высокое. Однако, и этот способ борирования не лишен технологических недостатков. Для осуществления этого способа насыщения необходима специальная энергоемкая установка. Насыщающей средой при электролизном борировании обычно является расплавленная бура. Чистая бура, являющаяся насыщающей средой в этом методе борирования, более агрессивна по отношению к материалам, из которых изготавливаются тигли, чем расплавы, используемые при жидкостном борировании. Что приводит к быстрому выводу из строя тиглей.

Производительность основных способов борирования в первом приближении может быть оценена по скорости формирования боридного слоя при одинаковых условиях насыщения. Скорость формирования боридного слоя при электролизном борировании примерно вдвое больше, чем при жидкостном, и втрое больше скорости насыщения из твердой фазы. Поскольку бура является самым дешевым насыщающим веществом, электролизное борирование

оказалось не только самым производительным, но и самым экономичным способом борирования.

Борирование в порошкообразных смесях начинает получать все большее промышленное применение [21]. Это обусловлено повышенным интересом к этому методу, к его нерешенным проблемам и технологическими недоработкам. Качество боридных слоев, полученных насыщением из порошков (чистота поверхности и сплошность), ниже качества диффузионных слоев, полученных другими методами борирования. Экономическая эффективность порошкового борирования определяется кратностью использования смеси и используемым борсодержащим веществом. Стоимость обработки порошковым методом, как правило, выше, чем жидкостным.

При необходимости упрочнения крупногабаритных изделий или совмещения борирования с термической обработкой целесообразно использование насыщения из паст.

§ 1.5 Анализ диффузионных процессов

1.5.1 Диффузия.

Диффузия – процесс самопроизвольного распространения вещества в какой-либо газообразной, жидкой или твердой среде [40]. Явления такого типа, связанные с переносом масс, обуславливаются, главным образом, тепловым движением молекул и атомов.

Борирование – насыщение поверхности металлов и сплавов бором с целью повышения твердости, износостойкости, коррозионной стойкости [10]. Борированию подвергают стали перлитного, ферритного и аустенитного классов, тугоплавкие металлы и никелевые сплавы. При борировании железа упрочненный слой состоит из ромбического борида Fe_3B и тетрагонального борида Fe_2B [41], образующих столбчатые кристаллы. Под слоем боридов располагается переходный слой из твердого раствора бора в α -железе. При

нагреве бориды устойчивы: FeB – до 800 °С, Fe₂B – до 1000 °С. Установлено, что углерод сталей полностью вытесняется из зоны боридов вглубь [41,42] и, в зависимости от легирующих элементов в стали, образует переходную зону [41]. Хром и марганец при борировании диффундируют в зону боридов, образуя (Fe, Mn, Cr)B и (Fe, Mn, Cr)₂B, которые по строению аналогичны боридам FeB и Fe₂B. Кремний при борировании диффундирует из зоны боридов вглубь, обогащая зону α-фазы, а при большом количестве кремния в переходной зоне могут образоваться графит и феррит. В этом случае будет наблюдаться скалывание боридного слоя. Вообще боридный слой хрупкий. Наибольшей хрупкостью обладает борид FeB (микротвердость 2000 Н₅₀) по сравнению с Fe₂B (микротвердость 1450 Н₅₀). При борировании инструментальных сталей Р18, Р9, ХВГ микротвердость достигает 2450 – 3435 Н₅₀ [43,44]. Высокая микротвердость боридного слоя сохраняется до 700 °С, что позволяет применять борирование для повышения износостойкости деталей, работающих при высоких температурах. Борирование стали обладает высокой коррозионной стойкостью [43] в водных растворах соляной, серной и фосфорной кислот, причем при одинаковой толщине слоя однофазные боридные слои имеют большую кислотность, чем двухфазные. В азотной кислоте боридные слои неустойчивы, однако скорость разрушения борированных сталей в 1,5 – 5 раз ниже, чем неборированных. Борированные слои на углеродистых сталях устойчивы к воздействию кипящих водных растворов NaOH и KOH, а также расплавов цинка, свинца, олова, кадмия.

1.5.2 Диффузия в бинарных соединениях.

Простейший случай диффузии – диффузия в двухкомпонентной (бинарной) смеси газов. Допустим, что в системе выполнены условия механического и теплового равновесия, т.е. давление и температура одинаковы, так что перенос вещества обусловлен только перепадом концентраций [40].

По виду химической связи все бинарные соединения делятся на ионные (солеобразные), ковалентные, металлоподобные и смешанные. В первых трех классах бинарных соединений реализуется преимущественно ионный, ковалентный или металлический тип связи, соответственно. В последнем случае преимущественный характер связи выделить трудно, здесь в ощутимой мере проявляются характерные признаки нескольких видов химической связи. Условно влияние положения элементов бинарного соединения, относительно границы между металлами и неметаллами на вид химической связи показано на рис. 1.2 [45].

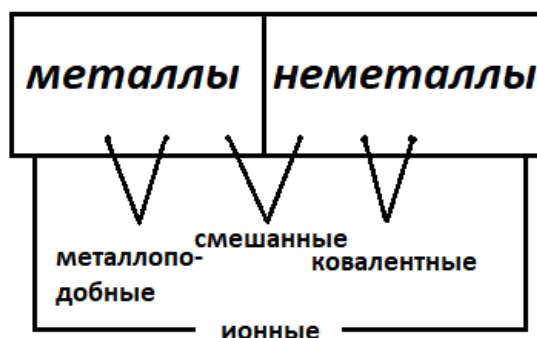


Рисунок 1.2 – Положение элемента среди металлов и неметаллов в виде химической связи в бинарном соединении

Ковалентные бинарные соединения встречаются почти среди всех классов бинарных соединений [45].

Если один из элементов – типичный металл, а другой – неметалл, то при достаточной разности в значениях электроотрицательности элементов можно говорить о наличии приближенно ионной связи. Обычно все характерные черты ионной связи проявляются именно на бинарных соединениях, и имеют прочную ионную кристаллическую решетку [45].

§ 1.6 Механизмы диффузии

В газообразном и жидком веществах перемена мест атомов и молекул происходит сравнительно легко [46] вследствие того, что связи между этими

частицами ослаблены или полностью нарушены. В твердых кристаллических телах положения атомов фиксированы в узлах кристаллической решетки, и перемещения отдельных атомов вещества происходит менее интенсивно, чем в жидкости или газе.

Для развития диффузии в металле нужно, чтобы диффундирующее вещество образовывало с ним твёрдый раствор. Атомы самого металла также перемещаются и меняются местами при тепловом движении, этот процесс называется самодиффузией.

Чаще всего диффузия протекает в направлении снижения концентрации вещества, но в некоторых условиях может идти и в сторону ее повышения. В первом случае происходит равномерное распределение вещества по объёму растворителя, во втором случае – разделение компонентов.

В твердых металлах возможны три пути диффузии атомов в решетке растворителя:

1. За счёт простого обмена местами соседних атомов;
2. Вследствие проникновения атомов в пространство между узлами кристаллической решетки;
3. Путём перемещения вакансий, в результате которого происходит и перемещение атомов.

Однако, хорошо известно, что твердые тела, в том числе и металлы, являются поликристаллическими телами, в которых присутствует огромное число границ зерен (кристаллитов) [47-51]. Границы – это особое (дефектное) место в металлах, характеризуемое высокой концентрацией свободного объема, по которому осуществляется диффузионный перенос другого вещества. Механизм переноса может быть атом-вакансионный [52], то есть диффузия преимущественно осуществляется по третьему пути [53]. Для диффузии по границам характерна самая низкая энергия активации. Таким образом, диффузионный массоперенос в металлах в основном осуществляется по границам зерен. В зависимости от того, происходит ли перемещение в кристаллической решетке ее же элементов (атомов) или чужеродных атомов

(ионов), диффузию дифференцируют на самодиффузию и гетеродиффузию. Гетеродиффузией, или химической диффузией, называется перемещение в веществе чужеродных растворенных атомов при наличии градиента концентрации вещества. Если гетеродиффузия сопровождается образованием в диффузионной зоне новых фаз, она называется реакционной [54]. В твердых металлах она может проходить по поверхности, на границе зерен и в объеме отдельных зерен. Следует отметить, что гетеродиффузия в кристаллических телах тесно связана с явлением самодиффузии. Механизмы обоих процессов в принципе одинаковы. Однако, как установлено экспериментально, энергия активации процесса самодиффузии всегда больше, чем гетеродиффузия в той же решетке [55].

Согласно Харрисону [56], диффузионный перенос от границы к объему зерен не зависит от феноменологической модели диффузии и в зависимости от времени осуществляется в три стадии. На первой стадии обмен атомами между границей и объемом не осуществляется. Это выполняется при условии, что диффузионная длина $Z = \sqrt{D_{об}t} \leq 0,1\delta$. На второй стадии при условии $10^2 \delta < Z < (0,2 \div 0,4) < L_3 >$ возникает интенсивный перенос атомов между границей и объемом зерна. Третья стадия возникает при условии $Z > (0,8 \div 1,0) < L_3 >$ и поток атомов с области границ зерен уравнивается с потоком из неискаженной решетки.

Особая роль в процессе диффузии принадлежит дислокациям и границам зерен, которые играют роль «ускоряющих путей диффузии», то есть таких участков, где коэффициент диффузии по сравнению с остальной частью кристалла максимален. Увеличение коэффициента диффузии при диффузионном переносе атомов по дислокациям и границам зерен связано с уменьшением энергии активации диффузии. Влияние ускоряющих путей диффузии проявляется как при низких температурах, так при температурах меньших $2/3$ температуры плавления. Общий коэффициент диффузии для определяется диффузией по границам зерен, дислокациям или поверхности.

Простейшее описание модели зернограничной диффузии в 1951 году предложил Фишер [57]. В своей модели Фишер исходил из следующих предположений:

1. Граница зерна представляет собой тонкий слой материала с высоким коэффициентом диффузии, лежащий между двумя полубесконечными зёрнами, коэффициент диффузии в которых имеет более низкое значение.

2. Объемный перенос направлен только перпендикулярно границе, составляющая по оси ординат отсутствует.

3. Считается так же, что коэффициент диффузии по границе зерна и коэффициент диффузии в объеме не зависят от концентрации диффундирующих атомов.

1.6.1 Диффузионные процессы при борировании.

При процессе борирования протекают следующие процессы [12]:

1. Разложение молекул диффундирующего элемента с образованием атомов (диссоциация). Образование насыщающих атомов бора на обрабатываемой поверхности;

2. Поглощение атомов поверхностью стали (адсорбция). Адсорбция поверхностью обрабатываемого изделия образовавшихся атомов бора, образование межатомных связей с поверхностью. Наиболее прочной связью является ионная и химическая;

3. Проникновение атомов вглубь (диффузия). Возникновение диффузионного слоя возможно при постоянной адсорбции поверхностью атомов бора и обеспечении диффузионного потока от поверхности. Скорость формирования слоя, образования боридов в твердом растворе – коэффициентом диффузии бора в бориде.

Для непрерывного перехода атомов бора в металл необходимо два атомных слоя: адгезионный со связью В-Ме и слой атомов со связью В-В. В результате электронного обмена бор диффундирует в металл в виде

элементарного бора. При этом основная траектория – зернограничная диффузия.

Растворимость бора в α -железе мала и при 906 °С составляет всего 0,0082 % (ат.). В связи с малой растворимостью бора в α -железе в структуре упрочненного слоя бор присутствует в виде кристаллов бора. Адсорбция образовавшихся атомов происходит весьма интенсивно. В процессе адсорбции последующих атомов бора принимают участие уже адсорбированные атомы. Поэтому при достаточном количестве атомов бора на поверхности происходит накопление адсорбированных атомов и образование α -твердого раствора бора в железе. При избыточном количестве атомов бора образуется «аморфизированный» слой бора, который затрудняет процесс насыщения [58].

Диффузионная стадия процесса борирования включает [12]:

- объемную диффузию бора в α -твердом растворе бора в железе и в бориде;
- поверхностную диффузию бора по границам зерен, субзерен, по границе раздела бориды – α -твердый раствор;
- самодиффузию;
- диффузионное перераспределение лигирующих элементов в подложке.

Механизм диффузионных процессов в твердых телах бывает различным: диффузия атомов по междуузлиям кристаллической решетки, по вакансиям в структурах Шоттки [59, гл. IV], по протяженным дефектам монокристаллов (по дислокациям), по поверхности зерен в поликристаллах и т. д. Скорость диффузии очень сильно зависит от концентрации дефектов в кристаллах и от их вида. Особенно облегчается диффузия в твердых телах при большом числе дислокаций и при развитой поверхности зерен в поликристаллах [59].

§ 1.7 Законы диффузии

Основной задачей аналитической теории диффузии является определение и изучение пространственно-временного изменения основной физической

величины, характеризующей процесс диффузии, – концентрации $C = f(x, y, z, t)$, где x, y, z – пространственные прямоугольные координаты; t – время процесса диффузии. Если концентрация является функцией одних только пространственных координат (x, y, z) , то поле называется установившимся или стационарным [60]. Если концентрация изменяется также во времени, то поле называется неустановившимся или нестационарным [61].

1.7.1 Законы Фика.

Законы, управляющие пространственно-временным развитием концентрационного поля называются законами Фика [62].

1-й закон Фика [63,64,65] устанавливает пропорциональность диффузионного потока частиц градиенту их концентрации; 2-й закон Фика [62,64] описывает изменение концентрации, обусловленное диффузией.

Диффузионная теория стремится при известных экспериментально обоснованных предположениях о диффузионном процессе по заданному начальному ходу концентрации рассчитать концентрацию диффундирующего вещества в любой точке образца в любой момент времени. Это можно сделать, составив для концентрации дифференциальное уравнение с частными производными и интегрируя его. Предположим, что диффузия происходит только в направлении оси x (так называемый линейный, или одномерный случай). Концентрация изменяется в направлении оси x , а в 10 плоскостях, перпендикулярных к направлению диффузии постоянна [65]. Пусть далее диффузия концентрационно зависима и не осложнена наличием особых, энергетически более выгодных областей концентрации. Температуру предполагаем постоянной. Тогда концентрация будет функцией места и времени: $C = C(x, t)$. Представим себе теперь, что в какой-то точке x через образец проведено сечение, перпендикулярное к направлению диффузии, и определим плотность потока диффузанта, проходящего через это сечение. Значение вектора плотности потока равно числу единиц массы,

диффундирующих в единицу времени через единицу поверхности нашей плоскости [66]. Тогда, как показал опыт, для не слишком больших перепадов концентрации применим так называемый первый закон Фика. По закону сохранения элементарный объем:

$$(C_1 - C_2)S\Delta x = (j_2 - j_1)S\Delta t, \\ \Delta Cdx - \Delta jdt, \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) = \frac{\partial D}{\partial x} \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

D является функцией концентрации, т.к. частота обмена местами атома зависит от структуры окружающего этот атом участка твердого тела: $D = D(C)$, $\frac{\partial D}{\partial x} = \frac{\partial D}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial x}$. Таким образом, мы получаем для общего случая линейной диффузии дифференциальное уравнение с частными производными:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = + \frac{\partial c}{\partial c} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 + D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (1.2)$$

Если $D = \text{const}$, то $\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ – второй закон Фика. Это уравнение выражает второй закон Фика для одномерного случая при постоянном коэффициенте диффузии D .

1.7.2 Физический смысл коэффициента диффузии.

Перенос диффузанта может происходить только при условии, что в различных точках тела концентрационное поле неоднородно, т.е. для того, чтобы внутри тела возникал поток частиц, необходимо наличие градиента концентрации, отличного от нуля [67]. Поток диффузанта в отличие от температуры (скалярной величины) имеет определенное направление от точек тела с более высокой концентрацией к точкам с более низкой концентрацией

диффузанта. Понимание физической сущности первого закона диффузии легко достигается, если исходить из простых представлений молекулярно-кинетической теории [68]. Первый закон Фика позволяет понять физический смысл коэффициента диффузии. Коэффициент диффузии численно равен плотности потока диффузанта при градиенте концентрации равном единице. Поскольку этот поток вещества стремится выровнять перепад потенциала или концентрации, можно сказать, что коэффициент диффузии является мерой скорости, с которой система способна при наперед заданных условиях выровнять разности концентраций и соответственно разности химических потенциалов. Однако практическое использование первого закона диффузии для экспериментального определения коэффициентов диффузии возможно лишь в тех случаях, когда условия опыта позволяют измерять поток и градиент концентрации одновременно. Для этого следует, например, поддерживать постоянный градиент концентрации, то есть создавать условия для установления стационарного состояния, что не всегда легко осуществимо. Поэтому возникает задача исследовать нестационарный процесс диффузии.

Аналитическая теория диффузии [69] основана на дифференциальном уравнении Фика. Физический смысл его заключается в том, что им связывается пространственное распределение концентрации с изменением ее во времени. Вывод дифференциального уравнения диффузии основан на применении закона сохранения энергии, сочетаемого с 1-ым законом Фика. Второй закон Фика может быть получен из первого, при использовании законов сохранения [40,70]. Уравнение второго закона Фика получается на основе представления о случайных блужданиях атомов в кристаллической решетке или частиц в смесях зернистых материалов или при рассмотрении вероятности нахождения частицы в том или ином объеме при ее статистическом перемещении. Ограничимся простейшим выводом-иллюстрацией (рис. 1.3).

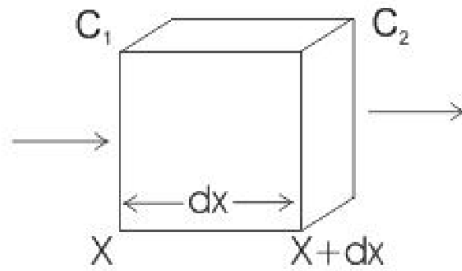


Рисунок 1.3 – Вывод-иллюстрация [71]

Предположим, что рассматриваемое тело изотропно, концентрационные деформации элементарного объема пренебрежимо малы по сравнению с самим объемом и концентрационное поле нестационарно. Чтобы узнать, как с течением времени в определенном месте при потоке вещества j изменяется концентрация, рассмотрим два потока: входящий с одной стороны в определенный элемент объема, и выходящий из этого элемента объема с противоположной стороны (рис. 1.3). По закону сохранения материи – разность этих потоков должна быть равной изменению концентрации внутри этого элемента объема, происходящему с течением времени.

Закон Фика справедлив для малых концентраций и диффундирующего вещества, далеких от концентрации насыщения.

Знак «-» в уравнении показывает, что диффузия протекает в направлении убывания концентрации (направление градиента концентрации не совпадает с направлением диффузии) [72].

Коэффициент пропорциональности D [$\text{см}^2/\text{с}$] называется коэффициентом диффузии. Коэффициент диффузии – количество вещества, диффундирующего через единицу площади за единицу времени при перепаде концентрации, равной единице. Зависит он от природы сплава, размера зерна и особенно сильно от температуры. Температурная зависимость коэффициента диффузии подчиняется экспоненциальному закону Аррениуса:

$$D = D_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (1.3)$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель, величина которого определяется типом кристаллической решетки; E – энергия активации процесса, ккал/г-ат.; R – газовая постоянная; T – температура процесса, К.

D_0 определяется по формуле (1.4) [73]:

$$D_0 = \frac{E_a \cdot a^2}{(N_A \cdot h)}, \quad (1.4)$$

где a – межатомное расстояние в кристаллической решетке; N_A – число Авогадро; h – постоянная Планка. E_a – энергия активации для диффузии, R – универсальная газовая постоянная, T – температура процесса.

Энергия активации диффузии характеризует энергию связи атомов в кристаллической решётке [74]. Чем выше значение E , тем больше величина энергии, необходимой для перехода атома из первого равновесного положения кристаллической решетки в другое такое же равновесное положение. Требуемый для перехода избыток энергии приобретает атом от его соседей благодаря непрерывному обмену кинетической энергией с соседними атомами.

1.7.3 Коэффициент диффузии в анизотропных телах.

В анизотропных телах коэффициент диффузии – функция кристаллографического направления [67]. Смысл «анизотропности» заключается в способности кристалла проявлять различные свойства в разных направлениях. Для вывода уравнения можно выбрать такую прямоугольную систему координат, при которой D уже перестает быть «скаляром» и по своим геометрическим свойствам делается тензором, не исчезают только диагональные элементы D_{xx} , D_{yy} , D_{zz} этого тензора (приведение к главным осям). В такой системе координат, уравнение диффузии [75]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{xx} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_{yy} \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + D_{zz} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (1.5)$$

При $D_{xx} = D_{yy} = D_{zz} = D$ уравнение (1.5) запишется в виде:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) = D\Delta C = D \operatorname{divgrad} C, \quad (1.6)$$

где $\Delta \equiv \nabla^2$ – оператор Лапласа, $\Delta = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$, $\nabla C = \operatorname{grad} C$, $\nabla j = \operatorname{div} j$,

$$\Delta C = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

Скорость диффузии определяется количеством вещества, диффундирующего через единицу площади поверхности раздела фаз за единицу времени. Согласно первому закону Фика:

$$dM = -D \frac{dc}{dx} dS \cdot dt, \quad (1.7)$$

количество вещества dM , продиффундировавшее за время dt через элемент поверхности dS на расстояние dx от исходной плоскости, пропорционально градиенту концентрации $\frac{dc}{dx}$.

1.7.4 Механизм формирования диффузионной зоны.

Измерение скорости реакции в диффузионной области ничего не может сказать нам об истинной кинетике реакции и ее химическом механизме. Но зато измерение скорости реакции в диффузионной области может служить методом исследования диффузионных процессов, в частности конвективной диффузии [76].

В тех случаях, когда суммарная скорость гетерогенных каталитических процессов зависит от кинетических и диффузионных параметров, механизм реакции и уравнения скорости выражают через давления компонентов реакционной смеси и для описания скорости процесса используют концепцию,

адсорбции и десорбции реагентов и продукта реакции на активных центрах. Скорость реакции на катализаторе выражается как отношение произведения кинетического параметра на движущую силу к параметру сопротивления. Как известно, каталитические процессы – это процессы химических превращений, протекающие в присутствии веществ, которые не принимают видимого участия, но в действительности ускоряют процесс [77].

На основе определения скорости диффузии была вычислена величина толщины δ переходного слоя, для которой получены вполне реальные значения 0,02-0,05 мм. Этот факт имеет существенное значение для подтверждения диффузионной теории растворения. В пользу диффузионного механизма процесса говорят и такие факты, как малая зависимость скорости растворения от природы растворяемого вещества и силы кислоты (как растворителя компонентов), незначительный температурный коэффициент диффузии и т. д. Скорость прохождения диффузионных процессов при повышении температуры на один градус растет на 1-3% [78].

Для химических процессов, протекающих в диффузионной области, скорость диффузии реагентов к зоне реакций является лимитирующей и зависит от скорости движения потоков и их физических свойств. В диффузионной области скорость процесса сравнительно мало зависит от температуры и сравнительно мало зависит от конкретных особенностей химического механизма реакции. Условия для возникновения диффузионной области создаются при высоких температурах [79]. Взаимодействие химически активных частиц с поверхностью осуществляется последовательностью пяти основных стадий:

- образование в газовой фазе разряда химически и энергетически активных частиц,
- доставка активных частиц к поверхности обрабатываемого материала,
- адсорбция химически активных частиц на поверхности,
- химическая реакция,

- десорбция продуктов взаимодействия с поверхности в газовую фазу и унос их с потоком газа из зоны реакции.

Чтобы рассчитать такие процессы, следует пользоваться зависимостями, характеризующими диффузию, так как кинетика реакции в целом обуславливается скоростью диффузии. В диффузионной области скорость процесса сравнительно мало зависит от температуры и практически не зависит от конкретных особенностей химического механизма реакции. Скорости отдельных реакций отличаются лишь постольку, поскольку коэффициенты диффузии реагирующих веществ различны. Все реакции в диффузионной области имеют первый порядок по концентрации реагирующего вещества при постоянном общем давлении. Условия для возникновения диффузионной области создаются при высоких температурах, высоких давлениях и малых скоростях газового потока [79].

При протекании реакции окисления в диффузионной области возможны также механизмы, включающие, например, стадию диффузии ионов железа по вакантным узлам решетки. В этом случае реакция будет заметно тормозиться за счет процессов диффузии в твердом теле. Тогда в начальный период реакция должна протекать со скоростью реакции на внешней поверхности меньшей скорости внешней диффузии, но значительно больше скорости внутренней диффузии. А значит, реакция протекает настолько быстро, что заканчивается на внешней поверхности катализатора, без проникновения вглубь внутренней поверхности [80]. В этом случае характерны быстрый рост скорости и последующий быстрый спад, так что максимальная скорость реакции достигается при весьма малых степенях превращения – порядка монослоя [33].

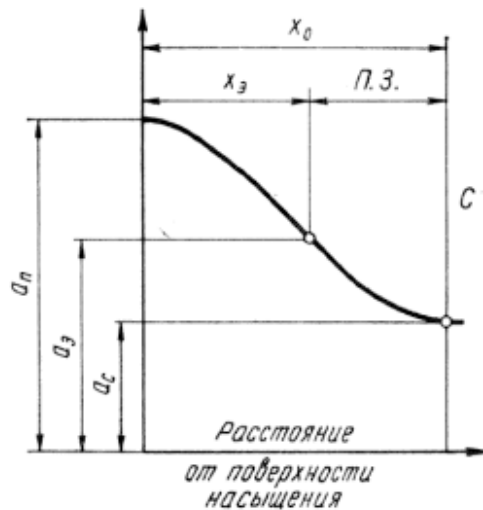


Рисунок 1.4 – Схема диффузионного слоя:

ПЗ – переходная зона; С – сердцевина; x_0 – общая толщина; $x_э$ – эффективная толщина; a_n – значение базового параметра у поверхности; $a_э$ – предельное значение базового параметра, установленного для $x_э$; a_c – значение базового параметра для сердцевины [81]

Прилегающая к сердцевине зона диффузионной области, протяженность которой равна разности общей и эффективной толщин, называется переходной зоной диффузионной зоны.

Диффузионная зона может состоять из одного или нескольких диффузионных слоев. Под диффузионным слоем понимают область диффузионной зоны, которая отличается от смежных областей химическим, фазовым составами и структурой. Диффузионная зона характеризуется своей протяженностью и свойствами (твердостью, хрупкостью, размером зерен и т.п.) [82]. Плавный переход микротвердости от насыщенной боридами диффузионной зоны борированной поверхности к матрице свидетельствует об аномально высокой диффузионной подвижности бора, участвующего вместе с другими элементами в формировании обширной диффузионной зоны [79], формирование которой осуществляется за счет аномально высокого диффузионного массопереноса бора в матрицу [79].

Химические процессы, протекающие в кинетической области, характеризуются тем, что скорость собственно химической реакции является

наиболее медленной и лимитирует весь процесс, а скорость движения потоков и их физические свойства на процесс не оказывают заметного влияния [82].

Так как диффузия примесей протекает по уравнениям первого порядка [83], то весь процесс псевдо-мономолекулярный. Нередко установленная экспериментально кинетическая закономерность протекания реакции без достаточно ясного представления ее механизма приводит к ошибочному выводу о лимитирующей стадии ее протекания. Характерным примером такого явления может служить псевдо-мономолекулярная реакция, кинетическое уравнение которой обусловлено особым случаем диффузионной кинетики процесса. Таков же характер процесса травления полупроводника, если диффузионная стадия самая медленная. В этих случаях особую роль играет закон анизотропии кристаллов, так как диффузия в кристаллах идет с разной скоростью в разных направлениях. Скорость роста кристаллов, скорость окисления кислородом, скорость травления зависят от того, какая грань подвергается воздействию [75].

Известно, что скорость некоторых процессов, относящихся к диффузионной области, именно процессов, протекающих при постоянной толщине диффузионного слоя, может быть выражена уравнением реакции первого порядка.

§ 1.8 Аномальный диффузионный процесс

Аномальная диффузия известна еще из работ Ричардсона по турбулентной диффузии 1926 года [84]. Главной особенностью аномальной диффузии является нелинейный рост среднего квадрата процесса во времени.

Помимо классической диффузии возможны ещё два механизма: суб- и супердиффузия, которые объединяются общим названием – аномальная диффузия. Субдиффузия [40,85] протекает намного медленнее классической диффузии, поскольку диффузант захватывается ловушками (дефектами, адсорбционно– или химически активными центрами), уходит в боковые,

тупиковые пути, и на некоторое время или навсегда выводится из миграционного процесса. Супердиффузия [40,85] осуществляется со скоростями, существенно превышающими классическую диффузию. Этот режим наблюдается, если в системе есть облегчённые пути (например, трещины, микропоры и т. п.) или присутствуют процессы случайной или направленной адвекции (увлечение диффузанта потоками флюидов). Аномальная диффузия встречается в таких областях, как диффузия в пористых материалах, «скользящая» диффузия по твёрдой поверхности и т. п.

1.8.1 Аномальная диффузия.

Класс явлений, в которых средний квадрат смещений не является линейной функцией от времени, а описывается степенным законом, был назван аномальной диффузией, которая может быть двух типов – супердиффузия (ускоренное блуждание) и субдиффузия (замедленное блуждание).

При чисто диффузионном контроле процесса массопереноса бора к фронту реакции с учетом того, что весь поступающий бор расходуется на реакции, то есть накопления свободного бора в насыщающем материале не происходит, можно записать следующее выражение [86,3]:

$$\frac{dh}{d\tau} = D \cdot \frac{c_0}{h}, \quad (1.8)$$

где h – толщина диффузионного слоя;

τ – время процесса насыщения;

D – коэффициент диффузии бора в диффузионном слое;

C_0 – концентрация атомарного бора на наружной поверхности слоя.

Разделив выражение (1.8) на $\frac{dh}{d\tau}$, и, проинтегрировав результат, получим выражение:

$$\int h dh = Dc_0 \int d\tau \quad (1.9)$$

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

$$h^2 = 2DC_0\tau + const \quad (1.10)$$

Учитывая, что при $\tau = 0$ толщина диффузионного слоя $h = 0$, таким образом, решая выражение (1.10) относительно этих условий, находим значение $const = 0$. Принимая концентрацию диффузионно-активных атомов бора на поверхности образца $C_0 = 1$ в случае однокомпонентного насыщения бором – борирования, получаем закон роста диффузионного слоя:

$$h^2 = 2D\tau \quad (1.11)$$

Откуда коэффициент диффузии:

$$D = \frac{h^2}{2\tau} \quad (1.12)$$

Основной закон броуновского движения частиц в однородной среде по закону – \sqrt{t} . Однако, в условиях супердиффузии диффузионный пакет расплывается значительно быстрее, а при субдиффузии значительно медленнее, чем при классической диффузии. В общем случае закон записывают в виде:

$$\sigma^2 = \langle r^2 \rangle \propto t^\gamma, \quad (1.13)$$

где r – координата блуждания, t – время ($t \gg 0$), $0 < \gamma < 2$; при $\gamma = 1$ – классическое блуждание, при $0 < \gamma < 1$ – субдиффузия (замедленная диффузия в сильно разупорядоченных материалах, диффузия по фракталам), $1 < \gamma < 2$ –

супердиффузия (ускоренная, фрактальная диффузия), при $\gamma = 2$ – распределение Коши [40,70].

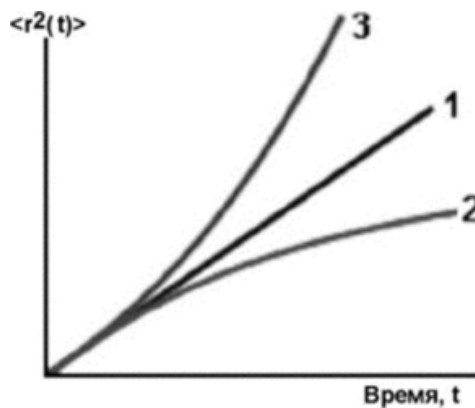


Рисунок 1.5 – Средний квадрат смещения $\langle r^2(t) \rangle$ для различных типов диффузии: 1 – нормальная диффузия, $\langle r^2 \rangle \sim t$; 2 – субдиффузия, $\langle r^2(t) \rangle \sim t^\gamma$, $\gamma < 1$; 3 – супердиффузия $\langle r^2(t) \rangle \sim t^\gamma$, $\gamma > 1$ [87,9]

При субдиффузии наличие ловушек приводит к расходимости среднего времени ожидания скачков, происходит замедление процесса переноса, и миграция перестает зависеть от времени. При супердиффузии частицы совершают скачки произвольной длины, миграция со временем ускоряется и может стать бесконечно большой.

1.8.2 Аномальный массоперенос.

Аномальный ускоренный массоперенос, в том числе его частный случай – диффузия, в сталях и сплавах представляет собой результат одновременного действия нескольких процессов различной физической природы.

Явление аномальной (ускоренной) твердофазной диффузии в металлах и сплавах было впервые обнаружено в 1975 г. [88]. Подобный эффект был также обнаружен при химико-термической обработке или так называемом высокотемпературном ($t = 900-1000$ °C) диффузионном легировании металлических порошков различными элементами в подвижной насыщающей смеси с целью получения специальных сплавов [89]. В процессе диффузии в

условиях контактной (поверхностной) высокотемпературной микропластической деформации металлических частиц элементов вглубь железа выяснено, что эффективный коэффициент диффузии $D_{\text{eff}} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ (выше значения коэффициента объемной диффузии D_v в 6 раз), что связано с уменьшением размера зерен и соответственно, с увеличением роли зернограничной диффузии [90].

