

ДАВИДЯН ЛЕВОН ВАРУЖАНОВИЧ

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СТАЛЕЙ ПОСЛЕ
МИКРОДУГОВОГО БОРИРОВАНИЯ**

Специальность 05.16.09 – Материаловедение
(машиностроение)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Брянск
2019г.

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет» на кафедре «Физическое и прикладное материаловедение», г. Ростов-на-Дону.

Научный руководитель: **Домбровский Юрий Маркович**
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Белашова Ирина Станиславовна**
Доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Технология конструкционных материалов» ФГБОУ ВО «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)»

Семенов Михаил Юрьевич
Доктор технических наук, профессор кафедры «Материаловедение» ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (МГТУ им. Н.Э. Баумана)

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», г. Волгоград

Защита состоится «31» октября 2019 года в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 999.112.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт машиноведения им. А.А. Благонравова Российской академии наук», Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Брянский государственный технический университет» по адресу: Россия, 241035, г. Брянск, ул. Харьковская, д.10-Б, учебный корпус №4, ауд. Б101.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Брянский государственный технический университет» и на сайте:

<https://www.tu-bryansk.ru/mainpage/dissertatsii/davidyan-levon-varuzhanovich>

Отзывы на автореферат высылать по адресу: 241035, г. Брянск, бульвар 50 лет Октября, д. 7, ФГБОУ ВО «Брянский государственный технический университет»

Автореферат разослан «__» _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

кандидат технических наук, доцент

В.А. Хандожко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертационного исследования.

Диффузионное насыщение поверхности изделий бором, которое является одной из разновидностей химико-термической обработки (ХТО), применяется для повышения долговечности и эксплуатационной стойкости деталей, за счет образования на поверхности твердых износостойких покрытий, обладающих повышенной коррозионной и жаростойкостью. Исследованием этого процесса занимались Ворошнин Л.Г., Ляхович Л.С., Самсонов Г.В., Минкевич А.Н.

Классические методы борирования дают стабильные результаты, но при этом имеют низкую производительность и требуют высоких ресурсных затрат: низкая стойкость тиглей в борлирующих расплавах при электролизном борировании; невозможность механизации и автоматизации процесса при порошковом. Общим недостатком существующих способов борирования считается продолжительность процесса, которая составляет не менее 6 часов.

По этой причине современные исследования процесса борирования посвящены его интенсификации. Интенсификации процесса диффузионного борирования добивались при использовании электрического нагрева. Но несмотря на сокращение продолжительности насыщения методы электронагрева не получили распространения из-за технической сложности исполнения, не универсальности и энергоемкости процесса.

Кроме того, высокая твердость и низкая пластичность боридного слоя препятствуют эксплуатации изделий, особенно в условиях динамических нагрузок. М.Г. Крукович, Б.А. Прусаков, И.Г. Сизов видели решение этой проблемы в создании боридных покрытий с гетерогенной структурой, состоящей из включений боридов в относительно пластичном твердом растворе, обладающих меньшей хрупкостью, чем традиционное столбчатое строение борированного слоя.

В этой связи перспективной представляется идея ускорения диффузионного насыщения при микродуговой химико-термической обработке (МДХТО). Данный метод, над которым с 2009г. ведутся исследования на кафедре «Физическое и прикладное материаловедение» Донского государственного технического университета (защищён двумя патентами РФ, опубликовано более 50 научных статей) лишен подобных недостатков. Его сущность заключается в нагреве изделия в контейнере с порошком каменного угля за счет образования микродуговых разрядов на поверхности при пропускании электрического тока постоянной мощности.

Предварительные исследования показали, что применение микродугового нагрева при борировании из обмазок позволяет в течение нескольких минут сформировать боридный слой с гетерогенной структурой, за счет одновременной, преимущественно, зернограницной диффузии бора и углерода.

Цель и задачи работы. Целью настоящей работы является получение диффузионных борированных слоев на сталях методом микродугового борирования, которые обладают рациональным сочетанием высоких прочностных, пластических свойств, сопротивления разрушению и износостойкости.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Определить влияние микродугообразования на кинетику нагрева поверхности обрабатываемого изделия.

2. Выбрать составы насыщающих обмазок для диффузионного насыщения бором и бором совместно с хромом, ванадием, вольфрамом и молибденом, которые позволят получить диффузионные слои с высоким комплексом механических свойств и износостойкости.

3. Установить рациональный температурный интервал проведения термодиффузионного борирования с микродуговым нагревом.

4. Провести микроструктурный анализ боридных слоев, полученных при МДХТО из обмазок, изучить их фазовый и химический состав, исследовать комплекс механических свойств, износостойкости и сопротивление разрушению получаемых борированных слоев;

5. На основании результатов проведенных исследований разработать ряд технологических рекомендаций для реализации диффузионного борирования с микродуговым нагревом.

Достоверность результатов. Достоверность результатов исследований, основных положений и выводов подтверждается тем, что работа проводилась с использованием комплекса современного аттестационного оборудования и национальных стандартов на методы определения свойств материалов. Результаты исследований воспроизводимы, согласованы между собой и с данными исследований других авторов. Положения диссертационного исследования подтверждены в лабораторных и производственных экспериментах и испытаниях.

Работа выполнялась с использованием металлографического метода исследования с применением микроскопов МИМ-7 и Neophot-21, фазового рентгено-спектрального анализа (дифрактометр ARL X'TRA 435 в $\text{CuK}\alpha$ излучении), микрорентгеноспектрального анализа (двухлучевая электронно-ионная рабочая станция ZEISS Crossbeam 340 с системой микроанализа Oxford Instruments x-max 80), измерения микротвердости (ПМТ-3), определения механических свойств боридных слоев – метод микроиндентирования на Nanotest 600, определения абразивной износостойкости – метод испытания на абразивное изнашивание на машине Х4-Б.

Научная новизна.

1. Установлено, что после микродугового борирования в порошке каменного угля на поверхности стали, в результате одновременной диффузии бора и углерода, формируется слой сложного строения: по границам дисперсной ферритокарбидной смеси на основе железа расположены участки тройной карбоборидной эвтектики, с включениями Fe_2B и Fe_3C .

2. После насыщения бором совместно с карбидообразующими элементами (Cr, W, Mo, V), в условиях микродуговой химико-термической обработки стали, в ферритокарбидной основе диффузионного слоя формируются участки тугоплавкой карбоборидной эвтектики, состоящей из твердого раствора бора и углерода в железе с включениями боридов, специальных карбидов, а также более сложных соединений: в боромолибдированном слое выявлен комплексный карбид Fe_2MoC , в боровольфрамированном - интерметаллид железа с вольфрамом Fe_7W_6 .

