

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ДГТУ)**

На правах рукописи



Давидян Левон Варужанович

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ДИФфуЗИОННОГО НАСЫЩЕНИЯ БОРОМ
УГЛЕРОДИСТЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ ПРИ
МИКРОДУГОВОМ НАГРЕВЕ**

05.16.09 - Материаловедение
(машиностроение)

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Домбровский Юрий Маркович

Ростов-на-Дону, 2019г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ БОРИРОВАНИЯ СТАЛЕЙ	12
1.1 Современное состояние процесса борирования	12
1.2 Существующие технологии борирования	14
1.3 Методы интенсификации диффузионного насыщения	17
1.4 Термодиффузионное борирование в микродуговом режиме	21
Выводы к главе 1	24
2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	26
2.1 Исследуемые материалы	26
2.2 Методика проведения исследований	27
2.2.1 Экспериментальная установка для проведения микродуговой химико-термической обработки	27
2.2.2 Подготовка образцов для металлографического исследования борированных слоев, их фазового и химического составов	30
2.3 Методика проведения исследования механических свойств и износостойкости	31
Выводы к главе 2	36
3. ДИФФУЗИОННОЕ НАСЫЩЕНИЕ БОРОМ СТАЛИ 20 ПРИ НАГРЕВЕ В РЕЖИМЕ МИКРОДУГООБРАЗОВАНИЯ	38
3.1 Экспериментальное исследование технологических особенностей термодиффузионного борирования с микродуговым нагревом	38
3.1.1 Технологические режимы микродугового борирования	38
3.1.2 Определение температурного режима борирования с микродуговым нагревом	45
3.1.3 Влияние состава насыщающей обмазки на структуру борированного слоя	49
3.1.4 Термодинамический анализ реакций, протекающих при микродуговом борировании	53
3.2 Структура и фазовый состав борированных слоев на стали 20 после микродугового борирования	56
3.3 Механические свойства стали 20 после микродугового борирования	60
Выводы к главе 3	64
4. СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ДИФФУЗИОННЫХ СЛОЕВ НА СТАЛИ 20 ПОСЛЕ ДВУХКОМПОНЕНТНОГО БОРИРОВАНИЯ	68

4.1 Определение состава обмазки для микродугового диффузионного насыщения бором совместно с карбидообразующими элементами	68
4.2 Механические свойства стали 20 после двухкомпонентного диффузионного насыщения	80
Выводы к главе 4	87
5. МИКРОДУГОВОЕ БОРИРОВАНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ X12Ф1 И 5ХНМ, А ТАКЖЕ СТАЛИ 20 ПОСЛЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ	89
5.1 Микродуговое борирование сталей X12Ф1 и 5ХНМ	89
5.2 Механические свойства сталей X12Ф1 и 5ХНМ	91
5.3 Микродуговое борирование стали 20 после предварительной металлизации	94
5.4 Рекомендации по применению диффузионного насыщения бором и бором совместно с хромом, вольфрамом, молибденом или ванадием при МДХТО	97
Выводы к главе 5	104
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	106
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	110
ПРИЛОЖЕНИЯ	126

ВВЕДЕНИЕ

Возможность получения требуемого комплекса физических и механических свойств изделий в зависимости от условий их работы является одной из важнейших целей материаловедения. Достижение этой цели требует совершенствования существующих, а порой создания новых материалов и методов обработки. При эксплуатации наиболее интенсивным нагрузкам подвергаются поверхностные слои деталей и инструмента, в связи, с чем можно утверждать, что именно структура и свойства поверхности детали, как правило, определяют работоспособность изделия в целом.

Для формирования покрытий с заданными свойствами применяется химико-термическая обработка (ХТО), которая заключается в одновременном химическом и термическом воздействии на обрабатываемую сталь, и является наиболее универсальным методом для образования на поверхности твердых износостойких одно- и многокомпонентных диффузионных покрытий с целью повышения долговечности и эксплуатационной стойкости деталей.

В частности, диффузионное насыщение поверхности изделий бором защищает детали от износа при различных условиях эксплуатации. Кроме того, боридные слои обладают повышенной коррозионной и жаростойкостью.

Стандартные технологии борирования дают стабильные результаты, но при этом имеют низкую производительность и требуют высоких ресурсных затрат. Так, например, при электролизном и жидкостном борировании тигли имеют низкую стойкость в борирующих расплавах, детали необходимо отмывать и обезвреживать стоки. Порошковое борирование не позволяет механизировать и автоматизировать процесс, а также обладает высокой стоимостью насыщающей смеси. Общим недостатком существующих

способов борирования считается продолжительность процесса, которая составляет не менее 6 часов.

По этой причине современные исследования процесса борирования посвящены его интенсификации, которая приведет к сокращению времени обработки и, в итоге, к увеличению производительности процесса. Кроме того, высокая твердость и низкая пластичность боридного слоя препятствуют эксплуатации изделий, особенно, в условиях динамических и знакопеременных нагрузок. Решение этой проблемы видится в создании борированных слоев с гетерогенной дисперсной структурой, состоящей из включений боридов в относительно пластичном твердом растворе, обладающих меньшей хрупкостью, чем традиционное столбчатое строение борированного слоя.

Эффективным направлением в вопросах ускорения процесса диффузионного борирования оказалось применение электрического нагрева. Нагрев токами высокой частоты из насыщающих борсодержащих паст приводил к сокращению продолжительности обработки до нескольких десятков минут. Для ускорения борирования довольно успешно предлагались такие способы, как применение электронно-лучевого, электроискрового нагрева, напыление в плазме, возбуждение тлеющего разряда при насыщении из порошков, использование ультразвука, вибро- и псевдооживления насыщающей смеси при электрическом воздействии, химическое и физическое осаждение из паровой фазы. Но, несмотря на сокращение продолжительности насыщения, перечисленные методы не получили распространения из-за технической сложности исполнения, отсутствия универсальности и энергоемкости процесса.

В этой связи перспективной представляется идея ускорения диффузионного насыщения при микродуговой химико-термической обработке (МДХТО), которая 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 диффузии бора и углерода.

Цель и задачи работы. Целью настоящей работы является сокращение продолжительности создания на поверхности сталей диффузионных борированных слоев, обладающих 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 борированных слоев, полученных при МДХТО из обмазок, изучить их фазовый и химический состав, исследовать комплекс механических свойств, износостойкости и сопротивления разрушению.
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 аттестованного 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 (микроскопы METAM PB-22 и Neophot-21), рентгеновского фазового анализа (дифрактометр ARL X'TRA 435 в $\text{CuK}\alpha$ излучении), электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа (двухлучевая электронно-ионная рабочая станция ZEISS Crossbeam 340 с системой микроанализа Oxford Instruments x-max 80), измерения микротвердости и истинного сопротивления разрушению (ПМТ-3), определения механических свойств боридных слоев методом микроиндентирования на приборе Nanotest 600, определения износостойкости при трении о закрепленные абразивные частицы на машине Х4-Б.

Научная новизна:

1. Установлено, что после микродугового борирования в порошке каменного угля в результате одновременной диффузии бора и углерода на поверхности стали формируется слой, состоящий из участков тройной карбоборидной эвтектики, с включениями Fe_2B и Fe_3C , по границам дисперсной ферритокарбидной смеси на основе железа, который увеличивает износостойкость при трении о закрепленные абразивные частицы, однако, обладает повышенной склонностью к хрупкому разрушению.

2. Выявлено, что при микродуговом двухкомпонентном насыщении бором совместно с карбидообразующими элементами (Cr, W, Mo, V) происходит формирование разрозненных участков тугоплавкой боридной эвтектики с включениями боридов и карбидов этих элементов, что препятствует диффузии бора и углерода по границам зерен ферритокарбидной матрицы слоя и предотвращает возникновение сплошной зернограницной карбоборидной сетки. Это приводит к повышению

истинного сопротивления разрушению покрытия и исключает главный недостаток борирования – высокую хрупкость.

3. Доказано, что при микродуговом борировании создание на поверхности стали диффузионного покрытия, состоящего из разрозненных участков тугоплавкой боридной эвтектики с включениями боридов и карбидов хрома, вольфрама, молибдена или ванадия возможно не только при обработке из обмазок, в состав которых входят бор и карбидообразующие элементы, но и при борировании легированных ими сталей.

Практическая значимость:

1. Разработаны технологические режимы микродугового нагрева, для создания боридных слоев с гетерогенной структурой, обладающих высокой износостойкостью при трении о закрепленные абразивные частицы в сочетании с удовлетворительным сопротивлением хрупкому разрушению.

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

3. На основании результатов исследований разработана технология микродугового борирования и успешно апробирована в условиях производства ООО «Ростовский прессово-раскройный завод» для повышения долговечности штампового инструмента из сталей X12Ф1 и X12МФ. Кроме того, микродуговое борирование внедрено в предприятии ООО НПФ «САНА-ТЕК» для 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. Основные положения опубликованы в следующих работах.

Статьи в периодических рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки 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, 2015. – С. 70-72.

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, №5

(160). - Волгоград, 2015. (Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении»). 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. Сер. «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. Сер. «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. Сер. «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. Сер. «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. Сер. «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., Dombrovskii Yu.M., Davidyan L.V.// MATEC Web of Conferences 226, 03007 (2018). XIV International Scientific-Technical Conference «Dynamic of Technical Systems», DTS 2018.

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 и 10.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 128 страницах машинописного текста, содержит 43 рисунка и 17 таблиц, состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка литературы из 141 наименований и 2 приложений.

1. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ БОРИРОВАНИЯ СТАЛЕЙ

1.1 Современное состояние процесса борирования

Интерес к борированию специалистов различных отраслей промышленности вызван уникальным соотношением механических, физических, коррозионных и трибологических свойств получаемых покрытий. На протяжении второй половины 20 века научные школы во многих странах занимались исследованием данного процесса [1-5].

Основной причиной столь широкого распространения борирования следует считать высокую твердость получаемых в поверхностном слое боридов железа (до 21 ГПа), а при наличии в стали других легирующих элементов – соединений бора с этими элементами, например, с: хромом, молибденом, где твердость достигает 25-30 ГПа. Наличие в структуре соединений с высокой твердостью приводит к увеличению износостойкости, что позволяет применять борированные детали в тяжело нагруженных парах трения [1, 3].

На современном этапе развития борированию подвергают изделия, работающие на истирание при невысоких нагрузках (конструкционные углеродистые и малолегированные стали), ответственные детали холодноштампового и горячештампового инструмента (хромистые стали), пресс-форм для литья цветных металлов под давлением [5].

Диффузионное насыщение бором классифицируют по техническим признакам, температуре проведения процесса, фазовому составу и структуре [1, 2]. Все эти классификации взаимосвязаны, однако, в качестве основной, как правило, применяется классификация по фазовому составу и структуре, так как изначально определяют требуемые свойства покрытий, и затем подбирают метод его получения.

По фазовому составу и структуре различают:

1) классическую структуру слоя со столбчатым (игольчатым) боридным слоем на основе фаз $\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$ или только фазы Fe_2B [1]. Подобную структуру слоя получают традиционными методами борирования: твердое, жидкостное, порошковое. Эти методы применяются на протяжении долгого периода времени; а покрытия обладают высокой твердостью, износостойкостью и крайне низкой пластичностью.

2) эвтектическую структуру – структура боридов железа и легирующих элементов в α -твердом растворе бора в железе со сглаженной границей раздела слоя с основной структурой металла. Различают также псевдоэвтектическую структуру без явной границы раздела с основой стали из-за сродства легирующих элементов к бору. Подобная структура формируется при использовании методов интенсификации: электрический и плазменный нагрев. Эти слои являются более пластичными, но при этом имеют коррозионную стойкость и трибологические свойства слоев с классической структурой.

Структура и свойства боридных покрытий зависят не только от внутренних факторов (марка стали, фазовый состав, распределение напряжений в слое), но и от внешних: состав насыщающей среды, температура и время, способ теплового воздействия на обрабатываемую поверхность. В совокупности внутренние и внешние факторы определяют такой важный признак боридных слоев как пластичность.

Согласно классификации по этому признаку, предложенной в работе [1], традиционные слои на основе бора со столбчатой структурой боридов относятся к группе с минимальным напряжением необходимым для скола (до 350 МПа). В свою очередь слои с эвтектической структурой, на основе α -твердого раствора в железе, могут относиться к средней группе пластичности (350-700 МПа), либо к высокой (>700 МПа). Среднюю группу составляют слои с содержанием 15-60% твердого раствора, больше 60% - высокую [1].

Также на пластичность влияют равномерность распределения боридов в слое, наличие подслоя с более высокой твердостью, чем основа изделия.

Таким образом, параметры, характеризующие структуру и свойства боридных покрытий, зависят от множества факторов, в основе которых лежит способ обработки поверхности, зачастую, определяющий структурный и фазовый состав упрочненного слоя.

1.2 Существующие технологии борирования

За десятилетия применения процесса борирования предложены различные методы насыщения изделий бором, изучены механизмы формирования боридных покрытий на углеродистых и легированных сталях, их фазовый состав и свойства [6-21].

Исходя из технологических особенностей процесса борирования различают борирование в порошковых смесях, газовых и жидких (электролизное, жидкостное безэлектролизное) средах, из паст и суспензий [1, 4-7].

Для получения боридных покрытий на стальных изделиях сложной формы чаще всего применяют борирование в порошковых смесях на основе карбида бора, ферробора или аморфного бора, при температуре 900-1000 °С в течение 6 часов [3,6,7]. В зависимости от времени выдержки и состава порошковой смеси получают двухфазные ($\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$) или однофазные(Fe_2B) слои толщиной от 80 до 150 мкм. Нагрев до температуры борирования проводят в электрических или газовых печах. Защита от окисления насыщающей среды и деталей достигается путем герметизации тиглей плавким затвором. Известно, что диффузионное насыщение в защитной среде продуктов пиролиза керосина в течение 6 часов приводило к формированию борированного слоя толщиной до 250 мкм.

При необходимости увеличения глубины борированного слоя применяют электролизное и жидкостное безэлектролизное борирование.

Электролизное борирование проводят в среде солевого расплава на основе буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, при температуре 930-950 °С и выдержке 6 часов, при этом образуется сплошной слой толщиной до 300 мкм. Для реализации процесса используют печи-ванны с металлическим тиглем [6,9,22-24]. Плотность тока электролиза устанавливается в зависимости от площади поверхности обрабатываемых деталей и составляет от $1-2 \times 10^3 \text{ А/м}^2$.

На результаты электролизного борирования оказывают влияние время выдержки и температура: так с ее увеличением времени выдержки и температуры повышается хрупкость слоя и снижается его износостойкость [6,7].

Метод жидкостного (безэлектролизного) борирования осуществляют в тиглях, аналогичных применяемым в электролизном методе, при температуре 900-1000 °С в течение 2-6 часов в среде солевых расплавов с добавкой ферросплавов или химически активных соединений [6,7]. Наиболее распространенная ванна для борирования содержит расплавленные бораты 30-40% B_4C + 60-70 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. В зависимости от режима обработки и состава расплава получают однофазные (Fe_2B) или двухфазные ($\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$) боридные слои толщиной от 50 до 300 мкм.

Борирование из паст и суспензий применяется для обработки крупногабаритных изделий или для местного упрочнения [6,7]. Насыщающей обмазкой служит паста состава: 50% буры или карбида бора и 50% криолита (Na_2AlF_6). В качестве связующего, как правило, применяют гидролизированный этилсиликат. При обработке в течение 4 часов при температуре 800-1050 °С получают двухфазные боридные слои толщиной до 250 мкм.

Газовое борирование проводят в среде разложения газообразных соединений бора: диборана (B_2H_6), треххлористого бора (BCl_3), трехбромистого бора (BBr_3), триметилбора $[(\text{CH}_3)_3\text{B}]$ и других борсодержащих веществ [6,25]. Чаще всего применяют диборан и треххлористый бор, который разбавляется водородом, аргоном, очищенным азотом или аммиаком. Борирование при температурах 800-850 °С в течение 2

- 6 ч приводит к формированию слоя толщиной 50-200мкм. Этот метод применяется реже остальных, так как имеет высокую взрывоопасность среды. Кроме того, на результаты борирования оказывает влияние скорость газового потока, которая выбирается индивидуально для каждого случая.

Следует отметить, что, несмотря на распространение в производстве каждый из применяемых методов борирования не лишен недостатков.

Например, электролизному борированию подвергают детали простой формы, в связи с необходимостью соблюдения равномерного распределения плотности тока на поверхности [6,7,9], что не всегда возможно в случае обработки деталей сложной формы. Также существенными недостатками данного метода являются быстрый выход из строя тиглей [4-6,9], даже в случае применения их катодной защиты [4,6] и высокий расход буры.

При безэлектролизном борировании наблюдается износ тиглей и быстрая истощаемость борирующей ванны, в связи с уносом расплава на деталях при их извлечении из ванны. Другим недостатком является необходимость в обезвреживании стоков, что свидетельствует о его экологической опасности и низкой экономической эффективности.