Как говорилось выше, аномальный массоперенос связан с диффузионным процессом, который зависит от протекания химических реакций между компонентами, участвующими в процессе, а, значит, связан с градиентом химического потенциала, то есть с тепловым эффектом химических реакций, а также с градиентом температур. Движущая сила диффузии определяется градиентом химического потенциала (свободной энергии) диффундирующего компонента $\partial\mu/\partial x$. Диффузионный поток J (количество вещества, продиффундировавшего в единицу времени через единицу площади, перпендикулярной направлению диффузии) пропорционален этому градиенту:

$$J = -L \frac{\partial\mu}{\partial x}, \quad (1.14)$$

где L — коэффициент пропорциональности, определяющий скорость выравнивания химического потенциала в системе, и зависящий от температуры, давления и состава сплава.

На практике для определения диффузионных потоков при химико-термической обработке пользуются не градиентом химического потенциала, а градиентом концентрации, который определяется экспериментально по распределению концентрации диффундирующего элемента.

Выражение (1.14) в этом случае примет вид:

$$I = -D \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (1.15)$$

Коэффициент диффузии D в уравнении (1.15) зависит от температуры и свойств диффундирующего вещества (он численно равен диффузионному потоку при градиенте концентрации, равном 1). Знак минус в правой части уравнения (1.15) показывает, что диффузионный поток направлен в сторону убывания концентрации. Если концентрация изменяется во времени (условие баланса вещества), то процесс диффузии описывается вторым законом Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (1.16)$$

Если считать, что коэффициент диффузии в малой степени зависит от концентрации, то второй закон Фика примет вид [91]:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (1.17)$$

Градиент температуры – $\text{grad}(t)$ – вектор, направленный по нормали к изотермической поверхности и численно равный производной от температуры по этому направлению. Согласно основному закону теплопроводности – закону Фурье, вектор плотности теплового потока, передаваемого теплопроводностью, пропорционален градиенту температуры:

$$q = -\lambda \text{grad}(t) \quad (1.18)$$

где λ – коэффициент теплопроводности вещества Вт/(м·К). Вектор q направлен противоположно вектору $\text{grad}(t)$, то есть в сторону наибольшего уменьшения температуры.

Тепловой поток δQ через произвольно ориентированную элементарную площадку dF равен скалярному произведению вектора q на вектор элементарной площадки dF , а полный тепловой поток Q через всю поверхность F определяется интегрированием этого произведения по поверхности F :

$$Q = \int_F q dF. \quad (1.19)$$

Коэффициент теплопроводности λ в законе Фурье углеродистых сталей $\lambda \approx 50 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ [92].

Эксперименты, направленные на формирование обширной диффузионной зоны, и исследование причин диффузии проводятся различными методами. Эксперименты показывают, что основной причиной перемещения растворенного вещества служат разность его концентраций в соседних объемах и стремление к равномерному распределению. Длительность протекания физико-химического процесса определяется как технологическими параметрами методов, так и свойствами применяемых в экспериментах материалов. Формирование диффузионной зоны заканчивается на стадии взаимной диффузии химических элементов.

В [93] приведены результаты исследований по трансформации границы раздела и формированию обширной диффузионной зоны в результате реакционной диффузии элементов в системе никель-алюминий, интерметаллические соединения которой обладают высокими прочностными свойствами, а интерметаллическое соединение Ni_3Al обладает еще и аномальной зависимостью прочности от температуры. Эксперименты по формированию диффузионной зоны показали, что путем термической активации реакционной диффузии в биметаллических образцах никель и алюминия системы никель-алюминий, границы раздела в двухслойном композите никель-алюминий и обширной диффузионной зоны, сформированы в результате реакционной диффузии элементов на границе при термообработке в печи и при обработке электронным пучком. Показано, что в отсутствие диффузионной зоны значения микротвёрдости на границе меняется скачком, в то время как монотонный переход микротвердости от покрытия к подложке свидетельствует о развитой диффузионной зоне. Также выявлено влияние параметров электронного пучка на фазовый состав и геометрию

интерметаллическое покрытие диффузионная зона-подложка, а диффузионная зона представляет собой макроскопическую область трансформации границы раздела покрытие-подложка, в окрестности которой сформирована смесь интерметаллических фаз системы никель-алюминий и твердого раствора никеля в алюминии за счет протекания аномального диффузионного процесса переноса компонент в зону реакции в условиях термического и химического градиентов. Исследовав прочностные свойства и фазовый состав по сечению покрытие – диффузионная зона-подложка, выявлено их плавное снижение от материала покрытия к материалу подложки, результатом чего является высокая адгезионная прочность.

Диффузионная зона, исследованная в работах [94,95], представляет собой макроскопический объект на границе раздела биметалла никель/алюминий, тем самым свидетельствует о макроскопическом диффузионном пути диффузантов. Измеренные диффузионные параметры диффузионной зоны на границе раздела биметаллического образца свидетельствуют о том, что по мере увеличения времени выдержки растет коэффициент диффузии, а увеличение коэффициента диффузии, очевидно, связано с формированием разветвленных межкристаллитных и межфазных границ в ходе синтеза в диффузионной зоне интерметаллических соединений. Совокупность интерметаллических фаз и твердых растворов определяет прочностные свойства диффузионной зоны, следовательно, и адгезионную прочность биметаллического агрегата.

В [94] авторами показано, что при термической активации взаимной диффузии в биметаллическом образце титан/алюминий при 700 °С в течение 2 часов наблюдается формирование диффузионной зоны, в которой распределение фазовых составляющих в окрестности границы раздела представляет собой функцию с максимумом. Согласно приведенным в статье [86] данным диффузионная зона представляет собой область концентрации многофазной (например, двухфазной) структуры, шириной около 100 мкм с максимумом микротвердости величиной около 3500 МПа. Увеличение времени выдержки биметаллического образца при 700 °С значительно увеличивает

ширину диффузионной зоны. Показано, что выдержка при 700 °С в течение 8 часов сопровождается увеличением ширины диффузионной зоны примерно до 200 мкм.

В работе [96] представлены способы формирования покрытий, содержащих интерметаллические соединения системы Ni-Al, на подложке из алюминия или его сплава включает детонационное нанесение на подложку слоя порошкового никеля с получением двухслойного композита и последующую его обработку.

На алюминиевые подложки детонационным путем наносили порошковый никель толщиной около 0,4-0,45 мм. Затем полученный двухслойный материал был подвергали термообработке: в электропечи при температуре около 600 °С в течении 1,0 часа; электронным пучком путем сканирования пучка по поверхности с подплавлением приповерхностного слоя; а также обрабатывали со стороны никеля поверхностными вихревыми токами высокой интенсивности, возбуждаемыми в поверхностном слое индуктором индукционной установки, до подплавления приповерхностного слоя алюминиевой подложки. Микроструктура и измерения микротвердости, приведенные в указанной работе, свидетельствуют, что между сформированным покрытием, представляющей собой смесь фаз системы Ni-Al и твердого раствора никеля в алюминии, имеющих микротвердость 200-240 кг/мм², и матрицей с микротвердостью около 30 кг/мм², сформирована обширная диффузионная зона шириной около 1 мм, в которой микротвердость монотонно снижается от максимального значения до минимального.

Как следует из приведенных в [96] данных покрытие характеризуется хорошо развитой диффузионной зоной, а фазовый состав, определяющий механические свойства покрытия, представляет смесь фаз NiAl₃, Ni₂Al₃, NiAl, Ni₃Al системы Ni-Al с преимущественной фазой NiAl. Такое покрытие характеризуется максимально возможной адгезионной прочностью, определяемой соотношением между содержанием интерметаллической фазы и твердого раствора никеля в алюминии. Авторами отмечено, что фазовый состав

покрытия существенно зависит от энергии электронного пучка, а сканирование по поверхности особенно большой площади электронного пучка требует больших затрат времени, что снижает возможности способа.

Авторы [96] говорят, что инициирование и поддержание реакции индукционным способом, осуществляемое на большой площади упрочняемой поверхности алюминия или его сплавов, определяется формой индуктора индукционной установки при этом производительность способа высокая, так как время индукционного возбуждения вихревых токов в поверхностном слое составляет несколько секунд.

Выводы по главе 1

1. Из анализа литературы следует, что основной механизм диффузии – атом-вакансионный, где диффузия и обмен по междоузлиям наиболее способствуют образованию диффузионных слоев в растворах замещения и соединениях.

2. Модификация поверхностного слоя стали эффективно осуществляется не только в условиях высоких температур, но и в условиях химических градиентов. Все это в совокупности приводит к стимулированию диффузионных процессов в поверхностном слое металлов.

3. Среди множества вариантов ХТО процессы борирования (насыщения поверхностного слоя бором и формирования обширных боридных покрытий) занимают особое место – боридные слои, характеризуются уникальным комплексом физико-химических свойств [2]. Во-первых, высокая твердость боридных покрытий, превосходит твердость стали после термообработки, что способствует высокой износостойкости борированных слоев условиях трения и износа [2]. Во-вторых, образование металлической связи борированных слоев в контакте с холодными металлами в процессе трения значительно ниже, чем у закаленных сталей, что значительно повышает износостойкость инструмента, работающего без смазки или с ограниченной ее подачей.

4. Интенсификация процессов борирования может быть достигнута повышением температур в пределах 850–1350 °С при использовании токов высокой частоты [97]. При этом из-за нагрева только поверхностных слоев деталей удастся избежать их перегрева, отказаться от длительной последующей термообработки и восстановления оптимальной структуры глубоких слоев металла.

5. Основной движущей силой диффузии при химико-термической обработке является не только градиент концентрации диффундирующего компонента, но и градиент его химического потенциала, то есть парциальной свободной энергии. Причиной повышения термодинамической активности, вызывающей восходящую диффузию, может быть не только наличие активатора в обмазке, но и температурный градиент.

6. Важная роль в скорости процесса насыщения принадлежит мощности диффузионного источника. Рассматривая влияние различных факторов на скорость диффузионного насыщения, принимается за аксиому бесконечно большая мощность диффузионного источника: считается, что приток насыщающего элемента из активной среды бесконечно быстр в сравнении со скоростью отвода элемента вглубь металла диффузионным путем. Коэффициент диффузии (D) можно рассматривать как характеристику интенсивности процесса перераспределения элементов. Он является одной из важных величин, определяющих скорость диффузионного насыщения. Об этом говорит его размерность [$\text{м}^2/\text{с}$], то есть коэффициент определяет количество атомов, прошедших через единичную площадку за единицу времени. D зависит от природы растворителя и растворенного вещества, от структурных факторов и очень сильно от температуры [98].

7. Если процесс диффузии вглубь металла протекает настолько быстро, что оказывает влияние на концентрацию элемента на поверхности раздела, уменьшая ее, то для большинства случаев необходимо считать, что количество вещества, протекающего через границу раздела в единицу времени, обратно

пропорционально разности между предельно достижимой на данной поверхности концентрации и фактической ее величиной.

8. Существуют следующие варианты распределения насыщающего элемента вглубь слоя:

а) мощность источника достаточно велика и превышает возможности диффузионного отвода (диффундирующий элемент накапливается в слое, а его концентрация по глубине слоя описывается кривой с перегибом);

б) образуется равновесие внешнего и внутреннего диффузионных потоков (концентрация диффузии вглубь слоя описывается прямой линией);

в) диффузионный отвод превосходит мощность источника (концентрация насыщаемого элемента на поверхности подложки остается постоянной, концентрация диффундирующего элемента по глубине описывается вогнутой параболой. Этот случай характерен не для поверхности раздела металла и активной среды, а для поверхности раздела двух фаз внутри слоя. Если для фазы с меньшей концентрацией характерна очень высокая скорость отвода насыщающего компонента, это может привести к постепенному сдвигу границы раздела фаз в сторону поверхности металла, то есть к диффузионному рассасыванию фазы с более высокой концентрацией).

9. Необходимо обратить внимание на то, что диффузионных источников постоянной мощности на практике вообще не существует; если бы через границу раздела двух фаз диффузионного слоя – высоко- и низкоконцентрированной – в единицу времени диффундировало одинаковое количество насыщающего компонента, неизбежно было бы накопление его в глубоко лежащих объемах диффузионного слоя, то есть непрерывное увеличение относительной толщины низкоконцентрированных фаз. В действительности обычно имеет место обратное: например, увеличение продолжительности борирования приводит к повышению объемной доли высокобористой фазы FeB в слое. Это указывает на значительную замедленность процесса твердофазной диффузии [99].

Из приведенных выводов можно сформулировать цель исследования:

Исследовать процессы формирования обширной диффузионной зоны в ходе борирования углеродистой стали, ее структурное состояние, разработать методы интенсификации диффузионных процессов в поверхностных слоях.

Для достижения исследовательской цели поставлены следующие задачи:

1. Разработать составы борсодержащих насыщающих паст и шихты для борирования поверхностных слоев углеродистых сталей.

2. Разработать оптимальные методы активизации диффузионных процессов в поверхностных слоях углеродистой стали 20, сопоставляя химико-термическую обработку с борированием углеродистой стали 20 в электрической дуге в ходе микродугового борирования, в ходе индукционного воздействия и в ходе нагрева в муфельной печи.

3. Исследовать механические свойства (распределение микротвердости по сечению), структуру, фазовый состав борированных поверхностных слоев стали 20, установить структурные и фазовые особенности обширной диффузионной зоны.

4. Определить параметры диффузионных процессов при насыщении поверхностных слоев углеродистой стали 20 путем анализа макроскопически обширной диффузионной зоны.

Глава 2. Методы борирования углеродистых сталей

§ 2.1 Особенности метода борирования среди методов химико-термической обработки (ХТО)

Среди методов ХТО можно выделить наиболее распространенные – это цементация, нитроцементация, азотирование, борирование.

Наиболее изучены и просты в исполнении следующие способы химико-термической обработки, распространенные в промышленности:

Цементация – насыщение поверхности изделия углеродом при нагреве в соответствующей среде – карбюризаторе – с целью повышения износостойкости. В результате чего поверхностный слой обрабатываемого материала приобретает высокую твердость и износостойкость, повышается предел контактной выносливости и предел выносливости при изгибе и кручении. Цементацию проводят при температурах выше точки A_{c3} (930-950 °С). После цементации выполняют закалку и низкий отпуск, что формирует окончательные свойства цементированного изделия [100].

Структура поверхностного слоя цементованной стали состоит из нескольких зон: поверхностной – заэвтектоидной (перлит + цементит), эвтектоидной – перлитной и доэвтектоидной – перлитно-ферритной. Глубина поверхностного упрочнения при этом методе составляет до 1,5 мм. Границей цементованной зоны считается структура, состоящая из 50 % перлита и 50 % феррита, что соответствует концентрации углерода равной 0,4 масс. % [101].

2. Нитроцементация (цианирование) – комбинированный процесс – одновременное насыщение поверхности азотом и углеродом. Во время нитроцементации осуществляется диффузионное насыщение поверхностного слоя стали одновременно углеродом и азотом при температуре 840-860 °С в газовой среде, состоящей из науглероживающего газа и аммиака.

Продолжительность процесса 4-10 ч. Основное назначение нитроцементации – повышение твердости, износостойкости и предела выносливости стальных деталей. Установлено, что при одновременной диффузии углерода и азота ускоряется диффузия углерода. Скорость роста нитроцементированного и цементированного слоев на глубину 500 мкм практически одинакова, хотя температура нитроцементации почти на 100 °С ниже температуры цементации. [100]

При оптимальных условиях насыщения структура нитроцементированного слоя состоит из мелкокристаллического мартенсита, небольшого количества мелких равномерно распределенных карбонитридов и 30-50 % остаточного аустенита. Твердость слоя после закалки и низкого отпуска 58-60 HRC, 570-690 HV [100]. Максимальные показатели прочности достигаются только при оптимальном содержании на поверхности нитроцементированного слоя углерода и азота. [100]. Содержание углерода на поверхности составляет 0,7-0,9 %, азота – 0,3-0,4 % [101]. Толщина нитроцементированного слоя обычно составляет 200-800 мкм.

3. Азотирование – насыщение поверхности азотом – ведут в диссоциированном аммиаке NH_3 (25-60%) [100]. Азотирование очень сильно повышает твердость поверхностного слоя, его износостойкость, предел выносливости и сопротивление коррозии в таких средах, как атмосфера, вода, пар и др. Твердость азотированного слоя заметно выше, чем твердость цементированного, и сохраняется при нагреве до высоких температур 450-500 °С, тогда как твердость цементованного слоя, сохраняется только до 200-225 °С. При азотировании обрабатываемой поверхности происходит диссоциация NH_3 с образованием ионов азота, которые адсорбируются поверхностью, и диффундируют в глубь металла. Азотированный слой по твердости (300-350 HV) уступает по сравнению с борированием. Твердость достигается за счет образования нитридов. Для работы этого метода должны присутствовать элементы, образующие нитриды; эти элементы включают хром, молибден и алюминий [102].

Термостойкость азотированного слоя по некоторым литературным данным 600-650 °С [103]. При отжиге при температуре около 900-920 °С азотированный слой почти «рассосется». При этом повышается остаточный аустенит и прокаливаемость, потому что азот уйдет в глубину – получится толстый слой, до миллиметра, но концентрация будет низкой – около 0,1%. Однако даже 0,1% заметно влияет на свойства.

4. Борирование – это процесс насыщения металлов и сплавов бором. Борирование проводят с целью повышения износостойкости (в условиях трения скольжения со смазкой или без нее, абразивного износа, фреттинг-коррозии и т.д.), коррозионной стойкости железоуглеродистых сплавов во многих агрессивных средах и окалиностойкости при температурах до 650 °С [22,24,39,104-106]. Это один из наиболее эффективных и универсальных процессов химико-термической обработки.

Боридные слои отличаются высокой твердостью и износостойкостью – и вряд ли какой-нибудь другой способ поверхностного упрочнения может конкурировать с борированием [104,106].

Согласно диаграмме состояния бор-железо [107], приведенной на рисунке 2.1, борирование железа теоретически возможно начиная с температуры 870 – 890 °С. При этом последовательно образуются следующие соединения: моноборид железа FeB – с содержанием бора около 49%, гемиборид железа с массовой долей бора около 34%. Данные соединения являются устойчивыми вплоть до комнатной температуры [108].

Моноборид железа является устойчивым во всем температурном интервале существования и плавится конгруэнтно. Гемиборид железа образуется по перитектической реакции: $FeB + Fe \rightarrow Fe_2B$ [108].

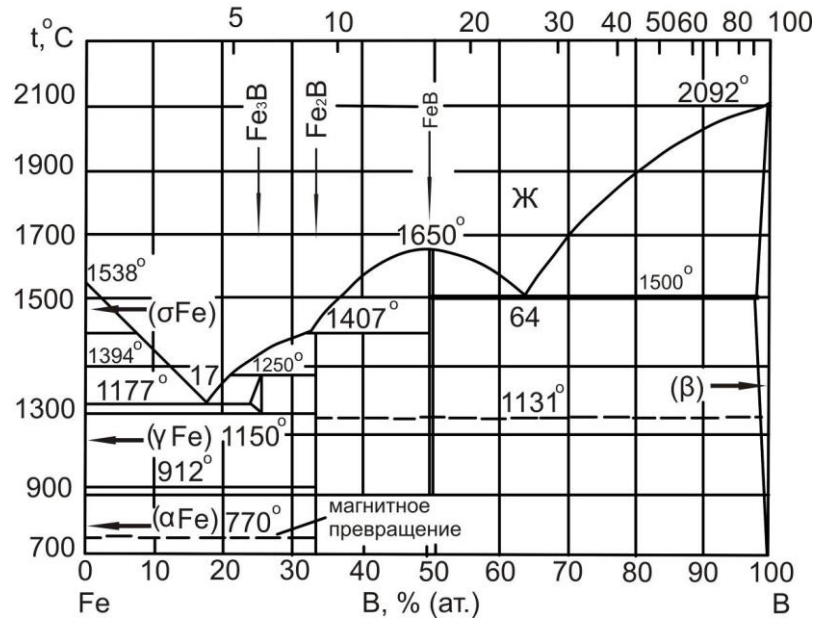


Рисунок 2.1 – Диаграмма состояния Бор-Железо [107]

При охлаждении до температуры 1407 °С и существует вплоть до комнатной температуры. В интервале температур 1150 – 1250 °С по перитектическим реакциям: $Fe_2B + Fe \rightarrow Fe_3B$; $FeB + 2Fe \rightarrow Fe_3B$ образуется соединение Fe_3B по строению и свойствам похожее на цементит. При охлаждении ниже температуры 1150 °С со скоростью ниже 600 °С/с оно распадается на железо, твердый раствор бора в железе и частично – гемиборид железа. При охлаждении со скоростью 600 °С/с и выше триборид железа стабилизируется и частично существует даже при комнатной температуре. Однако данное соединение является метастабильным с периодом полураспада 150 лет. В данном случае оно распадается на твердый раствор бора в железе. Примеси углерода в железе также стабилизируют триборид железа за счет замены атомов бора на атомы углерода – в результате чего образуются карбобориды железа различной стехиометрии и с общей формулой $Fe_3(C,B)$. Данные соединения при комнатных температурах являются стабильными. Как видно из диаграммы, температурный интервал диффузионного борирования относительно узок: от 870 до 1177 °С, так как при 1177 °С при концентрации бора около 17% образуется легкоплавкая эвтектика, что чревато оплавлением

насыщаемой детали и в результате – ее браку из-за потери геометрической формы. Поэтому процесс диффузионного борирования ограничивают верхним пределом температуры насыщения 1150 °С. На практике же борирование проводят при температуре около 950 °С.

Борирование получило широкое распространение. С помощью борирования возможно повышение износостойкости в 3-50 раз по сравнению с термообработкой и в 1,5-15 раз в сравнении с традиционными способами ХТО. Диффузионное борирование в 3-5 раз повышает жаростойкость сталей [2-4,53]. Борированная сталь обладает высокой теплостойкостью (+900-950 °С) и жаростойкостью (+800 °С) [109]. На практике борирование применяют для повышения износостойкости втулок грязевых нефтяных насосов, дисков пяты турбобура, вытяжных, гибочных и формовочных штампов, деталей пресс форм и машин для литья под давлением. Стойкость указанных деталей после борирования возрастает в 2-10 раз.

В таблице 2.1 приведены сравнительные показатели твердости при различных процессах ХТО.

Таблица 2.1
Сравнительные показатели твердости

№	Процесс	Твёрдость (HV)	Толщина диффузионного слоя (мм)
1	Цементация	500-700	0,4-4,5 мм [110]
2	Нитроцементация	570-690	0,15-1,6 [110]
3	Азотирование	300-350	0,1-0,8 [110]
4	Борирование	1800-2000	0,15-0,25 [110]

Из таблицы 2.1 видно, что толщина диффузионного слоя в процессе борирования меньше, чем в других процессах ХТО. Но это достаточно эффективный процесс и экономичный по сравнению с традиционными процессами ХТО.

К более перспективным способам ХТО можно отнести – хромирование, борирование, титанирование, алитирование, силицирование, а также различные их комбинации (карбоборирование, борохромирование, боротитанирование и т.п.). Перечисленные способы химико-термической обработки в различной степени значительно превосходят традиционные (цементацию, азотирование, цианирование), но их применение ограничивается недостаточной изученностью процессов, более высокими требованиями к оборудованию, условиям процесса, в некоторых случаях – более высокие затраты) [3,24,110]. Главным преимуществом борирования перед другими способами химико-термической обработки стоит отметить более высокую поверхностную твердость борированной стали, а глубина обработки не зависит от формы обрабатываемой поверхности.

Борирование выполняют различными методами.

§ 2.2 Методы борирования сталей

1. Электролизное борирование проводят при электролизе расплавленной буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) [55].

2. При газовом борировании, дающем хорошие результаты, насыщение ведут в среде диборана B_2H_6 или треххлористого бора BCl_3 в смеси с водородом.

В результате этих процессов образуется диффузионный слой, который состоит из боридов FeB (на поверхности) и Fe_2B . Толщина слоя 0,1-0,2 мм. Борированный слой обладает высокой твердостью (1800-2000 HV), износостойкостью (главным образом, абразивной), коррозионной стойкостью, окалиностойкостью (до 800 °C) и теплостойкостью.

3. Индукционное борирование занимает особое место среди методов поверхностного упрочнения в машиностроении и широко используется при легировании поверхности упрочняющими добавками, в том числе насыщение поверхности стальных деталей бором [111-114]. Используя этот метод можно

проводить поверхностное упрочнение деталей как простой, так и сложной формы.

Принцип индукционного нагрева заключается в преобразовании энергии электромагнитного поля, поглощаемой электропроводным нагреваемым объектом, в тепловую энергию. Через индуктор пропускают переменный электрический ток, в результате чего вокруг индуктора возникает изменяющееся во времени переменное магнитное поле. Это – первое превращение энергии электромагнитного поля, описываемое первым уравнением Максвелла. Под действием электрического поля, согласно закону Ома, возникают токи проводимости (вихревые токи – токи Фуко), которые замыкаются в массе, образуя вихревые контуры токов. Вихревыми токами называются электрические токи, возникающие вследствие электромагнитной индукции в металле при изменении пронизывающего ее магнитного потока. Характерной особенностью вихревых токов является концентрация их на поверхности металла. Это – второе превращение энергии электромагнитного поля, описываемое вторым уравнением Максвелла. В нагреваемом объекте энергия индуктированного переменного электрического поля необратимо переходит в тепловую. Такое тепловое рассеивание энергии, следствием чего является нагрев объекта, определяется существованием токов проводимости (вихревых токов). Это – третье превращение энергии электромагнитного поля, причем энергетическое соотношение этого превращения описывается законом Ленца-Джоуля [115].

Высокая плотность токов на поверхности металла вызывает нагрев его до высоких температур, обеспечивающих возможность протекания фазовых превращений. Основными факторами при электронагреве являются температура, скорость нагрева и глубина проникновения тока. Температура и скорость нагрева при индукционном нагреве зависят от количества выделившегося тепла, которое можно определить по уравнению (2.1)

$$Q = 0,239 I^2 R \tau, \quad (2.1)$$

где Q – количество тепла, кал.; I – сила тока, А; R – сопротивление проводника, Ом; τ – время воздействия тока, сек.

Изменяя силу тока, можно получить необходимую температуру нагрева и скорость нагрева поверхностного слоя изделия. Скорость нагрева в индукционным нагревом большая – от 50 до 1000 °/сек., скорость нагрева в печи составляет 40-50 °/сек. Глубину проникновения тока для стали можно определить по формуле (2.2)

$$h = \frac{500}{\sqrt{\nu}}, \quad (2.2)$$

где h – глубина проникновения тока, см; ν – частота тока, Гц. Регулируя частоту тока, можно получить слой любой толщины [116].

Описанные превращения энергии электромагнитного поля дают возможность [115]:

1) передать электрическую энергию индуктора в нагреваемый объект, не прибегая к контактам (в отличие от печей сопротивления);

2) выделить тепло непосредственно в нагреваемом объекте, в результате чего использование тепловой энергии оказывается наиболее совершенным и скорость нагрева значительно увеличивается.

В результате индукционного борирования формируется упрочненный слой, состоящий из нескольких зон (см. рис. 2.2):

– поверхностная зона, содержащая фазу FeB, под которой располагается зона фазы Fe₂B;

– гетерофазная зона с незначительным содержанием бора.

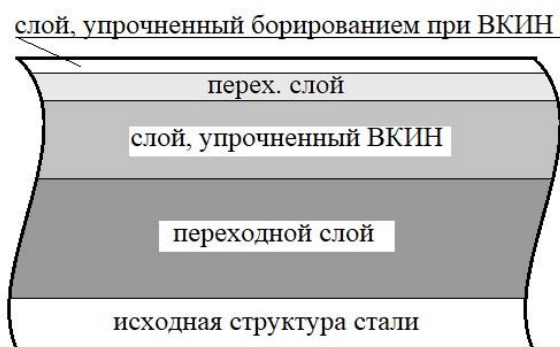


Рисунок 2.2 – Структура слоя, упрочненного борированием при высококонцентрированном индукционном нагреве (ВКИН)

Выявлены достоинства метода [111]:

- эффективность борирования;
- безопасность изготовления шихты и удобство работы с ней;
- возможность проведения процесса борирования при максимально высокой температуре высокоэнергетического индукционного нагрева поверхностного слоя стали (вплоть до подплава);
- экономическая доступность компонентов, входящих в состав паст;
- относительно низкие значения остаточных напряжений в поверхностном слое стали после борирования.

4. Борирование в печах.

Борирование производят в печах различного типа: шахтных, муфельных, камерных и др. Процесс печного борирования проходит от 30 минут до 8-12 часов при температуре 800-1100 °С в зависимости от марки упрочняемой стали.

При нагревании происходит разложение активаторов. Выделяющиеся при этом газы вытесняют из контейнера воздух и препятствуют окислению борлируемой детали. В результате взаимодействия компонентов боросодержащей шихты и выделенных газов образуются различные соли бора, которые осуществляют перенос бора в насыщаемую поверхность. Образование борированного слоя в порошковых смесях протекает медленно по причине низкой реакции среды, а малая теплопроводность порошковых смесей и расход тепла на прогрев контейнеров влияют на продолжительность процесса

борирования [117]. С увеличением в борлируемых сталях содержания углерода уменьшается толщина борированного слоя. По мере увеличения слоя углерод оттесняется вглубь образца, т.к. почти не растворяется в фазах FeV и Fe_2V . Для ослабления этого явления увеличивают время борирования [114].

5. Микродуговое борирование.

Эффективным способом концентрированного энергетического воздействия на поверхность стальных изделий является микродуговая химико-термическая обработка (МДХТО), предусматривающая электронагрев изделия [106]. Такой процесс характеризуется возникновением микродуговых разрядов, концентрирующихся в микрообъемах порошка вокруг изделия вследствие увеличения плотности тока в направлении от контейнера к образцу. Температура нагрева изделия составляет $900\text{--}1250\text{ }^{\circ}\text{C}$, однако локальный нагрев в местах контакта микродуг с поверхностью образца может достигать нескольких тысяч градусов [118].

Применение микродуговой химико-термической обработки позволяет интенсифицировать процесс диффузионного борирования по сравнению с традиционными методами и обеспечить формирование на поверхности стальных изделий упрочненного композиционного слоя с гетерогенной структурой и образованного по диффузионно-кристаллизационному механизму.

Наплавка представляет собой способ нанесения дополнительного слоя металла на поверхность различных изделий и деталей посредством сварки. Суть процесса состоит во взаимопроникновении раскаленных материалов друг в друга, происходящем на молекулярном уровне. Для этого поверхностный слой основного материала нагревается до расплавления теплом горячей сварочной дуги на небольшую глубину, а присадка – до жидкого состояния. При помощи этого метода можно не только восстановить первоначальные свойства детали, но и образовать слой, обладающий конкретными физико-механическими свойствами и придать ему дополнительные ценные

характеристики, такие как: повышение износостойкости, антикоррозийности, прочности, твердости и других свойств основного материала.

Сварочный флюс при микродуговом плавлении выполняет ту же роль, что и покрытие электрода или защитный газ. С применением сварочного флюса в процессе микродугового борирования решаются основные задачи:

- на поверхности стального образца формируется наплавка;
- происходит защита расплавленного металла от воздуха;
- обеспечивается стабильное горение сварочной дуги;
- обеспечивается стабильный капельный перенос плавящегося металла

электродной проволоки в сварочную ванну.

Преимуществами МДХТО под флюсом являются:

- высокая мощность расплавления;
- высокая скорость наплавки;
- низкие потери (например, брызги, угар, окалина);
- большая глубина провара;
- хорошее качество наплавляемого шва.
- возможное дополнительное легирование сварочной ванны через

сварочный флюс;

- нет опасности дыма и ультрафиолетового излучения.

6. Электронно-лучевое борирование.

Электронно-лучевое борирование осуществляется в высоком вакууме воздействием электронных пучков на борсодержащие обмазки. На обрабатываемую поверхность наносятся обмазки – насыщающая (на основе карбида бора или аморфного бора со связующим) или реакционная (стехиометрическая смесь оксида переходного металла, борлирующего компонента и углерода), затем производится ее электронно-лучевой нагрев [119]. Образцы обрабатывали в вакууме при давлении $P=2 \times 10^{-3}$ Па электронным пучком с удельной мощностью $(2 \div 2,5) \times 10^3$ Вт/см² в течение 2 ÷ 5 минут [120].

Достоинствами такой обработки являются [115]:

- значительное сокращение времени обработки (в десятки раз);
- возможность упрочнять определенные участки поверхности изделий;
- возможность получения особых свойств на поверхности за счет варьирования состава обмазки.

В отличие от других технологий применение электронно-лучевой обработки позволяет существенно повысить пластичность боридного слоя, что значительно расширяет номенклатуру упрочняемых изделий и область применения борирования, а также повышает эксплуатационную стойкость таких изделий. Проведение борирования с участием интенсивных электронных пучков принципиально изменяет структуру слоя, морфологию выделяющихся фаз, характер и распределение формирующихся в приповерхностной зоне соединений. Степень этих изменений может надежно контролироваться режимами, в частности, радиационно-термического воздействия. Возникла принципиальная возможность создания композиционного борированного слоя с гетерогенной дисперсной, а не столбчатой морфологией расположения боридных кристаллов, а также с так называемой структурой китайских иероглифов. Конструирование различных композиционных слоев, сочетающих по-разному «твердые» и «мягкие» фазы, дает возможность получать на поверхности сталей борированные слои, обладающие различной пластичностью [120].