3. Рациональное сочетание высокого комплекса механических свойств (микротвердость, пластичность, истинное сопротивление разрушению) и износостойкости, получено после микродугового борвольфрамирания стали, содержащей в диффузионном слое высокотвердые включения: бориды Fe_2B и W_2B_5 , карбид WC , нитрид BN и интерметаллид Fe_7W_6 .

4. Установлена возможность реализации микродугового борирования стальных изделий с предварительно нанесенными хромовыми гальванопокрытиями толщиной 20 мкм. После микродуговой обработки толщина слоя возрастает с 20 до 40-50 мкм, что свидетельствует об интенсификации диффузионного насыщения при микродуговом нагреве.

Практическая значимость.

1. Предложен новый способ микродуговой химико-термической обработки стали в порошке каменного угля, в котором совмещены процессы нагрева и диффузионного насыщения бором поверхности стального изделия.

2. Разработаны технологические режимы микродугового нагрева, для создания боридных слоев с гетерогенной структурой, обладающих высокой износостойкостью в сочетании с удовлетворительным сопротивлением хрупкому разрушению.

3. На основании результатов испытаний разработана технология микродугового борирования и пройдена апробация на производстве ООО «Ростовский прессово-раскройный завод» для повышения долговечности штампового инструмента из сталей X12Ф1 и X12МФ.

4. На основании результатов исследований микродуговое борирование внедрено в производство ООО НПФ «САНА-ТЕК» с целью повышения долговечности и снижения затрат на производство пальцев, коромысел и толкателей из стали 20X13 двигателя внутреннего сгорания М-1 мощностью 4 кВт.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Структура и фазовый состав, диффузионных борированных слоев на сталях, полученных в результате одновременной диффузии бора и углерода при борировании в режиме микродуговой химико-термической обработки.

2. Структура и фазовый состав, многокомпонентных диффузионных слоев на сталях, полученных в результате одновременной диффузии бора, углерода и карбидообразующего металла (Cr , W , Mo или V) при борировании в режиме микродугового нагрева.

3. Комплекс механических свойств и износостойкости диффузионных борированных слоев на сталях после микродугового борирования.

Апробация работы. Материалы диссертационного исследования были заслушаны на 5 ежегодных научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава Донского государственного технического университета в период с 2015 -2019 гг. (г. Ростов-на-Дону) и опубликованы в 4 сборниках докладов научно-практических конференций (Ростов-на-Дону, Шахты, Омск).

Публикации. По материалам диссертационного исследования опубликованы 16 печатных работ, из них, 9 статей в российских периодических рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, и, 1 статья в индексируемых наукометрическими базами Web of Science и Scopus.

Личный вклад автора. Все результаты исследований, представленные в работе, выполнялись и были получены автором лично или при его непосредственном участии в лабораториях кафедры «Физическое и прикладное материаловедение» ДГТУ. Личный вклад соискателя состоял в постановке целей и задач исследований, организации и проведении экспериментов и испытаний, обобщении и интерпретации результатов. В совместных опубликованных работах постановка задач и проведение исследований осуществлялись усилиями соавторов при непосредственном участии соискателя.

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 05.16.09. – Материаловедение (машиностроение) в части пунктов 2, 4 и 10.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 125 страницах машинописного текста, содержит 41 рисунок и 10 таблиц, состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка литературы из 122 наименований и 2 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, изложены научная новизна и практическая значимость, работы, приведены результаты, выносимые на защиту.

В первой главе выполнен анализ научно-технической литературы по теме исследования на основании, которого, определены цель и задачи настоящей работы.

Основным недостатком традиционных методов борирования является большая продолжительность процесса. В связи с чем, поиск возможности сокращения длительности проведения борирования является актуальной задачей.

Анализ литературы по теме исследования показал, что большинство предлагаемых методов для интенсификации борирования, не только сокращают длительность обработки с 4-6 часов до нескольких десятков минут, но, и позволяют создавать на поверхности диффузионные борированные слои с меньшей хрупкостью, чем классические со столбчатой структурой боридов. Подобный эффект получали за счет создания слоев с эвтектической структурой, состоящей из α -твердого раствора бора в железе. Однако, методы интенсификации не получили широкого промышленного применения, так как они усложняли технологию реализации процесса (ультразвуковой метод, термоциклирование), либо приводили к оплавлению обрабатываемой поверхности (ТВЧ, лазерное и электроискровое борирование).

По этой причине представляется перспективной идея ускорения диффузионного насыщения при микродуговой химико-термической обработке (МДХТО). Данный метод не требует сложного оборудования. Он основан на нагреве поверхности стального изделия за счет образования микродуговых разрядов между частицами электропроводной порошковой среды и поверхностью при пропускании электрического тока. После диффузионного борирования стальных образцов с микродуговым нагревом, за короткий промежуток времени – 3-4 минуты, на поверхности формировался борированный слой с высокой микротвердостью.

Результаты экспериментального исследования показали необходимость углубленного изучения ряда вопросов, а именно: оценки влияния режимов микродугового нагрева на диффузионное насыщение, анализа кинетики нагрева поверхности обрабатываемого изделия под воздействием микродуг; изучения зависимости формирующегося покрытия от состава насыщающей обмазки; фазового и химического анализа получаемых слоев; исследования механических свойств и износостойкости покрытий.

Во второй главе представлены материалы и методики экспериментальных исследований.

Микродуговому борированию подвергали образцы из сталей 20, X12Ф1, 5ХНМ и стали 20 с предварительно нанесенным хромовым гальванопокрытием. Применяли образцы диаметром 12 мм и длиной 35 мм.

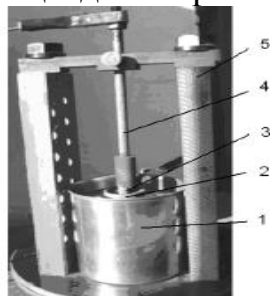


Рисунок 1 – Установка для проведения экспериментальных исследований: 1 – наружный контейнер, 2 – рабочая ячейка, 3 – образец, 4 – металлический стержень, 5 – траверса

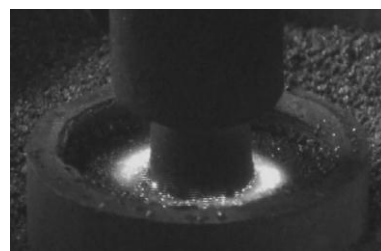


Рисунок 2 – Зона микродуг вокруг поверхности стального образца

Экспериментальная установка состоит из двух стальных цилиндрических контейнеров. Наружный, заполнен электропроводной порошковой средой. В центре него, с соблюдением соосности, располагается внутренний. Он выполняет роль рабочей ячейки для диффузионного насыщения. В этих условиях наружный контейнер обладает более высоким сопротивлением, чем рабочая ячейка с порошком каменного угля, что дает возможность компенсировать возможное смещение образца относительно оси ячейки и предотвратить неравномерный нагрев поверхности образца.