В порошковых смесях диффузионное насыщение бором осуществляют после таких подготовительных операций, как прокаливание порошковой смеси и перемешивание в барабанах-смесителях, что увеличивает время обработки. Основным недостатком данного метода является необходимость в защите от окисления, которая достигается герметизацией тиглей плавким затвором, либо применением печей с защитными газовыми средами: в среде продуктов пиролиза керосина, водорода или в вакууме [3,4,6]. Применение защитной атмосферы удорожает процесс и не всегда приводит к стабильным результатам. Так, борирование в среде водорода сокращало продолжительность диффузионного насыщения, но покрытия получались неравномерными по толщине и пористыми [6].

Борирование из обмазок также требует применения защитной атмосферы. Затраты времени на изготовление обмазки, нанесение и сушку, а

также на снятие обмазки по завершении процесса снижают производительность и затрудняют механизацию процесса.

Общим недостатком всех методов борирования является большая продолжительность диффузионного насыщения. Для решения этой проблемы ищутся способы интенсификации диффузионного насыщения и снижения затрат.

1.3 Методы интенсификации диффузионного насыщения

Анализ научно-технической литературы показал, что на данный момент в мире имеется несколько научных кластеров, которые занимаются вопросами интенсификации борирования [26-62]. Для уменьшения времени, затрачиваемого на проведения диффузионного насыщения бором, предлагалось несколько методов основанных, как на усовершенствовании уже существующих, так и инновационных.

Так, в работе Глухова В.П. [7] сокращение продолжительности борирования в расплавах наблюдали при перемешивании расплава с помощью ультразвука. Получаемые боридные слои имели глубину в 2 раза выше, чем покрытия, образованные при жидкостном безэлектролизном методе без применения ультразвука. Положительный результат объясняли тем, что за счет возникновения кавитации процесс диффузии на поверхности протекал под некоторым давлением. Кроме того, ультразвуковые колебания очищали поверхность обрабатываемых изделий от механических и химических загрязнений.

Использование реверсивного тока [9,26] при электролизном борировании приводило к увеличению глубины упрочненного слоя в 1.5-2 раза. Наблюдаемый эффект объясняли повышением концентрации бора на поверхности изделия за счет снижения катодной поляризации.

Для интенсификации борирования в работах [27-34], выполненных учеными Стамбульского технического университета, предложили

электрохимическое борирование в условиях защитной атмосферы из расплавов, содержащих 90% B_4C и 10% SiC . Процесс проводили в течение 2 часов при плотности тока 200 мА/см^2 и температуре 850-1000 °С. Ускорение диффузионного насыщения бором в данном случае объясняли его высокой концентрацией в расплаве, и высокой чистотой обрабатываемой поверхности, которую перед проведением процесса полировали и очищали от окислов.

В работах КНР [35-39] осуществляли диффузионное насыщение бором пластически деформированных стальных изделий. Для реализации данного метода применяли металлические пластины с отполированной поверхностью. Сначала пластины подвергали поверхностной пластической деформации на виброустановке [37] за счет соударения металлических шариков с обрабатываемой поверхностью. Затем в электрической печи, в течение двух часов, при температуре 600 °С образцы борировали из порошковой среды, содержащей порошки B_4C (10%), KBF_4 (5%), угольного порошка (5%) и SiC . Упрочнения достигали за счет создания на поверхности сложного боридного слоя с наноструктурным строением. Следует отметить, что сокращение продолжительности процесса при использовании данного метода, приводило к уменьшению глубины упрочненного диффузионного слоя до 40-50 мкм, по сравнению с результатами традиционных методов борирования.

Авторы работ [20,40-43] проводили диффузионное насыщение бором и бором совместно с хромом в режиме термоциклирования. В отличие от традиционных способов борирования упрочненный слой получали за счет не полной многократной перекристаллизации поверхностного слоя стали, что сокращало время обработки с шести до двух – трех часов.

Несмотря на то, что ультразвук, реверсивный ток, электрохимическое борирование в расплавах и термоциклирование сокращали продолжительность процесса борирования до 2-3 часов, эти методы не нашли практического применения, поскольку усложняли технологический процесс.

В целях борьбы с хрупкостью предпочтение отдается боридным покрытиям с эвтектической структурой, которые представляют собой твердые бориды железа, распределенные в достаточно пластичной матрице. Такая структура делает слой более износостойким в условиях ударных нагрузок.

Существует несколько способов получения композиционных боридных покрытий, которые, как правило, основаны на применении концентрированных потоков энергии [1].

Эвтектические боридные покрытия получали из обмазок, при применении лазерного излучения с оплавлением поверхностного слоя стали [1,44-52]. Обработку проводили на чугунах, углеродистых и легированных сталях с помощью CO₂-лазера непрерывного действия. На техническом железе рентгеноструктурным анализом был выявлен слой, состоящий из α -твердого раствора бора в железе, и боридов Fe₂B и FeB. Микротвердость покрытия составляла 510-890 HV. Микроструктура слоя представляла собой боридную эвтектику с равномерным распределением боридов железа [1].

В работах [47-52] представлено подробное исследование лазерного борирования. Авторы изучали возможность создания боридных покрытий на сталях и сплавах из обмазок, состоящих из борсодержащих веществ (аморфный бор), а также многокомпонентного насыщения бором с другими элементами, например, бороцементацию [47,48]. При обработке из обмазок толщиной до 250 мкм, и различной мощности лазера получали боридные покрытия глубиной до 370 мкм.

При электронно-лучевом борировании упрочнение поверхности стали осуществлялось в условиях высокого вакуума ($10^{-3} - 10^{-5}$ Па) из насыщающей обмазки, либо с оплавлением предварительно сформированного борированного слоя. По сути метод схож с лазерным нагревом, но обладал более высоким КПД [53-56]. После обработки в течение 4-5 минут в вакууме при удельной мощности $(2-2.5) \times 10^3$ Вт/см² [56] получали покрытия глубиной

до 500 мкм. Они имели эвтектическую структуру, состоящую из α - твердого раствора бора в железе и боридов Fe_2B и FeB .

При использовании лазерного и электронно-лучевого нагрева борирование проводили с оплавлением поверхности изделия, что не позволяет говорить о чисто диффузионном механизме упрочнения. Кроме того, нагрев с оплавлением приводил к изменению формы поверхности, что требовало последующей механической обработки.

Использование токов высокой частоты (ТВЧ) сокращало продолжительность процессов химико-термической обработки до 20-30 минут [4,25,57-59]. Борирование с нагревом ТВЧ проводили из обмазок [4,57] и в газовой среде водорода и диборана [4,58]. После борирования стали 20 из обмазки состава 70% B_4C и 30% Na_3AlF_6 при температуре 1200 °С получали боридный слой с эвтектической структурой толщиной 100 мкм и микротвердостью 1150-1200 МПа. Газовое борирование с индукционным нагревом на стали 45 проводили при температуре 800-850 °С в течение 2-6 часов [25], и получали слои со столбчатой структурой боридов, которые не отличались от классических.

Однако эти способы интенсификации борирования не нашли широкого производственного применения, вероятно по причине сложности технической реализации.

Отдельно следует выделить методы, основанные на ускорении диффузионного насыщения в токопроводящих смесях за счет прямого электронагрева [12]. Они основаны на нагреве изделия при пропускании электрического тока через насыщающую порошковую смесь, находящуюся в псевдооживленном состоянии [59-62]. В качестве токопроводящих насыщающих сред применяли графит, электродную крупку, кокс. Состояние псевдооживления достигали путем вибрации контейнера. Через два электрода, расположенные на противоположных сторонах огнеупорного муфеля, протекал ток при подаче напряжения в интервале 10-59В. Результаты обработки этим методом зависели от скорости нагрева смеси,

количества загружаемых в муфель деталей, электродной плотности тока. Существенным недостатком, препятствующим практическому применению данного метода, является необходимость в виброгенерирующем оборудовании, которое ухудшает условия труда и требует дополнительного расхода энергии. Кроме того, область применения ограничена составом насыщающей смеси и размерами обрабатываемых изделий, которые позволяют применять его только при обработке крупных деталей [12].

На кафедре «Физическое и прикладное материаловедение» Донского государственного университета был предложен метод микродуговой химико-термической обработки (МДХТО), который сокращает продолжительность борирования до 2-3 минут и, к тому же, прост в реализации, не требует виброгенерирующего, либо другого оборудования, ухудшающего условия труда.

Предварительное исследование возможности протекания диффузионного насыщения бором при микродуговом нагреве проводили на образцах из стали 20 диаметром 12 мм и длиной 35 мм, на обрабатываемую поверхность которого была нанесена обмазка, содержащая электропроводный гель и борную кислоту H_3BO_3 [63]. После нагрева и выдержки, общей продолжительностью 3 минуты, было получено боридное покрытие глубиной 200 мкм, состоящее из эвтектоидной смеси микротвердостью 4.5-4.7 ГПа и эвтектики по границам зерен - 15-17 ГПа. Под слоем следовал науглероженный подслой эвтектоидной концентрации, переходящий в исходную феррито-перлитную структуру стали 20.

1.4 Термодиффузионное борирование в микродуговом режиме

Идея применения микродуговой химико-термической обработки для диффузионного насыщения бором возникла на основе положительных результатов микродуговой цементации стальных образцов [64-70]. После 2-3 минут микродугового нагрева на поверхности образцов из стали 20

образовывался науглероженный слой соизмеримый по глубине и микротвердости с аналогичными покрытиями, получаемыми при цементации с печным нагревом продолжительностью более 4 часов.

При дальнейшем исследовании процесса МДХТО была обнаружена возможность создания износостойких покрытий с участием карбидообразующих элементов: хрома, молибдена, вольфрама [71-81]. Ферросплавы этих металлов, которые применялись в обмазке для насыщения поверхности стали, обладали более высокой электропроводностью по сравнению с химическими соединениями, содержащими диффузانت. Поэтому их использование приводило к ускорению диффузионного насыщения за счет интенсификации нагрева при пропускании тока [78]. С энергетической точки зрения это было более рационально в сравнении с обработкой из оксидов и солей металлов, восстановление которых до атомарного состояния требовало дополнительных энергетических затрат.

Угольный порошок, который применяется в качестве электропроводной среды при микродуговом нагреве, является одним из основных факторов, влияющих на результаты обработки. Он одновременно выступает в качестве источника микродуговых разрядов (они образуются в местах контакта частиц порошковой среды и поверхности изделия), атомарного углерода, диффундирующего вглубь обрабатываемого изделия, и создает при нагреве защитную атмосферу при горении угля, которая предотвращает окисление обрабатываемой поверхности [70,71]. В связи с этим был подробно изучен вопрос выбора электропроводной порошковой среды для МДХТО и проведена оценка ее электропроводности. В результате исследования было установлено, что порошок каменного угля марки антрацит зернистостью 0.4-0.6 мм является наиболее подходящей средой для микродуговой обработки и диффузионного насыщения углеродом в частности [82,83].

Изучен вопрос о влиянии электрического тока на результаты диффузионного насыщения на примере цементации, хромирования и

молибденирования [84]. Исследование проводили при анодном нагреве (обрабатываемое изделие подключалось к положительному полюсу источника питания), катодном и нагреве переменным током. Микроструктурный анализ полученных слоев показал, что при анодном нагреве глубина слоя больше в два раза, чем при нагреве переменным током, и почти в 4 раза, чем при катодном. Увеличение коэффициента диффузии при анодном нагреве связывали с возникновением явления называемого «электронного ветра», когда движущиеся электроны проводимости увлекают ионы диффундирующего элемента в направлении своего движения [84]. При анодном нагреве он направлен в сторону обрабатываемого изделия, то есть, атомы и ионы насыщающего элемента имеют то же направление, при катодном – в противоположную, а при нагреве переменным током он меняет свое направление в соответствии с частотой питающего напряжения [84].

Была также установлена плотность тока в цепи, необходимая для образования микродуговых разрядов между частицами порошка каменного угля и поверхностью обрабатываемого изделия в зависимости от площади поверхности контакта [85]. В частности, для образцов из стали 20 диаметром 12 мм и глубиной погружения в электропроводную порошковую среду 15 мм она составила 0.53 А/см^2 , что соответствовало силе тока в цепи 3А.

Авторы идеи создания диффузионных покрытий при микродуговой химико-термической обработке – Домбровский Ю.М и Степанов М.С, защитили исследования патентами РФ: №2477336 и №2555320 [86,87].

Метод МДХТО был применен при диффузионном борировании стальных изделий, и установил возможность создания на поверхности боридного покрытия с высокой микротвердостью за короткий промежуток времени – 2-3 минуты [63,88]. Кроме того, микроструктура боридного слоя позволяет предположить, что при борировании в микродуговом режиме протекает комплексное диффузионно-кристаллизационное насыщение бором и углеродом при совместной зернограничной диффузии этих элементов. Это предположение требует более детального исследования данного процесса.

В связи с этим необходимо оценить влияние режимов микродугового нагрева на диффузионное насыщение, проанализировать кинетику нагрева поверхности обрабатываемого изделия под воздействием микродуг; изучить зависимость формирующегося покрытия от состава насыщающей обмазки; провести фазовый и химический анализ получаемых слоев; исследовать механические свойства и износостойкость покрытий, образованных в режиме микродугообразования. На основании полученных результатов разработать технологические рекомендации для борирования в режиме микродуговой химико-термической обработки.

Выводы по главе 1

1. Рассмотрена классификация процесса борирования по фазовому составу боридных слоев. Установлено, что при борировании возможно формирование слоев двух типов: классических, которые имеют столбчатое строение и обладают высокой твердостью и эвтектических, обладающих более высокой пластичностью со структурой α -твердого раствора бора в железе и боридов железа FeB и Fe_2B .

2. Проведен сравнительный анализ существующих методов борирования, который выявил, что традиционные методы борирования требуют высоких энергетических затрат и являются продолжительными (более 6 часов). Способы интенсификации недоработаны и их реализация невозможна без энергозатратного оборудования. Некоторые из них приводят к оплавлению поверхности, что требует дополнительных технологических операций и делает их нетехнологичными. В связи с этим перспективным является метод микродуговой химико-термической обработки, который не требует сложного и дорогого оборудования, и сокращает время проведения процесса до 3-4 минут.

3. Предварительное экспериментальное исследование борирования в режиме микродугообразования показало, что применение микродуговой

химико-термической обработки интенсифицирует диффузионное насыщение бором и обеспечивает формирование на поверхности изделий из стали 20 боридного слоя со структурой, схожей с эвтектической. Однако, этот способ нуждается в более детальном изучении, что позволит разработать ряд технологических рекомендаций по реализации микродугового борирования из обмазок. Для этого необходимо решить следующие задачи:

- 1) установить технологические режимы, при которых протекает процесс микродугообразования и оценить влияние этого явления на диффузионное насыщение и нагрев обрабатываемой поверхности и порошка каменного угля;
- 2) выбрать состав насыщающей обмазки, содержащей бор и изучить ее влияние на структуру и свойства формирующихся покрытий;
- 3) исследовать фазовый состав, механические свойства и износостойкость борированных слоев;
- 4) изучить возможность формирования диффузионных слоев, содержащих бор совместно с такими карбидообразующими элементами как, вольфрам, хром, ванадий и молибден. Исследовать структуру и свойства таких покрытий.
- 5) на основании проведенных исследований разработать технологические рекомендации для диффузионного борирования в условиях микродугового нагрева.

2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исследуемые материалы

Процесс борирования в режиме микродуговой химико-термической обработки исследовали на образцах из сталей: 20, Х12Ф1, 5ХНМ, и стали 20 с предварительно нанесенным хромовым гальваническим покрытием толщиной 20 мкм. Химические составы представлены в таблице 2.1.

Учитывая, что при микродуговом нагреве протекает одновременное диффузионное насыщение как элементами, входящими в состав обмазки, так и углеродом, выделяющимся при нагреве порошка каменного угля, в качестве модельной стали для отработки режимов микродугового борирования (плотность тока, температура и продолжительность процесса, составы обмазок) применяли образцы из стали 20. Выбор данной стали в качестве основной обусловлен низким содержанием углерода. Это позволит оценить воздействие диффузионного насыщения бором и углеродом на микроструктуру поверхности обрабатываемых образцов. Кроме того, известно, что сталь 20 применяется при борировании деталей, работающих в условиях трения при небольших удельных нагрузках [2].

Также микродуговому борированию из обмазок подвергали стали [2]: высокохромистую - Х12Ф1, из которой изготавливают тяжелонагруженные холодноштамповые инструменты, и сталь 5ХНМ, борируемую для повышения стойкости горячештампового инструмента.

Таблица 2.1 – Химический состав образцов из стали 20, Х12Ф1 и 5ХНМ в %

Марка стали	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	Mo	W	V
Сталь 20	0.19	0.25	0.45	0,25	0.031	0,032	0.20	0.20	-	-	-
Х12Ф1	1,30	0.20	0.25	0.30	0.021	0,024	11,95	0,25	-	-	0.85
5ХНМ	0.55	0.25	0.70	1.70	0.027	0,026	0.60	0.30	0.30	-	-

Для оценки возможности создания при микродуговом нагреве многокомпонентных диффузионных слоев без использования обмазок, в состав которых входят карбидообразующие элементы, применяли образцы из стали 20 с предварительно нанесенным металлическим (карбидообразующим) гальванопокрытием толщиной 20 мкм, в частности хромом.