§ 2.3 Материалы, оборудование и методики экспериментальных исследований

2.3.1 Порошок железный распыленный (ПЖР).

В составах шихты и обмазок применялся порошок железный распыленный (ПЖР) – ГОСТ 9849-86 [121], химический состав которого представляет собой:

Таблица 2.2
Состав ПЖР

Элемент	Массовая доля элементов, % (не более)
железо	Основная часть
углерод	0,05
кремний	0,08
марганец	0,20
сера	0,02
фосфор	0,02
кислород	0,5

2.3.2 Борная кислота.

Белый или почти белый порошок в виде мелких бесцветных, блестящих, слегка жирных наощупь кристаллов, без запаха; водный раствор имеет слабокислую реакцию [122].

Борная (ортоборная) кислота (вещество) – бесцветные кристаллы со слоистой кристаллической решеткой. Плотность – 1,46 г/м³. При медленном нагревании ортоборная кислота при 107,5 °С превращается в метаборную кислоту (HBO₂), при 160 °С – в оксид бора (B₂O₃). Температура плавления – 170,9 °С [123].

2.3.3 Сталь 20 (Ст20).

Сталь 20 (Ст20) – одна из самых распространенных марок стали для производства изделий и составляющих на производстве.

Ст20 используется в процессе производства тех деталей, которые работают со сравнительно небольшим нагружением, а также может быть использована в процессе изготовления особо тонких деталей, в большинстве

своим работающим на истирание. Химико-термическая обработка наделяет сталь 20 всеми необходимыми свойствами для использования ее в качестве основы для деталей, главной особенностью которых является высокий уровень прочности поверхности. В процессе термической обработки структуру Ст20 можно изменить до пакетного мартенсита. Данные преобразования структуры приведут к тому, что прочность стали увеличится, а ее пластичность, наоборот, уменьшится [124].

Таблица 2.3

Характеристики материала сталь 20 [125]

Марка стали	20
Классификация стали	Сталь конструкционная углеродистая качественная
Применение стали	Трубы перегревателей, коллекторов и трубопроводов котлов высокого давления, листы для штампованных деталей, цементируемые детали для длительной и весьма длительной службы при температурах до 350 °С

Таблица 2.4

Химический состав (массовая доля элементов, %) материала сталь 20 [125]

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	As	Fe
0.17 – 0.24	0.17 – 0.37	0.35 – 0.65	до 0.25	до 0.04	до 0.04	до 0.25	до 0.25	до 0.08	~98

Для проведения экспериментальных работ с применением микро-дугового борирования была использована железная труба (материал – сталь 20) диаметром $d=20$ мм.

Для исследований в муфельной и индукционной печах применялись образцы в виде:

- пластинок (размер: 20 мм x 20 мм x 3 мм);
- цилиндров (размер: $h = 35$ мм, $d = 15$ мм) соответственно.

2.3.4 Электрод.

J422 – электрод из углеродистой стали с кальциево-титановым (основнорутитовым) покрытием. Этот тип электродов объединяет в себе преимущества электродов с основным и рутитовым типом покрытия. Подходит как для переменного тока, так и для постоянного. Главным образом, применяется для ручной дуговой сварки [126].

Электрод обладает превосходными сварочными и механическими свойствами, имеет устойчивую дугу, обеспечивает меньше брызг при сварке, хорошее размельчение окалина, легко поддается повторному зажиганию и оставляет сварной шов хорошего внешнего вида. Наплавка производится легко и эффективно [126].

Таблица 2.5

Химический состав наплавленного металла (массовая доля элементов, %) [126]

C	Mn	Si	S	P
≤0.12	0.3~0.6	≤0.25	≤0.035	≤0.04

2.3.5 Состав шихты.

Состав шихты, использованный в проведении экспериментов, представлял собой смесь порошка железа и борной кислоты в трех комбинациях, смешанных в объемных пропорциях, указанных в табл. 2.6.

Таблица 2.6

Состав шихты [127]

№ состава	Процентное содержание компонентов
1	Fe-75%+H ₃ BO ₃ -25%
2	Fe-50%+H ₃ BO ₃ -50%
3	Fe-25%+H ₃ BO ₃ -75%

2.3.6 Расчет пасты для борирования.

Паста для борирования в индукционной и муфельной печах, помимо смеси порошков железа и бора (табл. 2.7) содержала: гидроксид аммония (NH_4OH – 1 мл), активированный уголь, с добавлением жидкого стекла (Na_2SiO_3 (концентрат) 1 мл) или без него. Na_2SiO_3 введен в насыщающую смесь в качестве инертной добавки для предотвращения спекания порошков железа и борной кислоты, а для ускорения процесса борирования – активаторы NH_4OH , С.

Таблица 2.7

Состав насыщающей пасты каждого образца

№ образца	Состав обмазывающей пасты
1	25% Fe+75% H_3BO_3 + NH_4OH +С+ Na_2SiO_3
2	25% Fe+75% H_3BO_3 + NH_4OH +С
3	50% Fe+50% H_3BO_3 + NH_4OH +С+ Na_2SiO_3
4	50% Fe+50% H_3BO_3 + NH_4OH +С
5	25% H_3BO_3 +75% Fe+ NH_4OH +С+ Na_2SiO_3
6	25% H_3BO_3 +75% Fe+ NH_4OH +С

Расчет массы компонентов получен в соответствии с площадью поверхности обрабатываемой поверхности образцов [128].

Жидкое стекло – Na_2SiO_3 (концентрат) – 1 мл; 20-% р-р жидкого стекла – 1 мл; Гидроксид аммония – NH_4OH – 1 мл.

Для приготовления 3 мл 20% раствора жидкого стекла:

$$V_{\text{жид.стекла}} = V_{\text{раствора}} \cdot \% = 3 \cdot 0,2 = 0,6 \text{ мл. (концентрат жидкого стекла)}$$

$$V_{\text{воды}} = V_{\text{раствора}} - V_{\text{жид. стекла}} = 3 - 0,6 = 2,4 \text{ мл. (дистиллированная вода)}$$

Обмазка с основой 75% Fe-25% H_3BO_3 .

$$M(\text{H}_3\text{BO}_3+\text{Fe}) = 2,5 \text{ гр.}$$

$$\text{Массовая доля} - w(\text{H}_3\text{BO}_3) = 25\% \text{ или } 0,25.$$

Для расчета массы углерода, требующейся для обмазки, подсчитано:

$$M(\text{H}_3\text{BO}_3) = m(\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Fe}) \cdot w(\text{H}_3\text{BO}_3) = 2,5 \text{ гр.} \cdot 0,25 = 0,625 \text{ гр.}$$

Из уравнения реакции



видно, что на 2 моль H_3BO_3 приходится 1 моль B_2O_3 . Подсчитано, что $M(\text{H}_3\text{BO}_3) = 62$ гр/моль и $M(\text{B}_2\text{O}_3) = 70$ гр/моль. Значит, $m(\text{H}_3\text{BO}_3)$ по уравнению = 124 гр. и $m(\text{B}_2\text{O}_3)$ по уравнению = 70 гр.

Из пропорции:

$$\frac{m(\text{H}_3\text{BO}_3)}{m(\text{H}_3\text{BO}_3) \text{ по уравнению}} = \frac{\text{масса}(\text{B}_2\text{O}_3)}{m(\text{B}_2\text{O}_3) \text{ по уравнению}} \Rightarrow \frac{0,625}{124} = \frac{\text{масса}(\text{B}_2\text{O}_3)}{70}$$

$$\text{масса}(\text{B}_2\text{O}_3) = \frac{0,625 \cdot 70}{124} = 0,35 \text{ гр.}$$

По уравнению реакции:



на 1 моль B_2O_3 приходится 3 моль C , а $M(\text{B}_2\text{O}_3) = 70$ гр/моль и $M(\text{C}) = 12$ гр/моль. А значит, $m(\text{B}_2\text{O}_3) = 70$ гр. и $m(\text{C}) = 36$ гр.

$$\frac{\text{масса}(\text{B}_2\text{O}_3)}{m(\text{B}_2\text{O}_3) \text{ по уравнению}} = \frac{\text{масса}(\text{C})}{m(\text{C}) \text{ по уравнению}} \Rightarrow \frac{0,35}{70} = \frac{\text{масса}(\text{C})}{36}$$

$$\text{масса}(\text{C}) = \frac{0,35 \cdot 36}{70} = 0,18 \text{ гр.}$$

Итак, на 2,5 гр смеси порошков борной кислоты и железа (75%Fe – 25% H_3BO_3) необходимо взять 0,18 грамма угля.

2. Обмазка с основой 50%Fe-50% H_3BO_3 .

$$M(\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Fe}) = 1,5 \text{ гр.}$$

$$\text{Массовая доля} - w(\text{H}_3\text{BO}_3) = 50\% \text{ или } 0,5.$$

Для расчета массы углерода, требующейся для обмазки, подсчитано:

$$M(\text{H}_3\text{BO}_3) = m(\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Fe}) \cdot w(\text{H}_3\text{BO}_3) = 1,5 \text{ гр.} \cdot 0,5 = 0,75 \text{ гр.}$$

Из уравнения реакции (2.3) подсчитано, что на 2 моль H_3BO_3 приходится 1 моль B_2O_3 . И, что $M(\text{H}_3\text{BO}_3) = 62$ гр/моль, $M(\text{B}_2\text{O}_3) = 70$ гр/моль, $m(\text{H}_3\text{BO}_3)$ по уравнению = 124 гр. и $m(\text{B}_2\text{O}_3)$ по уравнению = 70 гр.

Из пропорции:

$$\frac{m(\text{H}_3\text{BO}_3)}{m(\text{H}_3\text{BO}_3)\text{ по уравнению}} = \frac{\text{масса}(\text{B}_2\text{O}_3)}{m(\text{B}_2\text{O}_3)\text{ по уравнению}} \Rightarrow \frac{0,75}{124} = \frac{\text{масса}(\text{B}_2\text{O}_3)}{70}$$

$$\text{масса}(\text{B}_2\text{O}_3) = \frac{0,75 \cdot 70}{124} = 0,32 \text{ гр.}$$

По уравнению реакции (2.4) на 1 моль B_2O_3 приходится 3 моль C , а $M(\text{B}_2\text{O}_3) = 70$ гр/моль и $M(\text{C}) = 12$ гр/моль. А значит, $m(\text{B}_2\text{O}_3) = 70$ гр. и $m(\text{C}) = 36$ гр.

$$\frac{\text{масса}(\text{B}_2\text{O}_3)}{m(\text{B}_2\text{O}_3)\text{ по уравнению}} = \frac{\text{масса}(\text{C})}{m(\text{C})\text{ по уравнению}} \Rightarrow \frac{0,32}{70} = \frac{\text{масса}(\text{C})}{36}$$

$$\text{масса}(\text{C}) = \frac{0,32 \cdot 36}{70} = 0,16 \text{ гр.}$$

Итак, на 1,5 гр смеси порошков борной кислоты и железа (50%Fe – 50% H_3BO_3) необходимо взять 0,16 грамма угля.

3. Обмазка с основой 25%Fe-75% H_3BO_3 .

$$M(\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Fe}) = 1,5 \text{ гр.}$$

$$\text{Массовая доля} - w(\text{H}_3\text{BO}_3) = 25\% \text{ или } 0,25.$$

Для расчета массы углерода, требующейся для обмазки, подсчитано:

$$M(\text{H}_3\text{BO}_3) = m(\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Fe}) \cdot w(\text{H}_3\text{BO}_3) = 1,5 \text{ гр.} \cdot 0,25 = 1,125 \text{ гр.}$$

Из уравнения реакции (2.3), из предыдущих расчетов $M(\text{H}_3\text{BO}_3) = 62$ гр/моль и $M(\text{B}_2\text{O}_3) = 70$ гр/моль, $m(\text{H}_3\text{BO}_3)$ по уравнению = 124 гр. и $m(\text{B}_2\text{O}_3)$ по уравнению = 70 гр.

Из пропорции:

$$\frac{m(\text{H}_3\text{BO}_3)}{m(\text{H}_3\text{BO}_3)\text{ по уравнению}} = \frac{\text{масса}(\text{B}_2\text{O}_3)}{m(\text{B}_2\text{O}_3)\text{ по уравнению}} \Rightarrow \frac{1,125}{124} = \frac{\text{масса}(\text{B}_2\text{O}_3)}{70}$$

$$\text{масса}(\text{B}_2\text{O}_3) = \frac{1,125 \cdot 70}{124} = 0,63 \text{ гр.}$$

Применив предыдущие расчеты, составим пропорцию и посчитаем массу углерода:

$$\frac{\text{масса}(\text{B}_2\text{O}_3)}{m(\text{B}_2\text{O}_3)\text{ по уравнению}} = \frac{\text{масса}(\text{C})}{m(\text{C})\text{ по уравнению}} \Rightarrow \frac{0,63}{70} = \frac{\text{масса}(\text{C})}{36}$$

$$\text{масса}(\text{C}) = \frac{0,63 \cdot 36}{70} = 0,32 \text{ гр.}$$

Итак, на 1,5 гр смесей порошков борной кислоты и железа (25%Fe – 75%Н₃ВО₃) необходимо взять 0,32 грамма угля.

Химико-термической обработке в индукционной печи подвергались 13 образцов с обмазкой как указано в табл. 2.8.

Таблица 2.8

Нумерация исследуемых образцов

№ образца	Время обработки, мин.	Состав обмазки
Образец 1	5	75%Fe+25%Н ₃ ВО ₃ +NH ₄ OH+C+Na ₂ SiO ₃
Образец 2		75%Fe+25%Н ₃ ВО ₃ +NH ₄ OH+C
Образец 3.1		25%Fe+75%Н ₃ ВО ₃ +NH ₄ OH+C+Na ₂ SiO ₃
Образец 3.2		25%Fe+75%Н ₃ ВО ₃ +NH ₄ OH+C+Na ₂ SiO ₃
Образец 4		75%Н ₃ ВО ₃ +25%Fe+NH ₄ OH+C
Образец 5		50%Fe+50%Н ₃ ВО+NH ₄ OH+C+Na ₂ SiO ₃
Образец 6		50%Fe+50%Н ₃ ВО+NH ₄ OH+C
Образец 7	10	25%Fe+75%Н ₃ ВО ₃ +NH ₄ OH+C+Na ₂ SiO ₃
Образец 8		25%Fe+75%Н ₃ ВО ₃ +NH ₄ OH+C
Образец 9	15	25%Fe+75%Н ₃ ВО ₃ +NH ₄ OH+C+Na ₂ SiO ₃
Образец 10		25%Fe+75%Н ₃ ВО ₃ +NH ₄ OH+C
Образец 11	5	Исходный материал
Образец 12	10	Исходный материал
Образец 13	15	Исходный материал

Борсодержащая обмазка образцов 3.1 и 3.2 представляла собой смесь, содержащую одни и те же компоненты, только в первом случае это была хорошо размешанная паста, а во втором – ее отстоявшийся осадок.

Для проведения экспериментов в условиях микродуговой химико-термической обработки (процесс МДХТО) была использована стальная труба (сталь 20) диаметром $d = 20$ мм. Борирование осуществляли на цилиндрической поверхности по винтовой линии [129], создавая поверхность, представляющую собой плотно прилегающие друг к другу валики. В зону соприкосновения электрода с поверхностью каждого из трех участков стальной трубы поступала

порошкообразная шихта, представляющая собой смесь как указано в табл. 2.6 и 2.9. Для исследования были взяты 4 вида образцов (см. табл. 2.9).

Таблица 2.9

Нумерация исследуемых образцов

№ образца	Состав шихты
Образец 1	Fe-75%+H ₃ BO ₃ -25%
Образец 2	Fe-50%+H ₃ BO ₃ -50%
Образец 3	Fe-25%+H ₃ BO ₃ -75%
Образец 4	исходный материал

Для проведения сравнительного анализа результатов микротвердости и рентгенофазового состава был исследован материал исходного образца (образец 4).

Процесс МДХТО по формированию покрытий с обширной диффузионной зоной проводился при помощи специально собранной для проведения эксперимента установки (см. рис. 2.3) [129].

Процесс МДХТО характеризуется возникновением микродуговых разрядов, концентрирующихся в микрообъемах порошка вокруг изделия вследствие увеличения плотности тока в направлении от контейнера к образцу. Температура нагрева изделия составляет 900-1250 °С, однако локальный нагрев в местах контакта микродуг с поверхностью образца может достигать нескольких тысяч градусов [130]. При нагревании борной кислоты происходит образование борного ангидрида, который затем восстанавливается до атомарного состояния (2.5), (2.6):



Во время борирования атомарный бор диффундирует вглубь стального изделия, обеспечивая протекание процесса борирования.

Борирование стальных пластинок в муфельной печи с обмазкой осуществлялось в муфельной печи при температуре ≈ 1000 °С в течение 5 минут. Состав шихты для борирования был идентичен, что и в случае борирования с индукционным нагревом. Состав обмазки образцов указан в табл. 2.10.

Таблица 2.10

Нумерация исследуемых образцов

№ образца	Состав обмазки
Образец 1	25% Fe+75% H ₃ BO ₃ +NH ₄ OH+C+Na ₂ SiO ₃
Образец 2	25% Fe+75% H ₃ BO ₃ +NH ₄ OH+C
Образец 3	25% H ₃ BO ₃ +75% Fe+NH ₄ OH+C+Na ₂ SiO ₃
Образец 4	25% H ₃ BO ₃ +75% Fe+NH ₄ OH+C
Образец 5	50% Fe+50% H ₃ BO+NH ₄ OH+C+Na ₂ SiO ₃
Образец 6	50% Fe+50% H ₃ BO+NH ₄ OH+C
Образец 7	Исходный материал

2.3.7 Процессы, проходящие с компонентами борсодержащей шихты под действием температуры.

Существуют различные химические реакции. Химические реакции, которые протекают без поступления энергии извне, называются самопроизвольными. Самопроизвольное протекание некоторых реакций может начинаться только после достижения определённой температуры. Существуют также реакции, протекание которых осуществимо только при постоянном поступлении энергии извне. Термодинамические расчёты позволяют сделать вывод о возможности протекания химической реакции в определённых условиях. Изменение внутренней энергии системы реакций, протекающих при постоянном давлении, характеризует термодинамическая функция, называемая энтальпией H (теплотой реакции). Энтальпия определяется выражением: $H = U + pV$. Если реакция протекает при постоянном давлении ($p = \text{const}$), то изменение энтальпии и теплота равны по величине и противоположны по

знаку: $\Delta H = -Q$. В экзотермических реакциях ($Q > 0$) энтальпия уменьшается ($\Delta H < 0$), в эндотермических ($Q < 0$) – увеличивается ($\Delta H > 0$).

Расчет теоретических величин ΔH_p^0 и ΔG_p^0 при нормальных условиях ($T = 298,15$ К; $p = 1$ атм.) и при 1273 К, а также определение знаков, величин критерия Ле Шателье и изобарно-изотермического потенциала (критерий Дж. Гиббса) при $T = 1273$ К (1000 °С) можно вычислить по известным формулам (2.7)-(2.12):

$$\Delta H_p^0 = \sum \nu_i \Delta H_{\text{обр}}^0 (\text{продукты}) - \sum \nu_j \Delta H_{\text{обр}}^0 (\text{исходные вещества}), \quad (2.7)$$

$$\Delta S_p^0 = \sum \nu_i \Delta S_{\text{обр}}^0 (\text{продукты}) - \sum \nu_j \Delta S_{\text{обр}}^0 (\text{исходные вещества}), \quad (2.8)$$

$$\Delta C_p^0 = \sum \nu_i \Delta C_{\text{продукты}}^0 - \sum \nu_j \Delta C_{\text{исходные вещества}}^0. \quad (2.9)$$

где ν_i и ν_j – стехиометрические коэффициенты продуктов реакции и исходных веществ соответственно.

Теплота образования продуктов любой реакции (даже пока не осуществленной на практике) может быть вычислена как разность между суммой теплот образования всех продуктов и суммой теплот образования всех реагентов в данной реакции:

$$\Delta H_p^0(T) = \Delta H_p^0 + \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT = \Delta H_p^0 + (T - 298)\Delta C_p^0, \quad (2.10)$$

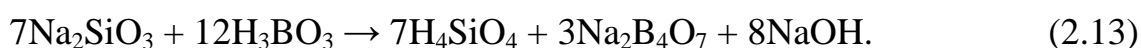
Энтропия химической реакции при температуре T может быть вычислена по формуле:

$$\Delta S_p^0(T) = \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^0}{T} dT = \Delta C_p^0 \ln \frac{T}{298}, \quad (2.11)$$

Энергия Гиббса при температуре T вычисляется по формуле:

$$\Delta G_p^0(T) = \Delta H_p^0(T) - T\Delta S_p^0(T) \quad (2.12)$$

При борировании в муфельной и индукционной печах между компонентами пасты для борирования (см. табл. 2.7) происходит ряд химических реакций. Жидкое стекло (Na_2SiO_3), введенное в шихту в качестве инертной добавки [127,131], при смешивании со смесью порошков борной кислоты и железа (шихтой) образует неустойчивую ортокремниевую кислоту, которая, в свою очередь, вступает с жидким стеклом в реакцию поликонденсации, в результате которой образуется вода:



или

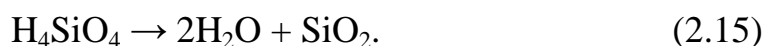


$\Delta H_p^0 = (7(-1449,36) + 3(-3289) + 8(-379,8)) - (7(-1518) + 12(-1094,9)) = 713,88$ кДж/моль. Реакция (2.11) эндотермическая.

Гидроксид натрия при высоких температурах распадается с выделением тепла:



Кремниевая кислота при нагревании (235-600 °С) разлагается:



$$\Delta H_p^0 = 62,19 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta S_p^0 = -1,135 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль.}$$

$$\Delta H_p^0(508) = 62,19 - \int_{298}^{508} 1,135 dT = 62,19 - 238,35 = -176,16$$

кДж/моль.

$$\Delta H_p^0(873) = 62,19 - \int_{298}^{873} 1,135 dT = 62,19 - 652,525 = -590,435$$

кДж/моль. Реакция (2.15) экзотермическая.

Диоксид кремния не позволяет качественно нанести обмазку на поверхность образцов, что приводит к малой сцепляемости с обрабатываемой поверхностью. В связи с этим представляло большой практический интерес изыскание такого компонента (компонентов) в составе пасты, который помог бы устранить этот фактор. Для этого в состав пасты были введены активаторы – гидроксид аммония и углерод.

Аммиак сам по себе устойчив и разлагается только при очень высоких температурах. Если проводить нагревание в присутствии обыкновенного железа, он разлагается на азот и водород при значительно более низких температурах [132]. Известно, что при температуре 50 °С происходит разложение активатора, в нашем случае – нашатырного спирта NH_4OH – на аммиак в виде газа NH_3 и воды (2.16) [133]:



При нагревании до 70 °С борная кислота обезвоживается, причём уже при 100°С теряет часть воды, переходя в метаборную кислоту HBO_2 (2.17) [134].



$$\Delta H_p^0 = -803,8 - 241,84 + 1094,9 = 49,26 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta C_p^0 = 42,258 + 75,299 - 77,404 = 40,153 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль.}$$

$$\Delta H_p^0(373) = 49,26 + \int_{298}^{373} 40,153 dT = 49,26 + 3011,475 = 3060,735$$

кДж/моль. Реакция (2.17) эндотермическая.

При 235 °С она теряет всю воду и происходит разложение борной кислоты на оксид бора и воду (2.18) [135]. Борный ангидрид B_2O_3 , в свою

очередь, вступает в реакцию с углем и образуется чистый бор и угарный газ – формула реакции (2.19).



$$\Delta H_p^0 = -1264 + 3(-241,84) + 1094,9 = -894,62 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta C_p^0 = 62,76 + 3 \cdot 33,576 - 77,404 = 86,084 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль.}$$

$$\Delta H_p^0(508) = -894,62 + \int_{298}^{508} 86,084 dT = -894,62 + 86,084 \cdot 210 = 17183,02 \text{ кДж/моль.}$$

Реакция (2.18) эндотермическая.

$$\Delta H_p^0 = 3(-110,53) + 1264 = 932,41 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta C_p^0 = 2 \cdot 11,966 + 3 \cdot 29,14 - 62,76 - 3 \cdot 8,535 = 22,987 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль.}$$

$$\Delta H_p^0(508) = 932,41 + \int_{298}^{508} 22,987 dT = 932,41 + 22,987 \cdot 210 = 5759,68$$

кДж/моль. Реакция (2.19) эндотермическая.

Разложение аммиака NH_3 начинается при температуре 270°C , а при температуре выше 900°C он разлагается практически полностью с поглощением теплоты (2.20) [133]. Образовавшийся в процессе ряда химических реакций декаборан $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ гидролизуеться в кипящей воде с образованием раствора борной кислоты и выделением водорода. Выделившийся в процессе ряда химических реакций водород, исполняет роль переносчика бора в глубину структуры поверхностного слоя стальной подложки, способствуя тем самым образованию обширной диффузионной зоны в виде композита бориды железа – α -фаза железа – формула (2.23). Самопроизвольное разложение $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ начинается при температуре 170°C . В результате разложения декаборана образуются мелкие темные кристаллы размером менее 10 мкм со структурой α -тетрагонального бора [136,137].



Суммарный процесс борирования можно представить в виде:



$$\Delta H_p^0 = 1624,33 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta S_p^0 = 966,28 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль.}$$

$$\Delta C_p^0 = 237,652 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль.}$$

$$\Delta H_p^0(1273) = 233335,03 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta S_p^0(1273) = 344,6 \text{ кДж/К}\cdot\text{моль.}$$

$$\Delta G_p^0(1273) = -205335 \text{ кДж/моль.}$$

$\Delta H_p^0 > 0, \Delta S_p^0 > 0, \Delta G_p^0 < 0$. Реакция (2.21) возможна при высокой температуре с поглощением теплоты (эндотермическая.)

В то же время железный порошок частично окисляется кислородом, выделенным в процессе разложения паров воды, и под действием высокой температуры образуется окалина Fe_3O_4 , представляющая сплав $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ (часть атомов двухвалентного железа и часть атомов трехвалентного железа), которая, взаимодействуя со свободным бором, приводит к образованию бориды FeB :



$$\Delta H_p^0 = -8,73 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta S_p^0 = 355,61 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль.}$$

$$\Delta C_p^0 = 44,233 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль.}$$

$$\Delta H_p^0(1273) = 43118,445 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta S_p^0(1273) = 64,14 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль.}$$

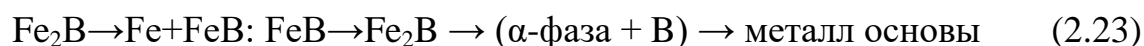
$\Delta G_p^0(1273) = -38529,04 \text{ кДж/моль}$. Реакция (2.22) эндотермическая и возможна при высокой температуре.

Сравнительные данные стандартных энергий Гиббса образования боридов

Бориды	$\Delta G_p^0(T)$, кДж/моль при различных температурах				
	1073 К	1173 К	1198 К	1498 К	1273 К (1000 °С)
FeB	-47,931 [138]	-45,68 [138]	-34526,2 [139]	-57500,5 [139]	-38529,04

В работе [138] при различных режимах электролизного насыщения и разном составе электролита, при различных температурах в течение 150 минут сформированы борсодержащие покрытия на железе и сплавах. В работе [139] осуществляли ТВЧ-нагрев образцов из сталей 65Г и 50ХГА в петлевом, охлаждаемом водой, медном индукторе диаметром 160 мм, подключенном к генератору ВЧГ 7-60/0,066. В качестве борировующего агента выступил технический карбид бора B_4C , в качестве флюса – боратный флюс П-0,66.

Другая часть атомов железа тоже взаимодействует с бором, который, диффундируя в подложку, образует в поверхностном слое образцов бориды (2.23).

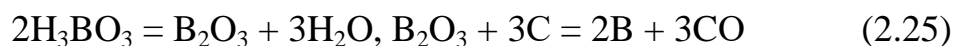


Одновременно с бором диффузионный слой насыщается азотом, выделяющимся во время химической реакции между компонентами обмазки (2.21). Наличие азота приводит к снижению дефектов кристаллических решеток боридов железа, что повышает коррозионную стойкость к окислению при высоких температурах.

Химические реакции на поверхности приводят к тому, что на начальной стадии борирования сначала в слое бора появляется фаза Fe_2B . То есть последовательность событий, протекающих в ходе борирования, рассмотренная выше, приводит к образованию слоя Fe_2B и последующую диффузию атомов бора через фазу Fe_2B в подложку.



При 900-1250 °С в процессе микродугового воздействия атомарный бор из шихты диффундирует вглубь стального изделия, обеспечивая протекание процесса борирования (2.25).



Угольный порошок, находящийся в эксперименте в поддоне под образцом, а также, имеющийся в составе покрытия электрода, выполняет функцию электропроводной среды в цепи электропитания, а также является источником атомарного углерода

2.3.8 Нагрев в индукционной печи.

На образцы цилиндрической формы из стали 20 на торцевую поверхность наносили борсодержащую обмазку. Образцы с нанесенной обмазкой подсушивали и опускали в индуктор индукционной печи, предварительно поместив их в тигли [131].

Нагрев образцов осуществлялся в индукционной автоматической литейной вакуумной установке Agatronic G.

Таблица 2.12

Технические характеристики индукционной автоматической литейной вакуумной установки Agatronic G

Номинальное напряжение	230В/50Гц
Мощность	4 кВт
Рабочая температура	1200 °С (с термопарой)
Рабочая температура	1400 °С (без термопары)
Подача защитного газа	есть
Ёмкость тигля	150 см ³
Опока	Ф 100х220мм

Гранулятор	
Перемешивание сплава	Электромагнитное
Габаритный размер	365x600x470 мм
Масса	35 кг
Вакуумный насос в комплект не входит	

Мощность, а, следовательно, и тепло, выделяемое вихревыми токами, которые наводятся и циркулируют в образце, зависят от частоты переменного магнитного поля. При промышленной частоте 50 Гц концентрация энергии, выделяемой вихревыми токами, незначительна и не превышает [137] несколько Ватт на 1 см² поверхности [140]. В цилиндрическом проводнике из стали, помещенном в переменное магнитное поле частотой 50 Гц, при постоянном токе в индукторе, в поверхностном слое выделяется наибольшая мощность. Значение глубины проникновения тока в сталь при нагреве 1000-1300 °С достигает 8,1 см [141].

Насыщение поверхностных слоев бором осуществлялось совместно с легирующим элементом – железом – при температуре 1000 °С в течение 5, 10 и 15 минут.

2.3.9 Нагрев в муфельной печи.

Лабораторная печь SNOL 30/1300 осуществляет равномерный и быстрый нагрев с двух сторон от 50 °С до 1300 °С и оснащена закрытыми нагревателями.

Конструкция печи – это камера (муфель), где набирается температура прогрева камеры печи до 1000 °С.

Сама камера выполнена из высококачественного вакуумированного волокна, а корпус – из стали, покрытой термоустойчивой порошковой краской. Нагреватели спирального типа, выполненные из нихромовой проволоки, крепятся на керамических трубках, расположенных на двух боковых внутренних поверхностях камер и осуществляют нагрев, таким образом, с двух сторон. Высококачественные волокнистые термоизоляционные материалы

минимизируют потери тепла, обеспечивая более быстрый нагрев, экономичное энергопотребление, а также позволяет долго сохранять жар (чем она надёжнее и меньше теплопотери, тем выше КПД изделия).

Процесс разогрева образца происходит не за счёт прямого излучения от спирали, не под влиянием открытого огня, а путём прогрева массива муфеля. Создаётся эффект духовки и обеспечивается равномерный прогрев.

Работает печь при номинальной мощности – 4,6 кВт, напряжения питающей сети – 230 В, частота переменного тока – 50 Гц.

Таблица 2.13

Технические характеристики муфельной печи SNOL 30/1300

Материал рабочей камеры	волокно
Нагревательные элементы	открытые
Номинальная мощность, кВт:	4.6
Напряжение питающей сети, В:	230
Частота переменного тока, Гц:	50
Число фаз:	1
Стабильность температуры в установившемся тепловом режиме, без садки, °С:	+/- 2

Нагрев образцов производился в течение 5 минут при температуре 1000 °С.

2.3.10 Микродуговое борирование с шихтой.

На каждом цилиндрическом полом образце (трубе) из стали 20 диаметром 20 мм сделано 5 витков за 54,05 с. (время 1 витка – 10,81 с, то есть 1 мм пройден примерно за 7 с), то есть борирование осуществляли по винтовой линии [142,143]. Для осуществления замкнутой электрической цепи труба погружалась в угольный порошок, находящийся в поддоне. Глубина погружения трубы в угольный порошок, выполняющий функцию электропроводной среды в цепи электропитания, составляла 15 мм.

Процесс МДХТО проводился сварочным инвертором «Кедр» при питающем напряжении 220 В и максимальном электрическом токе в цепи 250 А. Напряжение дугообразования – 9-10 В на токах 1-3 А, поэтому оплавления электрода не происходит.

Микродуговое борирование осуществляли при помощи специально собранной установки, схема которой изображена на рисунке 2.3 [144].

