

На правах рукописи



ШЕВЧУК ЕВГЕНИЯ ПЕТРОВНА

**ФОРМИРОВАНИЕ БОРИДНЫХ УПРОЧНЯЮЩИХ ПОКРЫТИЙ С
ОБШИРНОЙ ДИФфуЗИОННОЙ ЗОНОЙ НА УГЛЕРОДИСТОЙ
СТАЛИ**

Специальность 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Барнаул – 2024

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет», кафедра общей и экспериментальной физики

Научный руководитель: **Плотников Владимир Александрович**
доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Будовских Евгений Александрович**, доктор технических наук, доцент ФГБОУ «Сибирский государственный индустриальный университет», лаборатория электронной микроскопии и обработки изображений

Клопотов Анатолий Анатольевич, доктор физико-математических наук, профессор ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет», кафедра прикладной механики и материаловедения, профессор

Ведущая организация: **ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет»**

Защита состоится «22» мая 2024 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.269.03 при ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет» по адресу: 656049, Россия, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина, д. 61, ауд. 416.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет», https://www.asu.ru/science/dissert/physic_diss/

Автореферат разослан «__» марта 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Волков Николай Викторович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. 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]. Решение этой проблемы требует совершенствования существующих и создания новых методов обработки металлов и сплавов для повышения их эксплуатационной стойкости.

Одним из основных способов поверхностного упрочнения стальных деталей является химико-термическая обработка (ХТО) [1]. В данной работе поверхностное упрочнение стали 20 осуществлено путем термохимического диффузионного упрочнения – борированием [2].

Химико-термическая обработка вызывает существенные изменения структуры и напряженного состояния сталей. Фундаментальной основой формирования градиентных поверхностных слоев являются диффузионные процессы. В этой связи изучение диффузионных процессов, протекающих при перемещении 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 [3].

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 диффузных 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 микротвердость, химическая устойчивость в различных агрессивных средах и другие. Благодаря такому комплексу свойств они могут найти применение, например, в атомной энергетике [4].

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 BrO_{10} , а также оксида меди и окиси хрома (в качестве балластной добавки использовалась окись алюминия, в качестве активаторов – смесь NaF и KBF_4). 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.

Цели и задачи: 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°C 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 Fe_2B , распределенных в α -матрице.

2. Показано, что распределение боридов железа в упрочненном поверхностном слое при формировании обширной диффузионной зоны осуществляется по схеме: $\text{FeB} \rightarrow \text{Fe}_2\text{B} \rightarrow (\alpha\text{-фаза} + \text{B}) \rightarrow \text{металл основы}$.

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 $1,6 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, 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 ($\text{Fe-25\%} + \text{H}_3\text{BO}_3\text{-75\%}$), 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 Fe_2B , 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 Fe_3B с высокими механическими характеристиками. Максимальная микротвердость по сечению наплавка-матрица составила 3400-3700 МПа.

Научная и практическая значимость работы:

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% H_3BO_3 , малые добавки аммиака, жидкого стекла и угля, позволяющей в течение 5 минут сформировать обширную диффузионную зону, насыщенную боридами железа.

Методология и методы исследования:

Исследование обширной диффузионной зоны осуществлялось с помощью современных методов и оборудования. Для исследования структуры и фазового состава применялся рентгеноструктурный и рентенофазовый анализ. Для исследования микротвердости использовалась методика ее определения при помощи микротвердомера. Кристаллографическое состояние исследовалось растровой электронной микроскопией. Элементный анализ диффузионной зоны осуществлялся энергодисперсионным микроанализом с по-

мощью приставки, являющейся неотъемлемой частью растровой электронной микроскопии.

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.

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.

Объем и структура диссертации. Текст диссертации состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы и одного приложения. Работа изложена на 156 страницах машинописного текста, содержит 29 рисунков, 29 таблиц, 53 формулы и список литературы из 190 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

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 диффузного борирования. На основе литературных данных сфор-

мулированы 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 описаны химико-термические процессы, материалы и образцы, оборудование, способы ХТО для борирования поверхностных слоев материалов, методики проведения экспериментов с применением: нагрева в индукционной печи, микродугового борирования, отжига в муфельной печи, а также методики исследований микротвердости, рентгеноструктурного анализа и микроструктуры поверхностных слоев исследуемых материалов.

В диссертации приведен расчет шихты и паст для борирования, рассмотрен выбор компонентов состава обмазок, произведен расчет количества составляющих, выявлены преимущества выбора обмазки. Паста для борирования в печах, помимо шихты (см. табл. 1) содержала другие компоненты (см. табл. 2). Борирование поверхности осуществлялось при высоких температурах ($\approx 1000^\circ\text{C}$) в течение 5, 10 и 15 минут в индукционной печи, в течение 5 минут в муфельной печи.

Борирование стальных пластинок с обмажкой осуществлялось в муфельной печи при температуре $\approx 1000^\circ\text{C}$ в течение 5 минут. Состав шихты для борирования был идентичен, что и в случае борирования с индукционным нагревом. На поверхность образца 5, показавшего лучшие результаты при исследовании, нанесена паста – $50\%\text{Fe}+50\%\text{H}_3\text{BO}_3+\text{NH}_4\text{OH}+\text{C}+\text{Na}_2\text{SiO}_3$.

Таблица 1.

Состав шихты для борирования углеродистой стали 20.

№ состава	Процентное содержание компонентов шихты
1	$\text{Fe}-75\%+\text{H}_3\text{BO}_3-25\%$
2	$\text{Fe}-50\%+\text{H}_3\text{BO}_3-50\%$
3	$\text{Fe}-25\%+\text{H}_3\text{BO}_3-75\%$

Таблица 2.

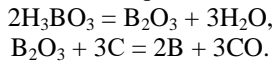
Состав пасты $75\%\text{H}_3\text{BO}_3$ и $25\%\text{Fe}$.