Образец фиксируется в зажиме на конце металлического стержня, который может перемещаться вертикально, и затем опускается в рабочую ячейку и засыпается порошком каменного угля (антрацит по ГОСТ 32464-2013) дисперсностью 0.4-0.6 мм. Дно рабочей ячейки, выполнено из термостойкого изолятора, имеет выемку по диаметру образца глубиной 2 мм, которая необходима для центрирования образца. В качестве опоры установки используется траверса из электротехнического текстолита марки ЛТ по ГОСТ 2910-74. Положительный электрод подключается к металлическому стержню с закрепленным образцом, а отрицательный к наружному контейнеру, после чего подается питающее напряжение от диодно-тиристорного выпрямителя, собранного по мостовой схеме.

Микроструктуру покрытий изучали с помощью микроскопов Neophot-21, МИМ-7, а регистрацию осуществляли цифровой камерой с разрешением 7,2 Мп.

Фазовый состав покрытий изучали рентгеновским фазовым анализом с помощью дифрактометра ARL X'TRA-435 в $\text{CuK}\alpha$ излучении. Для исследования

количественного содержания элементов в диффузионном слое использовали автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп ZEISS Crossbeam 340 с рентгеновским микроанализатором Oxford Instruments X-max 80.

Исследование комплекса механических свойств борированных слоев выполняли методом микроиндентирования с помощью Nanotest 600 производства фирмы MicroMaterials Ltd (Великобритания) по ГОСТ Р 8.748-2011 (ИСО 14577-1:2002).

Износостойкость определяли на машине трения Х4-Б по методике М.М. Хрущева и М.А. Бабичева по ГОСТ 17367-71.

Истинное сопротивление разрушению определяли методом склерометрии (микроцарапания) на ПМТ-3 по ГОСТ 21318-75.

В третьей главе изложены результаты экспериментального исследования технологических особенностей микродугового борирования, выбора состава обмазки для проведения процесса и анализ диффузионных процессов, протекающих при борировании стальных образцов с предварительно нанесенным металлическим гальванопокрытием.

При исследовании технологических особенностей микродугового борирования из образцов, было установлено, что процесс целесообразно проводить в среде порошка каменного угля (антрацит) дисперсностью 0,4-0,6 мм, при плотности тока на поверхности обрабатываемого стального изделия 0,5-0,6 А/см². Так как соблюдение этих условий обеспечивает концентрацию микродуг на обрабатываемой поверхности в виде микродугового ореола (рис.2), который предотвращает окисление за счет создания защитной атмосферы при пиролизе порошка каменного угля, сопровождающегося выделением и горением монооксида углерода.

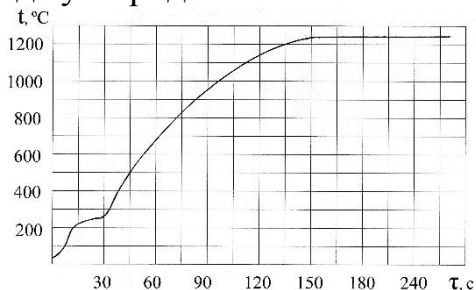


Рисунок 3 - Зависимость температуры нагрева поверхности стального образца от времени микродугового нагрева

Кроме того, присутствие микродугового ореола, в интервале температур 800-1150 °C, (рис.3) обеспечивает интенсивный нагрев обрабатываемой поверхности, образование атомарного бора и углерода, их адсорбцию на поверхности и дальнейшую диффузию вглубь обрабатываемого изделия.

Теплофизический анализ нагрева поверхности подтвердил, что эффективная стадия нагрева поверхности протекает за

счет тепла, выделяемого при микродугообразовании.

Тепловые процессы при математическом описании процесса имеют граничные условия 2 рода и могут быть описаны методом источников, когда мгновенный точечный источник вносит в бесконечно малый объем нагреваемого тела за малый промежуток времени некоторое количество тепла.

Полное выражение, которое описывает распределение температуры на поверхности полубесконечного тела при действии мгновенного точечного источника, имеет вид:

$$T(r,t) = \frac{2\eta UI_0 t_0}{\rho c (4\pi a t)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4at}\right)$$

где r^2 – квадрат расстояния от источника тепла до точки с координатами (x, y, z), η – эффективный к.п.д. процесса нагрева; U – питающее напряжение; I_0 – ток микродуги; t_0 – продолжительность импульса, ρ – плотность образца из стали 20, 7800 кг/м³, c – теплоемкость стали 20, 569 Дж/(кг·°C), t – общее время, 120 с.

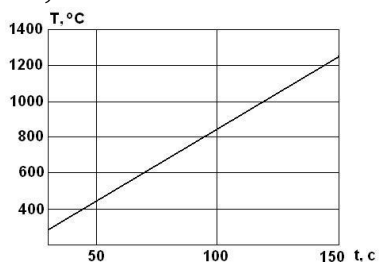


Рисунок 4 - Зависимость температуры нагрева поверхности стального образца от времени микродугового нагрева, рассчитанная для интервала температур 270-1250 °C

Рассчитанная скорость микродугового нагрева в интервале 270-1250 °C составила 8,2 °C/с, что практически совпадает с экспериментально полученной – 8,1 °C/с (рис.4). Это свидетельствует о правильности выбора теплофизической модели нагрева.

Экспериментальные исследования микродугового борирования из обмазок показали, что процесс требует строгого контроля длительности обработки и температуры. На рисунке 3

представлен график нагрева стальных образцов диаметром 12 мм длиной 35 мм и глубиной погружения в угольный порошок 15 мм с нанесенной борсодержащей обмазкой. При проведении микродугового борирования в течение 240 секунд и нагреве до температуры 1250 °C, наблюдалось насыщение обрабатываемой поверхности бором и углеродом до эвтектической концентрации и стекание эвтектики.

Снижение температуры до 1050-1150 °C приводило к образованию диффузионного слоя, состоящего из участков боридной эвтектики с высокой твердостью, по границам зерен более пластичной матрицы (рис. 5 а, б), что указывало на рациональность микродугового борирования в этом интервале температур.

Для микродугового борирования применяли насыщающие обмазки, состоящие из борсодержащего вещества и связующего, в качестве которого использовали электропроводный гель марки «Унигель», так как он полностью выгорал при нагреве и не создавал окисных пленок, препятствующих диффузии. По результатам предварительного исследования было установлено, что насыщающая обмазка должна состоять из 50% борсодержащего вещества и 50% электропроводного геля в объемном соотношении. При содержании борсодержащего вещества в количестве 25% по объему диффузионный борированный слой выявлен не был, а увеличение до 75% приводило к интенсификации диффузионного насыщения до эвтектической концентрации и стеканию слоя.