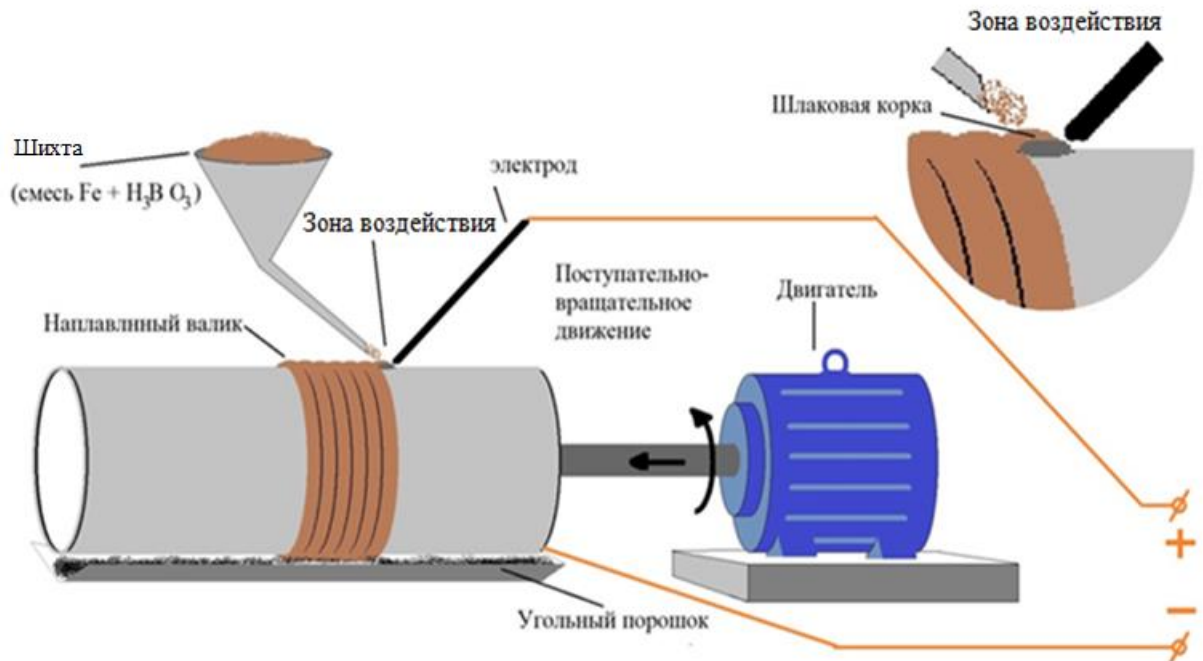


Рисунок 2.3 – Модель установки для проведения микродугового борирования на поверхности стальной трубы

Процесс МДХТО характеризуется возникновением микродуговых разрядов вокруг электрода, погруженного в шихту (состав которой приведен в табл. 2.6.), поступающую из дозатора. В процессе микродугового борирования микродуговые разряды, фактически, возникали между частицами железного порошка и поверхностью образца, формируя разогретое пятно до 900-1250 °С [99]. Атомарный бор диффундирует вглубь стального изделия, обеспечивая протекание процесса борирования по формулам (2.16) и (2.17).

То есть суть процесса микродугового борирования состоит в проникновении расплавленных материалов борсодержащей шихты в

поверхностный слой изделия [145]. Такой процесс характеризуется возникновением микродуговых разрядов, в результате чего происходит электронагрев изделия.

Каждый из участков образцов в зоне микродугового борирования был вырезан в поперечном сечении получившихся валиков и подвергался металлографическим исследованиям.

§ 2.4 Структурные исследования: методики и оборудование

56. Измерение микротвердости диффузионной зоны.

Измерения микротвердости образцов выполняли на микротвердомере ПМТ-3 (рис. 2.4).



Рисунок 2.4 – Микротвердомер ПМТ-3

При нагрузке на индентор $P = 100$ г (0,98 Н) и времени выдержки при этой нагрузке 10 сек. В качестве индентора при измерениях микротвёрдости использовали правильную четырехгранную алмазную пирамиду с углом при вершине 136° , аналогично методу определения твердости по Виккерсу. Микротвёрдость H_μ определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 9450-60 и рекомендациями, приведенными в [146,147], с использованием формулы (2.26):

$$H_\mu = \frac{1854 P}{d_{отп}^2} [\text{кг} \cdot \text{с}/\text{мм}^2] = \frac{18,2 \cdot 10^3}{d_{отп}^2} [\text{МН}/\text{м}^2 = \text{МПа}], \quad (2.26)$$

где нагрузка – P выражена в граммах, а диагональ отпечатка – $d_{отп}$ в микрометрах.

Проведены испытания на микротвёрдость исходного материала Ст20. Микротвёрдость исходного материала $H_{\mu} = 2207$ МПа. Определили микротвердость каждого из подвергнутых ХТО образцов и сравнили с исходной микротвердостью материала. Для этого сначала срезали обработанный смесью металл и залили эпоксидной смолой, поставив исследуемый материал перпендикулярно.

2. Исследование фазового состава диффузионного слоя.

Для определения структурно-фазового состояния сплава проведены рентгено-дифракционные исследования на дифрактометре X'pert PRO (рис. 2.5).



Рисунок 2.5 – Дифрактометр X'pert PRO

Съемку образцов проводили на отражение по схеме фокусировки Брэгга-Брентано в кобальтовом и медном K_{α} излучениях. Чтобы исключить β -линии на дифрактограммах при съемке на кобальтовом излучении использовали селективно поглощающий β -фильтр из железа, а при съемке на медном – фильтр из никеля.

Подготовку образцов, выбор режимов съемки и расчет дифрактограмм проводили по методикам, изложенным в работе [148,149].

Межплоскостные расстояния d_{HKL} определяется из формулы Вульфа-Брэгга (2.27):

$$\frac{d_{HKL}}{n} = d_{HKL} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}, \quad (2.27)$$

где λ – длина волны характеристического рентгеновского излучения; n – порядок отражения; 2θ – угол дифракции.

Индексы интерференции и тип кристаллической решетки фаз определяли по ряду Q , найденному для каждой фазы из выражения (2.28):

$$Q = \sin^2 \theta_i / \sin^2 \theta_1 \quad (2.28)$$

По найденным индексам HKL и значению межплоскостного расстояния для линии в области углов $77-112^\circ$ определяли периоды элементарной ячейки решеток присутствующих в образце фаз из соотношения (2.29):

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \cdot \sqrt{H^2 + K^2 + L^2} = d_{HKL} \cdot \sqrt{H^2 + K^2 + L^2} \quad (2.29)$$

Для исследования особенностей структуры поверхности образцов на растровом электронном микроскопе, все исследуемые образцы заливались в специальную форму с эпоксидной смолой ЭДП-2 и подвергались шлифованию, полированию и травлению электрохимическим методом и только затем проводили съемку рельефа поверхности образцов и микроанализ участков матрицы и частиц вторичных фаз. Химическое травление осуществляли при следующем составе: 2 части соляной кислоты (67%), и 1 часть воды (33%).

3. Рентгеноструктурный анализ.

При изготовлении образцов для исследования на электронных микроскопах использовали стандартные методики электролитического

утонения плоских образцов и метод струйной электрополировки, с использованием электролита состава: 50% – HNO_3 , 50% – H_2O .

Перед струйной полировкой образцы механически шлифовали до толщины 0,2 мм, затем вырезали из них диски диаметром 3 мм, полировали их электрохимическим методом для снятия дефектного слоя и только затем проводили струйную полировку до образования отверстия. Расшифровка микроэлектроннограмм и фазовый анализ проводились по специальным методикам. При этом для расчета межплоскостных расстояний d_{HKL} использовали соотношение (2.30).

$$d_{\text{HKL}} = \frac{c}{r_i}, \quad (2.30)$$

где $c = \lambda L$ – постоянная прибора, определяемая с помощью тест-объекта;

λ – длина волны электронов, Å;

L – расстояние от образца до фотопластинки (длина камеры), мм;

r_i – радиус дифракционного кольца.

Для точечных микроэлектроннограмм r_i соответствует расстоянию между следом дифрагированного hkl и 000 пучков.

Исследования тонкой структуры, микродифракционный фазовый анализ и элементный анализ образцов проводились на растровом электронном микроскопе JEOL JSM – 6390LV с рентгеновским микроанализатором (рис. 2.6, а) и энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) (рис. 2.6, б) в режиме вторичных и обратно рассеянных электронов при ускоряющем напряжении 25 кВ, а также на растровом электронном микроскопе «Quanta 3D 200i». Низковакуумный режим в модели JSM-6390LV позволяет изучать образцы без специальной пробоподготовки.

Энергодисперсионный микроанализ широко применяется для определения элементного состава образцов. Принцип работы ЭДС заключается в следующем: пучок электронов падает на поверхность образца и

взаимодействует с материалом, в результате чего возникает, в том числе, характеристическое рентгеновское излучение, которое регистрируется полупроводниковым детектором ЭДС. Система обработки сигнала затем разделяет рентгеновские фотоны по энергиям и, таким образом мы получаем полный спектр, по которому судят об элементном составе образца.



а



б

Рисунок 2.6 – Растровый электронный микроскоп (РЭМ) JEOLJSM – 6390LV: а – РЭМ; б – ЭДС приставка EOL JED-2300/JED-2300F

Условия измерения в приборе были следующими: ускоряющее напряжение 20 кВ, размер зонда на образце 1-2 мкм². Съемку рельефной зёрненной структуры и микроанализ участков матрицы и частиц вторичных фаз проводили после предварительной полировки и травления электрохимическим методом [150-152].

Для изучения общего характера микроструктуры использовали оптический микроскоп НЕОРНОТ-21 (рис. 2.7).



Рисунок 2.7 – Оптический микроскоп НЕОРНОТ-21

Размер зерен микроструктуры сплавов определяли по электронным фотоснимкам методом секущих [150-154], с использованием уравнения (2.31).

$$\langle d \rangle = \frac{L \cdot p \cdot 10^3}{z \cdot B} \quad (2.31)$$

где L – длина секущих;

p – число секущих;

z – число зерен, пересеченных прямыми;

B – увеличение изображения на фотоснимке.

В каждом измерении охватывали не менее 300 структурных единиц.

Выводы по главе 2

1. Каким бы методом ни борировали металлы, скорость роста диффузионного слоя, его структура и фазовый состав определяются тремя основными факторами – температурой, продолжительностью процесса и активностью борлирующей среды. Обычно температура борирования находится в пределах 850-1100 °С, а время выдержки от 1 до 10 часов (температура и время зависят от предъявляемых условий эксплуатации боридного слоя и к свойствам материала основы) [31].

2. Для интенсификации диффузионных процессов при борировании стали 20 разработан метод обработки индукционными токами, позволяющий осуществить борирование при температуре 1000 °С в течение 5, 10 и 15 минут.

3. Рассчитан состав обмазки из борсодержащей шихты, содержащей 25 % порошкового железа и 75 % борной кислоты (Fe-25% + H₃BO₃-75%) и малых добавок аммиака и жидкого стекла, повышающих качество боридного слоя.

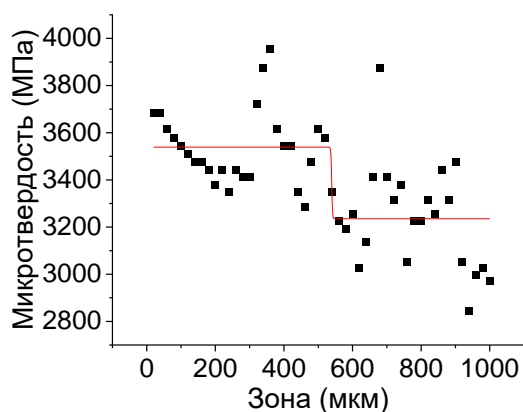
Глава 3. Формирование обширной диффузионной зоны боридов железа на углеродистой стали 20

§ 3.1 Исследование распределения микротвердости по диффузионной зоне

Измерениями микротвердости была определена область в поверхностном слое образцов, которая получила название «обширная диффузионная зона». Если распределение микротвердости для боридных слоев будет иметь резкий переход к основному материалу образца, то, как правило, это приводит к самопроизвольному скалыванию более хрупкого борида FeB [12]. Этот принципиальный недостаток можно исключить, если борированный слой будет представлять собой обширную диффузионную зону.

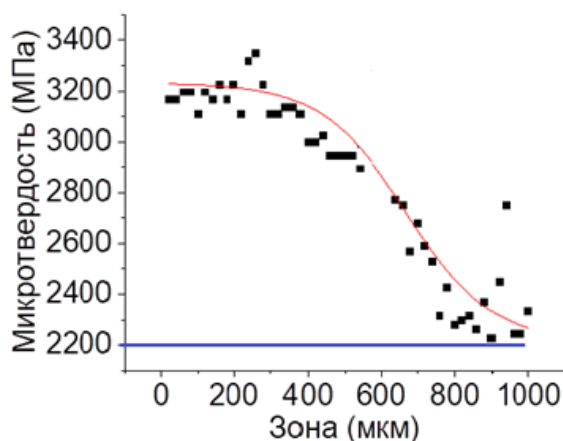
3.1.1 Диффузионная зона после борирования в индукционной печи.

Распределение микротвердости по сечению образцов, построенное по экспериментальным измерениям микротвердости, полученным в зависимости от расстояния от поверхности образца (рис. 3.1), указывает на плавный переход от насыщенной боридами поверхности к матрице из стали 20, представляющей собой α -фазу железа. Функция Больцмана – аппроксимирующая функция распределения, построенного по экспериментальным точкам.



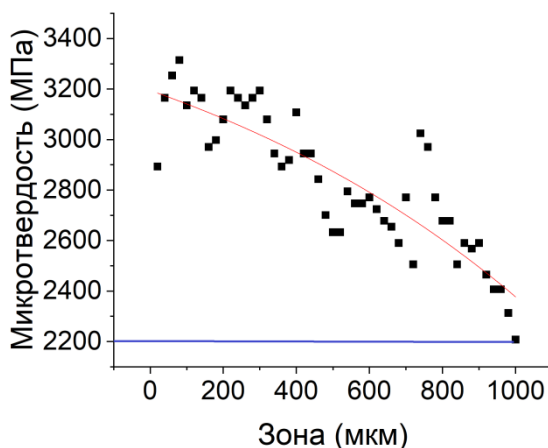
Model: Boltzmann
Функция: $y = A_2 + (A_1 - A_2) / (1 + \exp((x - x_0) / dx))$
$A_1 = 3538,73$
$A_2 = 3235,52$
$x_0 = 539,37$
$dx = 1,15$
$Ch^2 = 36602,63$
$R^2 = 0,4$

а



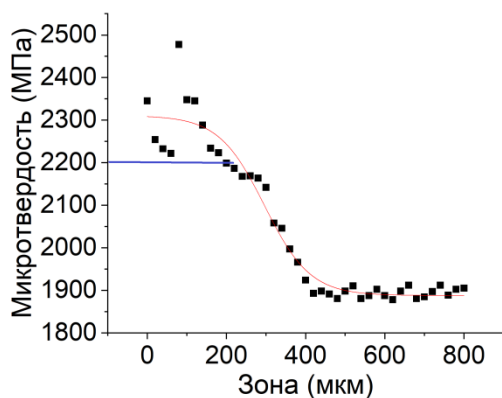
Model: Boltzmann
Функция: $y = A_2 + (A_1 - A_2) / (1 + \exp((x - x_0) / dx))$
$A_1 = 3122,93$
$A_2 = 2344,27$
$x_0 = 675,46$
$dx = 33,23$
$Ch^2 = 17457,69$
$R^2 = 0,87$

б



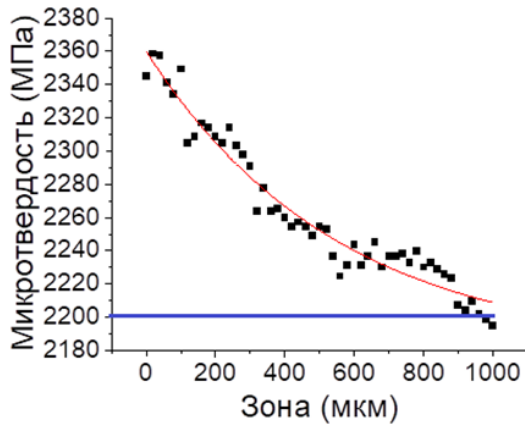
Model: Boltzmann
Функция: $y = A_2 + (A_1 - A_2) / (1 + \exp((x - x_0) / dx))$
$A_1 = 3769,86$
$A_2 = -126901,62$
$x_0 = 6088,36$
$dx = 1123,09$
$Ch^2 = 18269,80$
$R^2 = 0,76$

в



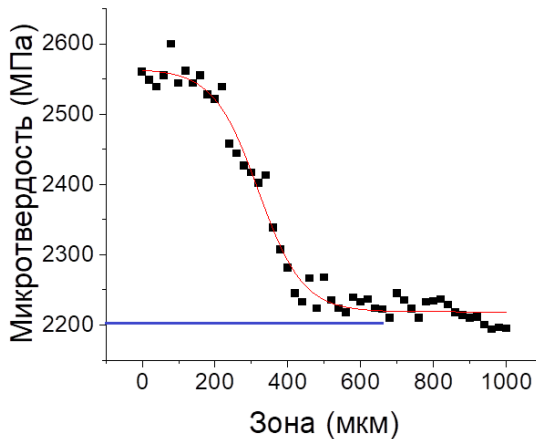
Model: Boltzmann
Функция: $y = A_2 + (A_1 - A_2) / (1 + \exp((x - x_0) / dx))$
$A_1 = 2310,72$
$A_2 = 1887,77$
$x_0 = 296,12$
$dx = 57,75$
$Ch^2 = 1898,18$
$R^2 = 0,94$

Г



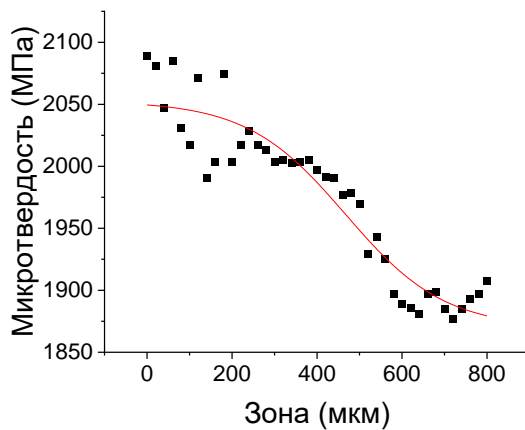
Model: Boltzmann
Функция: $y = A_2 + (A_1 - A_2) / (1 + \exp((x - x_0) / dx))$
$A_1 = 2358,36$
$A_2 = 2180,08$
$x_0 = -2239,19$
$dx = 541,73$
$Ch^2 = 103,64$
$R^2 = 0,95$

Д



Model: Boltzmann
Функция: $y = A_2 + (A_1 - A_2) / (1 + \exp((x - x_0) / dx))$
$A_1 = 2564,22$
$A_2 = 2218,80$
$x_0 = 318,60$
$dx = 61,21$
$Ch^2 = 361,05$
$R^2 = 0,98$

е



Model: Boltzmann
Функция: $y = A_2 + (A_1 - A_2) / (1 + \exp((x - x_0) / dx))$
$A_1 = 2052,75$
$A_2 = 1869,45$
$x_0 = 467,44$
$dx = 116,34$
$Ch^2 = 498,14$
$R^2 = 0,89$

ж

Рисунок 3.1 – Распределение микротвердости в поверхностном слое образцов:
а – образца 3.1; б – образца 3.2; в – образца 4; г – образца 7; д – образца 8; е – образца 9;
ж – образца 10

Из распределения микротвердости в поверхностных слоях образцов видно, что в некоторых местах наблюдается скачок увеличения значения микротвердости с дальнейшим ее понижением. В частности, микротвердость

образца 3.1 на глубине диффузионной зоны 360 мкм показывает наибольшее значение – 3956 МПа. На глубине 680 мкм наблюдается еще один скачок микротвердости – 3876 МПа (см. рис. 3.1, а). Таким образом, можно говорить о существовании некоего препятствия, то есть диффузионный процесс, оказываясь, может быть таким, что формируется барьерный слой из диффузанта и устанавливается новый процесс диффузии через этот слой.

В образце 10 микротвердость понизилась на 12% по сравнению с микротвердостью исходного материала стали 20 (см. рис. 3.1, ж), а значит, диффузионная зона не сформировалась.

Из рисунка 3.1 видно, что распределение микротвердости сопровождается скачками значений микротвердости. Немонотонное поведение микротвердости в диффузионной зоне может свидетельствовать о формировании областей с содержанием боридных фаз. Наилучшие результаты распределения микротвердости показали образцы, обработанные обмазкой, состоящей из смеси основных компонент ($75\%H_3BO_3$ и $25\%Fe$), при индукционном воздействии – с добавкой на 1,5 гр. смеси – 1 мл гидроксида аммония, 0,32 гр. угля и 1 мл разбавленного водой жидкого стекла (образцы 3.1, 3.2, 7, 9) или без него (образцы 4, 8, 10).

Анализ данных распределения микротвердости по сечению образцов показывает, что микротвердость поверхностного слоя образца 3.2 повысилась примерно на 30% по сравнению с микротвердостью подложки. Максимальное значение микротвердости составляет 3350 МПа. Диффузионное распределение бора по диффузионной зоне монотонно снижается и после 900 мкм (образец 3.1 – рис. 3.1, а) микротвердость достигает значения микротвердости отожженной α -фазы железа (примерно 2207 МПа). Исходя из геометрических данных рис. 3.1 можно определить толщину диффузионного слоя в каждом образце (см. табл. 3.1).

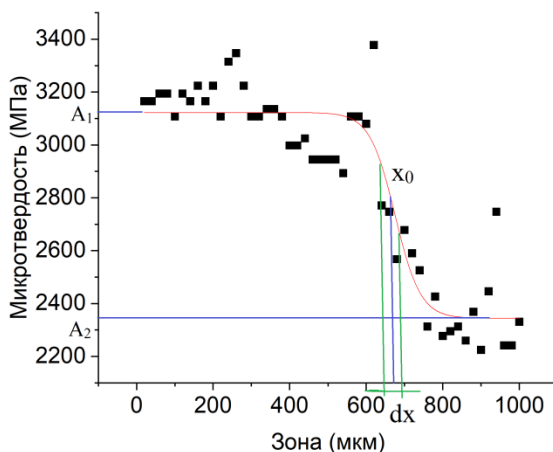
Таблица 3.1

Толщина диффузионного слоя в зависимости от времени борирования
и состава обмазки

Образец	Состав обмазки	Время борирования, мин.	Толщина диффузионного слоя, мкм
3.1	Fe + H ₃ BO ₃ + C + NH ₄ OH + Na ₂ SiO ₃	5	900
3.2			900
7		10	260
9		15	660
4	Fe + H ₃ BO ₃ + C + NH ₄ OH	5	1000
8		10	1000
10		15	-

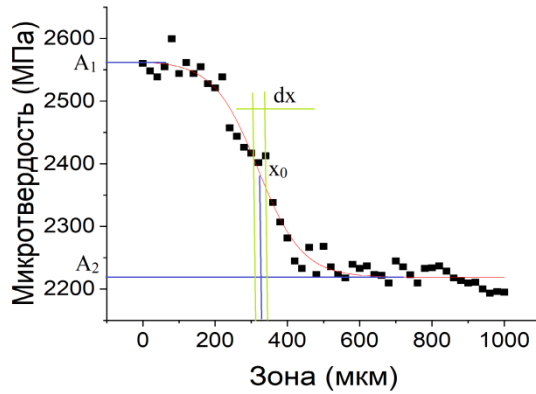
Из данных таблицы 3.1 видно, что толщина диффузионного слоя, полученная при 5 минутном нагреве самая большая, и достигает почти 1 мм. В результате нагрева образцов в индукционной печи при 1000 °С в течение 5, 10 и 15 минут с использованием обмазки, содержащей жидкое стекло, сформирована диффузионная зона. В образце 10 диффузионная зона не выявлена.

Анализ параметров в аппроксимирующей функции (см. рис. 3.1, б, д) позволяет говорить о геометрии диффузионной зоны (см. рис. 3.2).



Model: Boltzmann
Функция: $y = A_2 + (A_1 - A_2) / (1 + \exp((x - x_0) / dx))$
$A_1 = 3122,93$
$A_2 = 2344,27$
$x_0 = 675,46$
$dx = 33,23$

а



Model: Boltzmann
Функция: $y = A_2 + (A_1 - A_2) / (1 + \exp((x - x_0) / dx))$
$A_1 = 2564,22$
$A_2 = 2218,80$
$x_0 = 318,60$
$dx = 61,21$

б

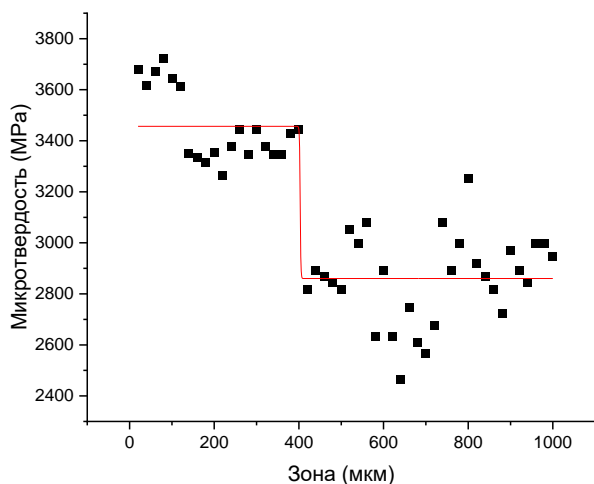
Рисунок 3.2 – Геометрия диффузионной зоны: а – образца 3.2, б – образца 9

Таким образом, характер изменения микротвердости по сечению образцов свидетельствует об аномально высокой диффузионной подвижности бора, участвующего вместе с другими элементами обмазки в формировании обширной диффузионной зоны, в ходе химико-термической обработки стальных образцов в индукционной печи при температуре 1000 °С в течение 5 минут.

3.1.2 Диффузионная зона после микродугового борирования

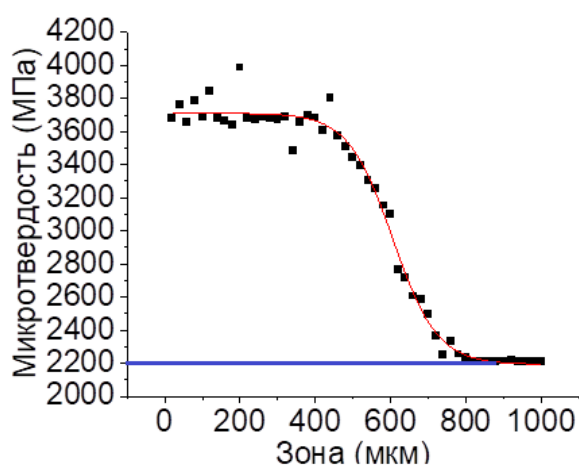
В зону соприкосновения электрода и стальной трубы во время проведения МДХТО поступала шихта, состав которой указан в табл. 2.6. Способ поступления шихты в зону соприкосновения электрода и образца изображен на рис. 2.3.

Распределение микротвердости по сечению поверхностный слой – матрица углеродистой стали 20 в исследуемых образцах приведено на рис. 3.3. Микротвердость материала исследуемой стали 20 составила – 2207 МПа.



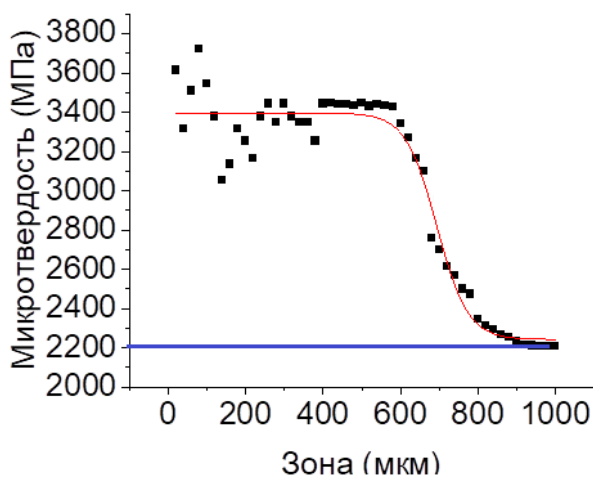
Model: Boltzmann
Функция: $y = A_2 + (A_1 - A_2) / (1 + \exp((x - x_0) / dx))$
$A_1 = 3456,63$
$A_2 = 2860,1$
$x_0 = 403,08$
$dx = 0,82$
$Ch^2 = 27431,89$
$R^2 = 0,76$

а



Model: Boltzmann
Функция: $y = A_2 + (A_1 - A_2) / (1 + \exp((x - x_0) / dx))$
$A_1 = 3710,85$
$A_2 = 2192,50$
$x_0 = 605,81$
$dx = 59,24$
$Ch^2 = 5339,49$
$R^2 = 0,99$

б



Model: Boltzmann
Функция: $y = A_2 + (A_1 - A_2) / (1 + \exp((x - x_0) / dx))$
$A_1 = 3396,29$
$A_2 = 2242,77$
$x_0 = 693,56$
$dx = 40,19$
$Ch^2 = 12962,85$
$R^2 = 0,95$

в

Рисунок 3.3 – Распределение микротвердости в поверхностном слое образцов

а) образца 1; б) образца 2; в) образца 3

Как видно из рис. 3.3, а, в образце 1 на глубине около 400 мкм профиль диффузионной зоны имеет скачек микротвердости. Скачек свойств в

диффузионной зоне является признаком ее плохого качества, так как возможны отслоения в области скачка. В образцах 2 и 3 (рис. 3.3, б и в) наблюдается плавный переход диффузионной зоны в матрицу подложки.

Измерения микротвердости боридных фаз показали, что микротвердость борированной зоны образца 2 в среднем составила порядка 3400 МПа, а образца 3 – 3700 МПа (см. рис. 3.3), что примерно в 1,5 раза выше, чем микротвердость исходного образца стали 20. Приведенные данные распределения микротвердости по сечению полученного в результате борирования на поверхности стали 20 валика, позволили определить толщину диффузионного слоя. За общую толщину слоя приняли расстояние от поверхности до места совпадения микротвердости слоя и подложки образца. Характер изменения микротвердости по сечению образцов свидетельствует также об аномально высокой диффузионной подвижности бора, участвующего в формировании макроскопически обширной диффузионной зоны. Видно, что исследуемая зона, в которой диффузионным путем распределен бор, составляет от 800 до 1000 мкм.

Отметим, что толщина диффузионных слоев из геометрии распределения микротвердости образцов 2 и 3, составляет около 880 мкм и 960 мкм соответственно.

Следует отметить, что формирование упрочненного валика таких размеров осуществлялось фактически в жидкофазном состоянии. Этот факт позволяет предположить, что формирование обширной диффузионной зоны в ходе индукционного борирования осуществлялось также в условиях наличия жидкой фазы.

3.1.3 Диффузионная зона после борирования в муфельной печи.

Распределение микротвердости по сечению исследуемых образцов представляет собой плавный переход от насыщенной боридами поверхности к матрице из стали 20, то есть к α -фазе железа (рис. 3.4).