Экспериментальное исследование микродугового борирования осуществляли на образцах цилиндрической формы из указанных марок сталей длиной 35 мм и диаметром 12 мм. Перед проведением процесса образцы проходили предварительную токарную обработку и шлифование, для снижения шероховатости поверхности. Перед нанесением обмазки, которая состояла из связующего (электропроводного геля) и порошков химических соединений, содержащих диффузانت, поверхность обезжиривалась этиловым спиртом.

2.2 Методика проведения исследований

2.2.1 Экспериментальная установка для микродуговой химико-термической обработки

Исследование микродуговой химико-термической обработки проводили на лабораторной установке, представленной на рисунке 2.1 [64-70, 84].

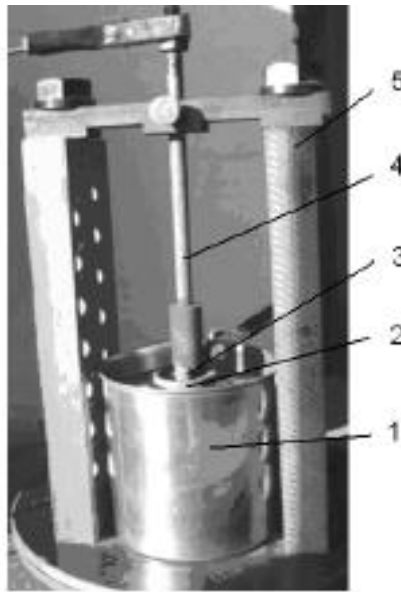


Рисунок 2.1 – Установка для проведения экспериментальных исследований: 1 - наружный контейнер, 2 – рабочая ячейка, 3 – образец, 4 – металлический стержень, 5 – траверса

Из рисунка видно, что 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, заполненный угольными частицами различной дисперсности, 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.

После вертикального погружения стального цилиндрического образца диаметром 12 мм и длиной 35 мм в рабочую ячейку, она засыпается порошком каменного угля дисперсностью 0.4-0.6 мм на высоту 15 мм. Дно внутреннего контейнера, выполнено из термостойкого изолятора, имеет выемку по диаметру образца глубиной 2мм, которая необходима для центрирования образца. Образец фиксируется в зажиме на конце металлического стержня, который может перемещаться вертикально. 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.

Методика исследования кинетики микродугового нагрева

При экспериментальном исследовании борирования стальных образцов регистрацию температуры в процессе микродугового нагрева осуществляли двумя способами при помощи термопары типа ТПП (платина-платинородий) с диаметром электродов 0.3 мм. В первом случае, рабочий спай термопары зачеканивали в поверхность обрабатываемого образца из стали 20. Свободные концы через соединительный провод подключали к цифровому мультиметру APPA-305. С него измерительная информация передавалась на персональный компьютер через интерфейс RS-232. Обработку результатов проводили на программном обеспечении WinDMM 300. Экспериментальная зависимость температуры поверхности образца от времени представлена на рисунке 3.3.

Во втором случае осуществляли стационарное размещение термопары в месте, расположенном наиболее близко к поверхности нагреваемого изделия. В связи с этим зачеканку термопары производили в стальной цилиндрический элемент, соприкасающийся с нижней торцевой частью изделия, который встроен в огнеупорный изолятор в нижней части рабочей ячейки. Разумеется, при таком месторасположении термопары может существовать погрешность, за счет разности температур на обрабатываемой поверхности и нижней торцевой части изделия.

Исследование определения погрешности, возникающей при таком способе измерения температуры, производили на стальных образцах длиной 35 мм диаметром 12 мм, 18 мм и 24 мм.

Было установлено, что у образца диаметром 12 мм температура поверхности стабилизируется через 150 с нагрева на уровне 1250°C, а температура стального элемента – за это же время на уровне 900°C. У образца диаметром 18 мм – через 210 с на уровне соответственно 1250°C и 890°C, а у образца диаметром 24 мм – через 270 с на уровне соответственно 1250°C и 880°C.

Таким образом для образца диаметром 12 мм разность температур боковой и нижней поверхностей практически на всем диапазоне температур процесса микродугового нагрева составляет величину 350°C, для образца диаметром 18 мм - 360°C, для образца диаметром 24 мм - 370°C. Учет этой погрешности позволяет осуществлять контроль температуры на боковой (обрабатываемой) поверхности цилиндрического изделия путем ее корректировки по показаниям нижней термопары.

2.2.2 Подготовка образцов для металлографического исследования борированных слоев, их фазового и химического составов

Металлографический анализ борированных слоев проводили на поперечных шлифах по известной методике [84,89-93]. После микродугового борирования отрезалась часть образца длиной 3-5 мм. Вырезанную часть изделия закрепляли в металлическом кольце диаметром 20 мм и высотой 12 мм, и затем заливали эпоксидной смолой с отвердителем марки ЭДМ. После полимеризации производили шлифовку на абразивных шкурках зернистостью Р480, постепенно уменьшая зернистость применяемого абразива до Р2500. При полировке в качестве суспензии применяли водный раствор оксида хрома Cr_2O_3 марки ОХА-0 по ГОСТ 2912-79.

Отполированные образцы подвергали травлению. Для образцов из сталей 20 и 5ХНМ применяли 4% раствор азотной кислоты в этиловом спирте, для образцов из инструментальной стали Х12Ф1 – насыщенный

раствор хлорного железа в соляной кислоте с добавлением 10 % концентрированной азотной кислоты [89,90].

Микроструктуру подготовленных образцов наблюдали на микроскопах METAM PB-22 и Neophot-21. Регистрацию микроструктур проводили цифровой камерой Canon с разрешением 7.2 Мп.

Микротвердость измеряли по ГОСТ 9450-76 на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузках на индентор 0,49 и 0,196 Н [94,95].

Исследование фазового состава получаемых слоев проводили на дифрактометре ARL X'TRA-435 в $\text{CuK}\alpha$ излучении. Для микроанализа отдельных структурных составляющих применяли сканирующий электронный микроскоп с электронно-ионной рабочей станцией ZEISS Crossbeam 340 с системой микроанализа Oxford Instruments x-max 80.

2.3 Методика проведения исследования механических свойств и износостойкости

Исследование механических свойств покрытий

В связи с тем, что объемная доля боридного слоя, получаемого при МДХТО ничтожно мала в сравнении с объемом неупрочненного металла, в результате стандартных механических испытаний будут получены преимущественно прочностные и пластические показатели материала без упрочнения. Поэтому одной из немногочисленных возможностей оценить прочность и пластичность стали после борирования в микродуговом режиме является индентирование упрочненного слоя, то есть получение информации о его свойствах путём внедрения индентора определенной формы и размеров с регистрацией и последующем анализе диаграммы деформации при нагружении и последующей разгрузке. Такой метод получил распространение в последнее время в результате создания устройств для

микро- и наноиндентирования – нанотестов. Причиной их создания послужила необходимость оценки свойств наноразмерных покрытий, наносимых на поверхность металлов физическими (PVD) и химическими (CVD) методами.

Идея расшифровки диаграмм при внедрении и разгрузке индентора интересовала инженерную общественность второй половины двадцатого века [95,96]. Попытки трансформировать диаграмму нагрузки P от глубины внедрения h индентора - $P=f(h)$ в диаграмму $\sigma=f(\epsilon)$ при испытаниях на растяжение предпринимаются по сей день. Слишком заманчиво избавиться от необходимости изготовления специальных образцов и содержания сложного испытательного оборудования для проведения стандартных испытаний на разрыв и заменить их на относительно простое измерение твёрдости с последующим перерасчётом параметров внедрения индентора в стандартные характеристики прочности и пластичности при растяжении. Однако эти попытки безуспешны, поскольку схемы напряжённого состояния указанных методов испытаний существенно различны, и, следовательно, существует лишь корреляционная, но не функциональная связь прочностных и пластических показателей этих видов испытаний. В результате предложенные зависимости содержат эмпирические показатели, значения которых варьируются в зависимости от сочетания свойств конкретного материала, и теоретические выкладки, указывающие на связь параметров этих видов испытаний, оказываются не универсальными.

Особую сложность представляют испытания наноразмерных покрытий, поскольку индентирование приходится производить перпендикулярно поверхности покрытия и на результате индентирования сказываются свойства материала-подложки. Даже при выполнении рекомендованного соотношения глубины внедрения индентора не более 0,1 толщины покрытия, такие явления, как: неоднородность структуры; смена физических механизмов пластической деформации в зависимости от размеров деформируемых микрообъёмов материала под индентором; тип и

геометрические параметры индентора - далеко не полный перечень факторов, влияющих на результат оценки механических свойств покрытия.

Для анализа диаграмм нагружения предлагаются различные методы обработки $P - h$ – диаграмм, которые имеют весьма ограниченную область применения и зависят от диапазона свойств материалов, типа индентора, величины нагрузки и других факторов. По мнению большинства материаловедов, для пирамидальных инденторов наиболее универсальной является методика Оливера-Фарра (МОФ), а для сферических инденторов рекомендованы методики Свейна и Фишера-Крипса.

Существующие конструкции нанотестеров прецизионны и обладают высокой степенью автоматизации процесса индентирования. Они позволяют визуализировать с помощью персонального компьютера диаграммы нагружения и разгрузки, провести обработку этих диаграмм и получить исходные данные для расчёта следующих параметров при индентировании:

- твёрдость по шкалам Мартенса H_{MS} , учитывающая сопротивление не только пластической, но и упругой деформации;
- твёрдость при индентировании H_{IT} определяемая инструментальным методом индентирования;
- модуль упругости при индентировании E_{IT} , значение которого близко к значению E модуля Юнга (модуль продольной упругости);
- ползучесть при индентировании C_{IT} ;
- релаксация при инструментальном индентировании R_{IT} ;
- пластическая W_{PLAST} и упругая W_{ELAST} составляющие полной механической работы W_{TOTAL} при инструментальном индентировании.

Таким образом, инструментальное индентирование позволяет получить достаточно полную информацию о механических свойствах материала – твёрдости, упругости, энергетических потерях при упругом и пластическом деформировании, склонности к ползучести под постоянной нагрузкой и релаксации напряжений во времени [96-99].

Следует подчеркнуть, что параметры, полученные при индентировании, связаны, однако, не совпадают по величине с аналогичными параметрами, определяемыми путём проведения стандартных механических испытаний. Так, например, трудно предположить, что при внедрении индентора, которое, как известно [100,101], создаёт в материале схему напряжённого состояния, близкую к всестороннему сжатию, можно рассчитать значение модуля продольной упругости E , определяемого при одноосном растяжении. Поскольку в других схемах напряжённого состояния существует ещё модули сдвига G и объёмной упругости K , значение модуля, определяемого методом инструментального индентирования E_{IT} , не является модулем Юнга E . Модули упругости E , G и K связаны между собой через коэффициент Пуассона, однако, точное его значение для данного материала может быть определено лишь экспериментально.

Исследование приведенных механических свойств производили методом непрерывного микроиндентирования трехгранным наконечником Берковича на NanoTest 600 производства фирмы MicroMaterials Ltd (Wrexham, Великобритания) по стандартной методике [98,102] под нагрузкой 100, 200 и 500 мН. Предварительно образцы были отполированы и протравлены. Анализировали диаграммы нагружения – разгружения методом Оливера – Фарра (МОФ) по стандарту ГОСТ Р 8.748-2011 (ИСО 14577-1:2002).

Исследование износостойкости покрытий методом изнашивания о
закрепленные абразивные частицы

Важным параметром, характеризующим все боридные покрытия, является высокая износостойкость. В настоящей работе для определения износостойкости борированных слоев применяли метод изнашивания о

закрепленные абразивные частицы [103,104]. Данный метод был разработан Хрущевым М.М. и Бабичевым М.А. В его основе лежит оценка относительной износостойкости по потере массы испытуемого изделия при трении об абразивные частицы, имеющие более высокую твердость.

Износостойкость упрочненных образцов исследовали на машине трения Х4-Б по известной методике, изложенной в ГОСТ 17367-71 [105]. Использовали тканевую шлифовальную шкурку по ГОСТ 5009-82 из нормального электрокорунда марки 14А зернистостью М40, причем в каждом эксперименте осуществляли трение по свежей поверхности шкурки.

Испытания проводили на цилиндрических образцах из стали 20 диаметром 4 мм и длиной 35 мм, на торец которых было нанесено испытуемое покрытие. В качестве эталона применяли сталь 20 в исходном структурном состоянии, так как для микродугового борирования нет очевидной базы для сравнения. При МДХТО стали наряду с диффузией из обмазки (борсодержащие вещества) одновременно идёт насыщение и углеродом из угольного порошка. В этой связи сравнение с классическим борированием не корректно. В случае многокомпонентного насыщения (добавление к бору карбидообразующего компонента) найти объект для сравнения представляется ещё более сложной задачей.

По этим причинам в данной работе сравнивали абразивную износостойкость после микродугового борирования (и после микродугового насыщения бором совместно с карбидообразующими элементами) с исходным структурным состоянием стали 20, чтобы оценить повышение износостойкости стали с диффузионным покрытием на примере трения с микрорезанием о закреплённые абразивные частицы.

В качестве нагрузки применяли груз массой 310 г, длина пути трения составляла 30 м. Массу испытуемых образцов до и после абразивного изнашивания измеряли на лабораторных весах марки ВЛТ-150-П с пределом допускаемой абсолютной погрешности $\pm 0,005$ г.

Относительная износостойкость ε образцов определялась по соотношению изменения массы эталона и образца с покрытием.

$$\varepsilon = \Delta G_{\text{э}} / \Delta G_{\text{м}} \quad (2.1)$$

где $\Delta G_{\text{э}}$ – весовой износ эталона, $\Delta G_{\text{м}}$ – весовой износ образца с нанесенным покрытием.

Исследование сопротивления диффузионного слоя разрушению
методом склерометрии

Метод микроцарапания (склерометрии) был предложен В.К. Григоровичем для определения микротвердости различных структурных составляющих и выявления анизотропии отдельных кристаллов [106]. В дальнейшем М.П. Марковец [98] расширил область его применения. Он установил, что возрастание числа твердости при царапании связано с увеличением истинного сопротивления разрушению, что получило подтверждение при изучении адгезионной прочности гальванических покрытий [107].

Сопротивление разрушению оценивали путем царапания четырехгранной пирамидой Виккерса на приборе ПМТ-3 по ГОСТ 21318-75 [108]. Нагрузка на индентор составляла 0.098 Н. В течение 10 секунд, на поперечный шлиф испытуемого образца, равномерным перемещением предметного столика наносилось по 5 царапин длиной 450 мкм каждая. Измерение ширины царапин производили на приборе ПМТ-3 с использованием окуляр-микрометра.

Значение числа твердости при царапании, характеризующее истинное сопротивление разрушению, определяли по формуле [89]:

$$H_P = (0.3782 \times F) / b^2 \quad (2.2)$$

где F – сила вдавливания, Н, b – ширина царапины, мм.

Выводы к главе 2

1. Выбраны стали для экспериментального исследования микродугового борирования; методики для металлографического, рентгеновского и микрорентгеноспектрального анализа борированных слоев.
2. Приведено описание лабораторной установки для проведения диффузионного борирования с микродуговым нагревом.
3. Для исследования механических свойств слоев, получаемых при борировании в режиме МДХТО выбран метод непрерывного микроиндентирования трехгранным наконечником Берковича на приборе NanoTest600 под нагрузкой 100 мН с последующим анализом диаграммы нагружения – разгружения методом Оливера – Фарра (МОФ) в соответствии с ГОСТ Р 8.748-2011 (ИСО 14577-1:2002).
4. Относительную износостойкость борированных образцов оценивали на машине трения Х4-Б по методике, изложенной в ГОСТ 17367-71.
5. Для исследования истинного сопротивления разрушению борированного слоя применяли метод скрерометрии по ГОСТ 21318-75 с использованием четырехгранной пирамиды Виккерса на приборе ПМТ-3.

3. ДИФФУЗИОННОЕ НАСЫЩЕНИЕ БОРОМ СТАЛИ 20 ПРИ НАГРЕВЕ В РЕЖИМЕ МИКРОДУГООБРАЗОВАНИЯ

3.1 Экспериментальное исследование технологических особенностей термодиффузионного борирования с микродуговым нагревом

3.1.1 Технологические режимы микродугового борирования

На результаты диффузионного насыщения бором с микродуговым нагревом оказывают влияние несколько технологических параметров: плотность тока на поверхности обрабатываемого изделия, которая обеспечивает микродугообразование, и время проведения процесса.

Основным параметром, характеризующим процесс микродугового нагрева, является возможность возникновения микродуговых разрядов между обрабатываемой поверхностью и частицами порошка каменного угля.

Экспериментальное исследование процесса на стальных образцах показало, что при плотности тока $< 0,5 \text{ А/см}^2$ на обрабатываемой поверхности не наблюдалось микродугообразование. Протекал медленный нагрев порошка каменного угля в рабочей ячейке и обрабатываемого образца без образования микродуговых разрядов, что приводило к окислению поверхности и препятствовало диффузионному насыщению.