В качестве источника диффузанта в составе обмазок использовали порошки борной кислоты H_3BO_3 , карбида бора B_4C , аморфного бора и ферробора марки ФБ-6. После микродугового борирования из обмазок: 50% B_4C +50% «Унигель» и 50% H_3BO_3 + 50% «Унигель», были выявлены диффузионные слои глубиной 200-250 мкм (рис. 5. а, б). Они состояли из высокодисперсной ферритокарбидной смеси микротвердостью 4,4 - 4,7 ГПа и участков боридной эвтектики по ее границам микротвердостью 15,2 – 17 ГПа. Из обмазки, содержащей 50% аморфного бора, получали слой с боридной эвтектикой микротвердостью 14-14,5 ГПа, и отдельными дисперсными включениями, микротвердость которых достигала 19-25 ГПа (рис. 5, в). Микротвердость слоя, полученного из обмазки с 50% ферробора ФБ-6, составила 9,5-10,5 ГПа. Причиной этому вероятно

является недостаточное количество бора, диффундирующего вглубь металла, поскольку изначально в ферроборе марки ФБ-6 его содержится не более 6%.

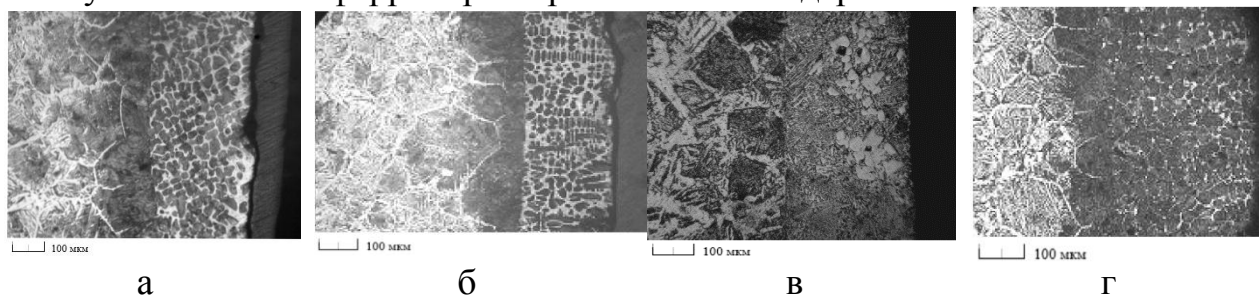


Рисунок 5 – Микроструктура борированного слоя на стали 20 после микродугового борирования из образцов, содержащих: а) 50% H_3BO_3 , б) 50% B_4C , в) 50% аморфного бора, г) 50% ферробора ФБ-6

С помощью термодинамического расчета возможных химических реакций, протекающих при микродуговом борировании, была подтверждена возможность получения бора в атомарном состоянии из образцов, содержащих порошки карбида бора или борной кислоты (табл. 1).

Как показывает термодинамический расчет, образование атомарного бора может протекать по реакциям 1, 2 и 6. В дальнейшем атомарный бор способен адсорбироваться на обрабатываемой поверхности и диффундировать вглубь обрабатываемого стального изделия.

Таблица 1 – Энергия Гиббса химических реакций выделения атомарного бора из борного ангидрида и карбида бора

№	Реакция	ΔG при $T=900\text{K}$, $\times 10^6$ Дж	ΔG при $T=1200\text{K}$, $\times 10^6$ Дж	ΔG при $T=1500\text{K}$, $\times 10^6$ Дж
1)	$2\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 4\text{B} + 3\text{CO}_2$	-467	-597	-723
2)	$2\text{B}_2\text{O}_3 = 4\text{B} + 3\text{O}_2$	-460	-590	-715
3)	$\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe} = 2\text{B} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	9,9	16,1	25,6
4)	$\text{B}_4\text{C} + \text{O}_2 = 4\text{B} + \text{CO}_2$	195	271	348
5)	$2\text{B}_4\text{C} = 8\text{B} + 2\text{C}$	0,85	4,7	8,1
6)	$\text{B}_4\text{C} + \text{CO}_2 = 4\text{B} + 2\text{CO}$	-160	-211	-261

Дополнительно исследовали особенности диффузионных процессов протекающих при микродуговом борировании стальных образцов с предварительно нанесенным хромовым гальванопокрытием толщиной 20 мкм (рис. 6а,б).

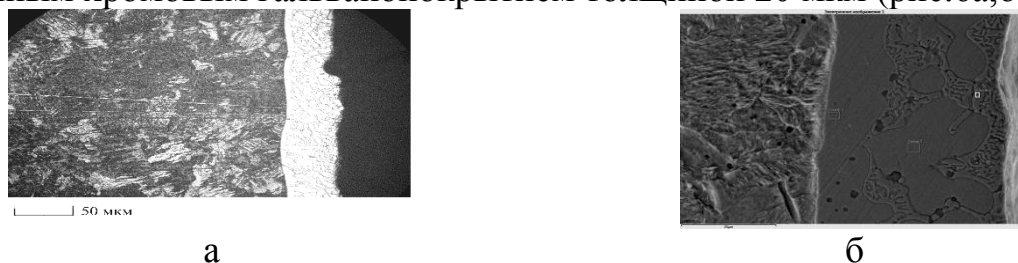


Рисунок 6 – Микроструктура борированного слоя на образце из стали 20 с предварительно нанесенным хромовым гальванопокрытием: а) фотография на оптическом металлографическом микроскопе, б) фотография борированного слоя на электронном сканирующем микроскопе

Методом микрорентгеноспектрального анализа установлено, что диффузионный слой состоял из мелкодисперсных включений по границам, которых располагалась сложная карбоборидная эвтектика (рис.6,б).

Как видно из таблицы 2 диффузия бора протекает преимущественно по границам зерен, а углерода как зернограничная, так и транскристаллитная (табл.2). Кроме того, интенсификация диффузионного насыщения бором и углеродом при микродуговом борировании приводила к увеличению глубины диффузионного слоя с 20 мкм до 40-50 мкм. Это объясняли явлением электродиффузии или «электронного ветра», при котором происходит перемещение атомов и ионов при взаимодействии с направленным потоком электронов, которые увлекают их в направлении своего движения от катода к аноду.