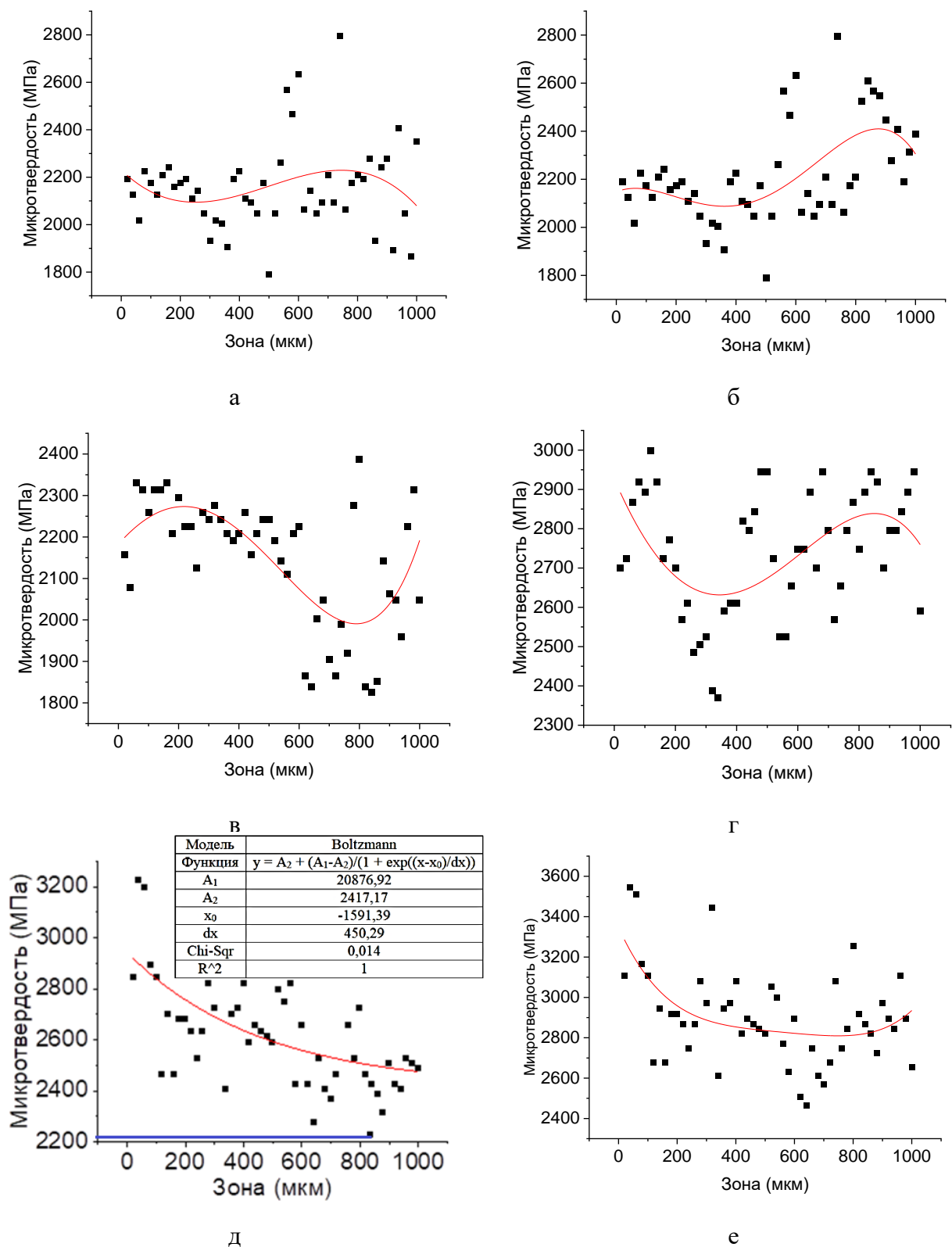


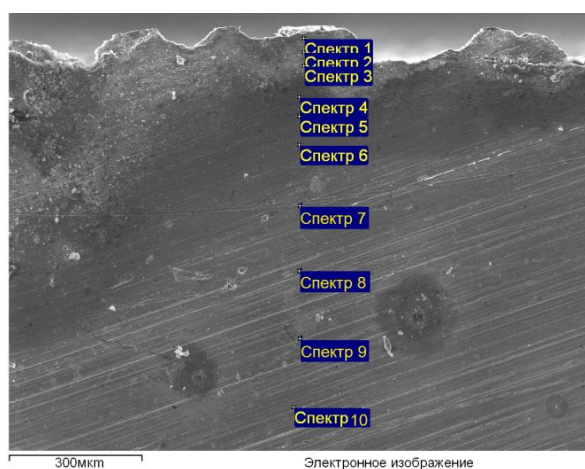
Рисунок 3.4 – Распределение микротвердости в борированной поверхности стали 20 после термической обработки в муфельной печи: а – образца 1, б – образца 2, в – образца 3, г – образец 4; д – образец 5; е – образец 6

Из рис. 3.4 видно, что качество диффузионных зон плохое. На формирование диффузионной зоны могут влиять определенные факторы, такие как: состав насыщающей шихты, способ химико-термической обработки – объемный нагрев в муфельной печи, возможно, и недостаточно высокая температура и время нагрева образцов (1000 °С в течение 5 минут).

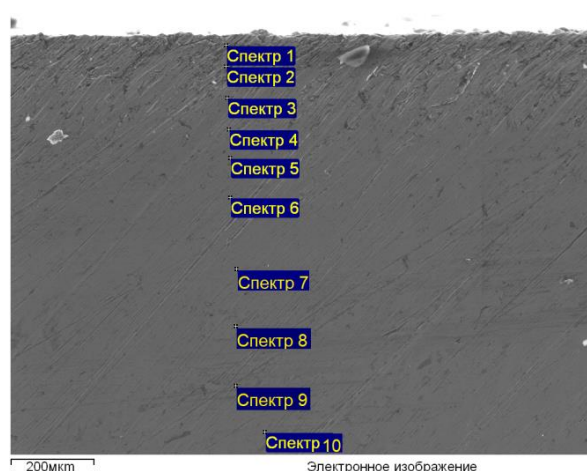
Тем не менее, из данных распределения микротвердости исследуемого образца 5, поверхность которого перед отжигом в печи обработана шихтой, состоящей из 50%Fe+50%Н₃ВО+NH₄ОН+С+Na₂SiO₃ (см. таб. 3.3), видно, что микротвердость в диффузионной зоне имеет большой разброс значений. Это может характеризовать низкое качество борирования этим способом. Микротвердость образца 5 повысилась по сравнению с микротвердостью подложки, составляющей около 2207 МПа, примерно на 31%. Исходя их геометрии диффузионной зоны (рис. 3.4, д), размер диффузионной зоны образца 5 составил примерно 840 мкм.

§ 3.2 Элементный анализ диффузионной зоны после борирования стали 20 в индукционной печи

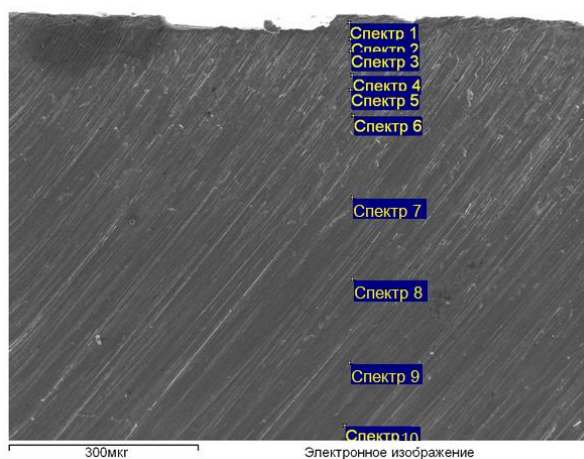
Элементный анализ позволил определить качественный и количественный состав содержания бора в диффузионной и переходных зонах.



а



б



в

Рисунок 3.5 – Электронное изображение: а – образец 3.2; б – образец 8; в – образец 9

На рис. 3.6 приведены результаты анализа распределения бора в диффузионной зоне при борировании в индукционной печи. Элементный анализ позволил определить количественное содержание бора в диффузионном пространстве.

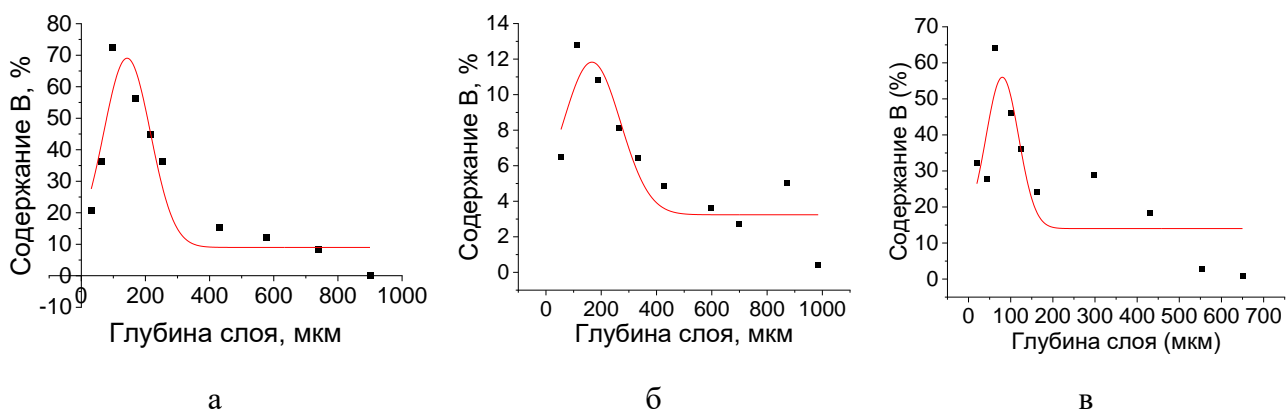


Рисунок 3.6 – Распределение бора в диффузионной зоне: а – образец 3.2 (5 минут, с жидким стеклом); б – образец 8 (10 минут, без жидкого стекла); в – образец 9 (15 минут, с жидким стеклом)

Таблица 3.2

Параметры распределения Гаусса

	в образце 3.2	в образце 8	в образце 9
максимум распределения, мкм	$142,83 \pm 9,5$	$166,32 \pm 21,42$	$80,2 \pm 10,1$
дисперсия, мкм	$145,8 \pm 26,9$	$207,3 \pm 56,1$	$77,5 \pm 28,73$

Из данных табл. 3.3 видно, что время борирования и наличие в составе обмазывающей пасты жидкого стекла влияют на концентрацию бора в диффузионной зоне. Так, при 5 минутном нагреве максимальное содержание бора выявлено на глубине 96,3 мкм и составило 72,49 мас. %, в то же время при 10 минутах нагрева – максимальное количество бора составило всего 12,77 мас. % на глубине 113,5 мкм, при 15 минутном нагреве – 64,11 мас. % на глубине 63,27 мкм.

Можно заметить, что наличие в обмазывающей пасте жидкого стекла позволило увеличить количество элементов бора в составе диффузионной зоны.

Таблица 3.3

Сравнительный анализ результатов содержания бора в диффузионной зоне

№ образца	Время отжига, мин	Состав пасты	Величина диффузионной зоны		Положение максимума распределения бора, мкм	Бор, весовые %
			из элементного анализа, мкм	по распределению микротвердости, мкм		
3.2	5	с жидким стеклом	900	900	142,8 ± 9,5	72,49
8	10	без жидкого стекла	985	1000	166,3 ± 21,4	12,77
9	15	с жидким стеклом	650	660	80,2 ± 10,1	64,11

Элементный анализ показал (рис. 3.7) присутствие кремния в диффузионной зоне образцов, поверхность которых была обработана обмазкой, содержащей жидкое стекло. В образце 3.2 кремний выявлен в диффузионной зоне от поверхности образца вглубь до 577,78 мкм (максимальное содержание кремния 9,33 мас. %), в образцах 8 и 9 – кремний выявлен почти по всей диффузионной зоне (максимальное содержание кремния в образце 8 – 6,2 мас. %, в образце 9 – 0,57 мас. %) (см. табл. 3.4).

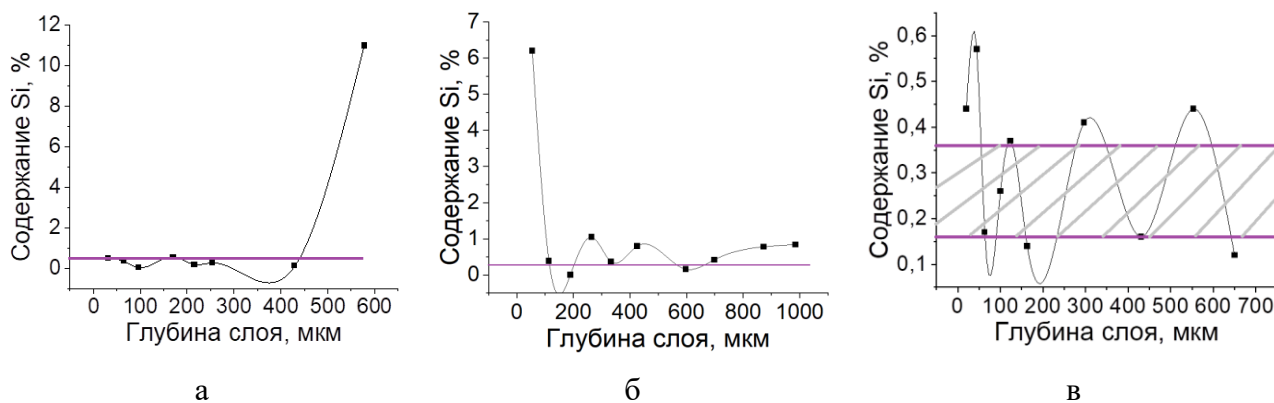


Рисунок 3.7 – Распределение кремния в диффузионной зоне: а – образец 3.2; б – образец 8; в – образец 9 (заштрихованная часть – содержание кремния в Ст 20 [125])

В табл. 3.4 приведены данные по геометрии диффузионной зоны и распределению кремния в ней.

Таблица 3.4

Сравнительный анализ результатов содержания кремния в диффузионной зоне

№ образца	Время отжига, мин	Состав пасты	Величина диффузионной зоны		Положение максимума распределения кремния, мкм	Кремний, весовые %
			из элементного анализа, мкм	по распределению микротвердости, мкм		
3.2	5	с жидким стеклом	900	900	600	9,33
8	10	без жидкого стекла	985	1000	54,47	6,2
9	15	с жидким стеклом	650	660	34,12	0,57

Как говорилось выше, кремний образуется из соединения Na_2SiO_3 (жидкое стекло) в ходе реакции, произошедшей между борной кислотой и жидким стеклом под действием высокой температуры.

Известно, что кремний при борировании диффундирует из зоны боридов вглубь матрицы, обогащая борированный слой α -фазой за счет вытеснения углерода из исходной α -матрицы [43,44]. Следует заметить, что при большом

количестве кремния (выше 10%) в переходной зоне боридный слой будет скалываться [44]. В процессе борирования происходит перераспределение легирующих элементов между боридным слоем и матрицей. Таким образом, можно предположить, что кремний обогащает борированный слой бором, вытесняя его из диффузионной зоны в слой боридов, то есть встречный поток атомов кремния и углерода приводит к обогащению ими диффузионной зоны от боридов к металлу [117].

§ 3.3 Коэффициент диффузии бора в стали 20

Значение коэффициентов диффузии, позволит определить размер обширной диффузионной зоны, сформировавшейся в виде композиционного слоя «бориды железа – пластическая матрица α -фазы» при индукционном и микродуговом воздействии на поверхностный слой стали 20.

Для расчетов коэффициентов диффузии приняты следующие допущения:

- процесс диффузионного борирования протекает по диффузионному механизму;
- углерод стали не влияет на диффузию бора;
- восходящая диффузия железа отсутствует.

Известен коэффициент диффузии бора в бориде железа при температуре 950 °C: $D = 1,82 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, для диффузионной зоны значение коэффициента диффузии равно $1,53 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ [155]. Данное значение коэффициента диффузии было получено при условии, что бор диффундирует по монокристаллу бориде железа.

В [138] коэффициенты диффузии бора в железо при электролизном борировании составили: при 950 °C – $7,85 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$; при 900 °C – $2,64 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$; при 850 °C – $0,80 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$. Исходя из приведенных значений коэффициентов диффузии, по формуле (1.12) можно рассчитать толщину формирующегося диффузионного слоя.

Известно, что до 900 °С энергия активации бора в сталь гораздо ниже, чем в α -железо. Это может быть связано с образованием ковалентных связей В-С, а также металлических связей бора и углерода с железом. С повышением температуры более 900 °С диффузия бора связана с переходом бора из прочного карбоборида железа в аустенит [156].

Для расчета коэффициентов диффузии использовали формулу (3.1) эмпирической зависимости толщины диффузионного слоя от времени борирования

$$D = \frac{h^2}{2\tau}. \quad (3.1)$$

Коэффициент диффузии бора через формирующийся слой боридов и α -фазу железа рассчитан с учетом методики, изложенной в публикациях [157,158].

3.3.1 Коэффициент диффузии бора в стали 20 при нагреве образцов в индукционной печи и при микродуговом борировании

Коэффициенты диффузии были рассчитаны по формуле (3.1).

Один виток, полученный при МДХТО $l = \pi d$, пройдено 5 оборотов. Время образования одного валика 10,81 с. Время процесса МДХТО $\tau = 54,05$ с. 1 мм витка упрочненного валика осуществлялся примерно за 7 с. Температура нагрева образца составляла около 900-1250 °С.

Значения коэффициентов диффузии бора и величина сформированных боридных слоев приведены в табл. 3.5.

Таблица 3.5

Значения коэффициентов диффузии бора и величины сформированных боридных слоев, состоящих из фаз боридов железа

Метод ХТО	№ образца	h (толщина слоя), мкм	D, м ² /с	D, м ² /с [155]
-----------	-----------	-----------------------	----------------------	----------------------------

Борирование в индукционной печи	3.1	900	$1,35 \cdot 10^{-9}$	$1,82 \cdot 10^{-11}$
	3.2	900	$1,35 \cdot 10^{-9}$	
	4	1000	$1,6 \cdot 10^{-9}$	
	7	260	$0,5633 \cdot 10^{-9}$	
	8	1000	$0,83 \cdot 10^{-9}$	
	9	660	$0,242 \cdot 10^{-9}$	
	10	-	-	
Микродуговое борирование	2	880	$7,16 \cdot 10^{-9}$	
	3	960	$8,5 \cdot 10^{-9}$	

Полученные значения коэффициента диффузии бора при 1000 °С на два порядка выше значений коэффициента диффузии бора, приведенного в литературе – при 950 °С коэффициент диффузии бора равен $1,82 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ [155], что может свидетельствовать об аномально высоком массопереносе бора в диффузионной зоне.

Очевидно, низкие значения коэффициентов диффузии (см. табл. 3.5) обусловлены медленным течением процесса борирования в углеродистых сталях по сравнению с этим же процессом в чистом железе [159]. Высокий уровень диффузионной подвижности бора объясним действием нескольких механизмов: диффузия по дефектам, диффузия по зерну, где преимущественный механизм диффузии – вакансионный, влияние высоких градиентов химических потенциалов в окрестностях границы раздела покрытие-металл.

Коэффициент диффузии, определенный из анализа геометрии диффузионной зоны, является усредненной характеристикой процесса борирования и не характеризует диффузионный процесс на его разных стадиях.

Отметим, что нагрев борной кислоты в ходе МДХТО сопровождается образованием борного ангидрида, который затем восстанавливается до атомарного состояния бора. Во время борирования атомарный бор

диффундирует вглубь стального изделия, обеспечивая протекание процесса борирования. Распределение микротвердости в области обширной диффузионной зоны связано с образованием и распределением фазы Fe_3B в ней. Распределение фазы Fe_3B и α -фазы в диффузионной зоне свидетельствует о формировании композиционной структуры в поверхностном слое стали 20. Структура композита в диффузионной зоне свидетельствует о максимально возможной адгезионной прочности в системе обширная диффузионная зона- α -матрица. Граница раздела это всегда скачок свойств, что является основным дефектом при упрочнении поверхности. В нашем случае граница раздела как элемент структуры отсутствует.

Известно, что при борировании низкоуглеродистых сталей при использовании термической активации химических реакций на поверхности нагретой подложки с реагентами в виде газообразной смеси H_2 и B_2H_6 при температуре $950\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1-8 часов, содержание боридов FeB в борированном слое составило 16,23 мас.%, значение коэффициента диффузии бора в борируемый слой равен $1,82 \cdot 10^{-11}\text{ м}^2/\text{с}$, а для диффузионной зоны – $1,53 \cdot 10^{-10}\text{ м}^2/\text{с}$. [142]. При электролизном борировании [138] при температуре $950\text{ }^\circ\text{C}$ значение коэффициента диффузии бора в железо $D = 7,85 \cdot 10^{-11}\text{ м}^2/\text{с}$. В нашем случае значения коэффициентов диффузии при формировании диффузионной зоны были получены в пределах $1,35 - 1,6 \cdot 10^{-9}\text{ м}^2/\text{с}$, что на два порядка выше, чем в известных [142,138] случаях. Очевидно, что низкие значения коэффициентов диффузии, приведенные в цитируемых источниках [142,138], обусловлены низкой температурой борирования, равной $950\text{ }^\circ\text{C}$, отсутствием температурного градиента.

Высокий уровень диффузионной подвижности бора в нашем случае обусловлен действием нескольких факторов, влияющих на диффузионный массоперенос: градиент химического потенциала, активирующий реакцию диффузии; высокая температура борирования ($1000\text{ }^\circ\text{C}$), определяющая высокий градиент температур в диффузионном пространстве и высокую

кинетическую энергию атомов бора, то есть высокую диффузионную подвижность диффузанта.

Аномально высокий массоперенос бора, очевидно, связан с зернограничными траекториями диффузии. Известно, что преимущественными путями диффузионного массопереноса бора является границы зерен [160,161], причем границы зерен в твердых телах представляют собой пути ускоренной диффузии. Скорость диффузии по границе зерен может быть на три и даже четыре порядка выше, чем диффузия по зерну [162].

Высокая скорость зернограничной диффузии связана с особенностями атомного строения границы зерен и, прежде всего, с наличием свободного объема, который является интегральной характеристикой, усредненной по всей области границы зерен, при этом в локальной атомной структуре границы зерен имеются области сжатия и растяжения [163]. Такая неоднородность зернограничного слоя приводит к тому, что диффузия может идти преимущественно по некоторым каналам, а не по всему объему границы зерен. В классическом приближении диффузия может осуществляться тремя основными механизмами. Первый механизм – вакансионный, такой же, как и в идеальном кристалле, может осуществляться по границе зерен, имеющим правильную атомную структуру [164]. Второй механизм – трубочная диффузия по ядрам дислокаций. Ускоренное движение атомов вдоль зернограничных дислокаций происходит также вдоль решеточных дислокаций в кристалле [165]. Третий механизм – межузельный, связанный со свободным объемом на границе зерен. Как показано в работах [166,167], вакансия в области границы зерен находится в «распределенном» делокализованном состоянии, создавая свободный объем. В результате теплового движения атомов может происходить локализация вакансии с образованием достаточно большого межузельного объема в некоторой точке границы зерен и перескоку туда атома [168].

Высокая концентрация вакансий в границах зерен при высоких температурах может привести к экспериментально наблюдаемому появлению

жидкой фазы в границах задолго до температуры плавления поликристаллического агрегата [169,170].

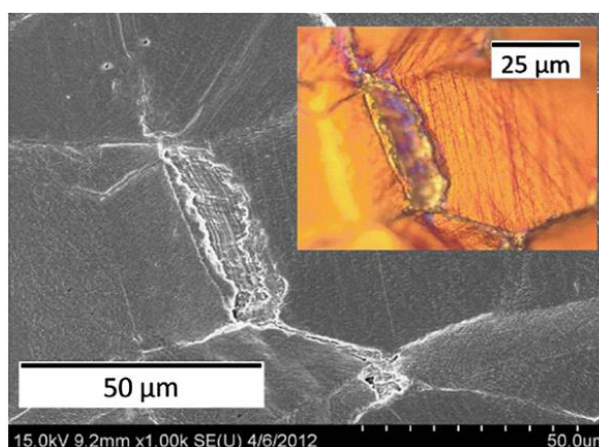


Рисунок 3.8 – СЭМ-изображение локального плавления границ зерен (с изображением в оптическом микроскопе) [169]

Участки расплава, в первую очередь, локализованы в тройных стыках, в которых наблюдается особенно высокая разупорядоченность атомной структуры. Коэффициент диффузии по границам зерен становятся, по существу, равными коэффициенту диффузии в жидкости в некотором температурном интервале, характерном для конкретного металла или сплава [170].

Следует также отметить, что высокий уровень диффузионной подвижности бора в нашем случае обусловлен действием нескольких факторов, влияющих на диффузионный массоперенос: градиент химического потенциала, активирующий реакционную диффузию; высокая температура борирования (1000 °С), определяющая высокий градиент температур в диффузионном пространстве и высокую кинетическую энергию атомов бора. Таким образом, перенос атомов бора в диффузионной зоне осуществляется в условиях реакционной диффузии, то есть в условиях градиента химического потенциала. Исходя из термодинамики химических реакций между компонентами смеси для борирования, использованной в работе [171], можно утверждать, что процесс образования боридов FeB сопровождался выделением тепла. Тепловой эффект

этого химического процесса при нормальных условиях, в результате которого образовался борид FeB, составил $\Delta H_{298}^0 = 43118,4$ кДж/моль, энергия Гиббса $\Delta G_p^0(T) = -38529,04$ кДж/Моль. Это тепло локально может повышать температуру еще более, чем 1000 °С. То есть, кинетическая энергия и подвижность бора еще более возрастают, что повышает диффузионный массоперенос по границам раздела.

Таким образом, аномально высокая диффузионная подвижность бора в α -железе обусловлена действием нескольких факторов, таких как: градиент химического потенциала, высокая кинетическая энергия атомов бора, малые размеры атомов бора. Основным маршрутом бора в стали при борировании является диффузионный массоперенос по границам зерен. Заметим, что коэффициент диффузии, определенный из анализа геометрии диффузионной зоны, является усредненной величиной процесса борирования и в этой связи не характеризует диффузионный процесс на его разных стадиях.

Любой из факторов, перечисленных выше, увеличивает исходную энергию атома, что эквивалентно уменьшению энергии активации диффузии. То есть правильно будет говорить об эффективной энергии активации, которая меньше энергии активации в классическом приближении, описываемом формулой (1.3). Выражение (1.3) не учитывает градиент химического потенциала и действие других факторов. Однако, если воспользоваться подходом Журкова С.Н. [172], то уравнение для коэффициента диффузии можно переписать следующим образом:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{(E_A - A_{\text{внеш.сил}})}{kT}\right). \quad (3.2)$$

Работа внешних сил приводит к снижению потенциального барьера, а значит к увеличению вероятности диффузионного перемещения атомов бора. Нельзя исключить, что действие внешних сил может снизить потенциальный барьер до нуля, то есть $E_A - A_{\text{внеш.сил}} \rightarrow 0$, а экспоненциальный множитель стремится к единице.

$$\text{Exp}\left(-\frac{(E_A - A_{\text{внеш.сил}})}{kT}\right) \rightarrow 1. \quad (3.3)$$

Отметим, что в условиях работы внешних сил мы можем говорить не о снижении величины потенциального барьера, а о снижении эффективного значения энергии активации. Равенство единице экспоненциального множителя в уравнении (3.3) формально означает, что коэффициент диффузии $D = D_0$. Исходя из структуры предэкспоненциального множителя D_0 , следует, что каждое колебание атома сопровождается разрывом связи и перемещением атома в новое положение. То есть процесс массопереноса бора при таких условиях может принять фактически надбарьерный характер и перейти в своеобразный автокаталитический процесс массопереноса [173]. Действительно, при анализе диффузионных процессов в ряде публикаций обсуждаются не атом-вакансионный механизм перемещения атомов, а сильно коррелированные (string-like) кооперативные перемещения одновременно многих атомов в жидком или аморфном состояниях [174,175]. То есть для неупорядоченного конденсированного состояния кооперативное перемещение атомов наблюдается в широком диапазоне температур, а при высоких – этот механизм становится доминирующим.

3.3.2 Коэффициенты диффузии бора в стали 20 при отжиге образцов в муфельной печи

Рентгеноструктурный анализ подтвердил наличие фаз боридов железа, сформированных диффузией бора в стальную подложку.

В нескольких образцах выпадение новых фаз не обнаружено. Но, вследствие рекристаллизации, наблюдается исчезновение текстурных составляющих, уменьшение числа дефектов и изменение соотношения фаз, интенсивность некоторых пиков увеличилась, а некоторые из них уменьшились по сравнению с исходным состоянием сплава Ст20.

Основными фазами боридных слоев, полученными в образце 5 после отжига в муфельной печи, являются соединения железа с бором FeB, Fe₃B и B. Эти фазы сформировали композиты с твердостью 2900 МПа. Исходя из

геометрии распределения микротвердости в исследуемых образцах, применив формулу (3.1), подсчитан коэффициент диффузии (см. таб. 3.6). Его величина $D = 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, что несколько меньше, чем коэффициенты диффузии при борировании в индукционной печи и в 6-7 раз меньше, чем при микродуговом борировании.

Таблица 3.6

Коэффициенты диффузии бора через формирующийся слой боридов и α -фазу железа.

№ образца	D, м ² /с
5	$1,2 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ [176]
По литературным данным	$1,82 \cdot 10^{-11}$ [155]

Как видно из исследований, диффузионная зона образовалась только в образце 5, в остальных – диффузионная зона не сформировалась.

Известно, что коэффициент диффузии в процессах борирования в углеродистых сталях ниже по сравнению с этим же процессом в чистом железе [176]. Однако полученные значения коэффициента диффузии бора при 1000 °С на два порядка выше значений коэффициента диффузии бора, приведенного в литературе (при 950 °С коэффициент диффузии бора равен $1,82 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ [155]), что свидетельствуют об аномально высоком массопереносе бора [176]. В условиях печного нагрева диффузионный слой выявлен только в образце 5.

§ 3.4 Рентгеноструктурный анализ и анализ фазового состава диффузионной зоны.

В кинетике формирования диффузионных многофазных покрытий обычно принимаются следующие допущения [116,117,118]:

1) в покрытии образуются все фазы, имеющиеся на диаграмме состояния соответствующей системы, причем в последовательности, также определяемой диаграммой;

2) концентрации на межфазных границах соответствуют предельным растворимостям диффундирующих элементов в фазах при данной температуре процесса;

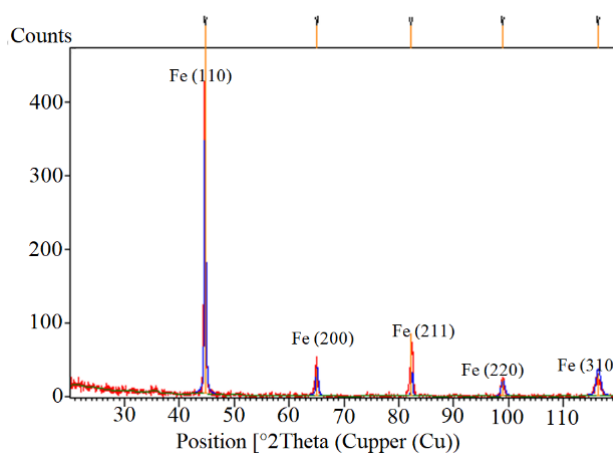
3) время образования всех фаз в покрытии с граничными концентрациями, соответствующими диаграмме состояния, мало, многократно меньше времени всего процесса ХТО, что объясняет факт «отсутствия» одного или нескольких слоев в диффузионной зоне в покрытии, несмотря на наличие соответствующих фаз на диаграмме состояния.

В процессе борирования массоперенос бора к фронту реакции контролируется диффузией с учетом того, что весь поступающий бор расходуется на реакции, т.е. накопления свободного бора в насыщающем материале не происходит [159,177].

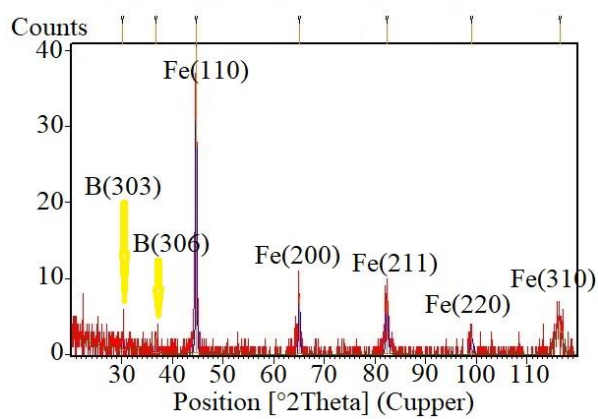
3.4.1. Рентгеноструктурный анализ данных после нагрева в индукционной печи

Проведенный рентгеноструктурный анализ исследуемых образцов показал наличие в диффузионном слое фаз: α -Fe, B, FeB и Fe₂B (рис. 3.8). Известно, что структура покрытия при борировании, как правило, состоит из двух фаз: внешней – FeB и внутренней – Fe₂B [178,179]. То есть формирование фазового состава диффузионного слоя борированной стали 20 можно идентифицировать как последовательность: FeB \rightarrow Fe₂B \rightarrow (α -фаза + B) \rightarrow металл основы [4].

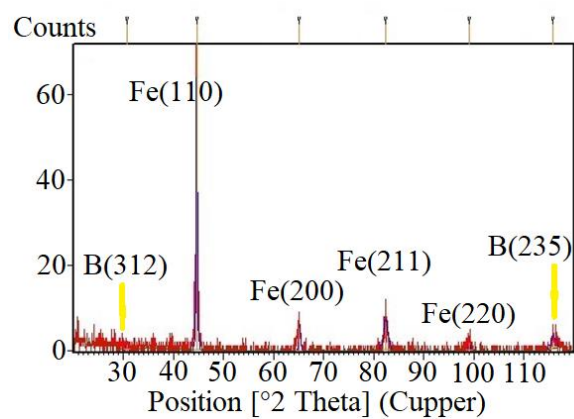
Установлено, что поверхностный слой борированной стали 20, содержащей 0,17% углерода, состоит из борного перлита (механической смеси твердого раствора бора в α -Fe и бориды Fe₂B) [180].