При плотности тока $0,5\text{-}0,6 \text{ А/см}^2$ на обрабатываемой поверхности начинался процесс микродугообразования. На начальной стадии микродуги хаотично возникали между частицами порошка каменного угля, нагревая порошок в рабочей ячейке, а затем мгновенно собирались вокруг обрабатываемой поверхности в виде микродугового ореола с последующим возгоранием порошка (рис. 3.1). Эффект возникновения микродугового ореола создавал на поверхности защитную атмосферу за счет взаимодействия

монооксида углерода с кислородом, и последующим возгоранием с образованием диоксида углерода, что позволяло избежать окисления обрабатываемой поверхности [82,84].

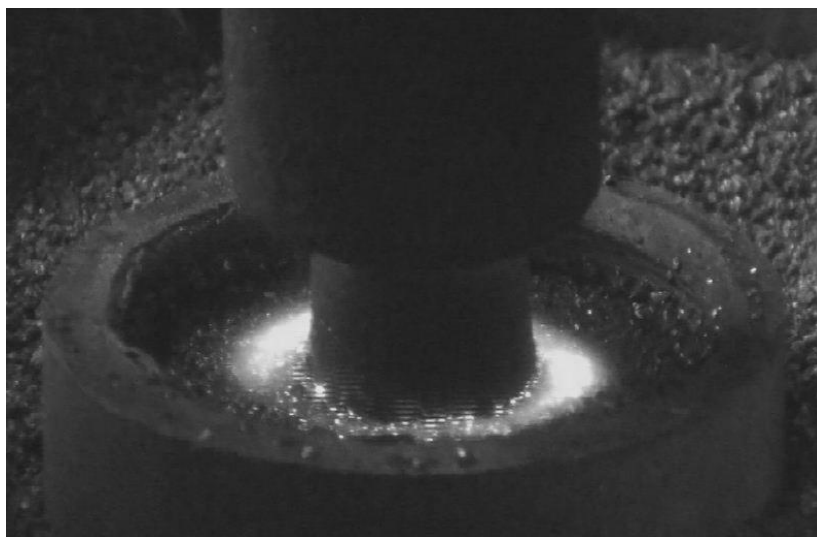


Рисунок 3.1 – Зона микродуг вокруг поверхности стального образца

Увеличение плотности тока на поверхности $>0,6 \text{ А/см}^2$ приводило к возникновению макродуги между стенкой рабочей ячейки и стальным образцом, что не позволяло проводить диффузионное насыщение из-за местного оплавления (рис. 3.2).

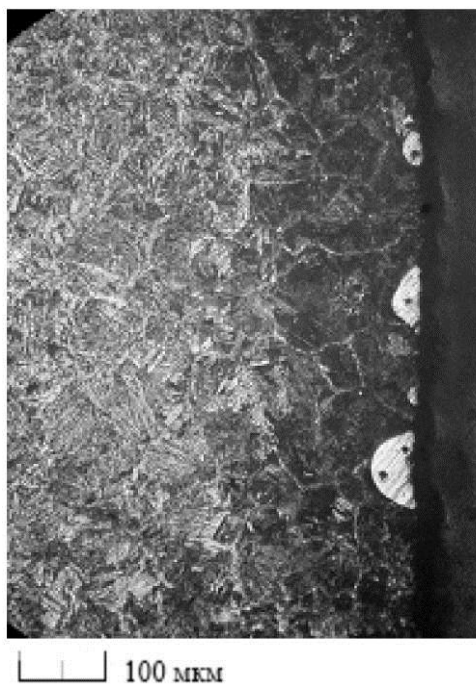


Рисунок 3.2 – Микроструктура стали 20 после обработки с возникновением макродуговых разрядов

Таким образом было установлено, что процесс микродугообразования протекает при плотности тока $0,5-0,6 \text{ А/см}^2$, в частности, для образцов из стали 20 диаметром 12 мм и длиной 35 мм, погруженных на 15 мм в порошок каменного угля она составляла $0,53 \text{ А/см}^2$, что соответствовало напряжению 260 В и силе тока 3 А [82,84,85]. При этой плотности тока на обрабатываемой поверхности создавался микродуговой ореол, который защищал ее от окисления и обеспечивал образование бора в атомарном состоянии и его дальнейшую диффузию вглубь обрабатываемого стального изделия (смотреть п. 3.1.4).

На рисунке 3.3 представлена зависимость температуры от времени, полученная при исследовании диффузионного насыщения бором при микродуговом нагреве.

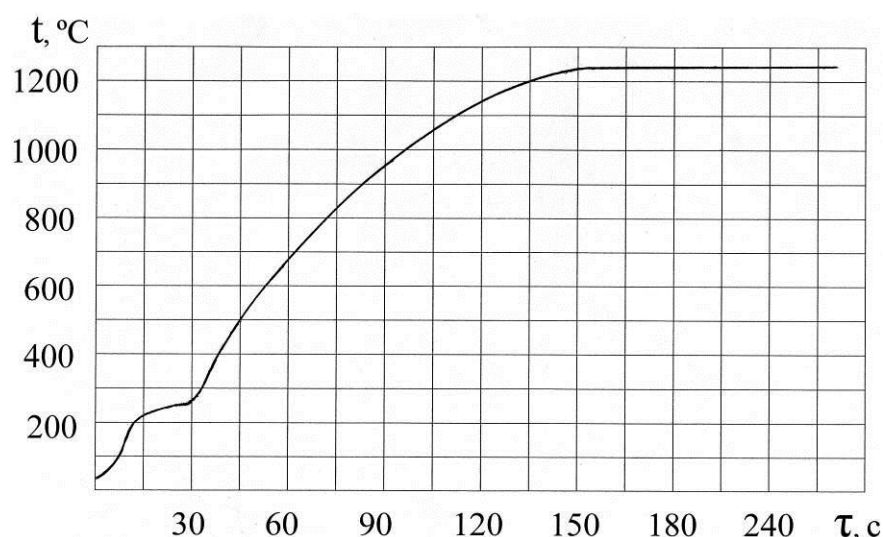


Рисунок 3.3 - Зависимость температуры нагрева поверхности стального образца от времени микродугового нагрева

Кинетика микродугового нагрева поверхности стального образца включает в себя несколько этапов. На начальном этапе, в течение 30 секунд происходит одновременный нагрев как порошка каменного угля в рабочей ячейке, так и обрабатываемой поверхности, за счет хаотичного возникновения микродуг во всем объеме между частицами угольного порошка. Из рисунка 3.3 видно, что скорость нагрева на этой стадии существенно изменяется. Это объясняется тем, что в интервале температур 200-270 °C происходят эндотермические процессы, а выделяемое тепло

затрачивается на испарение воды и выделение монооксида и диоксида углерода.

Следующий этап характеризуется мгновенной концентрацией микродуг на обрабатываемой поверхности в виде микродугового ореола (рис. 3.1), что приводит к последующему возгоранию порошка каменного угля. На этом этапе, в интервале температур от 270 до 1250 °С, происходит интенсивный нагрев поверхности изделия, и протекают диффузионные процессы при борировании. Пиролиз порошка каменного угля вокруг обрабатываемой поверхности, сопровождающийся выделением оксида и диоксида углерода, служит причиной значительного уменьшения содержания кислорода в объеме рабочей ячейки. Это создает на поверхности образца защитную атмосферу, которая предохраняет поверхность от окисления и способствует диффузионному насыщению.

На третьей стадии, при достижении 1250 °С процесс микродугообразования прекращается, температура стабилизируется и поддерживается за счет энергии выделяемой при горении порошка каменного угля в рабочей ячейке.

Таким образом, исследование зависимости температуры от времени показало, что процесс микродугового борирования из обмазок углеродистой стали 20 диаметром 12 мм, длиной 35 мм и глубиной погружения в порошок каменного угля 15 мм, протекает в течение 240 секунд. Выдержка более установленного времени приводит к насыщению обрабатываемой поверхности диффундирующим элементом до эвтектической концентрации и стеканию эвтектики.

Диффузионные процессы при борировании протекают в интервале температур 800-1150 °С. Это соответствует второму этапу (270-1250 °С) на экспериментально полученной зависимости температуры от времени (рис.3.3), которая характеризуется ростом температуры со средней скоростью 8,1 °С/с.

Для описания второй стадии микродугового нагрева осуществлен выбор теплофизической модели и выполнен расчет температурного поля на поверхности, что может подтвердить возможность нагрева поверхности стального образца за счет тепла, выделяемого при возникновении микродуговых разрядов.

Теплофизический анализ нагрева поверхности стального изделия

Изучение тепловых процессов при микродуговом нагреве проводили методом источников, согласно которому, мгновенный точечный источник вносит в бесконечно малый объем нагреваемого тела за малый промежуток времени некоторое количество теплоты [109-119]. Пользуясь принципом наложения, все многообразие источников теплоты можно описать комбинацией мгновенных точечных источников.

В данной задаче проводился тепловой расчет для модели, в которой цилиндрическое изделие, согласно условию адиабатичности [110,113,117], рассматривалось как половина цилиндра, с заменой отброшенной половины формулировкой условия симметрии в виде граничного условия второго рода с нулевым тепловым потоком. На поверхности цилиндра происходит тепловое взаимодействие со средой, которое описывается граничным условием второго рода. Порошковая среда состоит из совокупности угольных частиц, представляющих собой сферы диаметром d . Причиной нагрева образца, является микродугообразование, возникающее в местах контакта его поверхности с прилегающим первыми слоями угольных частиц.

Полное выражение, которое описывает распределение температуры на поверхности полубесконечного тела при действии мгновенного точечного источника имеет вид [118,120]:

$$T(r, t) = \frac{2\eta UI_0 t_0}{\rho c (4\pi a t)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4at}\right) \quad (3.1)$$

где r^2 – квадрат расстояния от источника тепла до точки с координатами (х, у, z), м; a – коэффициент температуропроводности, м²/с;

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·°С),

t – общее время, 120 с.

Для расчета необходимо знать значения параметров η , I_0 и t_0 .

Значение η приняли равным 0,95, учитывая, что микродуги возникают непосредственно между поверхностью образца и пограничным слоем частиц угля и окружены слоем горящего угольного порошка, что компенсирует потери энергии во внешнюю среду за счет излучения.

Продолжительность t_0 микродугового импульса определяли по данным работы [118,121], приняв $t_0 = 10^{-4}$ с.

Значение I_0 можно определить, как

$$I_0 = I / n \quad (3.2)$$

где I – ток в цепи, n – количество микродуг, одновременно воздействующих на поверхность образца.

Для оценки значения n использовали фотосъемку процесса МДХТО с выдержкой 1/8000 с, соизмеримой с длительностью микродуговых импульсов, что исключало повторный подсчет микродуг от одной частицы за время выдержки. На полученной серии фотографий суммировали количество микродуг в верхнем слое угольных частиц, прилегающих к поверхности образца. Всего было проанализировано 200 кадров. Общее количество микродуг оказалось равным 155, при этом на некоторых кадрах микродуги не обнаруживались, так как визуальному восприятию доступны только микродуги, образующиеся в верхнем слое порошка.

Искомое значение n получено умножением среднего количества микродуг в верхнем слое на общее количество слоев порошка в контейнере, равное отношению h/d :

$$n = \frac{155}{200} \cdot \frac{h}{d}$$

где h – глубина погружения образца в угольный порошок, $h = 15$ мм;

d – средний размер угольных частиц, $d = 0,5$ мм.

Расчетное значение n равно 23, с учетом тока в цепи $I = 3$ А получаем

$$I_0 = 0,13 \text{ А.}$$

Совместное действие микродуг от точечных источников на поверхности нагреваемого тела может быть представлено в виде суммарной мощности теплового потока P , действующего на площадь S нагреваемой поверхности. Это позволяет при расчете использовать граничные условия второго рода.

Плотность q теплового потока равна:

$$q = P / S \quad (3.3)$$

Для определения величины P необходимо знать общее количество микродуговых разрядов, воздействующих на поверхность образца в единицу времени. С этой целью применяли видеосъемку процесса МДХТО с частотой 50 кадров в секунду. Учитывая, что выдержка одного кадра (0,02 с) многократно превышала время «жизни» микродуги, появилась возможность оценить кратность микродугообразования за время выдержки. В режиме покадрового воспроизведения видеозаписи подсчитывали количество микродуг в слое угольных частиц, прилегающем к поверхности образца. Всего было проанализировано 500 кадров. Среднее количество микродуг в верхнем слое угольного порошка вокруг образца оказалось равным 15.

С учетом частоты кадров съемки это означает, что в верхнем слое частиц за 1 секунду на образец воздействуют $15 \cdot 50 = 750$ микродуговых разрядов, а на всю его поверхность с учетом глубины погружения образца и количества слоев порошка – $750 \cdot h/d = 22500$ микроразрядов. За 1 секунду они

передают образцу количество тепла, равное $22500 \cdot Q_0 = 72,25$ Дж, что соответствует мощности теплового потока $P = 72,25$ Вт. Учитывая, что $S = 2\pi Rh$, где R – радиус образца, из выражения (3.3) получаем:

$$q = 12,78 \cdot 10^4 \text{ Вт/м}^2.$$

Зависимость температуры поверхности образца от времени, рассчитанная с помощью выражения (3.1) в диапазоне значений t от 30 с до 150 с, представлена на рисунке 3.4:

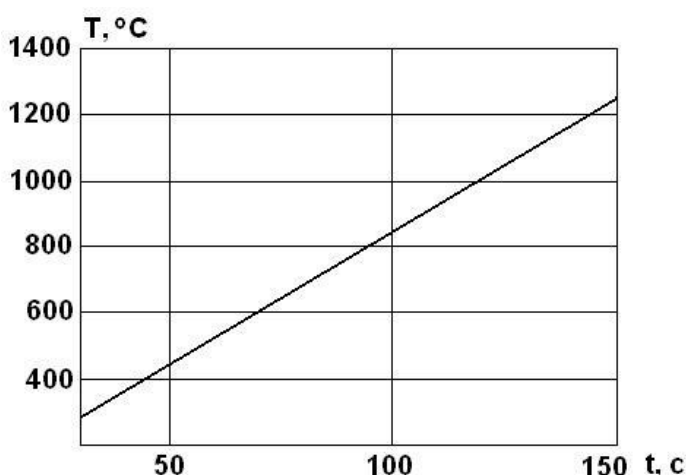


Рисунок 3.4 - График нагрева поверхности образца из стали 20 в промежутке времени от 30 секунд до 150

Как видно из рисунка 3.4, на стадии нагрева за счет создания микродугового ореола расчётная температура возрастает линейно. Скорость нагрева составляет $8,2$ °C/с, а температура достигает величины порядка 1250°C , что практически совпадает с экспериментальными значениями. Таким образом, произведенный расчет подтвердил возможность нагрева обрабатываемой поверхности стального образца за счет микродугообразования, при возникновении микродугового ореола, а выбранная теплофизическая модель дает адекватное описание процесса.

3.1.2 Определение температурного режима борирования с микродуговым нагревом

Как отмечалось в п. 1.1 боридные слои могут образовываться как с классической столбчатой структурой на основе $\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$, так и с

эвтектической структурой, состоящей из боридов железа и легирующих элементов в α -твердом растворе бора в железе. При предварительном исследовании борирования с микродуговым нагревом было выявлено образование слоя, схожего по своей микроструктуре со слоями, имеющими эвтектическую структуру [88]. Это давало основание предположить, что их формирование протекает по диффузионно-кристаллизационному механизму [1]. Важной задачей исследования является определение температурного интервала формирования боридных слоев с гетерогенной структурой при микродуговой химико-термической обработке.

Существует несколько вариантов диаграммы состояния Fe-B [1,122-124]. Они имеют различия в области высоких содержаний бора, в то время как в области невысоких содержаний они идентичны: растворимость бора в γ -Fe составляет 0.022%, а в α -Fe 0.002% при температуре 913°C. На диаграмме состояния Fe-B (рис.3.5), предложенной А.Р. Мардером видно, что при температуре выше 1161°C, и содержании бора $\approx 5\%$ бор и железо существуют в жидком расплаве.