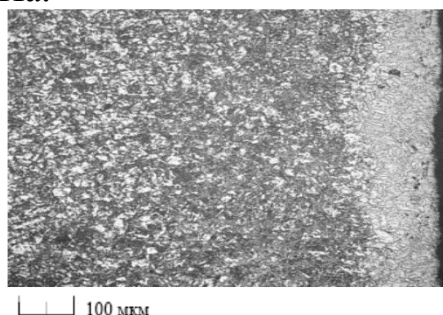
Таблица 2 - Концентрация элементов в поверхностном слое борированного слоя образца с гальваническим покрытием, масс. %

Название спектра	B	C	Si	Cr	Fe
Спектр 1		2,57	0,42	6,39	90,62
Спектр 2		2,45	0,49	4,69	92,37
Спектр 3	3,66	3,15		7,95	85,24

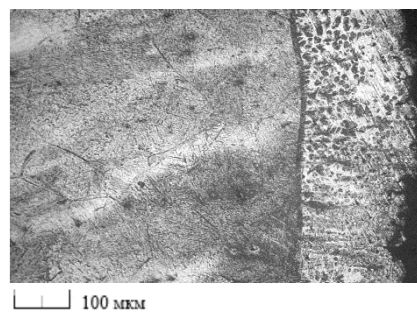
Экспериментально установлена возможность одновременного микродугового двухкомпонентного насыщения бором совместно с карбидообразующими металлами (Cr, W, Mo, V) в составе ферросплавов с целью получения тугоплавких боридных эвтектик в диффузионных слоях. На примере микродугового борохромирования из обмазки, содержащей в объёмном соотношении 50 % электропроводного геля, карбида бора и феррохрома марки ФХ800 в объёмном соотношении 1:1, получен диффузионный слой глубиной до 90мкм (рис.10, а).

В четвертой главе представлены результаты металлофизического исследования структуры и фазового состава борированных слоев на сталях.

После борирования с микродуговым нагревом на стали Х12Ф1 был выявлен борированный слой глубиной 150-200 мкм, состоящий из боридной эвтектики микротвердостью 14,0-16,5 ГПа и основы слоя микротвердостью 9,3-9,6 ГПа (рис.7, а). Микротвердость образцов в исходном состоянии составляла 8,0-9,0 ГПа.



а



б

Рисунок 7 –Микроструктура борированного слоя на стали: а) Х12Ф1, б) 5ХНМ

На стали 5ХНМ борированный слой глубиной 100-200 мкм состоял из боридной эвтектики микротвердостью 12,5-13,5 ГПа и более пластичной основы слоя микротвердостью 7,5-8,5 ГПа (рис.7, б). Микротвердость исходной структуры стали 5ХНМ составляла 4,8-5,6 ГПа.

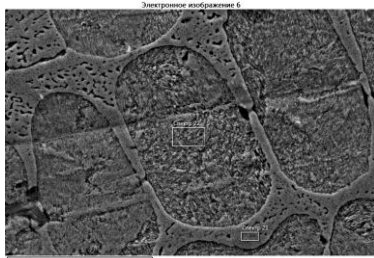


Рисунок 8 - Изображение боридной эвтектики на стали 20 в отраженных электронах

Микрорентгеноспектральным анализом было установлено присутствие бора как в боридной эвтектике, так и в ферритокарбидной основе слоя (рис.8). Его количественное содержание в боридной эвтектике указывало на преобладающую роль зернограницной диффузии (табл.3). РФА установлено, что полученный боридный слой имеет в своем составе мелкодисперсные включения боридов железа, цементита и карбида бора $B_{11,5}C_{2,85}$ с соотношением В:С, несколько отличающимся от нормальной стехиометрии

карбида B_4C (рис.9).

Таблица 3 – Результаты микрорентгеноспектрального химического анализа гетерогенного боридного слоя, полученного с микродуговым нагревом

Название спектра	B	Si	S	Cr	Mn	Fe
Спектр 21	4,53	0,10	0,27	0,35	0	93,59
Спектр 22	1,53	0,38	0,06	0,10	0,33	95,14

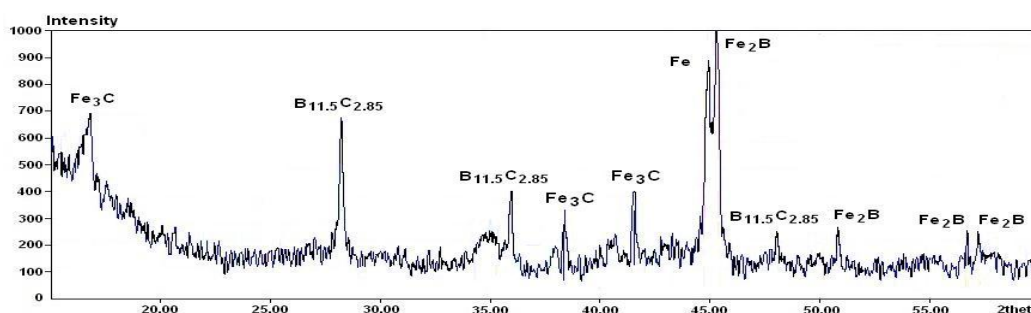


Рисунок 9 - Рентгеновская дифрактограмма поверхности образца после микродугового борирования

После двухкомпонентного насыщения стали 20 бором совместно с карбидообразующими металлами (Cr, W, Mo, V) в условиях микродугового нагрева по стандартной технологии были выявлены диффузионные слои, содержащие бор и диффундирующий металл. Они состояли из участков тугоплавких твердых растворов бора в железе с включениями Cr, W, Mo, или V, расположенных в более пластичной ферритокарбидной матрице. Подобная структура была сформирована за счет преобладающей роли зернограницной диффузии.

Борохромированный слой толщиной 85-90 мкм состоял из основы микротвердостью 8,3-8,8 ГПа и участков боридной эвтектики 14,1-14,6 ГПа. Под слоем следовала науглероженная зона микротвердостью 3,5-3,6 ГПа, переходящая в исходную феррито-перлитную структуру стали 20 (рис.10, а). Методом РФА обнаружены бориды железа Fe_2B и хрома CrB_2 , CrB .

Интегральная микротвердость боровольфрамированного слоя с включениями боридов железа Fe_2B и вольфрама W_2B_5 , карбида вольфрама WC , нитрида бора BN и интерметаллида железа с вольфрамом Fe_7W_6 составляла 12,0-13,0 ГПа. Под диффузионным слоем глубиной 230-250 мкм следовала науглероженная зона микротвердостью 3,6-3,8 ГПа (рис.10, б).