Образец	Время нагрева, мин	Состав добавки на 1,5 гр состава шихты
1	5 мин	1 мл гидроксида аммония, 0,32 гр угля и с 1 мл разбавленного водой жидкого стекла
2	5 мин	1 мл гидроксида аммония, 0,32 гр угля без жидкого стекла
3	10 мин	1 мл гидроксида аммония, 0,32 гр угля без жидкого стекла
4	15 мин	1 мл гидроксида аммония, 0,32 гр угля и с 1 мл разбавленного водой жидкого стекла

Для осуществления качественного процесса борирования в нашей шихте при ее нагреве должны протекать следующие реакции: при температуре 50°C происходит разложение активатора NH_4OH на аммиак в виде газа и воды ($\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$, $2\text{NH}_3\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2\uparrow + 5\text{H}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$); при 235°C

происходит разложение борной кислоты на оксид бора и воду ($2\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$); борный оксид вступает в реакцию с углем и образуется чистый бор и угарный газ ($2\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 4\text{B} + 3\text{CO}_2$). В интервале температур от 500°C до 1000°C аммиак разлагается на азот и водород в виде газа и исполняет роль переносчика бора в поверхностный слой стали 20, образуя обширную диффузионную зону из боридов железа, распределенных в α -матрице. Железный порошок в обмазке частично окисляется кислородом, выделенным в процессе взаимодействия между собой компонентов обмазки, и под действием высокой температуры образуется окалина. Часть железа обмазки взаимодействует с бором в соответствии с реакцией $2\text{H}_3\text{BO}_3 + 5\text{Fe} + 2\text{NH}_4\text{OH} + \text{C} \rightarrow \text{FeB} + \text{B} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{N}_2\uparrow + 8\text{H}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{Fe}$, образуя в поверхностном слое образцов бориды железа. Выделившийся водород образует с бором соединение $\text{V}_{10}\text{H}_{14}$, исполняющее роль переносчика бора вглубь поверхностного слоя стали 20 [5]. Окисление оставшейся части железа обмазки сопровождается формированием на его поверхности многослойной окалины, в состав которой может входить несколько оксидных фаз [6]. Под действием высокой температуры в ходе реакции $4\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$ образовался кремний.

Процесс микродуговой химико-термической обработки (МДХТО) осуществлялся при температуре изделия $900\text{--}1250^\circ\text{C}$ в местах контакта микродуг. 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.



Известно, что процесс насыщения приповерхностного слоя боридами представляет собой три стадии [7]. Первая стадия происходит на границе «насыщающая среда-стальная матрица», где активные атомы бора поглощаются металлической поверхностью. При этом происходит внедрение атомов бора на вакантные места кристаллической решетки металла, на поверхности образуются бориды железа, то есть химические реакции на поверхности приводят к появлению в приповерхностном слое фазы Fe_2B [8]. Вторая стадия – стадия адсорбции – осуществляется совместно с атомарной диффузией бора по межзеренным границам и длится до 0,05 ч, а последующая за ней третья стадия диффузии бора вглубь металла с образованием борированного слоя продолжается до 0,1 ч [9,7]. То есть формируется барьерный слой Fe_2B , через который происходит последующая диффузия атомов бора вглубь матрицы, что приводит к росту боридного слоя и сдвигу его (Fe_2B) в матрицу [8]. Таким образом, формирование обширной диффузионной зоны осуществляется за счет диффузии бора через слой боридов. В термодинамическом отношении бориды железа нестойки. Низший борид железа Fe_2B разлагается на железо и FeB : $\text{FeB} \rightarrow \text{Fe}_2\text{B} \rightarrow (\alpha\text{-фаза} + \text{B}) \rightarrow \alpha\text{-матрица}$ [9].

В экспериментах обширная диффузионная зона, содержащая бориды железа, получена в режиме борирования стальной детали цилиндрической

формы ($h = 35$ мм, $\varnothing 15$ мм) в индукционной печи при температуре 1000°C в течение 5, 10 и 15 минут. Для нагрева в муфельной печи применялись стальные пластинки ($35 \times 25 \times 4$ мм), и насыщение поверхностных слоев бором осуществлялось при температуре также 1000°C в течение 5 минут. Обмазываются пасты готовились из шихты (см. табл. 1). В качестве активатора в шихту введены углерод и аммиак, в качестве инертной добавки – Na_2SiO_3 (жидкое стекло). Введение в шихту жидкого стекла совместно с аммиаком в виде гидроксида аммония и углеродом позволило обеспечить надежное сцепление обмазки с упрочняемой поверхностью.

Борирование в индукционной печи

Образцы с нанесенной обмазкой подсушивали и помещали в индуктор индукционной печи, в качестве которой использовали установку Agatronic G (номинальное напряжение – 230 В/50 Гц, мощность – 4 кВт). Мощность, а, следовательно, и тепло, выделяемое вихревыми токами, которые наводятся и циркулируют в образце, зависят от частоты переменного магнитного поля.

Борирование в условиях микродуговой химико-термической обработки (МДХТО)

Процесс МДХТО проводился сварочным инвертором «Кедр» при питающем напряжении 220 В и максимальном электрическом токе в цепи 250 А. Напряжение дугообразования – 9-10 В при токах 1-3 А, поэтому оплавления электрода не происходит. В каждом образце сделано 5 витков за 54,05 с. (время 1 витка – 10,81 с, то есть 1 мм пройден примерно за 7 с). 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 характеризуется возникновением микродуговых разрядов вокруг электрода, погруженного в шихту, поступающую из дозатора. Фактически микродуговые разряды возникали между частицами железного порошка и поверхностью образца, формируя разогретое пятно до $900\text{-}1250^\circ\text{C}$ [10]. То есть суть процесса микродугового борирования состоит в проникновении расплавленных материалов борсодержащей шихты в поверхностный слой изделия.

Борирование в муфельной печи

Лабораторная печь SNOL 30/1300 оснащена закрытыми нагревателями и осуществляет равномерный и быстрый нагрев с четырех сторон образца от 50°C до 1300°C . Работает печь при номинальной мощности – 4,6 кВт, напряжение питающей сети – 230 В, частота переменного тока – 50 Гц.

Структурные исследования

Для исследования все 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%).