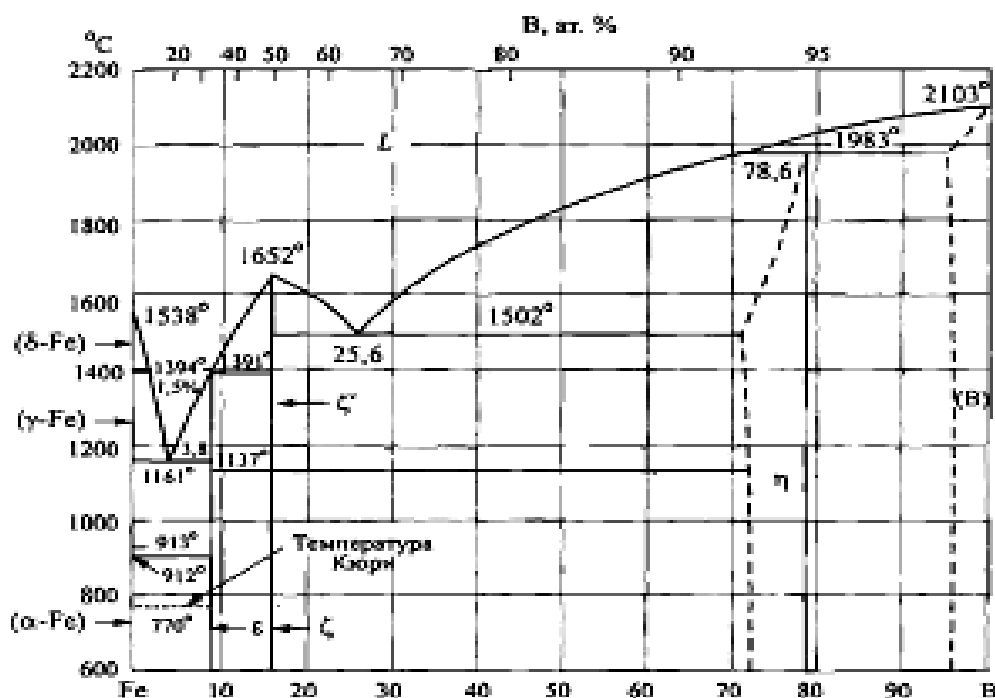


Рисунок 3.5 – Диаграмма состояния Fe-B [1]

Экспериментальное исследование температурного режима борирования при МДХТО проводили в двух вариантах. В первом случае образец из стали 20 нагревали до температуры вблизи линии солидуса (1050-1150 °С). Во втором случае нагрев осуществляли до температуры 1250 °С. В обоих случаях общее время обработки из обмазки составляло 4 минуты, плотность тока 0,5-0,6 А/см².

В результате, нагрев до 1150°С приводил к созданию борированного слоя со структурой, состоящей из боридной эвтектики (слаботравящиеся светлые участки) микротвердостью 15 ГПа и ферритокарбидной основы микротвердостью 4.5 ГПа (рис. 3.6). Вслед за ним располагался переходный науглероженный подслой, за которым следует исходная феррито-перлитная структура стали 20.

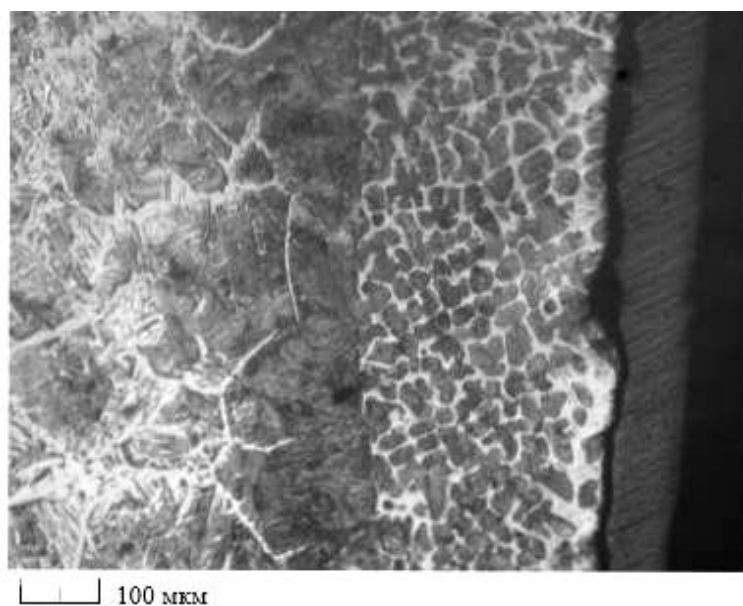


Рисунок 3.6 – Борированный слой на поверхности стали 20 после микродугового нагрева до температуры 1050-1150°С [125]

При нагреве до 1250°С борированного слоя выявлено не было (рис.3.7). На поверхности образца визуально обнаружены следы оплавления: диаметр образца в месте нагрева уменьшился с 12 мм до 11.88 мм, а на торце увеличился с 12 мм до 12.1 мм. Это говорит о том, что под воздействием температуры легкоплавкая боридная эвтектика, образовавшаяся на

поверхности, оплавилась и стекла к торцу. Несмотря на отсутствие борированного слоя, на стальном образце осталась науглероженная зона микротвердостью до 3 ГПа.

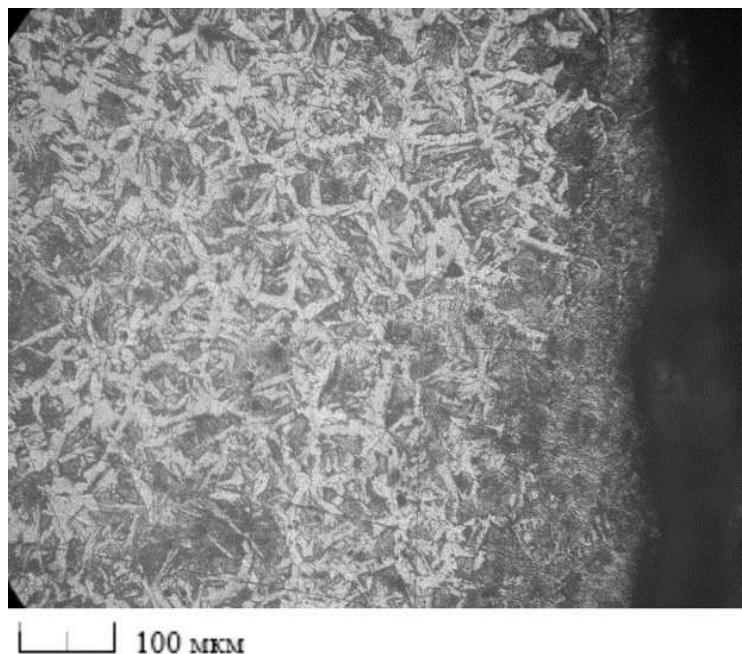


Рисунок 3.7 – Микроструктура поверхности образца из стали 20 после борирования с микродуговым нагревом до температуры 1250°C [125]

Таким образом, экспериментально установлено, что борированные слои на стальных образцах после микродугового борирования из обмазок в течение 4 минут имеют в качестве основы эвтектическую составляющую. Как видно из диаграммы Fe-B (рис.3.5), при достижении температуры 1161 °С с увеличением общей концентрации бора участки по границам зерен основы слоя переходят в состояние расплава. В интервале температур 1050-1150 °С на поверхности стали 20 образуется борированный слой с участками боридной эвтектики по границам твердого раствора бора и углерода в α -железе. Увеличение температуры обработки до 1250 °С приводит к диффузионному насыщению поверхностного слоя бором до эвтектической концентрации, оплавлению боридной эвтектики и ее стеканию.

Кроме температуры на степень зернограничного оплавления оказывает влияние продолжительности выдержки при температурах выше 1161 °С,

увеличение которой будет приводить к дальнейшему насыщению бором до эвтектической концентрации, и стеканию слоя.

Таким образом, для получения борированных слоев с участками боридной эвтектики по границам зерен ферритокарбидной основы в условиях борирования с микродуговым нагревом необходимо строго контролировать температуру процесса и его длительность. Для контроля температуры в процессе микродуговой обработки в п. 2.1. предложен метод, который позволяет оценить температуру обрабатываемой поверхности, скрытой под слоем частиц порошка каменного угля.

3.1.3 Влияние состава насыщающей обмазки на структуру борированного слоя

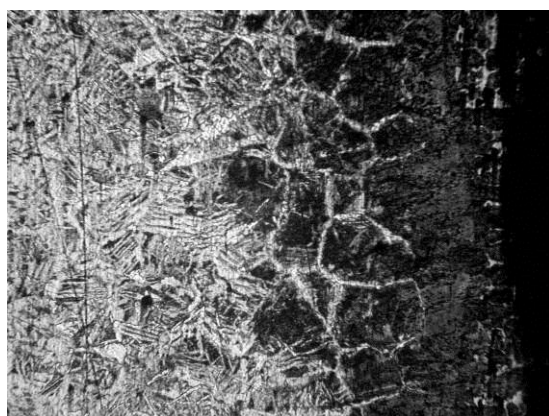
Процесс микродугового борирования из обмазок осуществляется в условиях электрического нагрева. Известно, что борсодержащие вещества, применяемые в составе обмазок, обладают низкой удельной электропроводностью [126,127]. В связи с этим проведен выбор состава электропроводной обмазки, пригодной для использования при микродуговом борировании.

В ходе предварительного исследования [84] было установлено, что наилучшие результаты получали при использовании в качестве связующего электропроводной обмазки гель марки «Унигель». Его преимущество заключается в том, что при нагреве до температур борирования он полностью выгорал, не создавая на обрабатываемой поверхности окисных пленок, которые препятствуют диффузии. Еще одним преимуществом «Унигеля» является то, что обмазка в этом случае не требует предварительного нагрева для сушки и фиксации.

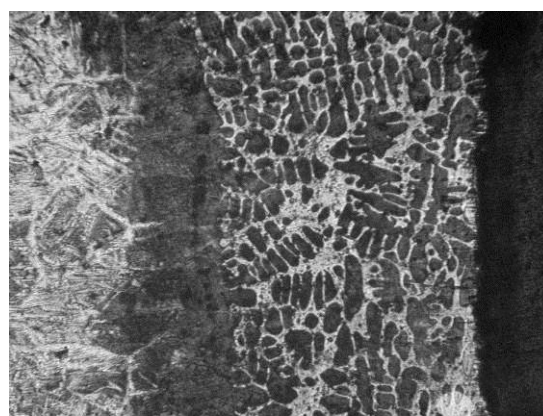
В качестве борсодержащего вещества в составе обмазки применяли порошок борной кислоты по ГОСТ 18704-78.

Влияние состава насыщающей обмазки на результаты борирования определяли на цилиндрических образцах из стали 20 диаметром 12 мм и высотой 35 мм. Равномерным слоем, кисточкой, на поверхность наносили тщательно перемешанные обмазки следующих составов: 1) 25% H_3BO_3 +75% «Унигель»; 2) 50% H_3BO_3 +50% «Унигель»; и 3) 75% H_3BO_3 +25% «Унигель». Затем образцы погружали в ячейку и засыпали порошком каменного угля на глубину 15 мм, после чего подключали к источнику питания. Микродуговое борирование осуществляли в течение 4 минут при плотности тока 0,5-0,6 А/см² с последующим охлаждением на воздухе.

Микроструктурный анализ образцов, борированных из обмазки состава 1 не выявил на поверхности борированного слоя (рис. 3.8, а). В некоторых местах видны мелкие участки боридной эвтектики в науглероженной зоне. Это объяснялось тем, что в составе обмазки содержалось недостаточное количество борсодержащего вещества.



а



б

Рисунок 3.8 – Поверхностный слой образца из стали 20 после борирования в микродуговом режиме из обмазки, содержащей: а) 25% H_3BO_3 ; б) 50% H_3BO_3

Увеличение содержания борной кислоты в составе обмазки до 50% привело к образованию на поверхности образца из стали 20 диффузионного слоя глубиной 200-250 мкм (рис. 3.8, б), который состоял из участков боридной эвтектики микротвердостью 15-17 ГПа, образовавшейся за счет одновременной диффузии бора и углерода по границам зерен

ферритокарбидной основы слоя. Далее под борированным слоем следует науглероженная зона, микротвердостью 4 ГПа.

При микродуговой обработке из обмазки с содержанием 75% H_3BO_3 борированный слой отсутствовал. Высокое содержание бора в составе обмазки интенсифицировало образование боридной эвтектики, ее оплавление и стекание, что вызвало изменение размеров обрабатываемого стального образца.

Таким образом, было установлено, что важным параметром микродугового борирования, оказывающим воздействие на его результаты является состав борсодержащей обмазки. Для микродугового борирования наилучшей является обмазка, содержащая 50 об.% порошка борной кислоты, и 50 об.% электропроводного геля марки «Унигель».

Выбор борсодержащего вещества в составе обмазки для
микродугового борирования

Изучали влияние различных борсодержащих веществ в составе обмазок на результаты борирования. Применяли наиболее часто встречающиеся при борировании вещества: карбид бора, аморфный бор и ферробор ФБ-6 [128].

После микродугового борирования стали 20 из обмазки, содержащей 50 об.% B_4C , образовался диффузионный слой глубиной 200-250 мкм (рис. 3.9, а). Также, как и в случае использования в составе обмазки борной кислоты, слой состоял из ферритокарбидной смеси микротвердостью 4,4 - 4,7 ГПа и боридной эвтектики по ее границам микротвердостью 15,2 – 17 ГПа. Под слоем расположена науглероженная зона эвтектоидного состава, переходящая в исходную феррито-перлитную структуру.

После обработки из обмазки, содержащей 50% аморфного бора, диффузионный слой состоял из боридной эвтектики микротвердостью 14-14,5 ГПа, с отдельными дисперсными включениями, микротвердость которых достигала 19-25 ГПа (рисунок 3.9, б).

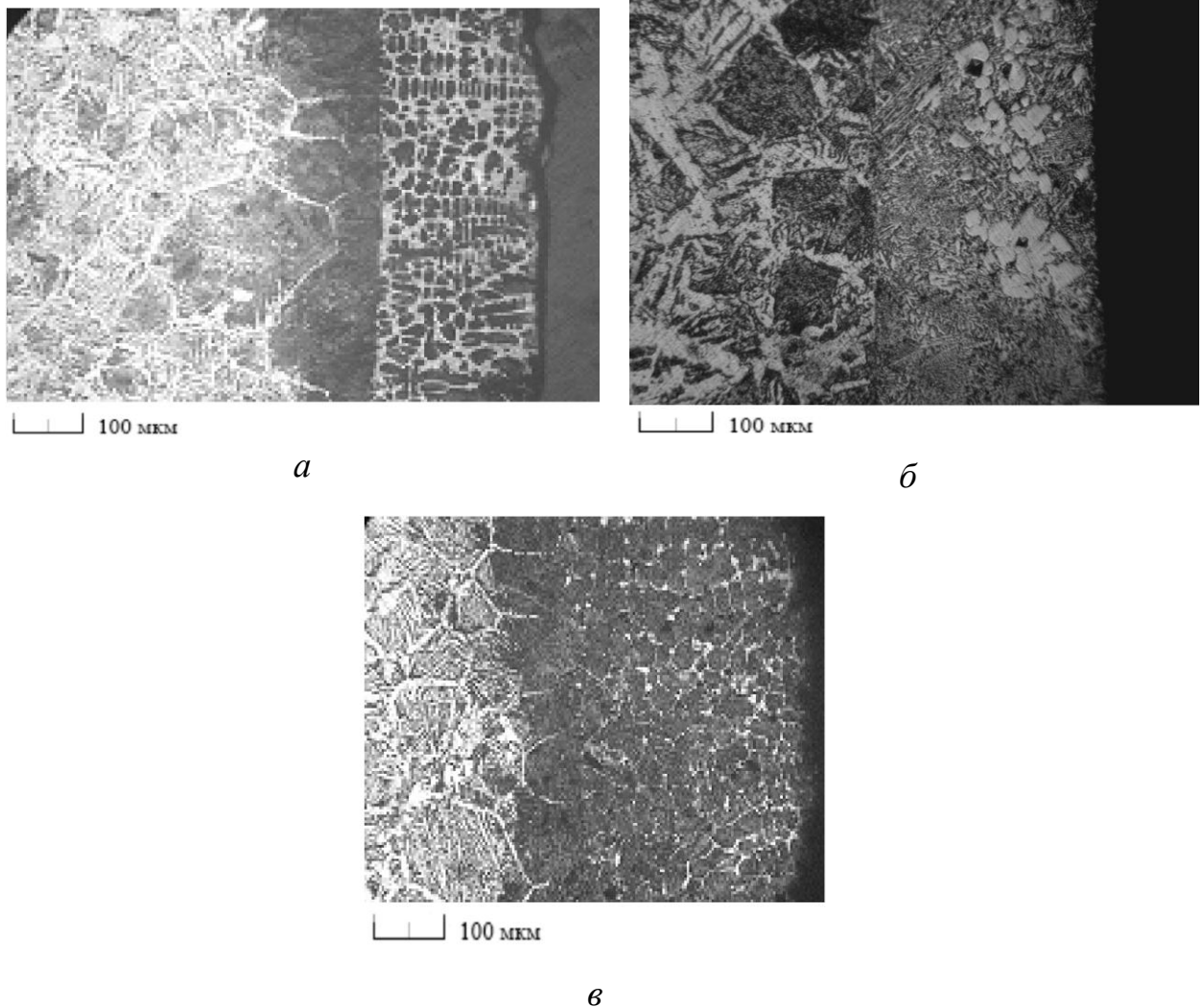


Рисунок 3.9 – Поверхностный слой стали 20 после микродугового борирования из обмазок, содержащих: а) 50% карбида бора; б) 50 % аморфного бора; в) 50% ферробора марки ФБ-6

Микроструктура слоя после обработки из обмазки с ферробором ФБ-6 представлена на рисунке 3.9, в. Как видно, структура напоминает слой, полученный после обработки из обмазок с карбидом бора и борной кислотой, однако, участки эвтектики по границам зерен тоньше, и обладают низкой микротвердостью 9,5-10,5 ГПа. Причиной этого, по-видимому, является недостаточное количество бора в поверхностном слое, в связи с его пониженным содержанием в ферроборе ФБ-6.