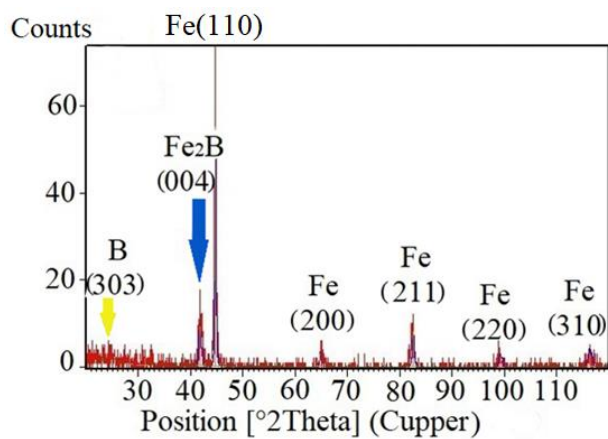
Исходный материал – Ст20 (нагрев 5 минут)



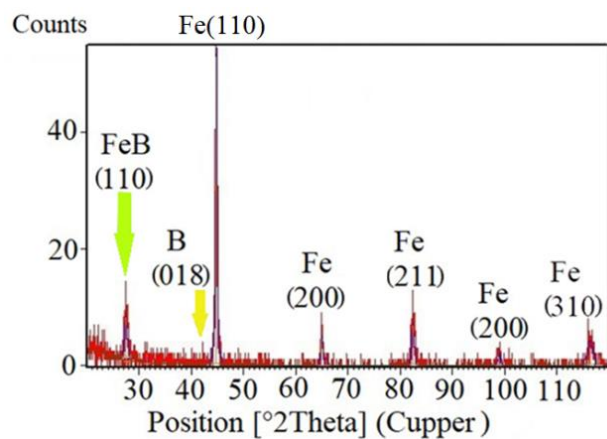
a



б



в



г

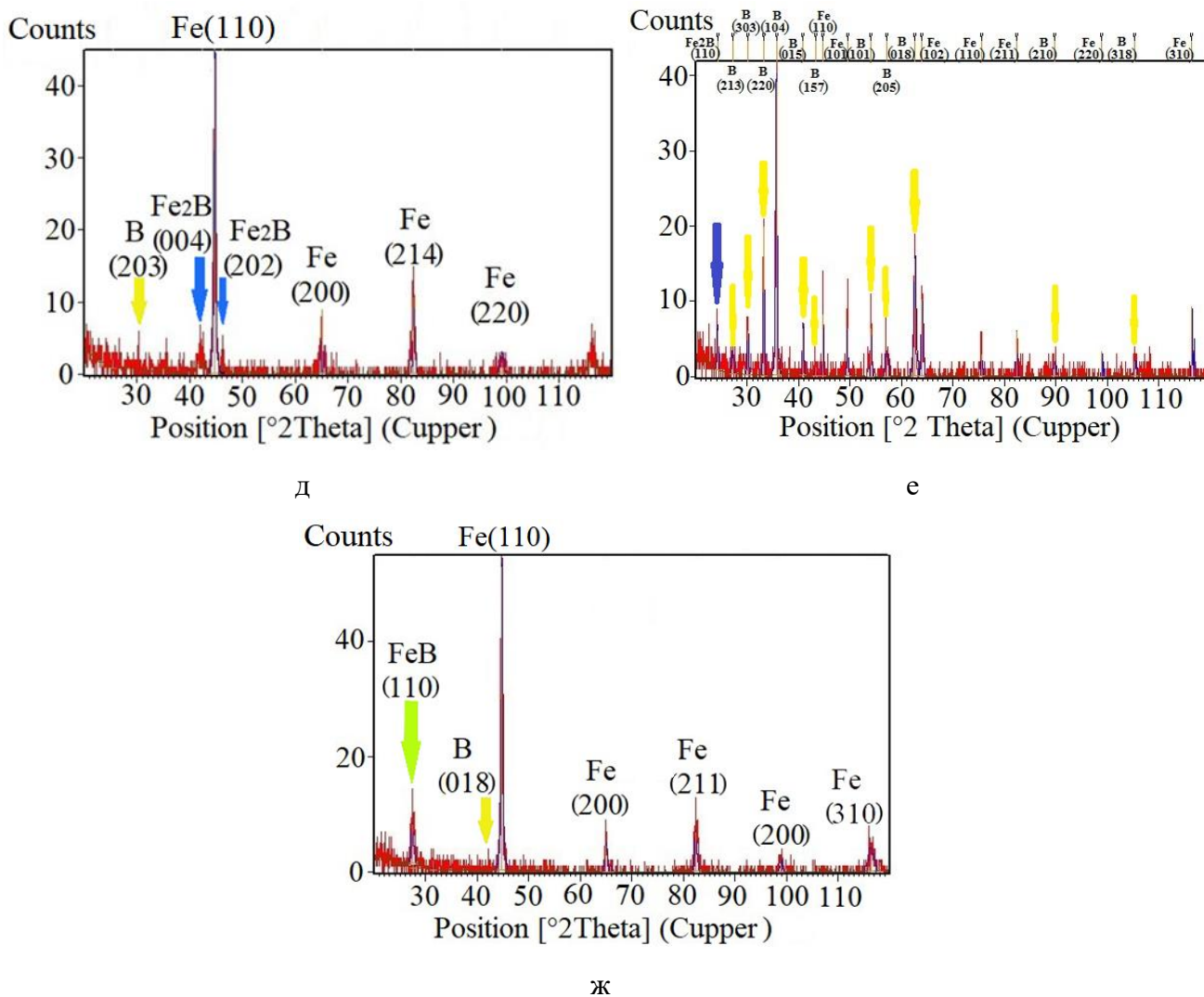


Рисунок 3.9 – Рентгеноструктурный анализ и фазовый состав боридных слоев стали 20 (после отжига в течение 5 минут).

А – образец 1, б – образец 2, в – образец 3.1, г – образец 3.2, д – образец 4, е – образец 5, ж – образец 6 [127, 181-183] (синие стрелочки – Fe_2B , зеленые стрелочки – FeB , желтые стрелочки – B)

Из рис. 3.9-3.11 видно, что основными фазами в диффузионных слоях являются соединения железа с бором FeB , Fe_2B и B [127, 181-183]. Эти фазы в образцах 3.1, 3.2, 4 сформировали композиты с максимальной микротвердостью 3395, 2837 и 2862 МПа соответственно. В образцах 7, 8, 9, 10 – 2477, 2357, 2600, 2089 МПа соответственно. Структура слоев, характер распределения фаз в слое и распределение твердости во многом зависит от технологии получения – способа борирования и условий насыщения (температуры и времени) [61].

В таблицах 3.7-3.9 приведены соответствующие значения hkl и межплоскостные расстояния образовавшихся соединений боридов железа FeB и Fe_2B .

Таблица 3.7

Расшифровка данных рентгеноструктурного анализа образцов

№ образца	Фаза	$h k l$	Кристаллическая решетка
3.1	B	311	Тетрагональная
	B	303	Ромбоэдрическая
	B	125	Ромбоэдрическая
	Fe_2B	004	Тетрагональная
3.2	FeB	002	Орторомбическая
	B	003	Ромбоэдрическая
	B	202	Ромбоэдрическая
4	B	203	Тетрагональная
	Fe_2B	004	Тетрагональная
	Fe_2B	202	Тетрагональная
5	Fe_2B	110	Тетрагональная
	B	213	Ромбоэдрическая
	B	303	Ромбоэдрическая
	B	220	Ромбоэдрическая
	B	104	Тетрагональная
	B	015	Тетрагональная
	B	157	Ромбоэдрическая
	B	101	Тетрагональная
	B	018	Тетрагональная
	B	210	Тетрагональная
	B	318	Тетрагональная
6	Fe_2B	110	Тетрагональная
	B	401	Тетрагональная
	B	331	Тетрагональная
	B	018	Ромбоэдрическая

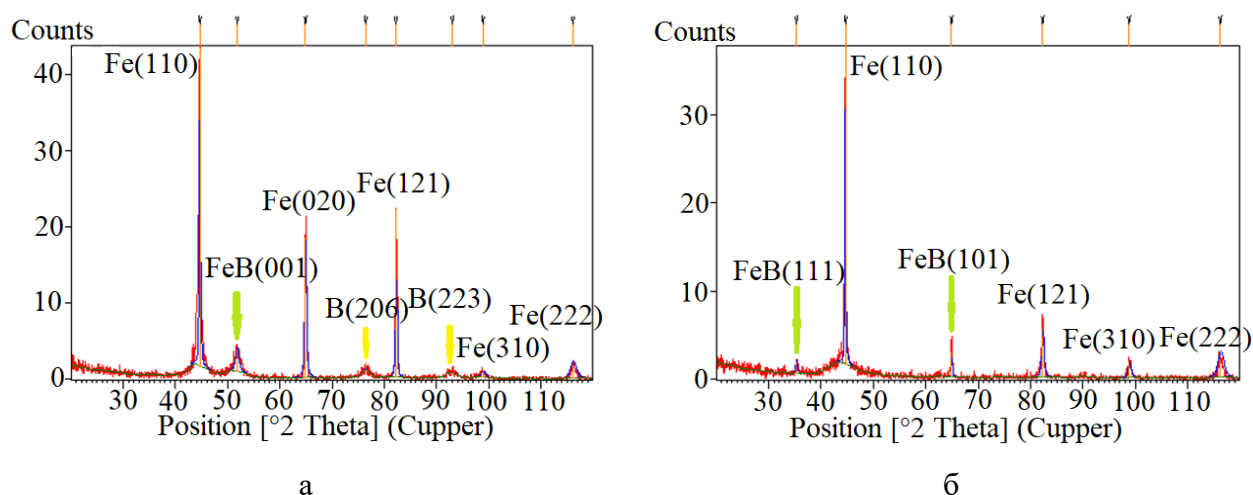


Рисунок 3.10 – Рентгеноструктурный анализ и фазовый состав боридных слоев стали 20 (после отжига в течение 10 минут).

А – образец 7, б – образец 8 (7 – обработан смесью с жидким стеклом, 8 – обработан смесью без жидкого стекла) (зеленые стрелочки – FeB, желтые стрелочки – В)

Таблица 3.8

Расшифровка данных рентгеноструктурного анализа образцов 7 и 8

№ образца	Фаза	h k l	Кристаллическая решетка
7	FeB	001	Объемоцентрированная кубическая
	B	206	Ромбоэдрическая
	B	223	Ромбоэдрическая
8	FeB	111	Объемоцентрированная кубическая
	FeB	101	Объемоцентрированная кубическая

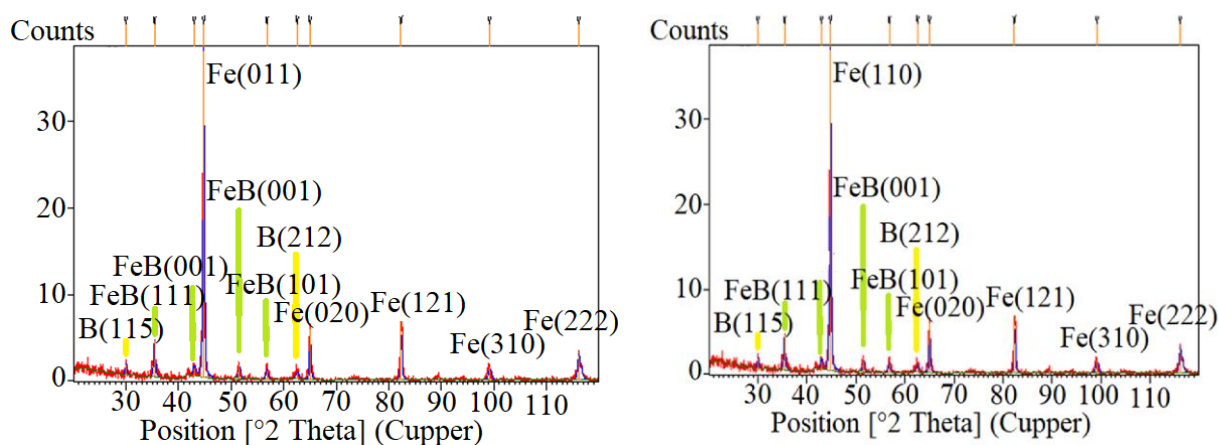


Рисунок 3.11 – Рентгеноструктурный анализ и фазовый состав боридных слоев стали 20 (после отжига в течение 15 минут).

А – образец 9, б – образец 10 (9 – обработан смесью с жидким стеклом, 10 – обработан смесью без жидкого стекла) (зеленые стрелочки – FeB, желтые стрелочки – В)

Таблица 3.9

Расшифровка данных рентгеноструктурного анализа образцов 9 и 10

№ образца	Фаза	h k l	Кристаллическая решетка
9	В	115	Ромбоэдрическая
	FeB	111	Объемоцентрированная кубическая
	FeB	001	Объемоцентрированная кубическая
	FeB	001	Объемоцентрированная кубическая
	FeB	101	Объемоцентрированная кубическая
	В	212	Ромбоэдрическая
10	В	115	Ромбоэдрическая
	FeB	111	Объемоцентрированная кубическая
	FeB	101	Объемоцентрированная кубическая
	В	206	Ромбоэдрическая

Анализ данных рентгеноструктурного анализа показал, что после термической обработки с обмазками: Fe + H₃BO₃ + C + NH₄OH и Fe + H₃BO₃ + C + NH₄OH + Na₂SiO₃ произошло выделение боридных фаз FeB, а при увеличении времени выдержки увеличено процентное содержание боридов железа. Из дифрактограмм также видно, что пики боридных фаз увеличиваются.

3.4.2 Рентгеноструктурный анализ данных после МДХТО.

На рисунке 3.11 представлены сравнительные данные рентгеноструктурного анализа.

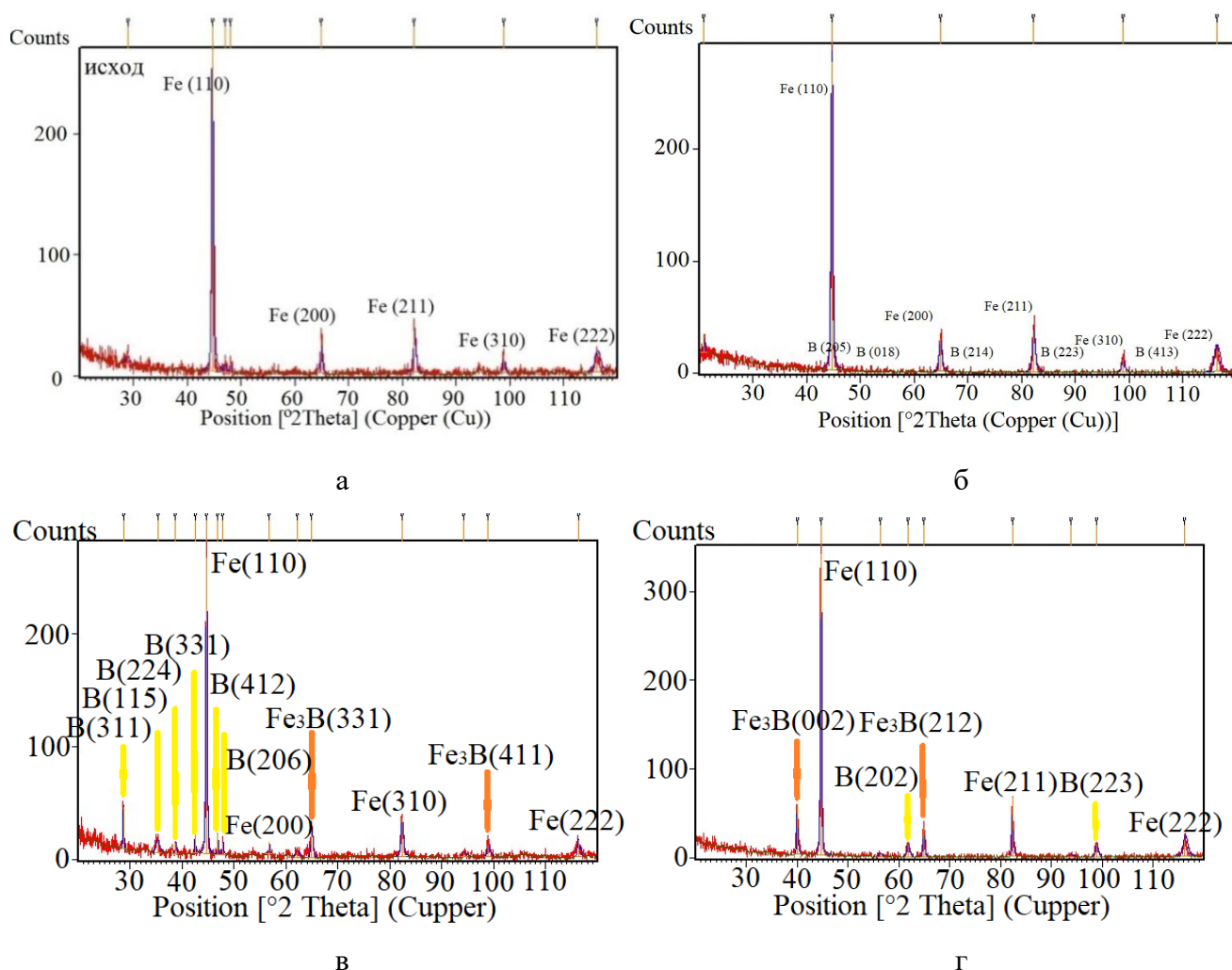


Рисунок 3.12 – Рентгеноструктурный анализ образцов:

а – исходного образца (стали 20); б – образца 1; в – образца 2; г – образца 3

(оранжевые стрелочки – Fe_3B , желтые стрелочки – В)

Из анализа рентгенограмм следует, что при борировании шихтой, содержащей 50% борной кислоты и 50% порошка Fe (образец 2), и шихтой, содержащей 75% борной кислоты и 25% порошка Fe (образец 3), выявлена фаза борида Fe_3B , представляющая собой фазу с меньшим в 3 раза содержанием бора, чем в FeB [155,184].

В таблице 3.10 приведены соответствующие значения hkl и межплоскостные расстояния образовавшихся соединений боридов железа Fe_3B .

Таблица 3.10

Расшифровка данных рентгеноструктурного анализа

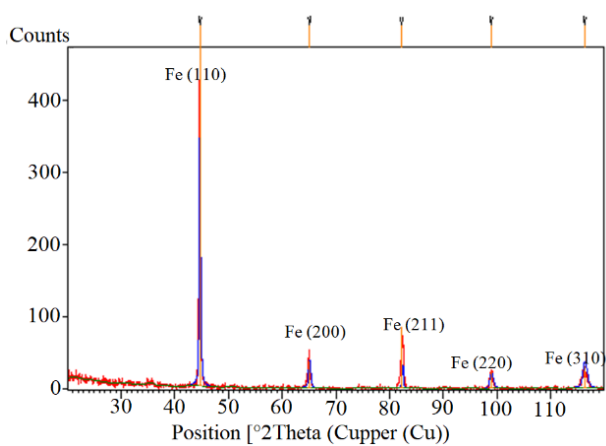
№ образца	Фаза	h k l	Кристаллическая решетка
2	B	311	Ромбоэдрическая
	B	115	Ромбоэдрическая
	B	224	Ромбоэдрическая
	B	415	Ромбоэдрическая
	B	206	Ромбоэдрическая
	Fe ₃ B	331	Объемоцентрированная кубическая
	Fe ₃ B	411	Объемоцентрированная кубическая
3	Fe ₃ B	002	Объемоцентрированная кубическая
	B	202	Ромбоэдрическая
	Fe ₃ B	212	Объемоцентрированная кубическая
	B	223	Ромбоэдрическая

Бориды типа Fe₃B в сталях существуют лишь в присутствии углерода. В этом случае Fe₃B являются продуктом замещения углерода бором в карбиде железа Fe₃C и фактически представляет химическое соединение Fe₃(B,C). В соединении Fe₃(B,C) бор может замещать более 40% атомов углерода, не изменяя ее кристаллическую структуру. Полученная фаза образуется при высоких температурах (1150-1250 °C) [12].

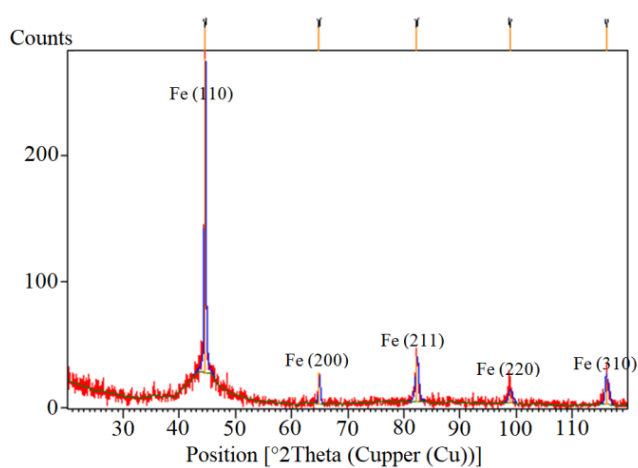
3.4.3 Рентгеноструктурный анализ данных после отжига в муфельной печи.

Высокий уровень диффузионной подвижности бора, возможно, можно объяснить действием нескольких механизмов: диффузия по дефектам, диффузия по зерну, где преимущественный механизм диффузии – вакансионный, влияние высоких градиентов химических потенциалов в окрестностях границы раздела покрытие-металл.

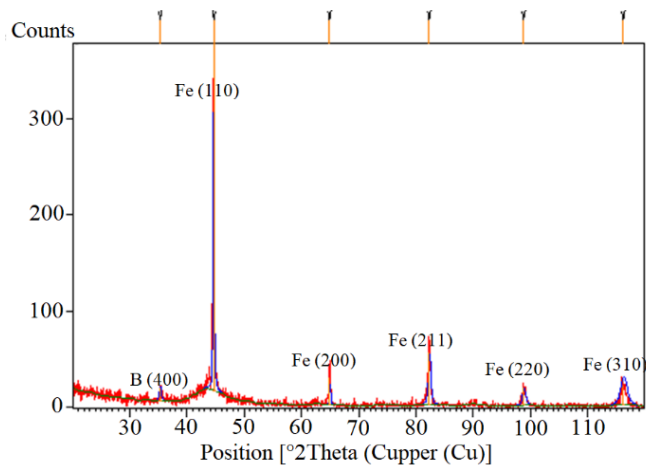
Рассмотрим результаты рентгенофазового анализа диффузионной зоны (рис. 3.13).



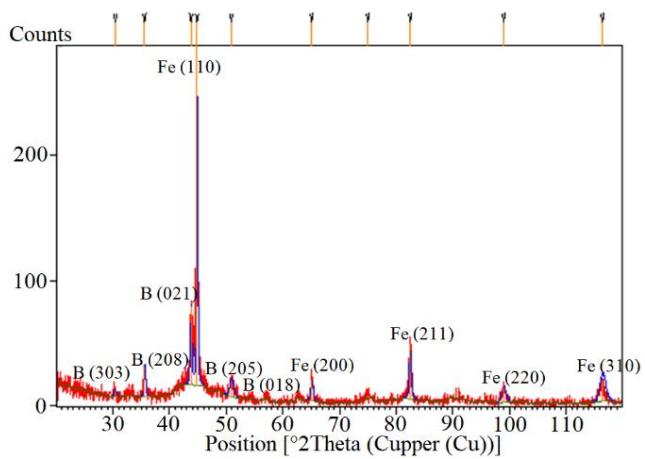
Исходный материал – Ст20



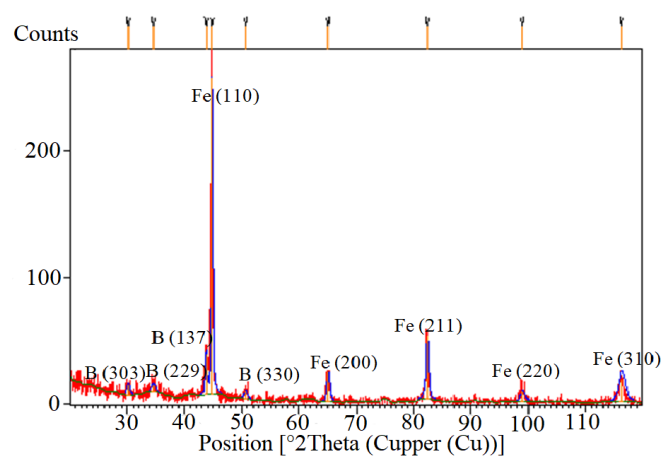
а



б



в



г

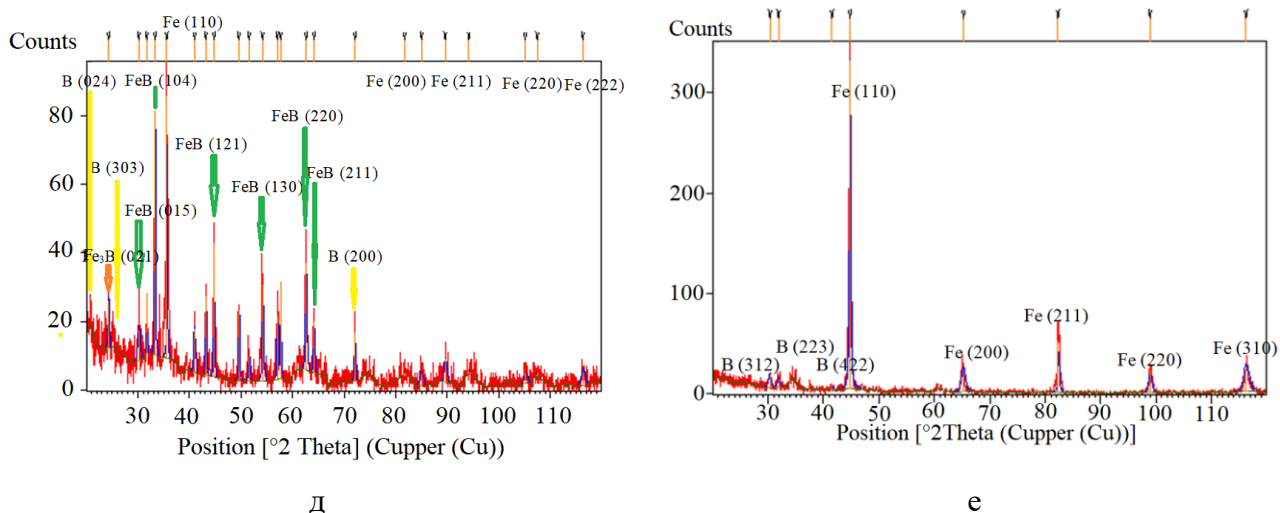


Рисунок 3.13 – Рентгенофазовый анализ: а – образца 1, б – образца 2, в – образца 3, г – образец 4; д – образец 5; е – образец 6 (оранжевые стрелочки – Fe_3B , зеленые стрелочки – FeB)

Основными фазами боридных слоев, полученными в экспериментах, являются соединения железа с бором FeB , Fe_3B и B (см. рис. 3.13, д, табл. 3.11) [143]. Эти фазы в образце 5 сформировали композиты с максимальной твердостью 2919 МПа.

Таблица 3.11

Расшифровка данных рентгеноструктурного анализа

№ образца	Фаза	h k l	Кристаллическая решетка
5	B	311	Тетрагональная
	B	303	Ромбоэдрическая
	Fe_3B	021	Объемоцентрированная кубическая
	FeB	104	Орторомбическая
	FeB	015	Орторомбическая
	FeB	130	Орторомбическая
	FeB	121	Орторомбическая
	FeB	220	Орторомбическая
	FeB	211	Орторомбическая
	B	200	Ромбоэдрическая
	Fe	200	Кубическая

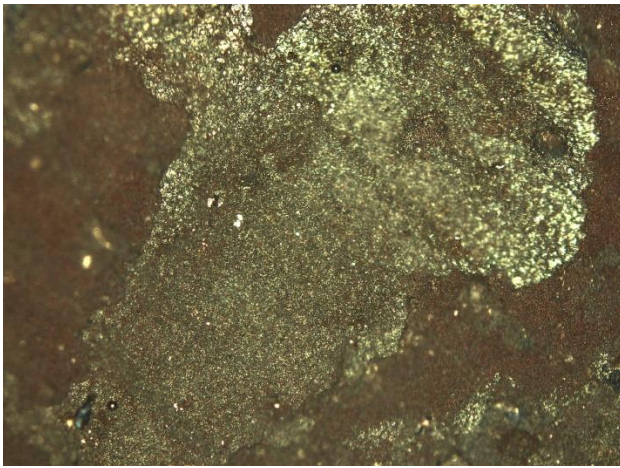
	Fe	211	Кубическая
	Fe	220	Кубическая
	Fe	222	Кубическая

§ 3.5 Анализ результатов оптической металлографии борированной поверхности стали 20

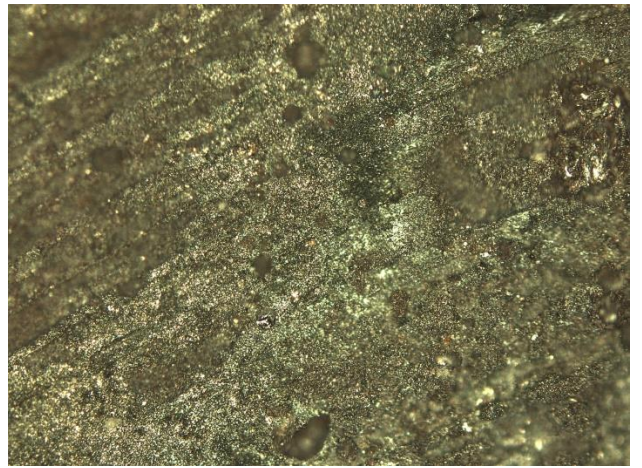
Основными фазами, полученными в экспериментах боридных слоев являются соединения железа с бором FeB, Fe₂B и В. Эти фазы в образцах 3.1, 3.2, 4 сформировали композиты с твердостью 3395, 2837, 2862 МПа соответственно. В образцах 7, 8, 9, 10 – 2477, 2357, 2600, 2089 МПа соответственно. Микротвердость поверхностного слоя в образце 10 уменьшилась, но фаза FeB сформирована.

Как правило, боридные слои имеют игольчатое строение, сформированное фазами ромбического борида FeB и тетрагонального борида Fe₂B. Известно, что структура слоев, характер распределения фаз в слое и распределение твердости во многом зависит от технологии получения – способа борирования и условий насыщения (температуры и времени) [150].

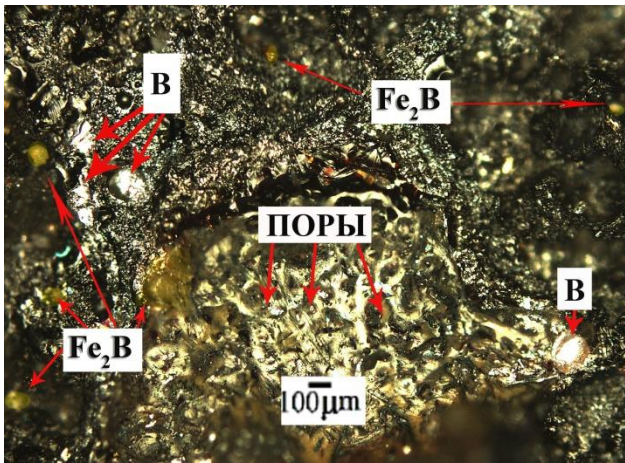
Исследование микроструктуры борированных образцов показало, что композиционный материал диффузионной зоны состоит, по крайней мере, из двух фаз боридов и матрицы стали 20 (рис. 3.14-3.16). Характерно, что микроструктура исследуемых образцов окрашена: фаза FeB окрашивается в коричневый цвет, а Fe₂B сохраняет желтые тона, кристаллы бора окрашены в белый цвет. Отметим, что за 5 минут нагрева при температуре около 1000 °С на поверхности образца формируется пористая структура (см. рис. 3.14, в, г).