Измерения микротвердости образцов выполняли на микротвердомере ПМТ-3. Исследования тонкой структуры и микродифракционный фазовый анализ образцов проводились на просвечивающем растровом электронном микроскопе JEOLJSM – 6390LV с рентгеновским микроанализатором EOL JED-2300/JED-2300F в режиме вторичных и обратно рассеянных электронов при ускоряющем напряжении 25 кВ, а также на растровом электронном микроскопе «Quanta 3D 200i». Для определения структурно-фазового состояния сплава проведены рентгено-дифракционные исследования на дифрактометре X'pert PRO. Для изучения общего характера микроструктуры использовали оптический микроскоп «НЕОРНОТ-21».

В третьей главе представлены результаты исследований микротвердости, рентгено-структурного и рентгено-фазового анализов, микроструктуры поверхностных слоев, расчеты коэффициентов диффузии и размеров обширной диффузионной зоны, полученные борированием в условиях индукционного нагрева, нагрева в муфельной печи, микродугового борирования. Сформулированы идеи обширной диффузионной зоны.

3.1 Распределение микротвердости в 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 [11]. Этот принципиальный недостаток можно исключить, если борированный слой будет представлять собой обширную диффузионную зону.

3.1.1 Диффузионная зона после борирования в индукционной печи. Как показано на рис. 1 – распределение микротвердости по сечению образцов, полученных индукционным поверхностным нагревом при температуре 1000°C (а, б) – в течение 5 минут; (в) – в течение 10 минут; (г) – в течение 15 минут, изображает плавный переход от насыщенной боридами поверхности к матрице из стали 20, представляющей собой α -фазу железа.

Данные распределения микротвердости по сечению образцов показывают, что микротвердость поверхностного слоя при индукционном борировании повысилась примерно до 3350 МПа по сравнению с микротвердостью подложки и уменьшается примерно до 2600 МПа по мере увеличения времени борирования до 15 минут. Диффузионное распределение бора по диффузионной зоне монотонно снижается и после 900 мкм (образец 1) микротвердость достигает значения микротвердости отожженной α -фазы железа – примерно 2207 МПа. Из данных рис. 1, величина диффузионной зоны в образце 1 – около 900 мкм, в образцах 2 и 3 – около 1000 мкм, в образце 4 – около 660 мкм, такой размер диффузионной зоны может свидетельствовать об аномально высоком массопереносе бора в матрицу.

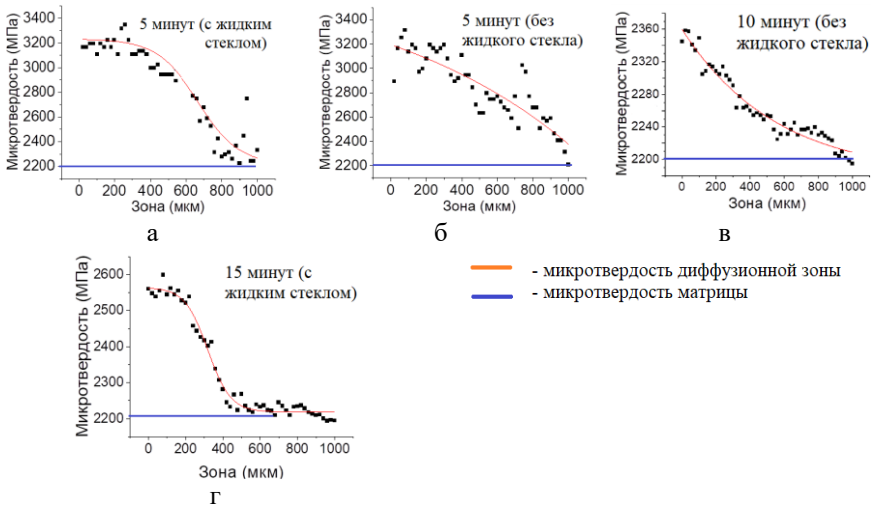


Рис. 1. Распределение микротвердости по сечению диффузионной зоны после термической обработки в индукционной печи: а – образца 1, б – образца 2, в – образца 3, г – образца 4 (состав обмазки см. табл. 2).

3.1.2 *Диффузионная зона после микродугового борирования.* Распределение микротвердости в диффузионной зоне при МДХТО представлено на рис. 2. Геометрия диффузионного пространства свидетельствует также об аномально высокой диффузионной подвижности бора, участвующего в формировании макроскопически обширной диффузионной зоны.

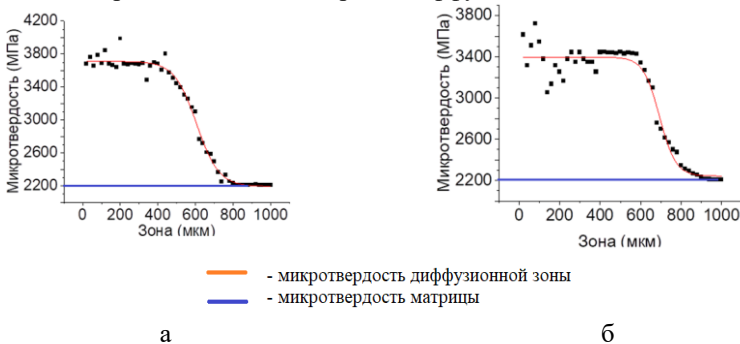


Рис. 2. Распределение микротвердости по сечению диффузионной зоны после МДХТО: а – образца 2; б – образца 3 (состав шихты: образец 2 – Fe-50%+Н₃ВО₃-50%; образец 3 – Fe-25%+Н₃ВО₃-75%).

Измерения микротвердости боридных фаз показали, что микротвердость зоны наплавки образца 2 в среднем составила около 3400 МПа, а образца 3 – 3700 МПа (рис. 2, б), что в 1,5 раза выше, чем микротвердость исходной стали – 2207 МПа. Анализ геометрии диффузионного пространства (рис. 2) показал, что размер диффузионной зоны образца 2 составил примерно 880 мкм, образца 3 около 960 мкм. 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 в диффузионной зоне после отжига в муфельной печи приведено на рис. 3.