Таким образом, наилучший результат при микродуговом борировании достигается при обработке из обмазок, содержащих 50 об.% карбида бора

B₄C, либо борной кислоты H₃BO₃ в 50 об.% электропроводного геля «Унигель».

3.1.4 Термодинамический анализ реакций, протекающих при микродуговом борировании

Процессы химико-термической обработки характеризуются диффузией легирующего элемента в атомарном или ионизированном состоянии в поверхностный слой обрабатываемого изделия. В этой связи, выполнен термодинамический анализ возможных химических реакций, протекающих при микродуговом борировании, которые приводят к образованию атомарного бора способного диффундировать в поверхность стального образца.

Термодинамический анализ позволяет определить движущую силу химической реакции, которая характеризуется изменением свободной энергии Гиббса начального и конечного состояний термодинамической системы [129-132].

В случае термодиффузионного борирования расчетным методом анализировались возможные химические реакции образования атомарного бора из обмазок, на основе порошков борной кислоты и карбида бора.

Для расчета находили стандартные энтальпии и энтропии [107] образования всех веществ, участвующих в реакции. Затем определяли их изменение в результате реакции по известной методике [130] - энергия Гиббса G , при постоянном давлении определяется как разность суммы энтальпий и энтропии при заданной температуре по формуле:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.4)$$

Где ΔH – разность суммы энтальпий исходных веществ и суммы энтальпий продуктов реакции

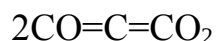
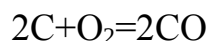
$$\Delta H = \sum H_{\text{продукт.}} - \sum H_{\text{исходн}} \quad (3.5)$$

ΔS – разность суммы энтропий исходных веществ и суммы энтропий продуктов реакции

$$\Delta S = \sum S_{\text{продукт.}} - \sum S_{\text{исходн.}} \quad (3.6)$$

Расчет проводили для интервала температур от 900 до 1500 К. При этом учитывались реакции [84], которые могли протекать и до достижения температуры 900 К.

1) Углерод, источником которого является порошок каменного угля, при высокой температуре взаимодействует с кислородом с образованием монооксида углерода и по достижении температуры ≈ 900 К воспламеняется с образованием диоксида углерода и выделением тепла:



2) Нагрев борной кислоты приводит к выделению метаборной кислоты и воды:



Сначала она переходит в состояние метаборной кислоты, а затем в тетраборную:



из которой выделяется борный ангидрид:



По данным работ [3,6,7] образование борного ангидрида возможно при температуре 750 К и выше.

При дальнейшем нагреве до температур 900 К и выше, борный ангидрид может вступать в реакцию с атомарным углеродом, диффундирующим вглубь обрабатываемого образца, железом основы исследуемого образца, либо под действием температуры распадаться на атомарный бор и кислород.

В свою очередь карбид бора может взаимодействовать с кислородом, углекислым газом, образующимся в результате горения порошка каменного угля, либо под действием температуры распадаться на составляющие.

Чтобы установить вероятность протекания приведенных химических реакций, произведен термодинамический расчет и определена свободная энергия Гиббса. Результаты расчета представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Возможные химические реакции образования атомарного бора

№	Реакция	ΔG при $T=900\text{K}$, $\times 10^6 \text{ Дж}$	ΔG при $T=1200\text{K}$, $\times 10^6 \text{ Дж}$	ΔG при $T=1500\text{K}$, $\times 10^6 \text{ Дж}$
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

Как видно из таблицы 3.1, образование атомарного бора в интервале температур 900-1500 К из обмазки, содержащей борную кислоту возможно по химическим реакциям 1 и 2: при взаимодействии борного ангидрида с углеродом, диффундирующим в обрабатываемое изделие и при распаде на бор и кислород. При взаимодействии борного ангидрида с железом обрабатываемого изделия образование атомарного бора невозможно, так как свободная энергия Гиббса имеет положительное значение во всем интервале исследуемых температур (рис.3.10). К тому же, даже в случае возможности протекания реакции 3, диффузия бора в обрабатываемое изделие маловероятна, так как реакция взаимодействия сопровождается образованием окалины (оксида железа Fe_2O_3). В случае применения в составе обмазки карбида бора, свободная энергия Гиббса имеет отрицательное значение только для реакции 6, то есть атомарный бор образуется при взаимодействии карбида бора с углекислым газом, при горении угольного порошка.

Химические реакции 4 и 5 в интервале температур микродугового нагрева невозможны.

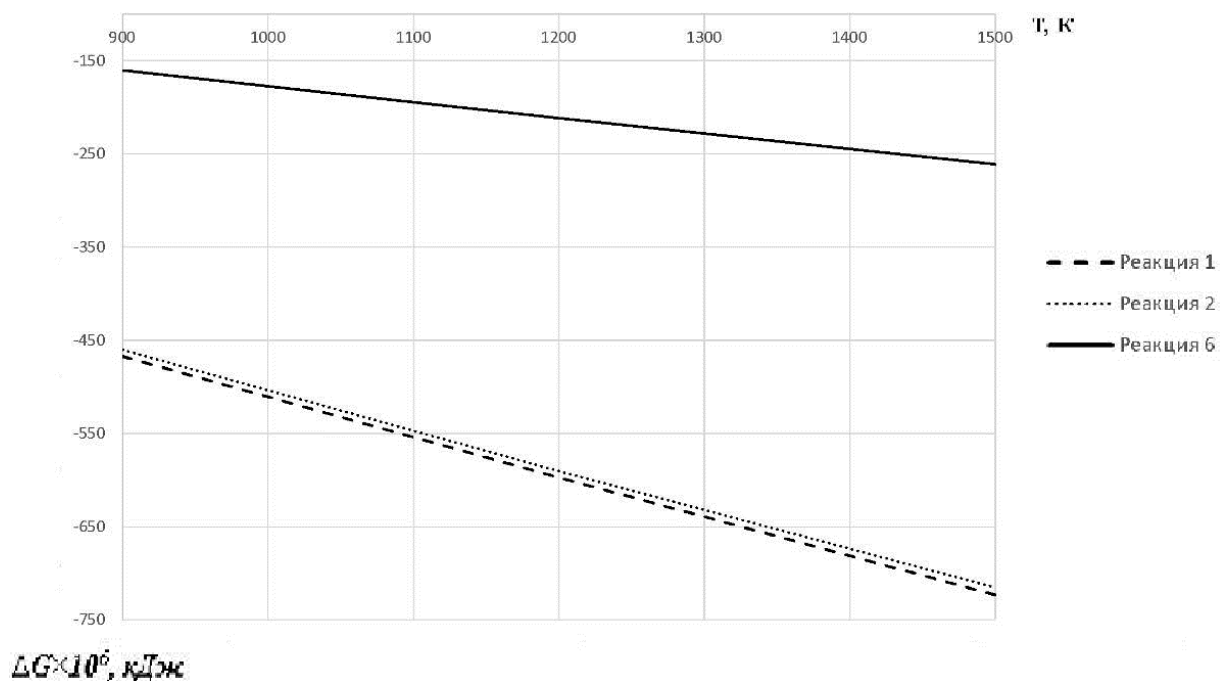


Рисунок 3.10 – Изменение энергии Гиббса возможных химических реакций, протекающих при микродуговом борировании

3.2 Структура и фазовый состав борированных слоев на стали 20 после микродугового борирования

Как отмечалось в предыдущих разделах и работах [63,78,133,134] борированные слои, получаемые после микродуговой обработки, имеют структуру, состоящую из участков боридной эвтектики по границам эвтектоидных зерен (рис. 3.11).

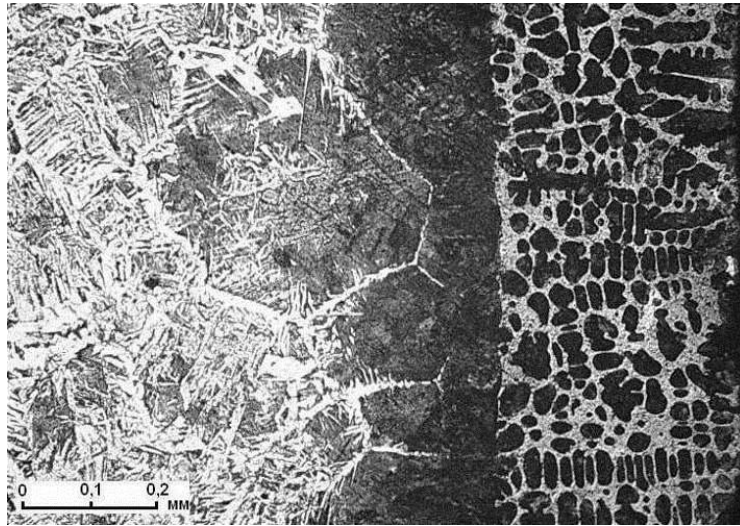


Рисунок 3.11 - Общий вид борированного слоя на стали 20

Рентгеновским фазовым анализом (РФА) установлено наличие в диффузионном слое борированного образца боридов Fe_2B и цементита Fe_3C (рис. 3.12). Кроме того, на дифрактограмме обнаружены рентгеновские дифракционные линии карбида бора $\text{B}_{11.5}\text{C}_{2.85}$ с соотношением В:С, несколько отличающимся от нормальной стехиометрии карбида B_4C .

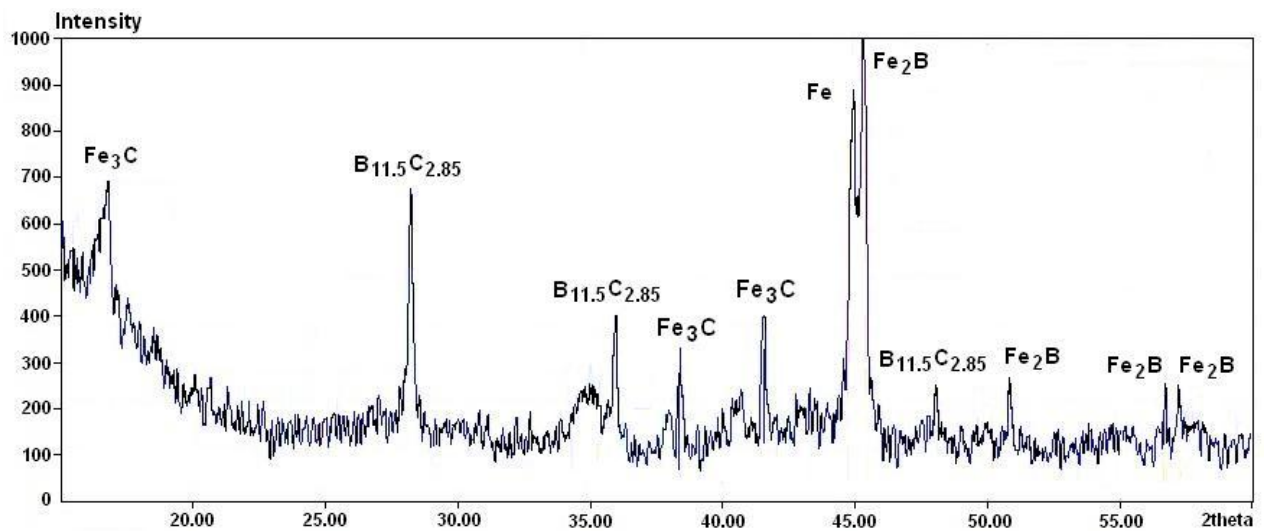


Рисунок 3.12 - Рентгеновская дифрактограмма поверхности образца после микродугового борирования

Для определения содержания элементов в боридной эвтектике и ферритокарбидной основе слоя был выполнен микрорентгеноспектральный анализ. Изображения борированного слоя при разных увеличениях,

полученные на сканирующем электронном микроскопе, представлены на рисунках 3.13 и 3.14.

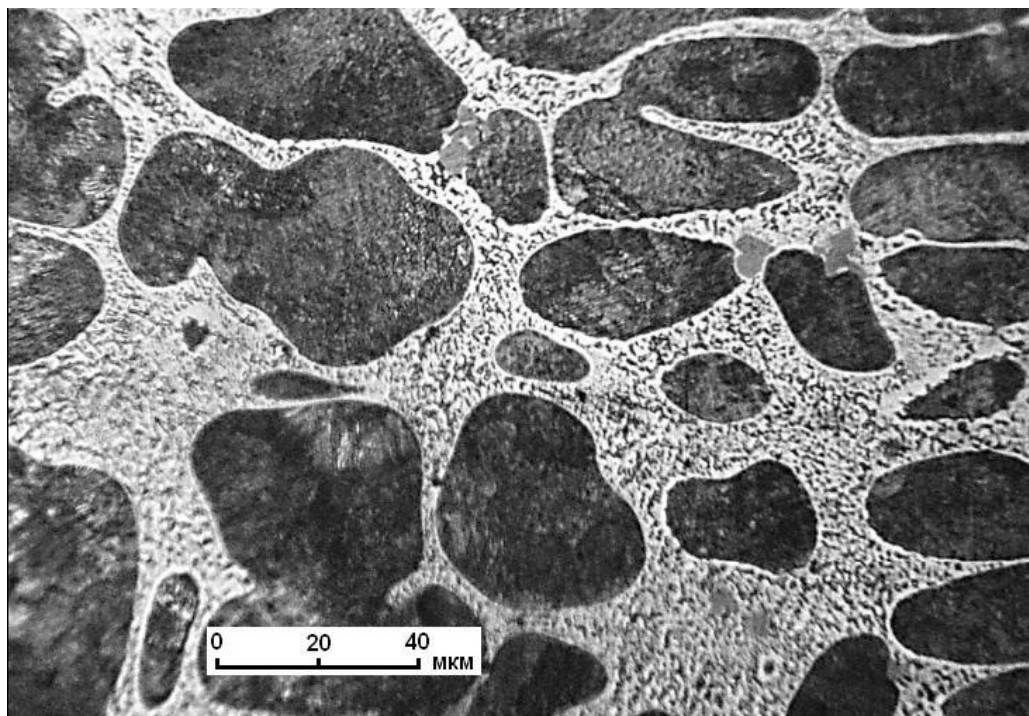


Рисунок 3.13 – Микроструктура борированного слоя на стали 20

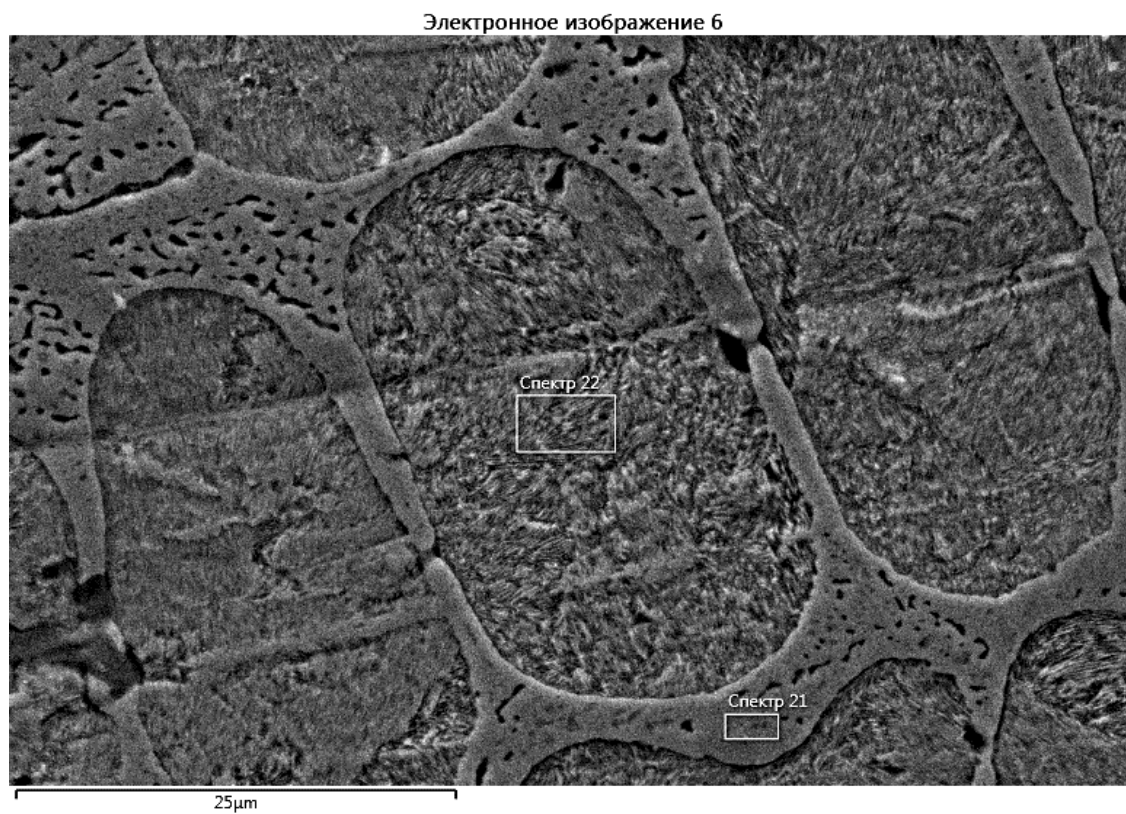


Рисунок 3.14 – Электронно-микроскопическое изображение боридной эвтектики на стали 20

Результаты микрорентгеноспектрального анализа представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Результаты микрорентгеноспектрального химического анализа гетерогенного борированного слоя, полученного с применением микродугового нагрева

Название	B	C	Si	P	S	Cr	Mn	Fe
Спектр 21	4,63	0,87	0,22	0,023	0,027	0,10	0,30	93,83
Спектр 22	2,78	0,79	0,18	0,03	0,03	0,10	0,33	95,76

Как видно из таблицы 3.2 бор присутствует как в боридной эвтектике по границам зерен, так и в ферритокарбидной структуре основы слоя. Однако, по границам зерен его содержание выше, что свидетельствует о преобладании зернограничной диффузии бора и углерода по сравнению с объемной. Это интенсифицирует достижение предельных концентраций на межфазных границах и приводит к образованию в этих участках двойной железо – бор и тройной железо-углерод-бор эвтектики [135].