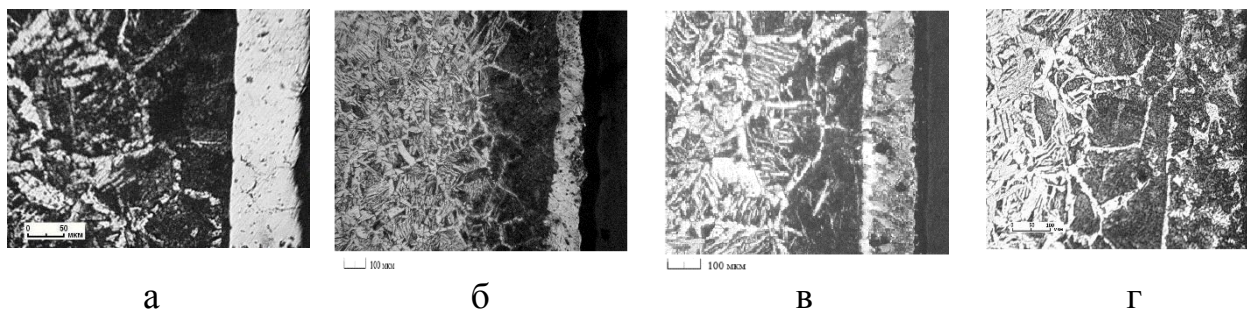


Рисунок 10 – Микроструктура диффузионного слоя на стали 20 после насыщения бором совместно с: а) Cr, б) W, в) Mo, г) V

Боромолибденированный слой на стали 20 глубиной 115-120 мкм с включениями боридов железа Fe_2B и молибдена Mo_2B , нитрида бора BN , карбида молибдена Mo_2C и комплексного карбида Fe_2MoC , состоял из основы слоя микротвердостью 8,7-9,4 ГПа и участков боридной эвтектики микротвердостью 15,5-16,0 ГПа (рис.10, в).

Борованадирование стали 20 приводило к формированию диффузионного слоя глубиной 150-190 мкм (рис.10, г). Основа слоя имела микротвердость 7,8-8,3 ГПа, в которой располагались участки боридной эвтектики микротвердостью 13,5-14,0 ГПа. Методом РФА в слое обнаружены бориды железа FeB и Fe_2B , бориды ванадия VB_2 и V_2B_3 , а также карбида ванадия $\text{VC}_{0,88}$ с пониженным содержанием углерода по сравнению со стехиометрическим.

В пятой главе представлены результаты исследования комплекса механических свойств и износостойкости диффузионных слоев, полученных методом микродуговой химико-термической обработки. Также приведены рекомендации по реализации технологии микродугового борирования в промышленных условиях.

Результаты исследования комплекса механических свойств борированных слоев методом микроиндентирования представлены в таблице 5.

Таблица 5 - Результаты исследования комплекса механических свойств борированных слоев методом микроиндентирования

Образец	Твердость	Модуль упругости	Ползучесть	Упругая сост.	Пластическая сост.
	H_{IT} , ГПа	E_{IT} , ГПа	C_{IT} , %	μ_{IT} , %	$(1-\mu_{IT})$, %
Сталь 20	2,80	210	2,29	9,0	91,0
Сталь 20, основа слоя	5,3-5,6	228	1,67	20,5	79,5
Сталь 20, боридная эвтектика	13,5-14,0	250	1,22	32,9	67,1
X12Ф1 основа слоя	8,5	210	1,8	27,3	72,7
X12Ф1, боридная эвтектика	15,2	230	1,3	39,9	60,1
5ХНМ основа слоя	8,8	210	1,8	30	70
5ХНМ, боридная эвтектика	14,5	230	1,5	37,7	62,3

Присутствие карбидообразующих элементов в сталях X12Ф1 и 5ХНМ позволяет получить более высокую твердость при индентировании в сочетании с удовлетворительной пластической составляющей. Это также оказывает значи-

тельное влияние на значение истинного сопротивления разрушению диффузионных слоев, полученное методом склерометрии, которое составляет: для образцов из стали 20 - 11,08 ГПа; Х12Ф1 – 15 ГПа, 5ХНМ – 14 ГПа.

Одновременное насыщение бором совместно с карбидообразующими металлами приводило к увеличению значения твердости при индентировании в основу слоя. Это повышало интегральную твердость слоя и соответственно, износостойкость при трении о закрепленные абразивные частицы (табл.7) и число твердости при царапании, которое характеризует истинное сопротивление разрушению (табл. 8).

Таблица 6 – Результаты исследования комплекса механических свойств методом микроиндентирования для двухкомпонентных диффузионных слоев на стали 20

Образец		Твердость	Модуль упругости	Ползучесть	Упр. сост.	Пласт. сост.
		H_{IT} , ГПа	E_{IT} , ГПа	C_{IT} , %	μ_{IT} , %	$(1-\mu_{IT})$, %
	Сталь 20	2,80	210	2,29	9,0	91,0
Боровольфрамование	Интегральные значения в слое	11,9	230	1,9	36,95	63,05
Борохромирование	Основа слоя	8,53	246	1,42	27,3	72,7
	Боридная эвтектика	14,55	350	1,22	35	65
Боромолибдирование	Основа слоя	8,90	242	1,52	30,4	69,6
	Боридная эвтектика	16,62	360	1,19	35,5	64,5
Борованадирование	Основа слоя	7,95	238	2,49	24,2	75,8
	Боридная эвтектика	13,90	340	1,68	34,2	65,8

Таблица 7 – Изменение относительной износостойкости образцов из стали 20 после диффузионного насыщения бором совместно с хромом, вольфрамом, молибденом или ванадием в режиме микродугового нагрева

Образец	Массовый износ ΔG_M , г	Относительная износостойкость
Эталон (сталь 20 в исходном состоянии)	0,07	1
Сталь 20 после борирования	0,023	3,1
Сталь 20 после борохромирования	0,017	4,2
Сталь 20 после боромолибдирования	0,015	4,5
Сталь 20 после боровольфрамования	0,016	4,4
Сталь 20 после борованадирования	0,0175	4

Таблица 8 – Числа твердости при царапании для образцов из стали 20 после микродугового двухкомпонентного насыщения

Марка стали	Среднее число твердости царапанием в исходной структуре, ГПа	Среднее число твердости царапанием в диффузионном слое, ГПа
Сталь 20 после борирования	3,18	11,08
Сталь 20 после борохромирования	3,10	16,0
Сталь 20 после боромолибденирования	2,90	16,50
Сталь 20 после боровольфрамирания	2,85	17,0
Сталь 20 после борованадирирования	2,90	13,80

При анализе механических свойств двухкомпонентных слоев содержащих бор совместно с карбидообразующим металлом (Cr, W, Mo, V) было установлено, что боровольфрамированные стальные образцы обладали наилучшим комплексом механических свойств: повышенная микротвердость слоя (11,9 ГПа), при достаточно высокой доле пластической составляющей (63,05%). Это привело к увеличению относительной абразивной износостойкости образца в 4,4 раза в сравнении со сталью 20 в исходном структурном состоянии.

На основании анализа результатов проведенных исследований установлено, что термодиффузионное борирование стали целесообразно проводить на легированных инструментальных сталях, в состав которых входят карбидообразующие элементы, а боровольфрамирование для упрочнения углеродистой стали.