Рис. 3. Распределение микротвердости по сечению диффузионной зоны образца 5 после термической обработки в муфельной печи (состав обмазки: $50\% \text{Fe} + 50\% \text{H}_3\text{BO} + \text{NH}_4\text{OH} + \text{C} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$).

Следует отметить, 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 из геометрии диффузионного пространства (рис. 3), размер диффузионной зоны образца 5 составил примерно 840 мкм.

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

На рис. 4 приведены результаты анализа распределения бора в диффузионной зоне при борировании в индукционной печи. Элементный анализ позволил определить количественное содержание бора в диффузионном пространстве.

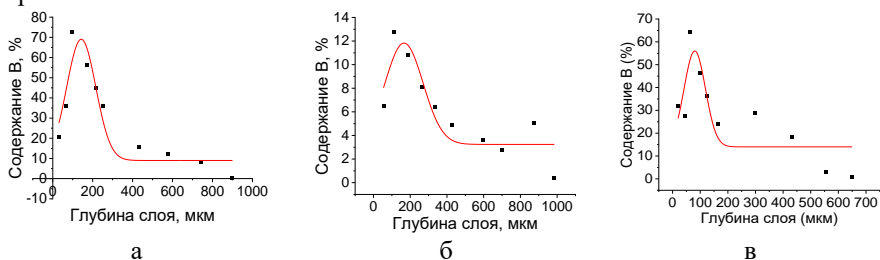


Рис. 4. Распределение бора в диффузионной зоне: а – образец 1 (5 минут); б – образец 3 (10 минут); в – образец 4 (15 минут)

Элементный анализ показал (рис. 5) присутствие кремния в диффузионной зоне образцов при использовании обмазки, содержащей жидкое стекло. В образце 1 кремний выявлен в диффузионной зоне от поверхности образца вглубь до 577,78 мкм (максимальное содержание кремния 11 мас. %), в образцах 8 и 9 – кремний выявлен почти по всей диффузионной зоне (макс-

симальное содержание кремния в образце 3 – 6,2 мас. %, в образце 4 – 0,57 мас. %).

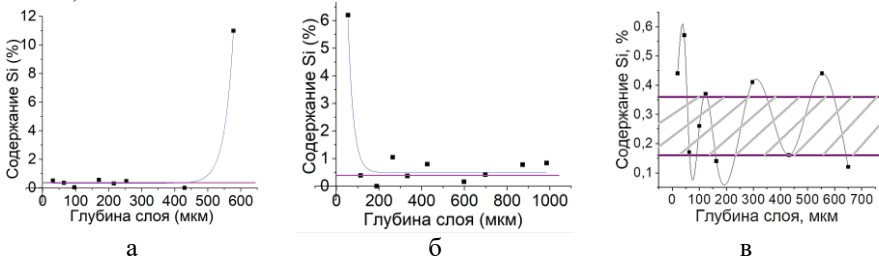


Рис. 5 – Распределение кремния в диффузионной зоне: а – образец 1; б – образец 3; в – образец 4 (заштрихованная часть – содержание кремния в Ст 20)

В табл. 3 приведены данные по геометрии диффузионной зоны и распределению бора и кремния в ней после борирования в индукционной печи.

Таблица 3.

Сравнительный анализ результатов содержания бора и кремния в диффузионной зоне.

Время нагрева, мин	Величина диффузионной зоны		Положение максимума распределения, мкм		Содержание, %	
	из элементно- го анализа, мкм	по распределе- нию микротвер- дости, мкм	бор	кремний	бор	кремний
5	900	900	142,8 ± 9,5	600	72,49	11
10	985	1000	166,3 ± 21,4	54,47	12,77	6,2
15	650	660	80,2 ± 10,1	34,12	64,11	0,57

Данные табл. 3 показывают, что при 5 минутном нагреве максимальное содержание элементов бора выявлено на глубине 142,8 мкм и составило 72,49 весовых %. При 10 минутах нагрева – максимальное количество бора составило всего 12,77 весовых % на глубине 166,3 мкм. В то же время при 15 минутном нагреве максимальное содержание бора на глубине 80,2 мкм составило 64,11 весовых %. Можно заметить, что наличие в обмазывающей пасте жидкого стекла позволило увеличить количество бора в составе диффузионной зоны.

Известно, что при борировании кремний диффундирует из зоны боридов вглубь матрицы, обогащая борированный слой α -фазы за счет вытеснения углерода из исходной α -матрицы [12]. 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 [13].

3.3 Коэффициент диффузии бора в стали 20.

Для вычисления коэффициента диффузии будем использовать формулу (1), которой описывают эмпирические зависимости коэффициента диффузии от размера диффузионной зоны и времени борирования [14]:

$$h^2 = 2D\tau, \quad (1)$$

где h – толщина диффузионной зоны, м; D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; τ – продолжительность процесса, с.

3.3.1 Коэффициент диффузии бора в стали 20 при нагреве образцов в индукционной печи и при микродуговом борировании. В табл. 4 приведены вычисленные значения коэффициентов диффузии.

Таблица 4.

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

Обра- зец	$D, \text{м}^2/\text{с}$ (индукционная печь)	Обра- зец	$D, \text{м}^2/\text{с}$ (МДХТО)	Обра- зец	$D, \text{м}^2/\text{с}$ (муфельная печь)	$D, \text{м}^2/\text{с}$ [14]
1	$1,35 \cdot 10^{-9}$	2	$7,16 \cdot 10^{-9}$	5	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$1,82 \cdot 10^{-11}$
2	$1,6 \cdot 10^{-9}$					
3	$0,83 \cdot 10^{-9}$	3	$8,5 \cdot 10^{-9}$			
4	$0,242 \cdot 10^{-9}$					

Как показано в таблице, полученные значения коэффициентов диффузии бора при 1000°C на два порядка выше значений коэффициента диффузии бора, приведенного в литературе для классического варианта борирования (при 950°C коэффициент диффузии бора в углеродистой стали равен $1,82 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ [14]), что может свидетельствовать об аномально высоком массопереносе бора в диффузионной пространстве в ходе индукционного борирования при 1000°C .