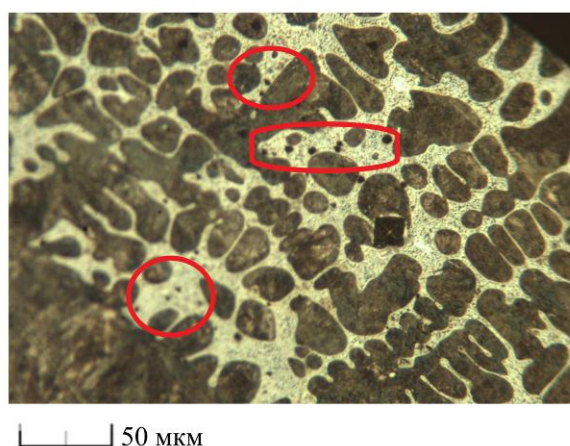
Рисунок 3.15 – Энергетический спектр в точке 21

Таким образом, металлографическое исследование, рентгеновский фазовый и микрорентгеноспектральный анализы подтвердили, что на поверхности стали 20 после микродугового борирования формируется борированный слой с гетерогенной структурой. Покрытие состоит из участков боридной эвтектики с включениями боридов железа и карбида бора, в пластичной ферритокарбидной основе слоя.

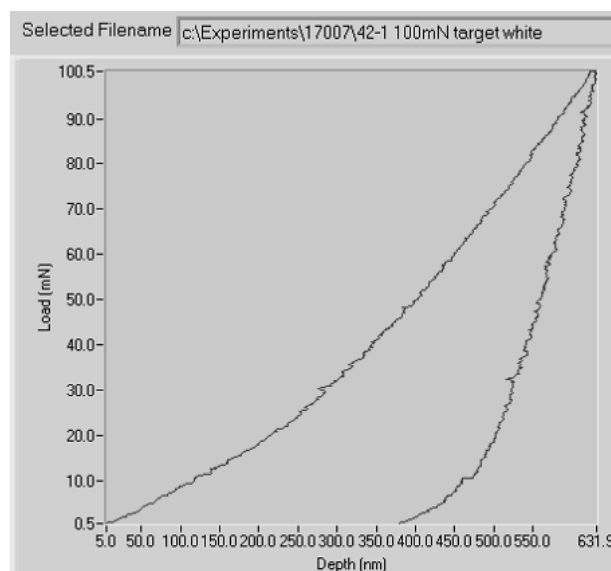
Можно ожидать, что присутствие боридной эвтектики в диффузионном слое, должно оказывать благоприятное воздействие на износостойкость покрытия. Однако, локализация эвтектики преимущественно по границам зерна, может повышать склонность к хрупкому разрушению при эксплуатационных нагрузках.

3.3 Механические свойства стали 20 после микродугового борирования

Исследование механических свойств борированного слоя на стали 20 методом микроиндентирования, осуществляли внедрением индентора (трехгранной пирамиды Берковича) как в основу полученного покрытия, так и в боридную эвтектику по границам зерен. Пример $P - h$ диаграммы внедрения индентора в боридную эвтектику представлен на рисунке 3.16. Для сравнения на рисунке 3.17 приведена $P - h$ диаграмма для стали 20 в исходном состоянии.



а



б

Рисунок 3.16 – Участки боридной эвтектики на стали 20: а) фотография микроструктуры с местами индентирования; б) характерная $P - h$ диаграмма индентирования в боридную эвтектику

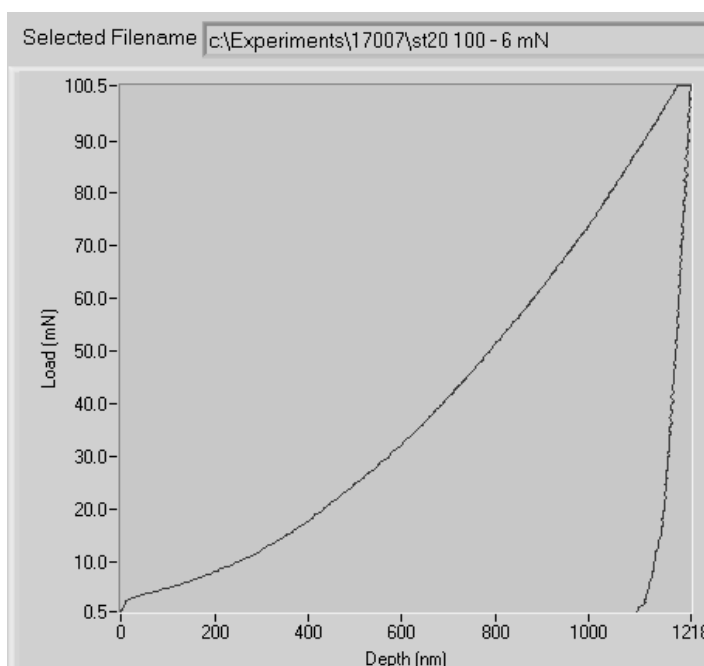


Рисунок 3.17 - P – h диаграмма для исходной структуры образца из стали 20

На рисунке 3.18 представлена диаграмма изменения глубины при внедрении индентора в боридную эвтектику на стали 20, по которой рассчитывали ее ползучесть.

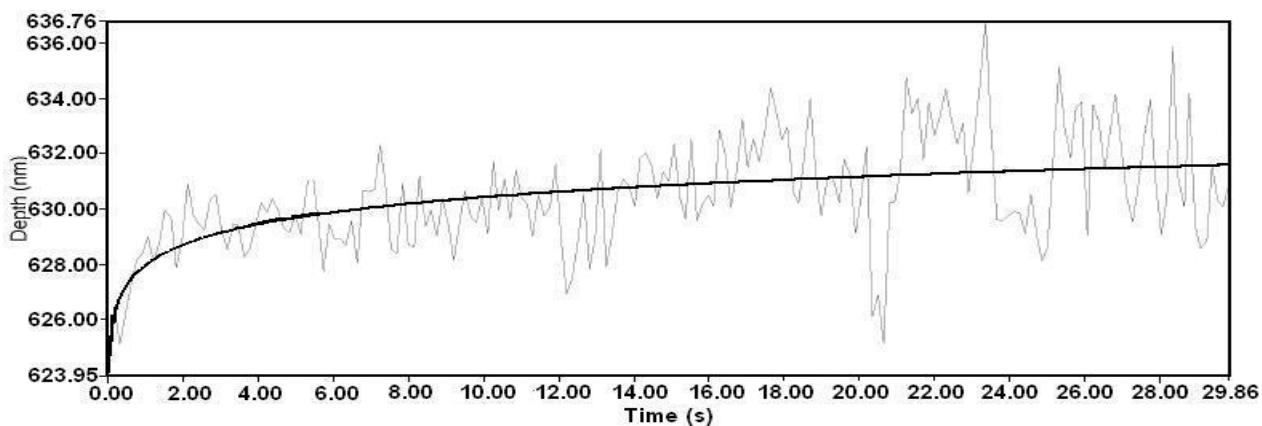


Рисунок 3.18 - Диаграмма ползучести при внедрении индентора в боридную эвтектику

Результаты расчета механических характеристик по данным микроиндентирования исходной структуры на стали 20 и борированного слоя приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 - Механические характеристики поверхностного слоя и стали 20 в исходном структурном состоянии

Образец	Твердость при индентировании	Модуль упругости при индентировании	Ползучесть при индентировании	Упругая составляющая	Пластическая составляющая
	H _{IT} , ГПа	E _{IT} , ГПа	C _{IT} , %	μ _{IT} , %	(1-μ _{IT}), %
Сталь 20	2,80	210	2,29	9,0	91,0
Борирование, основа слоя	5,3-5,6	228	1,67	20,5	79,5
Борирование, боридная эвтектика	13,5-14,0	250	1,22	32,9	67,1

Из таблицы 3.3 видно, что после микродугового борирования твердость при индентировании диффузионного слоя увеличивается: для ферритокарбидной основы покрытия она составила 5,3-5,6 ГПа, что связано с фазовым составом и структурными изменениями, вызванными повышенным содержанием бора, а для боридной эвтектики – 13,5-14,0 ГПа. В соответствии с увеличением твердости значение ползучести снижается с 1,67 % в ферритокарбидной основе слоя до 1,22% в боридной эвтектике соответственно. Присутствие в борированном слое включений боридов железа, карбида бора и цементита, приводит к увеличению значения модуля упругости с 210 ГПа до 250 ГПа.

Кроме того, при повышении твердости доля упругой составляющей при индентировании закономерно увеличивается: с 20,5% в ферритокарбидной основе слоя до 32,9% в боридной эвтектике.

Износостойкость и сопротивление разрушению

Массовый износ эталонного образца из стали 20 в исходном состоянии под нагрузкой 310 г и пути трения 30м по абразивной шкурке 14 А из нормального электрокорунда составил ΔG₃=0.07г. После замены абразивной шкурки оценивалась износостойкость борированного образца из стали 20,

массовый износ которого равен $\Delta G_m = 0,023$ г. Далее рассчитывали величину относительной износостойкости по формуле (2.1).

Результаты расчета показали, что относительная износостойкость образца из стали 20 с борированным слоем, в 3,1 раза выше, чем у образца из стали 20 в исходном структурном состоянии.

Методом склерометрии, на микрошлифах борированных образцов определяли истинное сопротивление разрушению (по методике см. п. 2.3.).

На рисунке 3.19 представлена фотография микроструктуры борированного слоя на стали 20 с нанесенной царапиной.

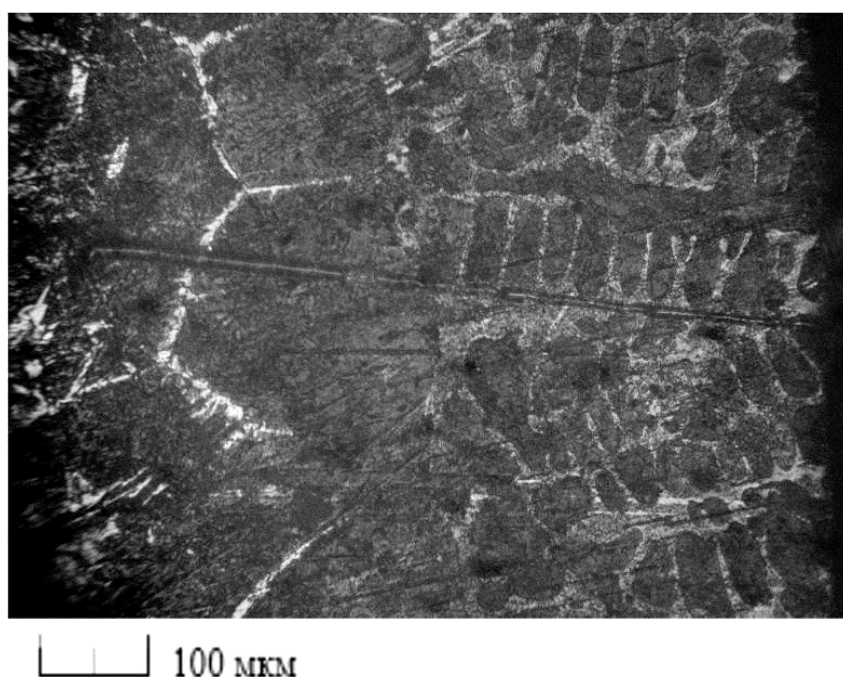


Рисунок 3.19 – Пример изображения микроструктуры борированного образца с нанесенной царапиной

После нанесения царапин измеряли их ширину в подслое и в борированном слое. Затем определяли число твердости по формуле (2.2). Результаты расчета среднего числа твердости в борированном слое и исходной структуре стали представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Среднее число твердости царапанием для образцов из стали 20 после микродугового борирования

Марка стали	Среднее число твердости царапанием в основе стали, ГПа	Среднее число твердости царапанием в борированном слое, ГПа
Сталь 20	3,18	11,08

Таким образом, установлено, что микродуговое борирование приводит к увеличению числа твердости при царапании, а, следовательно, к росту истинного сопротивления разрушению.

Результаты микроиндентирования показали, что микродуговое борирование приводит повышению микротвердости, износостойкости при трении о закрепленные абразивные частицы и истинного сопротивления разрушению, определенному методом склерометрии при статическом нагружении.

Однако, следует отметить, что важным параметром, влияющим на структуру и свойства получаемых слоев, является температура, так как борированные слои с эвтектическим типом структуры содержат боридную эвтектику по границам зерен ферритокарбидной основы слоя, которая плавится и может привести к стеканию борированного слоя при температурах выше 1161 °С. Кроме того, наличие твердой карбоборидной сетки по границам пластичных зерен создает опасность к склонности диффузионного слоя к хрупкому разрушению при динамических нагрузках.

В этой связи предпринята попытка двухкомпонентного диффузионного насыщения бором совместно с карбидообразующими элементами, что вероятно позволит предотвратить возникновение хрупкой эвтектической сетки по границам ферритокарбидной основы слоя и повысить температуру плавления эвтектики и предотвратить стекание диффузионного слоя.

Выводы к главе 3

1. Экспериментально установлено, что реализация микродугового борирования из обмазок возможна при плотности тока 0,5-0,6 А/см², которая обеспечивает концентрацию микродуг на поверхности стальных образцов в виде микродугового ореола. В этом режиме также обеспечивается создание условий для диффузионного насыщения: предотвращается окисление обрабатываемой поверхности за счет создания защитной атмосферы при

пиролизе порошка каменного угля; протекает интенсивный микродуговой нагрев обрабатываемой поверхности; происходит образование атомарного бора из борсодержащей обмазки, с последующей его адсорбцией поверхностью и дальнейшей диффузией.

2. Экспериментальное исследование кинетики микродугового нагрева поверхности показало, что нагрев состоит из нескольких температурных этапов: 1) образование микродуг в порошке каменного угля, которое приводит к нагреву порошка каменного угля и обрабатываемого изделия; 2) мгновенная концентрация микродуг на поверхности в виде микродугового ореола и возгорание угольного порошка (270-1250 °C) – на этом этапе протекают диффузионные процессы при борировании; 3) стабилизация температуры, прекращение микродугообразования – поддержание температуры на поверхности осуществляется за счет выгорания порошка каменного угля в рабочей ячейке. Общее время микродуговой обработки стальных образцов диаметром 12 мм длиной 35 мм и глубиной погружения в угольный порошок 15 мм с нанесенной борсодержащей обмазкой – 240 секунд.

3. Теплофизический анализ подтвердил возможность нагрева обрабатываемой поверхности за счет тепла, выделяемого при микродугообразовании. Теплофизика микродугового нагрева может быть описана моделью мгновенных точечных источников. Рассчитанная скорость микродугового нагрева в интервале температур 270-1250 °C составила 8,2 °C/с, что практически совпало с экспериментально полученной – 8,1 °C/с, что свидетельствовало о корректности выбранной теплофизической модели.

4. Установлен рациональный температурный режим борирования из обмазок в режиме микродуговой химико-термической обработки, который обеспечивает образование на поверхности стального изделия диффузионного слоя, состоящего из участков боридной эвтектики по границам зерен твердого раствора бора и углерода в железе. Она составляет 1050-1150 °C. Увеличение температуры до максимально возможной при микродуговом

нагреве (до 1250 °С) ведет к интенсификации диффузионного насыщения и стеканию боридной эвтектики к торцу обрабатываемого изделия.

5. При изучении влияния состава насыщающей обмазки на микроструктуру борированного слоя было установлено, что борированные покрытия с эвтектической структурой образуются при использовании в составе обмазки порошка борсодержащего вещества и электропроводного геля в объемном соотношении 1:1. В качестве электропроводного геля целесообразно применять «Унигель», который полностью выгорает при нагреве и не создает окисных пленок, препятствующих диффузии. В качестве борсодержащего вещества целесообразно применять порошки борной кислоты H_3BO_3 или карбида бора B_4C .

6. Термодинамический расчет возможных химических реакций подтвердил, что при микродуговом нагреве стальных образцов с нанесенными на поверхность обмазками, которые содержат порошки борной кислоты H_3BO_3 или карбида бора B_4C происходит образование атомарного бора, который в дальнейшем способен адсорбироваться на обрабатываемой поверхности и диффундировать в поверхностный слой.