Предложен ряд технологических рекомендаций по реализации диффузионного насыщения бором и бором совместно с хромом, вольфрамом, молибденом или ванадием в условиях микродуговой химико-термической обработки, а именно: предложена схема установки, позволяющая проводить одновременное микродуговое борирование 8 изделий цилиндрической формы; в качестве источника питания промышленной установки предложен источник типа ТВН-3-ЛС, который предназначен для выпрямления трехфазного переменного тока и регулирования его действующего значения на нагрузке, и обладает большей мощностью и возможностью программирования процесса.

Типовой технологический процесс микродугового борирования, состоит из следующих этапов:

1) Подготовка порошка каменного угля.

Микродуговое борирование рекомендуется проводить в электропроводной среде порошка каменного угля дисперсностью 0,4-0,6 мм. Его рекомендуется измельчать молотковыми измельчителями, и затем просеивать с помощью набора лабораторных сит по ГОСТ 3584-73.

2) Выбор режима микродугового борирования.

Основной особенностью борирования по технологии МДХТО является микродугообразование, которое интенсифицирует процессы диффузионного насыщения. В работе представлены рассчитанные значения силы тока необходи-

мой для начала процесса микродугообразования и продолжительности обработки в зависимости от диаметра обрабатываемого изделия и глубины его погружения.

3) Подготовка обмазки и ее нанесение на обрабатываемую поверхность.

Необходимо тщательно перемешать электропроводный гель «Унигель» и порошок борной кислоты по ГОСТ 18704-78 или карбида бора металлургического (ТУ), размер частиц которых не должен превышать 40 мкм. Затем, на обрабатываемую поверхность изделия равномерным слоем с помощью кисти наносится обмазка. Рекомендуемая толщина обмазки составляет 0,2 мм.

4) Подготовка установки для проведения процесса микродугового борирования.

Упрочняемые изделия закрепляются в державки и погружаются в контейнер, и засыпаются порошком каменного угля (антрацита).

5) Проведение микродугового борирования.

На источнике питания задается выбранное значение электрического тока, после чего производится его включение. Оператор одновременно проводит контроль времени и температуры процесса. По истечении времени процесса питание установки выключается, изделия извлекаются из державок и охлаждаются на воздухе.

6) При необходимости проводится дополнительная термическая обработка для исправления структуры основы стали.

Апробация микродугового борирования была проведена на пуансонах для холодной пробивки отверстий из сталей X12Ф1 и X12МФ на ООО «Ростовский прессово-раскройный завод». Результаты испытаний показали, что пуансоны, дополнительно подвергнутые МДХТО, имели среднюю наработку на отказ в 1,32-1,57 раз более высокую, чем серийные пуансоны, термически упрочненные по стандартной технологии.

Процесс микродугового борирования внедрен в ООО НПФ «САНА-ТЕК» для борирования пальцев, коромысел и толкателей из стали 20Х13 двигателя внутреннего сгорания М-1 мощностью 4 кВт.

Таким образом, преимущества предложенного метода борирования с микродуговым нагревом очевидны: значительное сокращение времени обработки, что позволяет сократить энергетические затраты на производство. А диффузионные слои с гетерогенной структурой, получаемые данным методом обладают рациональным сочетанием высоких механических свойств, износостойкости и сопротивления разрушению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложен новый метод борирования стали из обмазок, позволяющий сократить длительность диффузионного насыщения до 4 минут, который основан на нагреве поверхности стального изделия за счет возникновения микродуговых разрядов между частицами порошка каменного угля и обрабатываемой поверхностью при пропускании электрического тока постоянной мощности.

2. Экспериментально установлено, что ведущим параметром, определяющим эффективность микродугового борирования, является плотность электрического тока на поверхности обрабатываемого стального изделия, которая обеспечивает микродугообразование. При плотности тока 0,5-0,6 А/см² происходит возникно-

вление микродуговых разрядов между угольными частицами и их локализация вокруг обрабатываемой поверхности в виде микродугового ореола, который обеспечивает, нагрев обрабатываемой поверхности и обмазки, перевод диффузанта в атомарное состояние и защиту насыщаемой поверхности стального изделия от окисления при горении порошка каменного угля.

3. Анализ кинетики нагрева установил основные температурные этапы микродугового нагрева: 1) хаотичное возникновение микродуговых разрядов, которое приводит к нагреву порошка каменного угля в рабочей ячейке (20-270 °С); 2) мгновенная концентрация микродуг на поверхности в виде микродугового ореола и возгорание при 700 °С порошка каменного угля (270-1250 °С); 3) прекращение микродугообразования, стабилизация температуры до полного выгорания угольного порошка (1250 °С).

4. Эффективное диффузионное насыщение бором протекает в интервале температур 800-1150°С, то есть в условиях присутствия на поверхности микродугового ореола. Тепловые процессы, протекающие в этой стадии микродугового нагрева могут быть описаны методом источников, когда мгновенный точечный источник вносит в бесконечно малый объем нагреваемого тела за малый промежуток времени некоторое количество тепла. Рассчитанная скорость микродугового нагрева в этом температурном интервале составила 8,2 °С/с, что практически совпадало с экспериментально полученной – 8,1 °С/с, и свидетельствовало об адекватности выбранной теплофизической модели нагрева.

5. Для микродугового борирования целесообразно применять обмазки следующих составов в объемном соотношении компонентов: 50% электропроводного геля марки «Унигель», который полностью выгорает без создания окисных пленок на обрабатываемой поверхности, и 50% порошка карбида бора B_4C , или порошка борной кислоты H_3BO_3 . При двухкомпонентном насыщении бором совместно с карбидообразующими металлами (Cr, W, Mo, V) – 50% электропроводного геля и 50% твердой составляющей из тщательно перемешанных порошков карбида бора B_4C и ферросплава карбидообразующего металла в соотношении 1:1.

6. Термодинамический расчет возможных химических реакций, протекающих при борировании, показал, что в температурном интервале 800-1150 °С в условиях микродугового нагрева возможно образование атомарного бора из обмазок, содержащих порошки карбида бора или борной кислоты, который в дальнейшем способен диффундировать в поверхностный слой стального изделия.

7. После микродугового борирования стальных изделий диффузионные слои состояли из ферритокарбидной основы и участков карбоборидной эвтектики: твердого раствора бора и углерода в железе с присутствием боридов Fe_2B , цементита Fe_3C , и карбида бора $B_{11,5}C_{2,85}$ с соотношением В:С, несколько отличающимся от нормальной стехиометрии карбида B_4C .

8. После микродугового многокомпонентного насыщения бором совместно с карбидообразующими металлами, в пластичной ферритокарбидной основе слоя формировалась более тугоплавкая боридная эвтектика, состоящая из твердого раствора бора и углерода в железе с включениями боридов, специальных карбидов, а также более сложных соединений: в боромолибденированном слое выявлен комплексный карбид Fe_2MoC , в боровольфрамированном - интерметаллид железа с вольфрамом Fe_7W_6 .