Аномально высокий массоперенос бора, очевидно, связан с зернограницными траекториями диффузии, то есть преимущественными путями диффузионного массопереноса бора является границы зерен [15]. Как показано в работе [16], вакансии в области границы зерна находится в «распределенном» делокализованном состоянии, создавая свободный объем. При высоких температурах наблюдается активное насыщение границ вакансиями. В результате теплового движения атомов может происходить локализация вакансий с образованием достаточно большого межзерельного объема в некоторых точках границы зерна и перескоку туда атома [17]. 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 [18]. 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 [18].

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°C), определяющая высокий градиент температур в диффузионном пространстве и высокую кинетическую энергию атомов бора. Реакция образования боридов железа сопровождается выделением тепла. Тепловой эффект образования боридов FeB составляет $\Delta H_{298}^0 = 43118,4$ кДж/моль, энергия Гиббса $\Delta G_p^0(T) = -38529,04$ кДж/Моль. Это тепло локально может повышать температуру еще более, чем 1000°C . То есть, кинетическая энергия и подвижность бора еще более возрастают.

Формально диффузионный массоперенос описывается известным выражением зависимости коэффициента диффузии от температуры.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right). \quad (2)$$

Выражение (2) не учитывает градиент химического потенциала и действие других факторов. Однако, если воспользоваться подходом Журкова С.Н. [19], то уравнение для коэффициента диффузии можно переписать следующим образом:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{(E_a - A_{\text{внеш.сил}})}{kT}\right). \quad (3)$$

Работа внешних сил приводит к снижению потенциального барьера, а значит к увеличению вероятности диффузионного перемещения атомов бора. Точнее, снижается эффективная энергия активации, то есть в условиях действия внешних сил величина эффективной энергии активации может снижаться фактически до нуля $E_a - A_{\text{внеш.сил}} \rightarrow 0$, а экспоненциальный множитель стремится к единице.

$$\exp\left(-\frac{(E_a - A_{\text{внеш.сил}})}{kT}\right) \rightarrow 1. \quad (4)$$

Равенство единице экспоненциального множителя в уравнении (4) 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 [20]. 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 [21]. То есть для неупорядоченного конденсированного состояния кооперативное перемещение атомов наблюдается в широком диапазоне температур, а при высоких – этот механизм становится доминирующим.

Разумеется, коэффициент диффузии, определенный из анализа геометрии диффузионной зоны, является усредненной характеристикой процес-

са борирования и не характеризует диффузионный процесс на его разных стадиях.

3.4 Рентгеноструктурный анализ и анализ фазового состава диффузионной зоны.

3.4.1. Рентгеноструктурный анализ данных после нагрева в индукционной и муфельной печах. Рассмотрим результаты рентгенофазового анализа диффузионной зоны (рис. 6).

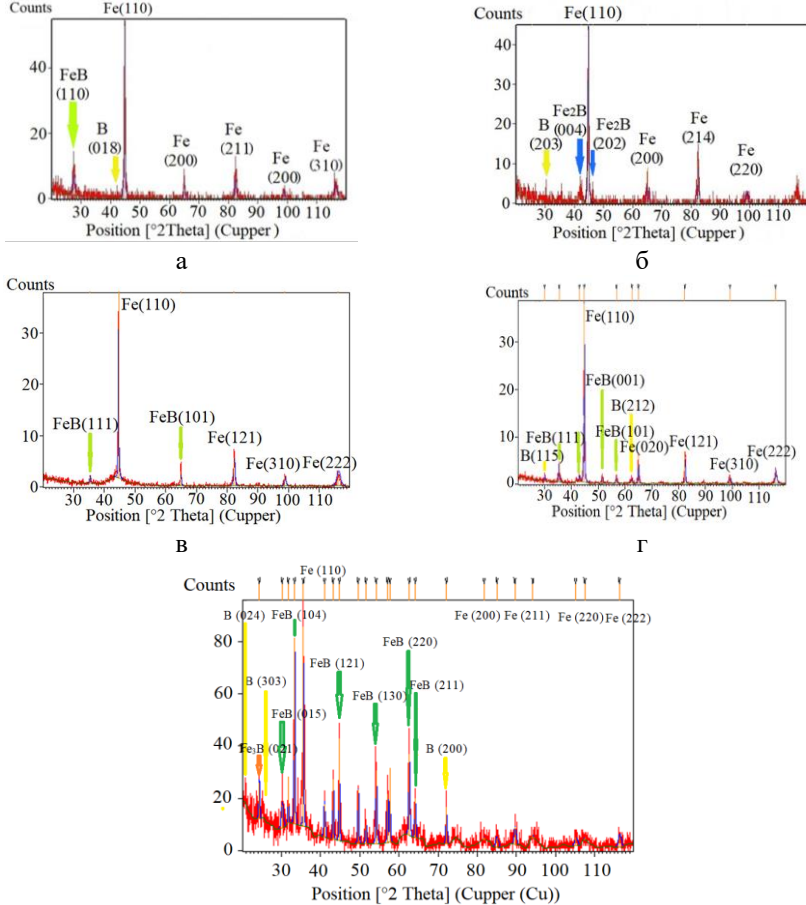


Рис. 6. Рентгеноструктурный анализ и фазовый состав боридных слоев стали 20. Образцы после термической обработки в индукционной печи: а – образца 1, б – образца 2, в – образца 3, г – образца 4; после термической обработки в муфельной печи: д - образец 5 (FeB – зеленые стрелочки, Fe₂B – синие стрелочки, Fe₃B – оранжевые стрелочки, B – желтые стрелочки), (нагрев образцов: 1, 2 и 5 – 5 минут, 3 – 10 минут, 4 – 15 минут).