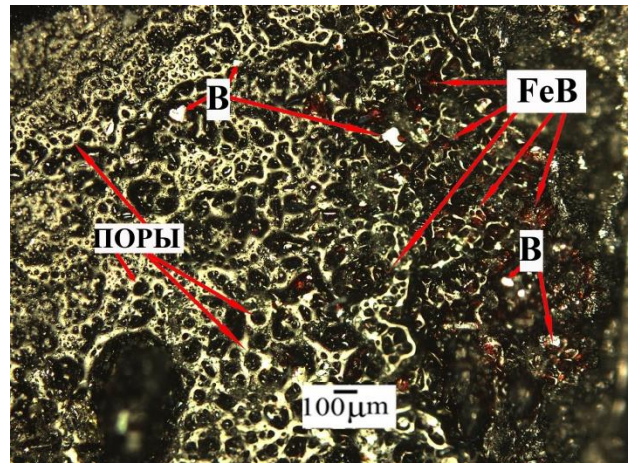
а



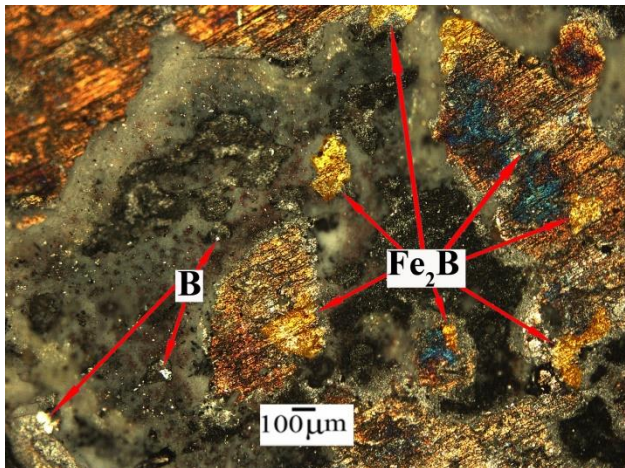
б



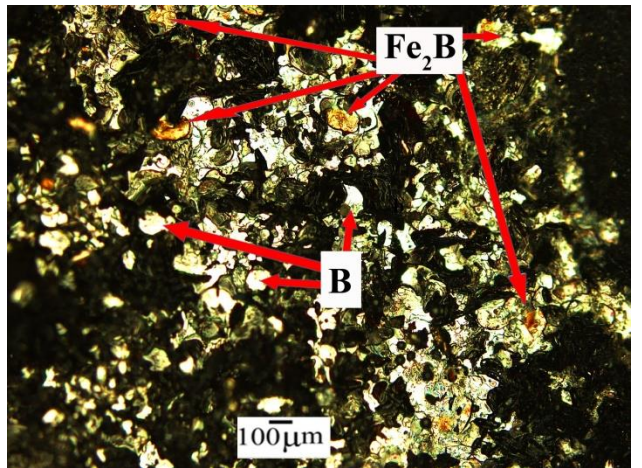
в



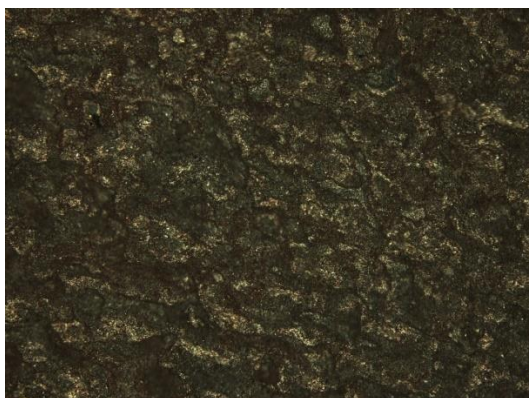
г



д



е

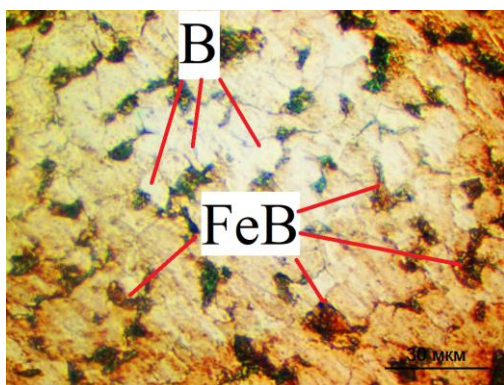


ж

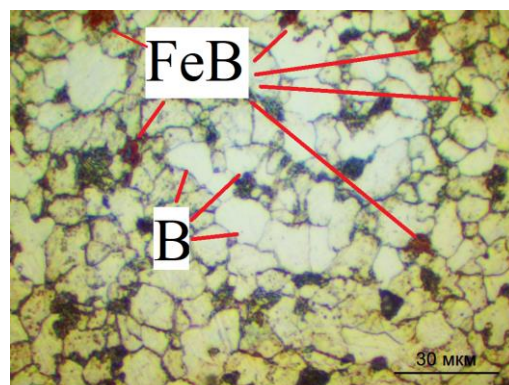
Рисунок 3.14 – Бориды в поверхностных слоях стали 20 образцов (после отжига в течение 5 минут), увеличение $\times 100$: а – образец 1, б – образец 2, в – образец 3.1, г – образец 3.2, д – образец 4, е – образец 5, ж – образец 6

Микроструктура диффузионных слоев образцов представлена включениями бора в железной матрице в виде белых «точек». Фаза (FeB) располагается отдельно от включений бора. Это хорошо видно по степени травления образцов. Кроме этого в приповерхностном слое наблюдались поры размером около 50 мкм (рис. 3.14, в и рис. 3.14, г). В остальных образцах поры отсутствуют. Анализ структуры показывает, что обширная диффузионная зона представляет собой композиционный материал, состоящий из высокопластичной α -фазы и высокопрочных боридных фаз, содержание которых уменьшается от поверхности вглубь образца.

Появление пористой структуры поверхности связано с быстрой истощаемостью насыщающей смеси.

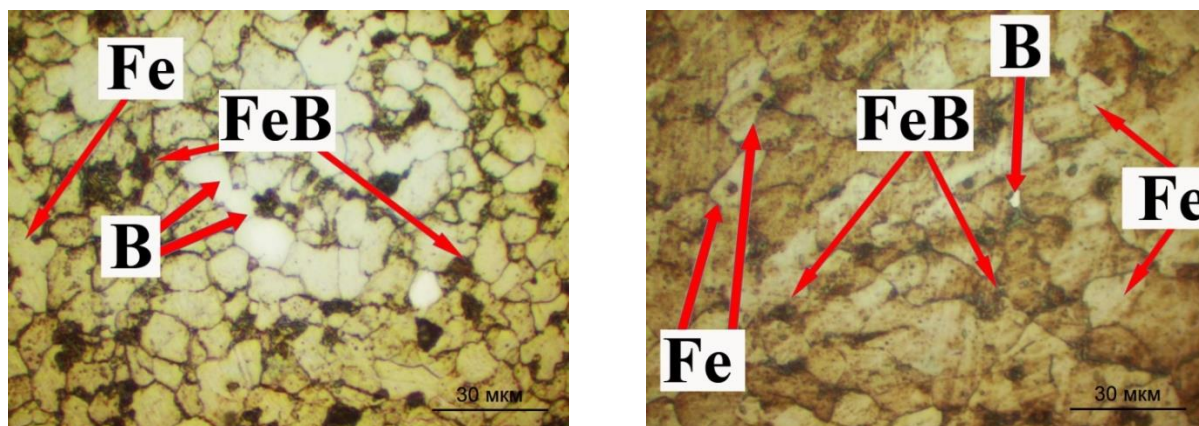


а



б

Рисунок 3.15 – Бориды в поверхностных слоях стали 20 образцов (после отжига в течение 10 минут), увеличение $\times 100$: а – образец 7, б – образец 8



а

б

Рисунок 3.16 – Бориды в поверхностных слоях стали 20 образцов (после отжига в течение 15 минут), увеличение $\times 100$: а – образец 9, б – образец 10

Таблица 3.12

Размер фаз FeB в зависимости от времени процесса борирования

№ образца	Состав обмазки	Время борирования, мин.	Размер фаз FeB, мкм
3.1	$\text{Fe} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{C} + \text{NH}_4\text{OH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	5	12,41-19,65
3.2	$\text{Fe} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{C} + \text{NH}_4\text{OH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	5	
4	$\text{Fe} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{C} + \text{NH}_4\text{OH}$	5	1,9-12,63
5	$\text{Fe} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{C} + \text{NH}_4\text{OH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	5	FeB не выявлен
6	$\text{Fe} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{C} + \text{NH}_4\text{OH}$	5	FeB не выявлен
7	$\text{Fe} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{C} + \text{NH}_4\text{OH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	10	11,38
8		10	7-15,58
9	$\text{Fe} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{C} + \text{NH}_4\text{OH}$	15	2,07-9,31
10		15	3,1-7,27

Известно, что процесс насыщения приповерхностного слоя бором осуществляется в три стадии [184,185]:

– 1 стадия (от 0 до 0,05 ч) процесс адсорбции, совмещенный с атомарной диффузией по межзеренным границам. Образование насыщающих атомов на

обрабатываемой поверхности процесс происходит на границе насыщающая среда – металл, причем активные атомы бора поглощаются металлической поверхностью. Указанный процесс можно представить как внедрение на вакантные места решетки металла атомов бора (имеющиеся в большом количестве на поверхности) или как химическую реакцию между атомами металла и бора [186]. В первом случае на поверхности образуется твердый раствор, во втором – химическое соединение. На начальной стадии борирования сначала в слое бора появляется фаза Fe_2B [187,188], а последовательность событий, протекающих в ходе борирования, рассмотренная выше, приводит к образованию слоя Fe_2B и последующую диффузию атомов бора через фазу Fe_2B в матрицу, что приводит к росту боридного слоя и его смещению в подложку [189].

– 2 стадия – от 0,05 до 0,15 ч – процесс диффузии, совмещенный с образованием слоя боридов. Адсорбция образовавшихся атомов поверхностью обрабатываемого образца осуществляется совместно с атомарной диффузией бора по межзеренным границам и длится до 0,05 ч, а последующий процесс диффузии бора с образованием слоя боридов продолжается до 0,1 ч [143,186]. То есть образование обширной диффузионной зоны осуществляется уже за счет диффузии бора через слой боридов.

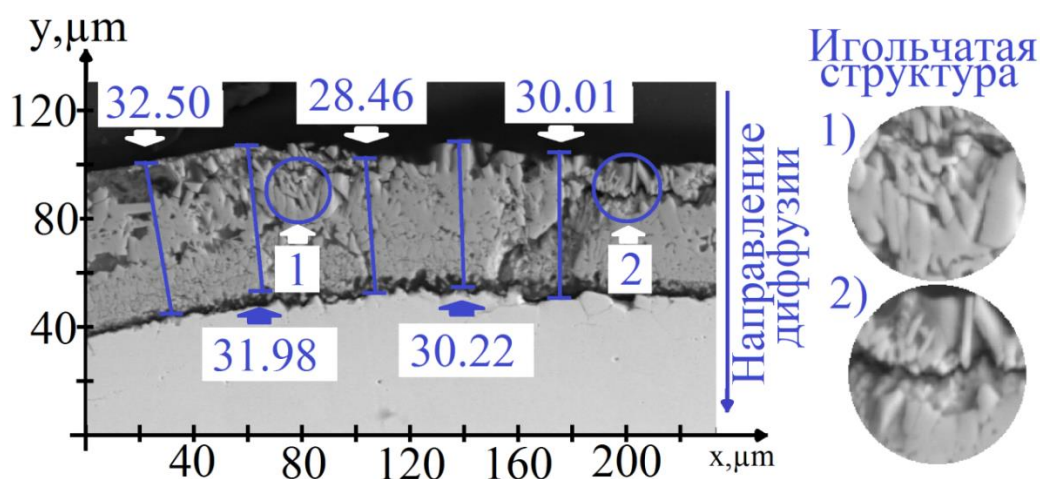
– 3 стадия – установившийся процесс диффузии через слой боридов с последующим ростом слоя боридов за счет «реакционной диффузии». Диффузия бора вглубь металла с образованием борированного слоя. Механизм массопереноса в зависимости от состава может быть реализован как газовый контактный массоперенос путем образования субсоединений бора в среде [143,188]. Высокий уровень диффузионной подвижности бора можно объяснить действием нескольких факторов: температура (1000 °C), диффузия бора по границам и газовый массоперенос за счет соединения водорода и бора (бороводород $B_{10}H_{14}$) через барьерный слой боридов, формирующийся в ходе борирования в поверхности матрицы [190].

§ 3.6 Анализ результатов растровой электронной микроскопии диффузионной зоны

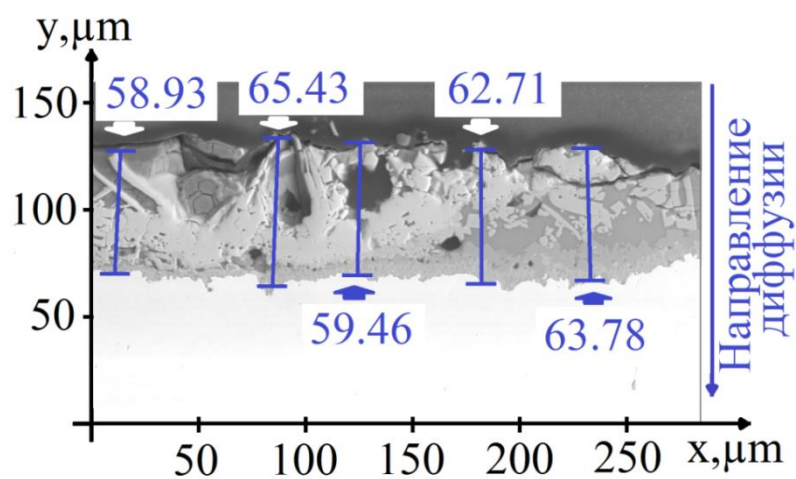
Растровая электронная микроскопия позволила исследовать количественные характеристики боридных структур только в образцах, нагретых в индукционной печи (рис. 3.16). В проведенном эксперименте борирования в индукционной печи при температуре около 1000 °С за 5 минут на поверхности образцов сформировалась пористая зона столбчатых боридных кристаллов, к которой примыкает зона крупных равноосных кристаллов боридов.

Согласно рентгеновским данным, представленным на рис. 3.8, в образце 3.2 обнаружен один рефлекс. В этой связи можно говорить не только о геометрии боридного слоя фазы FeV, но о кристаллографической одинаковой направленности «иголок» по направлению [110]. Это говорит о том, что «иглы» борида FeV тоже ориентированы в направлении [110].

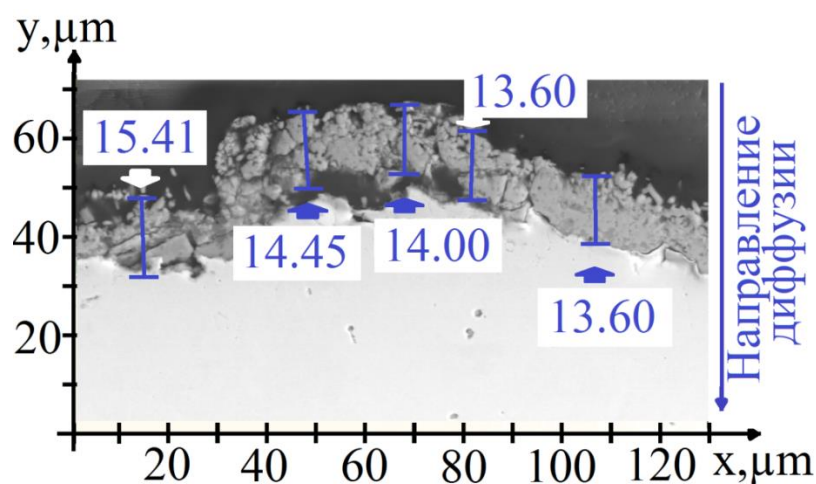
На рис. 3.16 наблюдается игольчатая структура кристаллов (FeV – в образце 3.2 и Fe₂V – в образцах 3.1 и 4), направленных нормально поверхности образца.



а



б



в

Рисунок 3.17 – Геометрические параметры боридного слоя: а – образец 3.1; б – образец 3.2; в – образец 4

Толщина диффузионного слоя согласно рис. 3.2 в исследуемых образцах составляет: в образце 3.1 – около 940 мкм, в образце 3.2 – около 900 мкм, в образце 4 – около 1 мм.

Из рис. 3.17, а видно, что средняя величина толщины слоя, состоящего из фазы Fe_2B , определенной рентгенофазовым анализом (см. рис. 3.8, в), в образце 3.1 составляет 30,6 мкм. Наблюдается хорошо выраженная игольчатая структура кристаллов Fe_2B , направленных нормально поверхности образца.

Геометрические параметры боридного слоя, где сформировалась фактически монофазная структура зоны, занимает слой на порядок меньше ширины полученной диффузионной зоны. Судя по рис. 3.2, этот слой может занимать разное место в приповерхностном слое, в том числе и внутри

диффузионной зоны. Иными словами, образуется некий барьерный слой из химического соединения диффузанта и устанавливается новый процесс диффузии через новый слой, то есть диффузия шла не только по границам зерен α -фазы, но и по границам боридных кристаллов этого слоя.

Микроструктура борированного слоя состоит из нескольких зон:

- тонкой, наружной полосы, которая представляет собой, по всей вероятности, бориды железа;

- ниже располагается зона твердого раствора бора и железа в железе и «пики» боридов железа. Образование этой зоны, очевидно, связано с обратной диффузией бора во внешнюю зону;

- наружная зона состоит из высокобористой фазы (FeB) и низшего борида (Fe₂B). На границе диффузионного слоя с основой из углеродистой стали расположены твердые включения. Можно предположить, что они представляют собой бориды железа.

Согласно рис. 3.16 ориентация кристаллов определена по их положениям в предполагаемой системе координат XY. Так величина зерен по оси Y составляет от 4,3 мкм до 6,43 мкм, а по оси X – от 0,023 мкм до 1,8 мкм. Исходя из анализа размеров и данных последнего столбца табл. 3.13, можно сказать, что игольчатая структура кристаллов Fe₂B и FeB направлена нормально поверхности образца.

Таблица 3.13

Игольчатая структура кристаллов Fe₂B и FeB

№ образца	Толщина композиционного слоя в структуре диффузионной зоны), мкм	X, мкм	Y, мкм	Отношение Y/X
3.1	30,6	0,023 – 1,8	4,3 – 6,43	3,6
3.2	65,43	0,08 – 0,58	0,08 – 2,16	3,7
4	14,45	0,16 – 1,6	0,16 – 3,21	2

В образце 3.2 (рис. 3.17, б) также хорошо различается игольчатая структура кристаллов FeB. В этом образце толщина слоя, состоящего из фазы

FeB, равна около 65,43 мкм. На площади исследования в 3333,2 кв. мкм выявлено 120 зерен, 112 из них в диффузионном слое расположены перпендикулярно слою подложки. Размер зерна по оси Y составляет от 0,08 до 2,16 мкм, по оси X – от 0,08 мкм до 0,58 мкм.

Микроструктура диффузионного слоя образца 4 (рис. 3.17, в) представлена вкраплениями бора в железной матрице в виде белых «точек». Толщина слоя, состоящего из фазы Fe₂B, в этом случае самая маленькая из исследуемых в данной работе – 14,45 мкм. Размер зерен также невелик и составляет: по оси Y от 0,160 мкм до 3,21 мкм, по оси X от 0,16 мкм до 1,6 мкм.

Выше сказано, что для предотвращения спекания порошков железа и борной кислоты в насыщающую смесь введено жидкое стекло (Na₂SiO₃), для ускорения процесса борирования введены активаторы (NH₄OH, C). Можно утверждать, что результаты исследований показывают, что на размер образования диффузионного слоя с боридными фазами железа влияет состав смеси для обработки поверхностей образцов – с отсутствием содержания инертной добавки в насыщающей смеси (в образце 4 ее нет) толщина диффузионного боридного слоя снижается. Из сопоставления данных табл. 3.13 следует, что толщина боридного слоя образца 4 снижается в 4 раза по сравнению с образцом 3.2, а размер боридных фаз, напротив, увеличивается в 2 раза. Отметим также, что в образце 3.2 игольчатая структура выражена значительней, чем в образце 2 (отношение X/Y в образце 3.2 больше в 1,85 раза, чем в образце 4). Очевидно, это влияние жидкого стекла. Как следует из полученных данных (рис. 3.17 и табл. 3.10) в образце 4 по мере роста боридной фазы Fe₂B в слое усложняется его строение – боридные иглы становятся закругленными, наблюдается их рост не только по нормали к поверхности, но и под некоторым углом, толщина боридных игл также увеличивается [190]. Можно отметить, что в образце 3.2 по данным растровой электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа иглы боридной фазы FeB кристаллографически ориентированы – предпочтительное направление роста этого боридного соединения параллельно кристаллографическому направлению. В процессах борирования массоперенос бора к фронту реакции

контролируется диффузией с учетом того, что весь поступающий бор расходуется на реакции, то есть накопления свободного бора в насыщающем материале не происходит [3].

Выводы по главе 3

Известно, что бориды железа являются высокопрочными соединениями, распределение которых в диффузионной зоне стали 20 приводит к существенному повышению прочности модифицированной поверхности.

Измерение микротвердости по сечению диффузионной зоны показало существенное диффузионное перераспределение бора и других элементов в виде обширной диффузионной зоны размером около 1000 мкм. Такой, фактически, макроскопический размер диффузионной зоны свидетельствует об аномальной диффузионной подвижности бора в ходе борирования.

Коэффициент диффузии бора на порядки величины выше значений коэффициента диффузии бора (см. табл. 3.14), указанного в литературе. Этот факт может свидетельствовать об аномально высоком процессе массопереноса бора в поверхностном слое стали 20.

Таблица 3.14

Сравнительные результаты по видам ХТО

Параметры, вычисленные по геометрическим данным	Температура, °С	Размер диффузионной зоны, мкм	Коэффициент диффузии бора, м ² /с
Параметры по литературным данным [155]	950	-	$1,82 \cdot 10^{-11} - 1,53 \cdot 10^{-10}$
При нагреве в индукционной печи	1000	900-980	$1,35 \cdot 10^{-9} - 1,6 \cdot 10^{-9}$
При микродуговом воздействии	1250	870	$7 \cdot 10^{-9} - 8,5 \cdot 10^{-9}$
При нагреве в муфельной печи	1000	840	$1,2 \cdot 10^{-9}$

Размер диффузионной зоны свидетельствует о наличии комплексного твердофазного механизма формирования борированного слоя за счет аномально высокого диффузионного массопереноса бора, а также за счет перераспределения кремния и углерода в диффузионной зоне в ходе борирования в индукционной печи и при МДХТО.

В диффузионном слое в зависимости от применяемой технологии насыщения, от состава шихты и химического состава стали сформированы двухфазные или однофазные слои, как составляющие диффузионной зоны, состоящие из боридов FeB , Fe_2B , Fe_3B , распределенных в пластичной α -матрице. То есть диффузионная зона представляет собой композиционный материал. Рентгенографические исследования образцов, полученных при борировании в индукционной печи, позволили выявить образование соединений FeB , Fe_2B , а в зоне микродугового воздействия – соединение Fe_3B .

Можно утверждать, что проведение химико-термической обработки в индукционной печи позволяет интенсифицировать процесс диффузионного борирования по сравнению с традиционными методами и обеспечить формирование на поверхности стальных изделий упрочненного композиционного слоя, состоящего из боридов железа и пластичной α -матрицы.

Исследования полученного боридного слоя в стали 20 показали, что состав борлирующей смеси существенно влияет на структуру боридных покрытий, а, следовательно, и на их свойства. Отсутствие в шихте инертной компоненты Na_2SiO_3 приводит к уменьшению толщины боридного слоя почти в три раза. Наличие в составе шихты инертной компоненты влияет и на соотношение фаз в боридных слоях. Так, при индукционном борировании, в боридном слое образцов 4-6, присутствует лишь борид Fe_2B , образцов 7-10 – только борид FeB , в то время как в образцах 3.1 и 3.2 наблюдается смесь боридных фаз FeB и Fe_2B . Было выяснено, что наиболее эффективным является состав шихты, содержащей $\text{Fe-25%} + \text{H}_3\text{BO}_3\text{-75\%}$.

Установлено, что борирование стали 20 всеми, приведенными в работе способами, с использованием специально рассчитанной борсодержащей шихты существенно влияет на микроструктуру поверхностного слоя, микротвердость и интенсивность формирования обширной диффузионной зоны. В частности, в условиях индукционного воздействия повышение интенсивности борирования осуществляется также за счет использования шихты, содержащей борную кислоту, а не боросодержащие вещества. Кроме того, использование аммиака, жидкого стекла и древесного угля в специально рассчитанных пропорциях приводит к увеличению диффузионной подвижности бора в поверхностном слое матрицы, что позволяет образовываться боридам на большом расстоянии от поверхности. Таким образом, шихта на основе борной кислоты в совокупности с нагревом в индукционной печи в течении 5 минут и при температуре 1000 °С способствует формированию диффузионный приповерхностный слой боридов железа в виде макроскопической обширной диффузионной зоны, обладающей достаточными прочностными параметрами.

Установлено, что слой боридов в диффузионной зоне представляет собой столбчатые кристаллы кристаллографически одинаково ориентированные относительно плоскости [110].

Очевидно, формирование обширной диффузионной зоны обусловлено аномально высоким массопереносом бора в матрицу из стали 20. Анализ возможного механизма аномально высокого массопереноса позволил заключить, что в основе его лежит аномально высокий процесс диффузии бора по границам зерен. Высокая скорость зернограничной диффузии связана, прежде всего, с наличием свободного объема, в котором имеются области сжатия и растяжения, и связанные с ними каналы, по которым осуществляется диффузия бора. Кроме того нужно иметь в виду, что диффузия при температурах выше 1000 0С может представлять диффузионный процесс по границам зерен, находящимися в виде своеобразного аморфного (квазижидкого) состояния, а коэффициент диффузии фактически характеризует массоперенос в жидкой фазе.

Установлено, что усредненный коэффициент диффузии бора при формировании обширной диффузионной зоны находится в пределах $1,35 - 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$. Показано, что высокий коэффициент диффузии обусловлен действием нескольких факторов, влияющих на диффузионный массоперенос: градиент химического потенциала, активирующий реакцию диффузии; высокая температура борирования ($1000 \text{ }^\circ\text{C}$), определяющая высокую кинетическую энергию атомов бора и их высокую подвижность в диффузионном пространстве. Показано, что процесс образования боридов FeB сопровождается выделением тепла, которое локально может повышать температуру еще более, чем $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, то есть приводить к локальному возрастанию кинетической энергии и подвижности бора.

Формально действие этих факторов сказывается на величине эффективного порога активации (эффективной энергии активации), который может снижаться в этих условиях вплоть до нуля. В этих условиях процесс диффузии представляет собой надбарьерный массоперенос атомов бора, представляющий собой своеобразный автокаталитический процесс.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Для интенсификации диффузионных процессов при борировании стали 20 разработан метод химико-термической обработки индукционными токами, позволяющий осуществить борирование при температуре 1000 °С в течение 5 минут с использованием легко разлагаемой борной кислоты в присутствии аммиака.

2. Установлен оптимальный состав борсодержащей шихты, содержащей 25 % порошкового железа, 75 % борной кислоты и малых добавок аммиака и жидкого стекла, повышающих качество обширной диффузионной зоны.

3. При индукционном воздействии формирование обширной диффузионной зоны размером до 1000 мкм обеспечивается аномальным диффузионным процессом, коэффициент диффузии бора $1,6 \cdot 10^{-9}$ м²/с, что на 2 порядка выше, чем при традиционном борировании.

4. Индукционное воздействие позволяет сформировать в структуре диффузионной зоны композиционный слой боридов толщиной 14,45-65,43 мкм, состоящий из кристаллографически ориентированной боридной фазы FeB.

5. Установлено, что композиционная структура диффузионной зоны представляет собой бориды железа, распределенные в высоко пластичной α -матрице, и диоксид кремния с максимумом около 600 мкм.

6. При введении в область микродугового воздействия борсодержащей шихты сформирована обширная диффузионная зона величиной 840 мкм с высокими механическими характеристиками наплавленного слоя, величина которых на поверхности может достигать 3400-3700 МПа.

7. Сформулирована концепция обширной диффузионной зоны, базирующаяся на активации аномальных диффузионных процессов, за счет повышения температуры индукционного воздействия и использования шихты, содержащей легко разлагаемые соединения бора.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ ИЛИТЕРАТУРЫ

1. Лахтин Ю.М. Химико-термическая обработка металлов / Ю.М. Лахтин, Б.Н. Арзамасов. – М.: Металлургия, 1985. – 256 с.
2. Ворошнин Л.Г. Борирование стали / Л.Г. Ворошнин, Л.С. Ляхович. – М.: Металлургия, 1978. – 239 с.
3. Антикоррозионные диффузионные покрытия / Л.Г. Ворошнин // под ред. К.В. Горева. – Минск: Наука и техника, 1981. – 296 с.
4. Коррозионная сталь Воргон 304 с бором, предназначенная для изготовления контейнеров с перегородками для транспортировки и хранения отработанного ядерного топлива // Новости черной металлургии за рубежом: Экспресс-информация. – 1981, – в. 63-И. – С. 1-4.
5. Дергач Т.А. Влияние бора на микроструктуру и свойства труб из низкоуглеродистой аустенитной хромоникелевой стали // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение» (88). – 2005. – №5. – С. 80-85.
6. Акулич Н.В. Процессы производства черных и цветных металлов и их сплавов // – Гомель. – 2008. – 270 с.
7. Методы химико-термической обработки [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.metobr-expo.ru/ru/articles/himiko-termicheskaya-obrabotka-metallov/> (Дата обращения: 14.10.2022).
8. Домбровский Ю.М. Создание композитных диффузионных боридных покрытий при микродуговом упрочнении в порошковых средах / Ю.М. Домбровский, М.С. Степанов // Известия Волгоградского государственного технического университета: межвуз. Сб. науч. Ст. / ВолгГТУ. – 2014. – №23(150) – С. 41-42.
9. Химико-термическая обработка металлов и сплавов: Справочник [Текст] / Г.В. Борисенок [и др.]; под ред. Л.С. Ляховича. – М.: Металлургия, 1981. – 424 с.
10. Ворошнин Л.Г. Теория и технология химико-термической обработки // Л.Г. Ворошнин, О.Л. Менделеева, В.А. Сметкин. – М.: Новое знание, 2010. – 304 с.
11. Гитлевич А.Е. Электроискровое легирование металлических поверхностей / А.Е. Гитлевич, В.В. Михайлов, Н.Я. Парканский, В.М. Ревуцкий. – Кишинев: Штиинца, 1985. – 196 с.
12. Крукович М.Г. Пластичность борированных слоев / М.Г. Крукович, Б.А. Прусаков, И.Г. Сизов // ФИЗМАТЛИТ. – 2010. – 384 с.
13. Домбровский Ю.М. Новые возможности поверхностного легирования стали в порошковых средах / Ю.М. Домбровский, М.С. Степанов // Вестник машиностроения. – 2015. – №8. – С. 79-81.
14. Степанов М.С. Диффузионное насыщение углеродистой стали в режиме микродугового нагрева / М.С. Степанов, Ю.М. Домбровский, В.Н. Пустовойт // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2017. – №1. – С. 54-57.
15. Лахтин Ю.М. Основы металлургии / Ю.М. Лахтин // Металлургия.

– М.: 1988. – 320 с.

16. Лабунец В.Ф. Износостойкие боридные покрытия: справ. Пособие [Текст] / В.Ф. Лабунец, Л.Г. Ворошнин, М.В. Киндрачук. – К.: Техника, 1989. – 187 с.

17. Бернштейн М.Л. Металловедение и термическая обработка стали: перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1991. – 472 с.

18. Ляхович Л.С. Борирование стали / Л.С. Ляхович, Л.Г. Ворошнин – М.: Металлургия, 1967. – 119 с.

19. Лабунец В.Ф. Износостойкие боридные покрытия / В.Ф. Лабунец – М.: Металлургия, 1973. – 135 с.

20. Глухов В.П. Боридные покрытия на железе и сталях / В.П. Глухов. – К.: Наукова думка, 1970. – 208 с.

21. Микаэлян Ю.А. Анализ перспективных технологий борирования / Ю.А. Микаэлян // Вестник Украинского материаловедческого общества. – 2010. – №1(3). С. 80-87.

22. Лабунец В.Ф. Износостойкие боридные покрытия / В.Ф. Лабунец, Л.Г. Ворошнин, М.В. Киндарчук. – К.: Техника, 1989. – 158 с.

23. Газовое борирование [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://studbooks.net/2575141/tovarovedenie/gazovoe_borirovanie (Дата обращения: 17.10.2022).

24. Ворошнин Л.Г. Борирование промышленных сталей и чугунов: справочное пособие / Л.Г. Ворошнин. – Минск: Беларусь, 1981. – 205 с.

25. Таран В.Д. Поверхностное борирование низколегированных сталей / В.Д. Таран, Л.П. Скогорова // Металловедение и обработка металлов. – 2000. – Ns1 1. – С. 61-62.

26. Кифер Р. Твердые материалы / Р. Кифер, Ф. Бенезовский. / перевод с немецкого – М.: Металлургия, 1968. – 384 с.

27. Смольников Е.А. Термическая обработка инструментов в соляных ваннах / Е.А. Смольников. – М.: Машиностроение, 1981. – 271 с.

28. Смольников Е.А. Термическая и химико-термическая обработка инструментов в соляных ваннах / Е.А. Смольников. – М.: Машиностроение, 1989. – 311 с.

29. Ляхович Л.С. Борирование сталей в расплавленных средах / Л.С. Ляхович, Л.Г. Ворошнин, Г.Г. Панич // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1969. – №5. – С. 74-78.

30. Жидкостное безэлектродное борирование [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://studbooks.net/2575142/tovarovedenie/zhidkostnoe_bezelektroliznoe_borirovanie (Дата обращения: 17.10.2022).

31. Самсонов Г.В. Тугоплавкие покрытия. Изд. 2-е пер. и доп. / Г.В. Самсонов, А.П. Эпик. – М.: Металлургия, 1973. – 400 с.

32. Крукович М.Г. Разработка теоретических и прикладных аспектов управления структурой и свойствами борированных слоёв и их использование при производстве транспортной техники: диссертация доктора технических наук. – М., 1995. – 416 с.