9. После микродугового борирования сталей Х12Ф1, 5ХНМ выявлены диффузионные слои, состоящие из участков боридной эвтектики микротвердостью: для стали Х12Ф1 – 14,0-16,5 ГПа, 5ХНМ – 12,5-13,5 ГПа, в более пластичной основе слоя микротвердостью: на стали Х12Ф1 – 9,3-9,6 ГПа, на стали 5ХНМ – 7,5- 8,5 ГПа.

10. Анализ комплекса механических свойств показал, что высокое содержание карбидообразующих элементов в составе стали позволило получить высокие значения твердости при индентировании боридной эвтектики в сочетании с удовлетворительной пластичностью. Это оказало влияние на истинное сопротивление разрушению диффузионных борированных слоев: для стали 20 оно составило 11,08 ГПа, Х12Ф1 – 15 ГПа, 5ХНМ – 14 ГПа. Наиболее рациональным сочетанием высокой твердости (11,9 ГПа), износостойкости, сопротивления разрушению (17 ГПа) и пластичности обладали диффузионные слои на стали 20 после микродугового борировольфрамирания.

11. Разработаны и предложены технологические рекомендации по реализации метода микродугового борирования стальных изделий в промышленных условиях. Пройдена апробация метода в ООО «Ростовский прессово-раскройный завод». По результатам производственных испытаний микродуговое борирование приводило к увеличению эксплуатационной стойкости пуансонов для холодной пробивки отверстий диаметром от 4 до 14 мм из сталей Х12М, Х12Ф1, Х12МФ и Х6ВФ в 1,3-1,6 раз. Также процесс микродугового борирования внедрен в ООО НПФ «САНА-ТЕК» для борирования пальцев, коромысел и толкателей из стали 20Х13 двигателя внутреннего сгорания М-1 мощностью 4 кВт.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы.

Результаты данного диссертационного исследования открывают перспективы применения микродуговой обработки при создании диффузионных покрытий с участием бора и карбидообразующих элементов на цветных сплавах. Известно, что в ряде случаев изделия из цветных сплавов, работая в парах трения, требуют повышения износостойкости.

В этой связи необходимо продолжить работы по совершенствованию микродугового борирования и детально исследовать структуру и свойства диффузионных борированных слоев, получаемых этим методом на цветных сплавах.

Статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК

РФ:

1. Домбровский Ю.М. О положительном опыте применения ферросплавов при микродуговой химико-термической обработке. / Ю.М. Домбровский, М.С. Степанов, Л.В. Давидян. // Вестник ДГТУ. - 2016. – Т.16. №4. (87) – С. 59-62.

2. Ю.М. Домбровский. К вопросу о технологических параметрах микродуговой химико-термической обработки (МДХТО) / Ю.М. Домбровский, М.С. Степанов, Л.В. Давидян // Известия ВолгГТУ, (Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении»). – Волгоград. - 2015. - №5 (160). - С. 130-131.

3. Степанов М.С. Теплофизический анализ и кинетика микродугового нагрева стали. / М.С. Степанов, Ю.М. Домбровский, Л.В. Давидян. // Упрочняющие технологии и покрытия. - 2017. - Т. 13. № 11 (155). - С. 511-516.

4. Степанов М.С. Структура, фазовый состав, механические свойства, износостойкость стали после микродугового борованадирования. / М.С. Степанов,

Ю.М. Домбровский, Л.В. Давидян. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2019. - Т.62. №6. - С. 446-451.

5. Пустовойт В.Н. Изменение температуры стали в режиме микродугового нагрева. / В.Н. Пустовойт, М.С. Степанов, Ю.М. Домбровский, Л.В. Давидян. // Известия ВолгГТУ. Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении». – Волгоград. - 2016. - №2(181). – С. 95-97.

6. Домбровский Ю.М. Влияние полярности микродугового нагрева на толщину диффузионного покрытия. / Ю.М. Домбровский, М.С. Степанов, Л.В. Давидян. // Известия ВолгГТУ, Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении». – Волгоград. - 2017. - №6 (201). – С. 99-103.

7. Степанов М.С. Структура, фазовый состав и свойства стали после микродугового борохромирования и боромолибденирования. / М.С. Степанов, Л.В. Давидян, Ю.М. Домбровский. // Известия ВолгГТУ, Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении». – Волгоград. - 2018. - №3 (213). – С. 124-131.

8. Давидян Л.В. Структурно-фазовое состояние и свойства стали 20 после микродугового борирования. / Л.В. Давидян, М.С. Степанов, Ю.М. Домбровский. // Известия ВолгГТУ, Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении». – Волгоград. - 2018. - №3 (213). – С.131-137.

9. Степанов М.С. Микродуговая химико-термическая обработка (МДХТО) инструментальных сталей и титанового сплава. / М.С. Степанов, Ю.М. Домбровский, Л.В. Давидян. // Известия ВолгГТУ, Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении». – Волгоград. - 2018. - №9 (219). – С. 137-141.

Публикации в изданиях, индексируемых наукометрическими базами Web of Science и Scopus:

1. Stepanov M.S., Microarc surface alloying of tool steels. / Stepanov M.S., Dombovskii Yu.M., Davidyan L.V.// MATEC Web of Conferences 226, 03007 (2018). - XIV International Scientific-Technical Conference «Dynamic of Technical Systems». - DTS 2018.

Научные публикации в других изданиях:

1. Домбровский Ю.М. Новая технология поверхностного упрочнения стальных изделий / Ю. М. Домбровский, М. С. Степанов, Л.В. Давидян // Состояние и перспективы развития сельскохозяйственного машиностроения: сб.ст. 8 Международной науч.-практ. конф., 3-6 марта, Ростов-на-Дону. - 2015. – С. 197-200.

2. Давидян Л.В. К вопросу о температурном режиме борирования при микродуговом нагреве. / Л.В. Давидян, Л.А. Захарова, К.Ю. Шакитько. – «Техника и технология машиностроения». Материалы V Междунар. студ. науч.-практ. конф. – Омск. - 2016. - С. 105-108.

3. Давидян Л.В. Выбор состава обмазки для борирования стали 20 при микродуговом нагреве. / Л.В. Давидян, В.В. Дука, В.В. Федосов, С.В. Приходько. // Молодой исследователь Дона [Электронный ресурс]: политемат. Сетевой электрон. журн./ ДГТУ. – Ростов-н/Д. - 2018. - №2. Режим доступа: : <http://mid-journal.ru/>. Загл. с экрана. – Свидетельство о регистрации СМИ ЭЛ № ФС 77-66530 от 21.07.16. – С. 26-29.

Подписано в печать от __.__.2019 г.

Формат 60х84/16. Объем 1,0 усл. п. л.

Тираж 100 экз. Заказ №__

Издательский центр ДГТУ

Адрес университета и полиграфического предприятия:

344000, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1.