Основными фазами боридных слоев, полученными в экспериментах, являются соединения железа с бором FeB, Fe₂B и B (см. рис. 6, а, б). Эти фазы в образцах 1, 2 сформировали композиты с микротвердостью 3395 и 2837 МПа соответственно. Как правило, боридные фазы имеют игольчатое строение, сформированное фазами ромбического борида FeB и тетрагонального борида Fe₂B. Однако структура слоев, характер распределения фаз в слое и распределение микротвердости во многом зависит от технологии получения – способа борирования и условий насыщения (температуры и времени) [7].

Таблица 5.

Расшифровка данных рентгеноструктурного анализа.

Образец	Фаза	h k l	Кристаллическая решетка
1	FeB	110	Объемоцентрированная кубическая
	B	018	Объемоцентрированная кубическая
2	B	203	Объемоцентрированная кубическая
	Fe ₂ B	004	Тетрагональная
	Fe ₂ B	202	Тетрагональная
3	FeB	111	Объемоцентрированная кубическая
	FeB	101	Объемоцентрированная кубическая
4	B	115	Ромбоэдрическая
	FeB	111	Объемоцентрированная кубическая
	FeB	001	Объемоцентрированная кубическая
	FeB	101	Объемоцентрированная кубическая
	B	212	Ромбоэдрическая

3.4.2 Рентгеноструктурный анализ диффузионной зоны после микродугового борирования. На рис. 7 представлены рентгенограммы диффузионной зоны образцов 2 и 3.

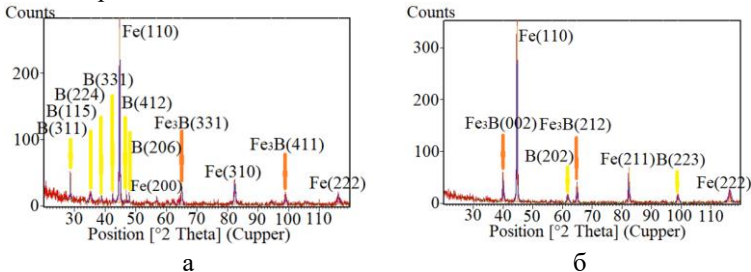


Рис. 7. Рентгеноструктурный анализ образцов: а – образца 2; б – образца 3.

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 Fe₃B, представляющая собой тройную фазу с большим содержанием бора, чем в FeB [22,16]. 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 химиче-

ское соединение $\text{Fe}_3(\text{B},\text{C})$. В соединении $\text{Fe}_3(\text{B},\text{C})$ бор может замещать более 40% атомов углерода, не изменяя его кристаллическую структуру. Полученная фаза образуется при высоких температурах (1150-1250°C) [11].

Таблица 6.

Расшифровка данных рентгеноструктурного анализа.

Образец	Фаза	h k l	Кристаллическая решетка
2	B	311	Ромбоэдрическая
	B	115	Ромбоэдрическая
	B	224	Ромбоэдрическая
	B	331	Ромбоэдрическая
	B	412	Ромбоэдрическая
	B	206	Ромбоэдрическая
	Fe_3B	331	Объемоцентрированная кубическая
	Fe_3B	411	Объемоцентрированная кубическая
3	Fe_3B	002	Объемоцентрированная кубическая
	B	202	Ромбоэдрическая
	Fe_3B	212	Объемоцентрированная кубическая
	B	223	Ромбоэдрическая

3.4.3 Рентгеноструктурный анализ диффузионной зоны после борирования в муфельной печи. Основными фазами боридов в диффузионной зоне образца 5 являются соединения железа с бором FeB , Fe_2B и B (см. рис. 6, г), сформированные композитами с микротвердостью 2919 МПа.

Таблица 7.

Расшифровка данных рентгеноструктурного анализа

Образец	Фаза	h k l	Кристаллическая решетка
5	B	024	Тетрагональная
	B	303	Ромбоэдрическая
	Fe_2B	021	Объемоцентрированная кубическая
	FeB	104	Орторомбическая
	FeB	015	Орторомбическая
	FeB	130	Орторомбическая
	FeB	121	Орторомбическая
	FeB	220	Орторомбическая
	FeB	211	Орторомбическая
B	200	Ромбоэдрическая	

3.5 Анализ результатов оптической металлографии борированной поверхности стали 20.

Исследование микроструктуры борированных образцов показало, что композиционный материал диффузионной зоны состоит, по крайней мере, из двух фаз боридов и матрицы стали 20 (рис. 8). Характерно, что микроструктура исследуемых образцов окрашена: фаза FeB окрашивается в коричневый цвет, а Fe_2B сохраняет желтые тона, кристаллы бора окрашены в белый цвет. Отметим, что за 5 минут нагрева до температуры 1000°C на поверхности образца формируется пористая структура (см. рис. 9, а).

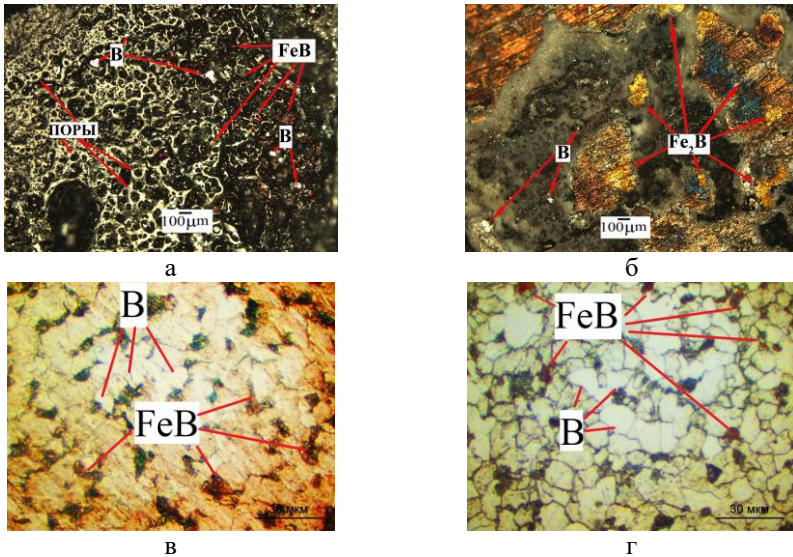


Рис. 8. Бориды в поверхностных слоях образцов стали 20, полученные борированием в индукционной печи (x100): а – образец 1, б – образец 2, в – образец 3, г – образец 4 (нагрев образцов: 1 и 2 – 5 минут, 3 – 10 минут, 4 – 15 минут).