33. Защитные покрытия: учебное пособие / М.Л. Лобанов, Н.И. Кардолина, Н.Г. Россина, А.С. Юровских // Редактор Ю.Г. Эйсмонт. – Екатеринбург: Изд-во Урал. Ун-та, 2014. – 200 с.
34. Борирование в обмазках из паст [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://allmetallurgy.ru/obrabotka-i-napylenie/796-borirovanie-v-obmazkax-iz-past.html> (Дата обращения: 17.10.2022).
35. Баязитов М.И. Борирование из паст в условиях печного нагрева / М.И. Баязитов, В.А. Волков, А.А. Алиев // МиТОМ. – 1976. – №5. – С. 53.
36. Ворошнин Л.Г. Химико-термическая обработка металлов и сплавов с использованием паст / Л.Г. Ворошнин, Г.В. Борисенок, Е.Ф. Керженцева. // Металлургия. БПИ. – 1976. – вып. 8. – С. 21-25.
37. Борисенко А.П. Борирование из паст деталей технологического оборудования / А.П. Борисенко, З.Д. Минина, В.Д. Дубко // МиТОМ. – 1976. – № 7. – С. 39.
38. Бельский Е.И. Химико-термическая обработка инструментальных материалов / Е.И. Бельский, Е.И. Понкратин, М.В. Ситкевич, В.А. Стефанович. – Минск: Наука и техника, 1986. – 247 с.
39. Гуревич Б.Г. Электролизное борирование стальных деталей: справочное пособие [Текст] / Б.Г. Гуревич, Е.А. Говязина. – М.: Машиностроение, 1976. – 72 с.
40. Диффузия: учеб. пособие по курсу Общая физика // под ред. П.В. Попова. – М.: МФТИ, 2016, – 94 с., С. 35.
41. Технологии поверхностного упрочнения деталей машин: учебное пособие / Степанова Т.Ю. // под ред. Т.Ю. Степанова. – Иваново: Ивановский государственный химико-технологический университет, 2009, – 64 с.
42. Диффузионное насыщение сплавов углеродом и азотом [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://helpiks.org/6-76144.html> (Дата обращения: 17.10.2022).
43. Фетисов Г.П. Материаловедение и технология материалов: учебник для бакалавров высших учебных заведений инженерно-технического профиля / Г.П. Фетисов, Ф.А. Гарифуллин. – Москва: ИНФРА-М, 2017. – 395 с.
44. Справочник металлиста [Текст]: учеб. пособие: в 3 т. / ред. Совет Н.С. Ачеркан (пред.) [и др.], – 2-е изд., перераб. – Москва: Машиностроение, 1965-1966. – 3 т.
45. Общая химия: учеб. пособие для вузов // под ред. А.И. Ермакова. – изд. 28-е, переработанное и дополненное. – М.: Интеграл-Пресс, 2000. – 728 с.
46. Физическая химия растворов: материалы по курсу лекций / Н.А. Сваровская // под ред. И.М. Колесникова. – М.: ООП РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2013. – 300 с.
47. Химия новых материалов и нанотехнологии / Б.Д. Фахльман // под ред. Ю.Д. Третьякова, Е.А. Гудилина. – Долгопрудный: Интеллект, 2011. – 463 с.
48. Владимиров Г.Г. Физика поверхности твердых тел / Г.Г. Владимиров. – Санкт-Петербург: Лань, 2016. – 348 с.
49. Ярославцев А.Б. Химия твердого тела / А.Б. Ярославцев. – М.:

Научный мир, 2009. – 322 с.

50. Епифанов Г.И. Физика твердого тела / Г.И. Епифанов. – Санкт-Петербург: Лань, 2011. – 288 с.

51. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель // пер. под общ. Ред. А.А. Гусева. – Москва: Альянс, 2013. – 790 с.

52. Хенней Н. Химия твердого тела / Н. Хенней. – М.: Мир, 1971. – 113 с.

53. Диффузионные процессы [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://helpiks.org/6-83439.html> (Дата обращения: 17.10.2022).

54. Петрунин И.Е. Физико-химические процессы при пайке / И.Е. Петрунин. – М.: «Высш. Школа», 1972. – 280 с. с ил.

55. Горшков В.С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений: учеб. Для вузов по спец. «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» / В.С. Горшков, В.Г. Савельев, Н.Ф. Федоров. – М.: Высшая школа, 1988. – 400 с.; ил., С. 300.

56. L.G. Harrison: Trans. Farad. Soc. Vol. 57 (1961), p. 1191.

57. Fisher J.C. Calculation of Diffusion Penetration Curves for Surface and Grain Boundary Diffusion // Journal of Applied Physics. 1951. Vol. 22. P. 74-77.

58. Крукович М.Г. Механизм формирования диффузионных слоев / М.Г. Крукович // Новые материалы и технологии в машиностроении. – 2012. – №15. – С. 69-76.

59. Курс химии [Текст]: учебное пособие для нехимических специальностей вузов / под ред. А.Н. Харина. – Москва: Высшая школа, 1975. – 416 с; С. 49.

60. Теплопроводность [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://bstudy.net/742766/tehnika/teploprovodnost> (Дата обращения: 17.10.2022).

61. Плановский А.Н. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии: учебник для вузов. – 3-е изд., перераб. и доп. / А.Н. Плановский, П.И. Николаев. – М.: Химия, 1987. – 496 с.; С. 111.

62. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия: учеб. для хим. Технолог. Спец. Вузов. – 4-е изд., перераб и доп. / Л.И. Антропов. – М.: Высшая Школа, 1984. – 519 с. ил.

63. Бондарь А.Г. Математическое моделирование в химической технологии / А.Г. Бондарь. – Киев: «Вища школа», 1973. – 280 с.; С. 79.

64. Полторацк О.М. Термодинамика в физической химии: учеб. для хим. И хим. Технол. Спец. Вузов. / О.М. Полторацк. – М.: Высшая Школа, 1991. – 319 с.

65. Применение термоанализа для исследования конденсированных сред: учеб. пособие для студ. Вузов // под ред. Бойко Н.В., Евсютихин И.А., Рудаков С.Г. – М.: МИФИ, 2008. – 104 с.

66. Введение в технологию полупроводниковых материалов: учебн. пособие для специальности «Полупроводники и диэлектрики» вузов // под ред. Медведева С.А. – М.: «Высшая школа», 1970. – 504 с.

67. Бекман И.Н. Высшая математика: математический аппарат диффузии: учебник для бакалавриата и магистратуры. – 2-е изд., испр. И доп. / И.Н. Бекман. – М.: Юрайт, 2017. – 459 с.

68. Астарита Дж. Массопередача с химической реакцией / Дж. Астарита.

– Л.: Изд-во «Химия». – 1971. – с. 224.

69. Лыков А.В. Теплообмен: 2-е изд. Перераб. и доп./ А.В. Лыков. – М.: Энергия, 1978. – 480 с.

70. Мерер Х. Диффузия в твердых телах: Монография. Пер. с англ. : Научное издание / Х. Мерер, пер. с англ. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011. – 536 с.

71. Дифференциальные уравнения диффузии [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://profbeckman.narod.ru/MDL2.pdf> (Дата обращения: 17.10.2022).

72. А.Г. Касаткин. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г. Касаткин. – М.: «Химия», 1973. – 752 с.; С. 390-391.

73. Лившиц Л.С. Металловедение для сварщиков / Л.С. Лившиц. – М.: Машиностроение, 1979. – 253 с.

74. Лахтин Ю.М. Металловедение и термическая обработка металлов: 3-е изд., перераб. и доп. / Ю.М. Лахтин. – М.: Металлургия, 1983. – 360 с., ил.

75. Математика диффузии: учебное пособие / И.Н. Бекман // под ред. И.Н. Бекман. – М.: ОнтоПринт, 2016. – 400 с.

76. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д.А. Франк-Каменецкий: – М.: Наука, 1987. – 502 с., С.59.

77. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии: 2-е изд. Перераб. / В.В. Кафаров. – М.: Химия, 1974. – 496 с., С. 396.

78. Кузнецов В.В. Физическая и коллоидная химия: 2-е изд. Перераб. и доп. / В.В. Кузнецов. – Москва: Высшая школа, 1968. – с. 228.

79. Гегузин Я.Е. Диффузионная зона / Я.Е. Гегузин. – М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1979. – 324 с.

80. Киперман С.Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций / С.Л. Киперман. – М.: Наука, 1964. – 608 с.; С. 416.

81. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций / А.Я. Розовский. – М.: Химия, 1974. – 224 с.; С.120.

82. Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов / О. Левеншпиль. – М.: Химия. 1969. – 624 с.

83. Харин А.Н. Курс химии: учебник для приборостроит. Спец. Вузов. – 2-е изд. Перераб. и доп. / Харин А.Н., Катаева Н.А., Харина Л.Т. // под ред. А.Н. Харина. – М.: Высшая Школа, 1983. – 511 с.; С. 61.

84. Richardson L.F. Atmospheric diffusion shown on a distance-neighbour graph // Proc. Roy. Soc. – 1926. – Vol. 110. – P. 709.

85. Аномальная диффузия: суб- и супердиффузия [Электронный ресурс] – Режим доступа:

https://studme.org/189330/matematika_himiya_fizik/anomalnaya_diffuziya_superdiffuziya (Дата обращения: 17.10.2022).

86. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия / В.С. Урусов. – М.: Изд-во МГУ, 1987. – 275 с.

87. Теоретические основы кристаллизации металлов и сплавов: учебное пособие / А.Н. Задиранов // под ред. А.Н. Задиранова [и др.]. – М.: МГИУ, 2008.

– 194 с.

88. Лариков Л.Н. Аномальное ускорение диффузии при импульсном нагружении металлов / Л.Н. Лариков [и др.] // Доклады АН СССР. – 1975. – Т. 221, № 5. – С. 1073–1075.

89. Ворошнин Л.Г. Теория и практика получения защитных покрытий с помощью ХТО / Л.Г. Ворошнин, Ф.И. Пантелеенко, В.М. Константинов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Минск: ФТИ; Новополоцк: ПГУ, 2001. – 148 с.

90. Константинов В.М. Об ускорении процессов ХТО в подвижных порошковых смесях / В. М. Константинов, Б. Б. Хина // Металлургия: республиканский межведомственный сборник научных трудов. – Минск: БНТУ. – 2015. – Вып. 36 – С. 262-272.

91. Термическая обработка в машиностроении: справочник / под ред. Ю. М. Лахтина, А. Г. Рахштадта. – М.: Машиностроение, 1980. – 783 с.

92. Баскаков А.П. Теплотехника: учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. / А.П. Баскаков, Б.В. Берг, О.К. Витт и др.– М.: Энергоатомиздат, 1991. – 224 с.: ил.

93. Олимов М.Г. Обширная диффузионная зона интерметаллических покрытий на алюминии и его сплавах / М.Г. Олимов, С.В. Макаров, В.А. Плотников // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2017. – Т.14. – №3. – С. 398-402.

94. Макаров С.В. Формирование диффузионной зоны на границе раздела алюминий титан / Макаров С.В., Олимов М.Г., Плотников В.А., Орлова Ю.А. и др. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2017. – Т.14. – №4. – С. 475-479.

95. Макаров С.В., Олимов М.Г., Плотников В.А., Хлебутина С.В., Яковлева О.С. Формирование диффузионной зоны на границе раздела биметалла никель алюминий. // Известия АлтГУ. – 2018. – №1(99). – С. 29-33

96. Патент РФ №2685613, 22.04.2019 г.

97. Ткачев В.Н. Индукционная наплавка твердых сплавов / В.Н. Ткачев [и др.]. – М.: Машиностроение, 1970.

98. Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения. Пер. с англ. / Г. Готтштайн. – Москва: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2011. – 400 с.

99. Механизм и кинетика диффузии при образовании силицированного слоя [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://metal-archive.ru/silicirovanie/836-mehanizm-i-kinetika-diffuzii-pri-obrazovanii-silicirovannogo-sloya.html> (Дата обращения: 17.10.2022).

100. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение. 3-е изд., перераб. и доп. / учебник для высших технических учебных заведений. – М.: Машиностроение, 1990. – 528 с.

101. Упрочнение поверхности стальных деталей [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://www.naukaspb.ru/spravochniki/Demo%20Metall/2_9.htm (Дата обращения: 17.10.2022).

102. Азотирование [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://hmong.ru/wiki/Case-hardening> (Дата обращения: 17.10.2022).

103. Конструкционные материалы и их обработка: учебное пособие для

- вузов / Д.С. Савровский, В.Г. Головня – М.: Высшая школа, 1976. – 336 с.
104. Анисович, А.Г. Микроструктуры черных и цветных металлов / А.Г. Анисович, А.А. Андрушевич // – Минск: Беларуская навука, 2015. – 131 с.
105. Ворошнин Л.Г. Борирование из паст / Л.Г. Ворошнин, А.А. Алиев. – Астрахань: АГТУ, 2006. – 287 с.
106. Бельский Е.И. Химико-термическая обработка инструментальных материалов / Е.И. Бельский, Е.И. Понкратин, М.В. Ситкевич, В.А. Стефанович. – Минск: Наука и техника, 1986. – 247 с.
107. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3-х т.: Т.1 / под общ. Ред. Академика РАН Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
108. Портной К.И. Диаграмма состояния Fe-B / К.И. Портной, М.Х. Левинская, В.М. Ромашов // Порошковая металлургия. – 1969. – №8. – С. 66.
109. Борированная сталь [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://veles-euro.trade/borirovannaya-stal/> (Дата обращения: 17.10.2022).
110. Гурьев А.М. Новые материалы и технологии для литых штампов / А.М. Гурьев. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2000. – 216 с., ил.
111. Щукин В.Г. Индукционное борирование сталей / В.Г. Щукин, В.В. Марусин // Материаловедение. – 2015. – №4. – С. 27-32.
112. Поляк М.С. Технологии упрочнения / М.С. Поляк. – М.: Машиностроение, 1995, Т.1. – 824 с.
113. Индукционное борирование сталей [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://science-bsea.bgita.ru/2013/mashin_2013_17/marusin_induk.htm (Дата обращения: 17.10.2022).
114. Щукин В.Г. Борирование стали при индукционной обработке / В.Г. Щукин, В.И. Филимоненко, В.В. Марусин // ФХОМ – 2003. – № 4. – С. 54-62.
115. Принцип работы индукционных печей. Принцип индукционного нагрева [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://principraboty.ru/princip-raboty-indukcionnoy-pechi/> (Дата обращения: 1..10.2022).
116. Технология металлов [Текст]: учеб. пособие для немашиностроит. Втузов / В.В. Архипов, М.А. Касенков, М.Н. Ларин и др. // под ред. Проф. Н.В. Соколова и д-ра техн. Наук проф. М.Н. Ларина. – Москва: Машгиз, 1958. – 767 с.; С. 192-193.
117. Войнов Б.А. Износостойкие сплавы и покрытия / Б.А. Войнов. – М.: Машиностроение, 1980. – 120 с., ил.
118. Домбровский Ю.М. Микродуговая цементация стальных изделий в порошковых средах / Ю.М. Домбровский, М.С. Степанов // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2013. – № 12. – С. 25–29.
119. Сизов И.Г. Оценка хрупкости боридных слоев после электронно-лучевого борирования // Современные наукоемкие технологии. – 2005. – №11. – С. 77-78.
120. Технологии электронно-лучевого борирования для поверхностного упрочнения железо-углеродистых сплавов [Электронный ресурс] – Режим

доступа: <http://ipms.bscnet.ru/innovation/2LFM.html> (Дата обращения: 17.10.2022).

121. ГОСТ 9849-86 Порошок железный [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200009354> (Дата обращения: 17.10.2022).

122. ГОСТ 18704-78 Кислота борная. Технические условия.

123. Кислота борная [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://www.pesticidy.ru/active_compound/boricacid (Дата обращения: 17.10.2022).

124. Сталь 20 – конструкционная углеродистая качественная [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.nttzm.ru/spravochnik/stali/stal-20/> (Дата обращения: 17.10.2022).

125. ГОСТ 1050-2013 «Металлопродукция из нелегированных конструкционных качественных и специальных сталей. Общие технические условия» (с поправками).

126. Электрод [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://weldelec.com/j422-kitajskie/#i> (Дата обращения: 17.10.2022).

127. Шевчук Е.П. Исследование боридных слоев стали 20 после химико-термической обработки в индукционной печи / Е.П. Шевчук, В.А. Плотников, Б.К. Ахметжанов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2018. – Т.15, № 3. – С. 386-391.

128. Патент РФ №2693416, 02.07.2019.

129. Наплавка металла: электродом и другие [Электронный ресурс] – Режим доступа – <https://weldelec.com/info/kak-pravilno-varit/naplavka/> (Дата обращения: 17.10.2022).

130. Домбровский Ю.М. Создание композитных диффузионных боридных покрытий при микродуговом упрочнении в порошковых средах / Ю.М. Домбровский, М.С. Степанов // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2015. – № 5(160). – С. 61-63. – EDN TVWAJN.

131. Шевчук Е.П. Структура диффузной зоны при борировании стали 20 методом индукционного нагрева // VIII Российско-Казахстанская молодежная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии»: сборник статей (Барнаул, 2020 г.). – Барнаул, 2020. – С. 98-103.

132. Аммиак [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://him.1sept.ru/article.php?ID=200204602> (Дата обращения: 17.10.2022).

133. Лидоренко Н.С. Электрохимические генераторы / Н.С. Лидоренко, Г.Ф. Мучник – М.: Энергоиздат, 1982. – 448 с., ил.

134. Спицын В.И. Неорганическая химия Ч.1. / В.И. Спицын, Л.И. Мартыненко. – М: ИМУ, 1991. 480 с.; – С. 212-213.

135. Реакция термического разложения борной кислоты [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://chemiday.com/reaction/3-1-0-21> (Дата обращения: 17.10.2022).

136. Екимов Е.А. H_{14} при высоких давлениях и температурах / Е.А. Екимов, И.П. Зибров, А.В. Зотеев // Неорганические материалы. – 2011. – Т.47, – №11. – С. 1311-1316.

137. Фарбман С.А. Индукционные печи для плавки металлов и сплавов:

изд. Доп. И перераб. / С.А. Фарбман, И.Ф. Колобнев. – М.: Металлургия, 1968. – 496 с.

138. Борсяков А.С. Научно-практические основы формирования диффузионных борсодержащих покрытий на металлах триады железа и их сплавах: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук: 05.16.01. – Воронеж, 2000. – 396 с.

139. Ишков А.В. и др. Термодинамическое обоснование химических реакций в системе В₄С боратный флюс Fe при ТВЧ-нагреве // Известия Алтайского государственного университета. – 2014. – Т.1. – №3(83). – С. 199-203.

140. Иванова Л.И. Индукционные тигельные печи: учебное пособие. 2-е изд., перераб. и доп. / Л.И. Иванова, Л.С. Грובהва, Б.А. Сокунов, С.Ф. Сарапулов. – Екатеринбург: Изд-во УГТУ–УПИ, 2002. – 87 с.

141. Индукционный нагрев ТВЧ: статьи: Поверхностный эффект, глубина проникновения тока [Электронный ресурс] – Режим доступа – <http://elisit.ru/materiali/?pid=114#p2-114> (Дата обращения: 17.10.2022).

142. Шевчук Е.П. Исследование слоев композитных диффузионных боридных покрытий в порошковых средах при микродуговом упрочнении // V Российско-Казахстанская молодежная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии»: сборник статей (Барнаул, 2017 г.). – Барнаул, 2017. – С. 96-103.

143. Шевчук Е.П. Исследование диффузионных боридных слоев стали 20, полученных микродуговой наплавкой / Е.П. Шевчук, В.А. Плотников, Г.С. Бектасова. // Известия Алтайского государственного университета. – 2020. – №4(114). – С. 59-63.

144. Шевчук Е.П. Композиционные диффузные боридные покрытия при микродуговом упрочнении в порошковых средах // III Российско-Казахстанская молодежная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии»: сборник научных статей (Барнаул, 15 декабря 2015 г.). – Барнаул, 2015 – С. 48-53.

145. Наплавка металла: электродом и другие: Все о сварочных электродах. URL: <https://weldelec.com/info/kakpravilno-varit/naplavka/> (Дата обращения: 12.12.2021).

146. Золоторевский В.С. Механические испытания и свойства металлов / В.С. Золоторевский. – М.: Металлургия, 1974. – 304 с.

147. Харитонов Л.Г. Определение микротвердости / Л.Г. Харитонов. – М.: Металлургия, 1967. – 46 с.

148. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. – М.: Госиздат. Физ. Мат. Литературы, 1961. – 863 с.

149. Горелик С.С. Рентгенографический и электронно-графический анализ металлов / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. – М.: Металлургиздат, 1963. – 256 с.

150. Беккерт М. Способы металлографического травления / М. Беккерт, Х. Клемм. / пер. с англ. Туркиной Н. И. – М.: Металлургия, 1988. – 399 с.

151. Брандон Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / Д. Брандон, У. Каплан. – М.: Техносфера, 2006. – 384 с.
152. Методы структурных исследований материалов. Методы микроскопии: учебное пособие / Э.Ф. Вознесенский, Ф.С. Шарифуллин, И.Ш. Абдуллин. – Казань: КНИТУ, 2014. – 184 с.
153. Синдо Д. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. / Д. Синдо, Т. Оикава. – М.: Техносфера, 2006. – 256 с.
154. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография / С.А. Салтыков. – М.: Металлургия, 1976. – 270 с.
155. ASM Handbook, Volume 4, Heat Treating. 1991 by ASM International Handbook Committee. Printed in the United States of America. ISBN 0-87170-379-3. – 2173 p.
156. Бор [Текст]: Труды Конференции по химии бора и его соединений. – Москва: Госхимиздат, 1958. – 190 с. ил.; С. 86.
157. Mehrer H. Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes / H. Mehrer // Springer Science & Business Media. – 2007. – Vol. 155. – P. 654.
158. Балгазин И.И. Нахождение коэффициента диффузии методом Монте-Карло / И.И. Балгазин, В.В. Саяпова // Universum: химия и биология: электронный научный журнал. – 2018. – №5(47).
159. Гурьев А.М. Борирование малоуглеродистой стали / А.М. Гурьев, Б.Д. Лыгденов, М.А. Гурьев, Шунчи Мэй, и др. // Международный журнал экспериментального образования. – 2015. – №12-4. – С. 572-573.
160. Ушеренко С.М. Активация диффузии при формировании на поверхности стальных деталей боридных слоев / С.М. Ушеренко, В.Г. Дашкевич, Ю.С. Ушеренко // Литьё и металлургия. – 2021. – №. 2. – С. 94-99.
161. Гурьев А.М. Новые методы диффузионного термоциклического упрочнения поверхности стальных изделий бором совместно с титаном и хромом / Гурьев А.М. и др. // Успехи современного естествознания. – 2007. – №. 10. – С. 84-85.
162. Зайт В. Диффузия в металлах. – М.: Издательство иностранной литературы, 1958. – 381 с.
163. Демьянов Б.Ф. Атомная структура равновесных границ зерен / Б.Ф. Демьянов, А.В. Векман, С.Л. Кустов и др. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2004. – №1.
164. Бокштейн Б.С., Копецкий Ч.В., Швиндлерман Л.С. Термодинамика и кинетика границ зерен. – М., 1986. – 224 с.
165. Клоцман С.М. Примесные состояния и диффузия в границах зерен металлов // Успехи физических наук. – 1990. – Т. 160, вып. 1.
166. Демьянов Б.Ф. Взаимодействие вакансий со специальными границами зерен в алюминии / Б.Ф. Демьянов, Е.Л. Грахов, М.Д. Старостенков // Физика металлов и материаловедение. – 1999. – Т. 88, вып. 3.
167. Dem'yanov V.F. Computer simulation of the interaction of vacancies with the special tilt grain boundaries / V.F. Dem'yanov, S.L. Kustov, M.D. Starostenkov // Materials Science and Engineering A. – 2004. – V. 387–389.

168. Демьянов Б.Ф. Механизмы самодиффузии по границам зерен в алюминии / Б.Ф. Демьянов, А.С. Драгунов, А.В. Векман // Известия Алтайского государственного университета. – 2010. – №. 1-2. – С. 158-161.

169. Rong Fan, James Magargee, Ping Hu, Jian Cao, R. Fan et al. Influence of grain size and grain boundaries on the thermal and mechanical behavior of 70/30 brass under electrically-assisted deformation // Materials Science & Engineering A 574 (2013) 218–225.

170. Alexander B. Straumal, Victoria A. Yardley, Boris B. Straumal, Alexei O. Rodin. Influence of the grain boundary character on the temperature of transition to complete wetting in the Cu–In system // J Mater Sci (2015) 50:4762–4771.

171. Шевчук Е.П. Особенности формирования диффузионной зоны, полученной на стали 20 борированием в индукционной печи / Е.П. Шевчук, В.А. Плотников, С.В. Макаров // Известия высших учебных заведений. Черная Metallургия. – 2022. – Т. 65. – №. 2. – С. 98-105.

172. Журков С.Н. Кинетическая концепция прочности твердых тел // Вестник АН СССР. №3. 1968 г.

173. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций: [учеб. пособие для хим. спец. ун-тов]. – Москва. Высш. школа, 1978. - 367 с.

174. M. Vogel, S. Glotzer. Heterogeneous Dynamics and Dynamic Facilitation in a Model of Viscous Silica / Phys. Rev. Lett. 92,255901 (2004).

175. Алексеенко В.В. О механизме диффузии атомов в конденсированных средах. ФТТ, 2008, т. 50, №10, с. 1775-1778.

176. Шевчук Е.П. Влияние состава борировующей пасты на микротвердость диффузионного боридного слоя стали 20 после отжига в муфельной печи / Е.П. Шевчук, В.А. Плотников, Г.С. Бектасова // Вестник ВКГТУ им. Д. Серикбаева. – 2019. – №4. – С. 190-193.

177. Быкова Т.М. Влияние химического состава стали на структуру и свойства диффузионных боридных покрытий: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.16.09. – Екатеринбург, 2016. – 164 стр.

178. Epik A.P. Boride coatings / A.P. Epik // Boron and Refractory Borides. – Springer, Berlin, Heidelberg, – 1977. – С. 597-612.

179. Krukovich M.G. Plasticity of boronized layers / M.G. Krukovich, B.A. Prusakov, I.G. Sizov. – Berlin: Springer, 2016. – Т.237.

180. Марочник сталей и сплавов [Текст] / В.Г. Сорокин, А.В. Волосникова, С.А. Вяткин [и др.]; под общ. ред. В.Г. Сорокина. – М.: Машиностроение, 1989. – 640 с.

181. Шевчук Е.П. Структура диффузионной зоны при борировании стали 20 методом индукционного нагрева // VIII Российско-Казахстанская молодежная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии»: сборник статей» (Барнаул, 2020 г.). – Барнаул, 2020 – С. 98-103.

182. Шевчук Е.П. Диффузия бора в стали 20 / Е.П. Шевчук, В.А. Плотников, Г.С. Бектасова // Известия Алтайского государственного университета. – 2020. – №1(111). – С. 58-62.

183. Шевчук Е.П. Диффузия бора при борировании углеродистой стали / Е.П. Шевчук, В.А. Плотников, Г.С. Бектасова // Известия Алтайского

государственного университета. – 2021. – №1(117). – С. 64-67.

184. Портной К.И. Диаграмма состояния Fe-B / К.И. Портной, М.Х. Левинская, В.М. Ромашов // Порошковая металлургия. – 1969. – №8. – С. 66.

185. Иванова Т.Г. Изучение диффузии бора в углеродистых и легированных сталях: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: 01.04.07. – Барнаул. – 2015. – С. 65-70.

186. Все о металлургии: Распределение бора в поверхностном слое [Электронный ресурс] – Режим доступа – <http://metal-archive.ru/boridnye-pokrytiya/116-raspredelenie-bora-v-poverhnostnom-sloe.html> (Дата обращения: 17.10.2022).

187. M. Kulka M. Simulation of the growth kinetics of boride layers formed on Fe during gas boriding in H₂-BCl₃ atmosphere / M. Kulka, N. Makuch, A. Pertek and L. Madzinski // Journal of Solid State Chemistry. – 2013, – Vol. 199. P. 196-203.

188. Keddam M. A kinetic model for estimating the boron activation energies in the FeB and Fe₂B layers during the gas-boriding of Armco iron: Effect of boride incubation times / M. Keddam, M. Kulka, N. Makuch, A. Pertek and L. Małdzinski // Appl. Surf. Sci. – 2014, Vol. 298. P. 155-163.

189. Лыгденов Б.Д. Интенсификация процессов формирования структуры диффузионного слоя при химико-термической обработке сталей: автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук: 05.02.01. – Барнаул, 2008. – 33 с.

190. Екимов Е.А. Получение микрокристаллов бора пиролизом декаборана В₁₀Н₁₄ при высоких давлениях и температурах / Е.А. Екимов, И.П. Зибров, А.В. Зотеев // Неорганические материалы. – 2011. – Т.47. – №11. – С. 1311-1316.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2693416

Способ борирования поверхностных слоев углеродистой стали при помощи индукционного воздействия

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Алтайский государственный университет" (RU)*

Авторы: *Шевчук Евгения Петровна (KZ),
Плотников Владимир Александрович (RU)*

Заявка № 2018130249
 Приоритет изобретения 20 августа 2018 г.
 Дата государственной регистрации в
 Государственном реестре изобретений
 Российской Федерации 02 июля 2019 г.
 Срок действия исключительного права
 на изобретение истекает 20 августа 2038 г.

Руководитель Федеральной службы
 по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(РОСПАТЕНТ)**

Бережковская наб., 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-3, 125993. Телефон (8-499) 240-60-15. Факс (8-495) 531-63-18

На № - от -

Наш № 2018130249/02(048937)

При перетиске просим ссылаться на номер заявки

Исходящая корреспонденция от

17.05.2019

ФГБОУ ВО "Алтайский государственный университет", ЦРПТТУИС
пр. Ленина, 61
г. Барнаул
656049

Р Е Ш Е Н И Е

о выдаче патента на изобретение

(21) Заявка № 2018130249/02(048937)

(22) Дата подачи заявки 20.08.2018

В результате экспертизы заявки на изобретение по существу установлено, что заявленное изобретение относится к объектам патентных прав, соответствует условиям патентоспособности, сущность заявленного изобретения (изобретений) в документах заявки раскрыта с полнотой, достаточной для осуществления изобретения (изобретений)*, в связи с чем принято решение о выдаче патента на изобретение.

Заключение по результатам экспертизы прилагается.

Приложение: на 4 л. в 1 экз.

Заместитель начальника
управления - Начальник
отдела патентного права

Документ подписан электронной подписью
Сведения о сертификате ЭП
Сертификат
25155CA55794E992E81194F4C82273BA
Владелец Галковская
Виктория Геннадьевна
Срок действия с 30.11.2018 по 08.02.2027

В.Г. Галковская

ФГБОУ ВО «АЛТГУ»
ВХОДЯЩИЙ №10-2-02/1074

« 31 » 05 2019



*Проверка достаточности раскрытия сущности заявленного изобретения проводится по заявкам на изобретения, поданным после 01.10.2014.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЭКСПЕРТИЗЫ

(21) Заявка № 2018130249/02(048937) (22) Дата подачи заявки 20.08.2018
(24) Дата начала отсчета срока действия патента 20.08.2018

ПРИОРИТЕТ УСТАНОВЛЕН ПО ДАТЕ

(22) подачи заявки 20.08.2018

(72) Автор(ы) Шевчук Евгения Петровна, KZ, Плотников Владимир Александрович, RU

(73) Патентообладатель(и) федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Алтайский государственный университет", RU

(54) Название изобретения Способ борирования поверхностных слоев углеродистой стали при помощи индукционного воздействия

(см. на обороте)

01	1	020904
----	---	--------

ВНИМАНИЕ! С целью исключения ошибок просьба проверить сведения, приведенные в заключении, т.к. они без изменения будут внесены в Государственный реестр изобретений Российской Федерации, и незамедлительно сообщить об обнаруженных ошибках.

(21) 2018130249/02

(51) МПК
C23C 8/70 (2006.01)

(57) Способ борирования поверхностных слоев углеродистой стали, включающий нанесение борсодержащей обмазки и индукционное воздействие, отличающийся тем, что борсодержащая обмазка содержит 75 мас. % борной кислоты и 25 мас. % порошка железа; на 1,5 г смеси борной кислоты и порошка железа добавляют 1 мл гидроксида аммония, 0,32 г угля и 1 мл разбавленного водой жидкого стекла, и осуществляют активацию диффузионных процессов воздействием индукционных токов в индукционной печи при 1000°C и времени выдержки 5 минут.

(56) RU 2447194 C1, 10.04.2012;

RU 2447194 C1, 10.04.2012;

RU 2098509 C1, 10.12.1997;

CN 102899605 A, 30.01.2013;

US 20100018611 A1, 28.01.2010.

При публикации сведений о выдаче патента будет использовано описание в первоначальной редакции заявителя и откорректированный экспертизой реферат.

Приложение: 1. Извещение о порядке уплаты патентных пошлин, взимаемых за регистрацию изобретения, полезной модели, промышленного образца и выдачу патента, а также за поддержание патента в силе на 1л. в 1экз.

2. Скорректированный экспертизой реферат на 1л. в 1экз.

3. Отчет о поиске на 1л. в 1экз.

Публиковать с фиг. № -

Приложение № 2

К заявке № 2018130249/02

(54) Способ борирования поверхностных слоев углеродистой стали при помощи индукционного воздействия

Реферат

(57) Изобретение относится к способу химико-термической обработки и может быть использовано для повышения эксплуатационной стойкости изделий из углеродистых сталей. Способ борирования поверхностных слоев углеродистой стали включает нанесение борсодержащей обмазки и индукционное воздействие. Борсодержащая обмазка содержит 75 мас. % борной кислоты и 25 мас. % порошка железа. При этом в пропорции на 1,5 г смеси борной кислоты и порошка железа добавляют 1 мл гидроксида аммония, 0,32 г угля и 1 мл разбавленного водой жидкого стекла. Затем осуществляют активацию диффузионных процессов воздействием индукционных токов в индукционной печи при 1000°C и времени выдержки 5 минут. Обеспечивается повышение качества борированного приповерхностного слоя путем формирования обширной диффузионной зоны и повышения производительности процесса. 6 табл., 10 ил., 5 пр.

Референт Пименова А.А.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2801101

**Борирование поверхностных слоев углеродистой стали
при помощи микродуговой наплавки**

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
"Алтайский государственный университет" (RU)*

Авторы: *Шевчук Евгения Петровна (KZ), Плотников
Владимир Александрович (RU), Макаров Сергей
Викторович (RU)*

Заявка № 2022129426

Приоритет изобретения **11 ноября 2022 г.**

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации **01 августа 2023 г.**

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает **11 ноября 2042 г.**



*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Ю.С. Зубов