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. 8, а). 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, что оптимально в условиях трения с использованием смазочного материала, так как полученная открытая пористость играет роль маслоудерживающих резервуаров.

3.6 Анализ результатов растровой электронной микроскопии диффузионной зоны.

Растровая электронная микроскопия позволяет исследовать количественные характеристики боридных структур (рис. 9, табл. 8).

На рис. 9, а и б наблюдается игольчатая структура кристаллов FeB в образце 1 и Fe₂B в образце 2 согласно рентгеновским данным, направленных нормально поверхности образца. Ориентация кристаллов определена по их положениям в предполагаемой системе координат XY.

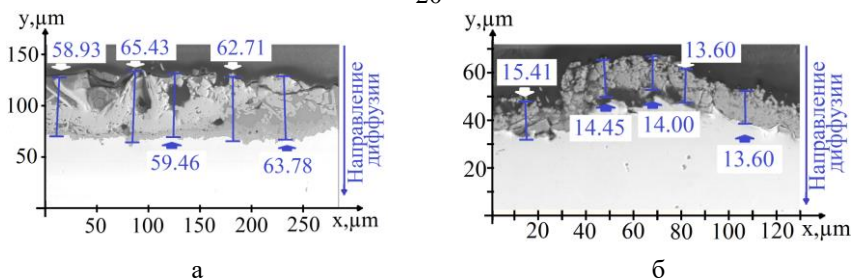


Рис. 9. Растровая электронная микроскопия диффузионных слоев после борирования в индукционной печи: а – образец 1 (обмазка с жидким стеклом); б – образец 2 (обмазка без жидкого стекла); (синим цветом обозначена толщина диффузионного слоя).

Таблица 8.

Величина зерен по осям.

Образец	Толщина композиционного слоя, мкм	X, мкм	Y, мкм	Отношение X / Y
1	65,43	0,08 – 0,58	0,08 – 2,16	3,7
2	13,6	0,16 – 1,6	0,16 – 3,21	2

На площади исследования в $3333,2 \text{ мкм}^2$ (рис. 9, б) выявлено 120 зерен, 112 из них в диффузионном слое расположены перпендикулярно слою подложки. Толщина диффузионного слоя в этом случае самая маленькая из исследуемых в данной работе. Размер зерен также невелик.

Из сопоставления данных табл. 8 следует, что толщина боридного слоя образца 2 снижается в 4 раза по сравнению с образцом 1, а размер боридных фаз, напротив, увеличивается в 2 раза. Отметим также, что в образце 1 игольчатая структура выражена значительней, чем в образце 2 (отношение X/Y в образце 1 больше в 1,85 раза, чем в образце 2). Очевидно, это влияние жидкого стекла. Как следует из полученных данных (рис. 9 и табл. 8) в образце 2 по мере роста боридной фазы Fe_2B 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. Можно отметить, что в образце 1 по данным растровой электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа иглы борида FeB кристаллографически ориентированы – предпочтительное направление роста этого борида параллельно кристаллографическому направлению $[110]$.

Заключение

Результаты борирования стали 20 позволяют сформулировать концепцию обширной диффузионной зоны, базирующейся на активации аномальных диффузионных процессов, за счет повышения температуры индукционного воздействия и использования шихты, содержащей легко разлагаемые соединения бора. Разработанная шихта содержит железный порошок и не менее 50 мас. % борной кислоты. Использование дополнительных компонентов шихты влияет на образование обширной диффузионной зоны, меняет

микротвердость и микроструктуру поверхностного слоя стали 20. Существенно, что в состав шихты для борирования входит борная кислота, а не борсодержащие вещества (например, порошок бора, ферробор, смесь карбида бора с натриевой солью борной кислоты). В соответствии с рентгенофазовым анализом увеличение в составе шихты количества борной кислоты приводит к увеличению образования фаз боридов железа в поверхностном слое образцов. Использование аммиака, жидкого стекла и древесного угля в специально рассчитанных пропорциях дает увеличение размера диффузионной зоны в поверхностном слое α -железа, а также способствует образованию кристаллографически ориентированных боридных слоев. Индукционное борирование при 1000°C позволяет существенно уменьшить время борирования до 5 минут и сформировать обширную диффузионную зону шириной до 1000 мкм, и получить микротвердость поверхности 3350 МПа. Электронно-микроскопическое и рентгенографическое исследования позволили выявить образование соединений FeB, Fe₂B, а в диффузионной зоне при микродуговом борировании – Fe₃B.

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°C 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 $1,6 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, 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.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в реферируемых журналах:

1. **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 (вклад автора – 0,3 п.л.);
2. **Шевчук Е.П.** Формирование обширной диффузионной зоны при борировании стали 20 / Е.П. Шевчук, В.А. Плотников, А.В. Джес // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2018. – Т.15, – №3. – С. 424-428 (вклад автора – 0,3 п.л.);
3. **Шевчук Е.П.** Рентгеноструктурный анализ диффузионного боридного слоя на углеродистой стали / Е.П. Шевчук, В.А. Плотников, Г.С. Бектасова // *Известия Алтайского государственного университета. Физика*. – 2018. – №4(102), С. 51-55 (вклад автора – 0,3 п.л.);
4. **Шевчук Е.П.**, Плотников В.А. Патент РФ №2693416 от 02.07.2019 (вклад автора – 0,5 п.л.);
5. **Шевчук Е.П.** Структура слоев диффузионной зоны при борировании стали 20 / Е.П. Шевчук, В.А. Плотников, А.Б. Садибеков // *Известия Алтайского государственного университета. Физика*. – 2019. – №4. – С 61-66 (вклад автора – 0,3 п.л.);
6. **Shevchuk E.P.** Surface modification of steel 20 by the method of chemical-thermal treatment by annealing in a muffle furnace / E.P. Shevchuk, D.K. Nurumkanov, B.M. Muratbekov, V. Ahmetzhanov, V.A. Plotnikov // *Вестник Карагандинского государственного университета. Серия Физика*. – 2019. – №3(95). – С. 52-58 (вклад автора – 0,2 п.л.);
7. **Шевчук Е.П.** Влияние состава борлирующей 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 (вклад автора – 0,3 п.л.);
8. **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 (вклад автора – 0,3 п.л.);
9. **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 (вклад автора – 0,2 п.л.);
10. **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 (вклад автора – 0,2 п.л.);
11. **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 вузов. Черная металлургия*. – 2022. Т.65. №2. С. 98-105 (вклад автора – 0,3 п.л.);

12. **Shevchuk E.P.** Features of Formation of a Diffusion Zone on Steel 20 Obtained by Boriding in an Induction Furnace / E.P. Shevchuk, V.A. Plotnikov & S.V. Makarov // Steel Transl. – 2022. – Vol. 52, P. 145–150. <https://doi.org/10.3103/S096709122202022X> (Scopus) (вклад автора – 0,3 п.л.);

13. **Шевчук Е.П.**, Плотников В.А., Макаров С.В. Патент РФ №2801101 от 01.18.2023 (вклад автора – 0,33 п.л.);

14. **Шевчук Е.П.** Аномальный массоперенос бора при индукционном борировании стали 20 / Е.П. Шевчук, В.А. Плотников, С.В. Макаров // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2023. – Т.20, – №3. – С. 524-532. (вклад автора – 0,3 п.л.). doi: 10.25712/ASTU.1811 - 1416.2023.03.001.

Другие публикации:

15. **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 (вклад автора – 0,5 п.л.);

16. **Шевчук Е.П.** Исследование слоев диффузионных боридных покрытий при воздействии микродуговой сваркой в порошковых средах // Актуальные научные исследования в современном мире: сборник научных трудов международной конференции (Переяслав-Хмельницкий, июнь 2017 г.). – Переяслав-Хмельницкий, 2017. – Выпуск 6(26). – Часть 1. – С. 83-89 (вклад автора – 0,3 п.л.);

17. **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 (вклад автора – 0,5 п.л.);

18. **Шевчук Е.П.** Формирование обширной диффузионной зоны при борировании углеродистой стали // III Всероссийская конференция «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам»: материалы (Новосибирск, 1-5 октября 2019 г.). – Новосибирск, 2019. – С. 193 (вклад автора – 0,5 п.л.);

19. **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 (вклад автора – 0,5 п.л.);

20. **Shevchuk E.P.** Investigation of an extensive diffusive zone formatted by boriding in an induction furnace // *Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies. The Book of Abstracts of the VI International Conference “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies”*. November 21-24, 2022, Novosibirsk, Russia. – Novosibirsk: ISSCM SB RAS, 2022. – 175 p. (вклад автора – 0,03 п.л.);

21. **Шевчук Е.П.** Исследование обширной диффузионной зоны, сформированной на углеродистой стали химико-термической обработкой в индукционной печи // *Металлургия: технологии, инновации, качество: труды XXIII Международной научно-практической конференции. В 2 частях. Часть 2* / под общ. ред. А.Б. Юрьева, Сиб. гос. индустр. ун-т. – Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2022. – 410 с.: ил. (вклад автора – 0,04 п.л.);

22. **Shevchuk E.P.** Analysys of an extensive diffusion zone formed by boration in an induction furnace // *XV Сагиновские чтения. Интеграция образования, науки и производства: труды Международной научно-практической конференции. В 3-х частях. Часть 3* / Министерство науки и высшего образования РК, Карагандинский технический университет имени Абылкаса Сагинова. – Караганда: Изд-во КарТУ им. А. Сагинова, 2023. – 586 с. С. 124-126 (вклад автора – 0,5 п.л.).

Список цитируемой литературы:

1. Лахтин Ю.М. Химико-термическая обработка металлов / Ю.М. Лахтин, Б.Н. Арзамасов. – М.: Metallurgia, 1985. – 256 с.

2. Ворошнин Л.Г. Борирование стали / Л.Г. Ворошнин, Л.С. Ляхович. – М.: Metallurgia, 1978. – 239 с.

3. Коррозионная сталь Wagon 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.

4. 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.

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

6. Кубашевский О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Б. Гопкинс. – М.: Metallurgia, 1965. – 428 с.

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

8. 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.

9. Шевчук Е.П. Формирование обширной диффузионной зоны при борировании стали 20 / Е.П. Шевчук, В.А. Плотников, А.В. Джес // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2018. – Т.15. – №3. – С. 424-428.

10. Гурьев А.М. Новые материалы и технологии для литых штампов / А.М. Гурьев. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2000. – 216 с., ил.

11. Крукович М.Г. Пластичность борированных слоев / М.Г. Крукович, Б.А. Прусаков, И.Г. Сизов // ФИЗМАТЛИТ. – 2010. – 384 с.

12. Справочник металлста [Текст]: учеб. пособие: в 3 т. / ред. совет Н.С. Ачеркан (пред.) [и др.], – 2-е изд., перераб. – Москва: Машиностроение, 1965-1966. – 3 т.

13. Войнов Б.А. Износостойкие сплавы и покрытия / Б.А. Войнов. – М.: Машиностроение, 1980. – 120 с., ил.

14. 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.

15. Ушеренко С. М., Дашкевич В. Г., Ушеренко Ю. С. Активация диффузии при формировании на поверхности стальных деталей боридных слоев // Литье и металлургия. – 2021. – №. 2. – С. 94-99.

16. Демьянов Б.Ф., Грахов Е.Л., Старостенков М.Д. Взаимодействие вакансий со специальными границами зерен в алюминии // Физика металлов и металлведение. – 1999. – Т. 88, вып. 3.

17. Dem'yanov B.F., Kustov S.L., Starostenkov M.D. Computer simulation of the interaction of vacancies with the special tilt grain boundaries // Materials Science and Engineering A. – 2004. – V. 387–389.

18. 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.

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

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

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

22. 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.