7. Микрорентгеноспектральный анализ структуры борированных слоев установил, что диффузия бора и углерода протекает преимущественно по границам зерен, и приводит к образованию в этих участках боридной и более сложной карбоборидной эвтектик. Бор присутствовал как в боридной эвтектике, так и в ферритокарбидной основе слоя, причем его содержание в боридной эвтектике указывало на превалирующую роль зернограничной диффузии. Методом РФА в борированном слое обнаружены включения боридов железа, цементита и карбида бора $\text{B}_{11,5}\text{C}_{2,85}$ с соотношением В:С, несколько отличающимся от нормальной стехиометрии карбида B_4C .

8. Борированный слой на стали 20 состоял из боридной эвтектики микротвердостью 13,5-14 ГПа по границам ферритокарбидной матрицы микротвердостью 5.3-5.6 ГПа, далее следовал науглероженный слой эвтектоидной концентрации микротвердостью 3.5-4.5 ГПа.

9. Методом трения о закрепленные абразивные частицы установлено, что относительная износостойкость образца из стали 20 с борированным слоем, в 3.1 раза выше, чем у эталонного образца из стали 20 в исходном структурном состоянии. Истинное сопротивление разрушению диффузионного покрытия составило 11,08 ГПа.

4. СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ДИФФУЗИОННЫХ СЛОЕВ НА СТАЛИ 20 ПОСЛЕ ДВУХКОМПОНЕНТНОГО БОРИРОВАНИЯ

4.1 Определение состава обмазки для микродугового диффузионного насыщения бором совместно с карбидообразующими элементами

Микродуговое борирование позволяет создавать на поверхности стальных изделий борированные слои с карбоборидной сеткой по границам зерен основы слоя. Такая структура повышает комплекс механических свойств и износостойкости, но ее получение требует строгого контроля температуры и продолжительности микродугового борирования, так как эвтектика плавится при температурах более 1161 °С. Кроме того, присутствие высокотвердой сетки по границам пластичных зерен, может повышать склонность к хрупкому разрушению диффузионного слоя при динамических нагрузках.

В этой связи было проведено исследование возможности двухкомпонентного насыщения бором совместно с карбидообразующими элементами: Cr, W, Mo, V, так как при взаимодействии бора с ними образуются более тугоплавкие эвтектики: в системе B-Cr образование эвтектики происходит при температуре выше 1500 °С (рис. 4.1, а), системе B-Mo – 1800 °С (рис.4.1, б), системе B-W – 2000 °С (рис. 4.1, в), системе B-V - 1600 °С (рис.4.1, г) [115]. Взаимодействие с карбидообразующими металлами должно привести к образованию в поверхностном слое более тугоплавкой боридной эвтектики [136], что предотвратит оплавление диффузионного слоя.

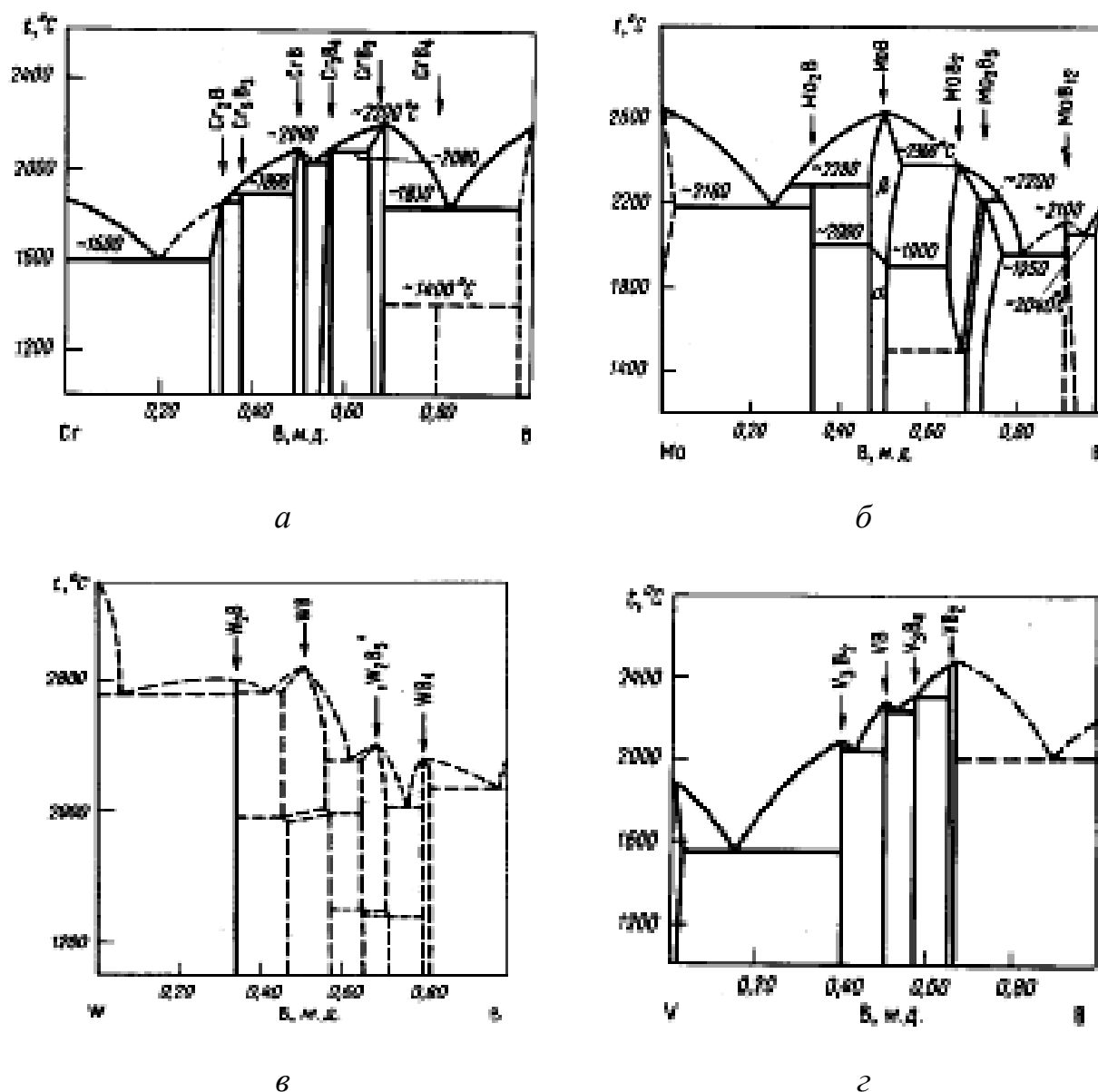


Рисунок 4.1 - Диаграмма состояния систем: а) Cr – В, б) Мо-В, в) W-В, г) V-В

Выбор соотношения компонентов в составе образцов для микродугового двухкомпонентного насыщения бором совместно с карбидообразующими элементами осуществляли с учетом рекомендаций Земскова Г.В., Ляховича Л.С. [136,137], которые занимались исследованием многокомпонентного борирования. Кроме того, в работах [84,86], выполненных на кафедре «Физическое и прикладное материаловедение» ДГТУ, подробно рассмотрено насыщение металлами при микродуговом нагреве, согласно которому в составе образцов рекомендуется применение

ферросплавов карбидообразующих элементов. Это обусловлено их высокой электропроводностью и низкой энергией парообразования [84].

На основании этих исследований для микродугового двухкомпонентного насыщения в качестве источника диффузанта были выбраны порошки ферросплавов: для борохромирования – ФХ010А ГОСТ 4757-91 (65 масс.% хрома), боромолибденирования – FeMo70 ГОСТ 27130-94 (65-75 масс.% Мо), боровольфрамирания – ФВ70 ГОСТ 17293-93 (70 масс.% W) и борованадирования – FeV80 ГОСТ 27130-94 (75-85 масс.% V).

Аналогично микродуговому борированию обмазка для микродугового борохромирования состояла из 50 об.% связующего - электропроводного геля и 50 об.% твердой составляющей, которая включала перемешанные порошки феррохрома марки ФХ010А и карбида бора B_4C в объемном соотношении 1:1.

После микродугового борохромирования образцов из стали 20 был выявлен поверхностный слой глубиной 85-90 мкм, имеющий основу микротвердостью 8,3-8,8 ГПа, в которой расположены отдельные включения микротвердостью 14,1-14,6 ГПа. Далее следовал науглероженный слой эвтектоидной концентрации микротвердостью 3,5-3,6 ГПа, переходящий в исходную ферритно-перлитную структуру стали 20 (рис. 4.2).

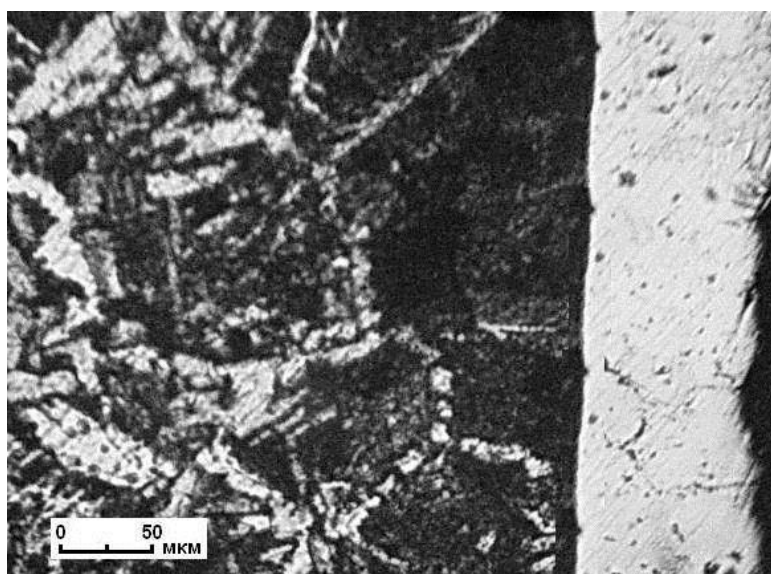


Рисунок 4.2 - Микроструктура диффузионного слоя после микродугового борохромирования

Таким образом, результаты микродугового борохромирования позволили установить, что для получения двухкомпонентного слоя на образцах из стали 20 при микродуговом нагреве достаточно применять обмазки, содержащие 50 об.% электропроводного геля «Унигель» и 50 об.% твердой составляющей, которая включает в себя тщательно перемешанные порошки карбида бора B_4C и ферросплава насыщающего карбидообразующего элемента.

Борохромирование

Методом рентгеновского фазового анализа (РФА) что в борохромированном слое образца из стали 20 выявлены бориды железа Fe_2B и хрома CrB и Cr_2B (рис. 4.3).

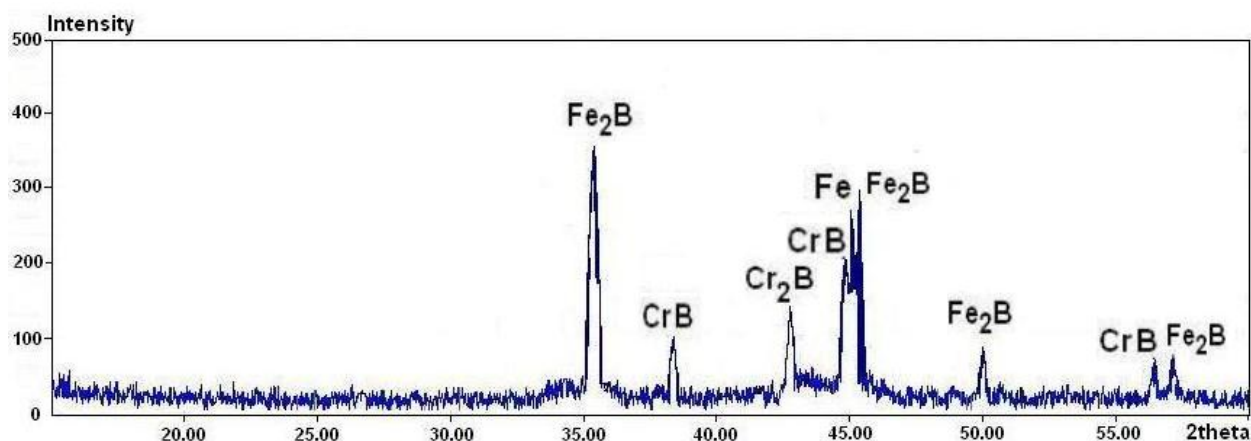


Рисунок 4.3 - Рентгеновская дифрактограмма поверхности образца после микродугового борохромирования

Микрорентгеноспектральным анализом определено содержание химических элементов в структурных составляющих диффузионного слоя (рис. 4.4).

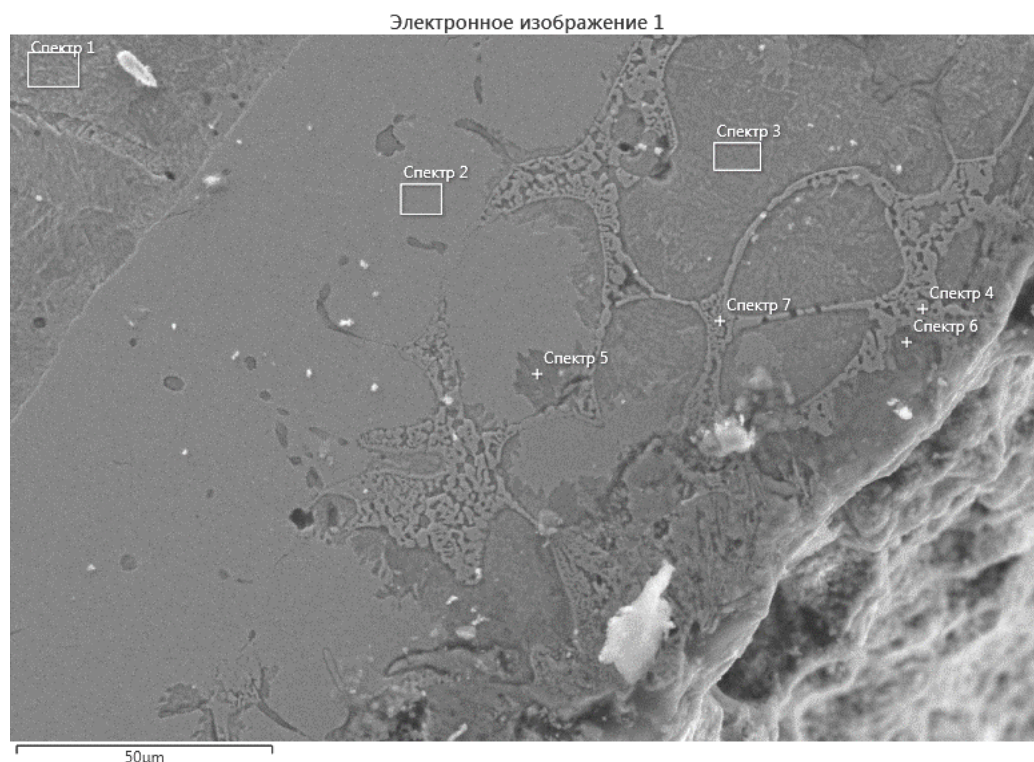


Рисунок 4.4 – Изображение борохромированного слоя, полученное на электронном сканирующем микроскопе

Содержание бора и хрома определяли в точках, обозначенных на рисунке 4.4 – в основе образца (спектр 1), матрице слоя (спектры 2 и 3), участках по границам зерен (спектры 4, 6 и 7) и светлых округлых включениях (спектр 5). Результаты представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 - Концентрация элементов в поверхностном слое борохромированного образца, масс. %

Название спектра	B	C	Si	S	P	Cr	Mn	Fe
Спектр 1	0,00	0,72	0,22	0,013	0,017	0,19	0,48	98,36
Спектр 2	0,00	0,74	0,17	0,014	0,016	3,16	0,44	95,46
Спектр 3	1,84	0,73	0,27	0,011	0,016	3,83	0,34	92,96
Спектр 4	3,11	0,69	0,24	0,015	0,013	6,95	0,43	88,55
Спектр 5	1,67	0,83	0,25	0,013	0,011	4,38	0,37	92,48
Спектр 6	2,79	1,13	0,26	0,017	0,013	6,74	0,40	88,65
Спектр 7	2,47	0,74	0,33	0,014	0,016	6,07	0,35	90,01

На изображении борохромированного слоя, полученного на электронном сканирующем микроскопе (рис. 4.4), видно, что в слое присутствуют разрозненные участки эвтектики, хотя изначально (рис.4.2), при металлографическом исследовании подобного строения выявлено не было. Присутствие в этих участках диффузионного слоя В, Сг и Fe может указывать на возможность формирования в этих участках сложного твердого раствора хрома в железе с включениями боридов хрома и железа.

Боровольфрамирование

После микродугового боровольфрамирования стали 20 был выявлен поверхностный слой толщиной 180-250 мкм [139], микротвердостью 12-13 ГПа, после которого следует науглероженная зона микротвердостью 3.6-3.8 ГПа, переходящая в исходную структуру стали 20 (рис.4.5).

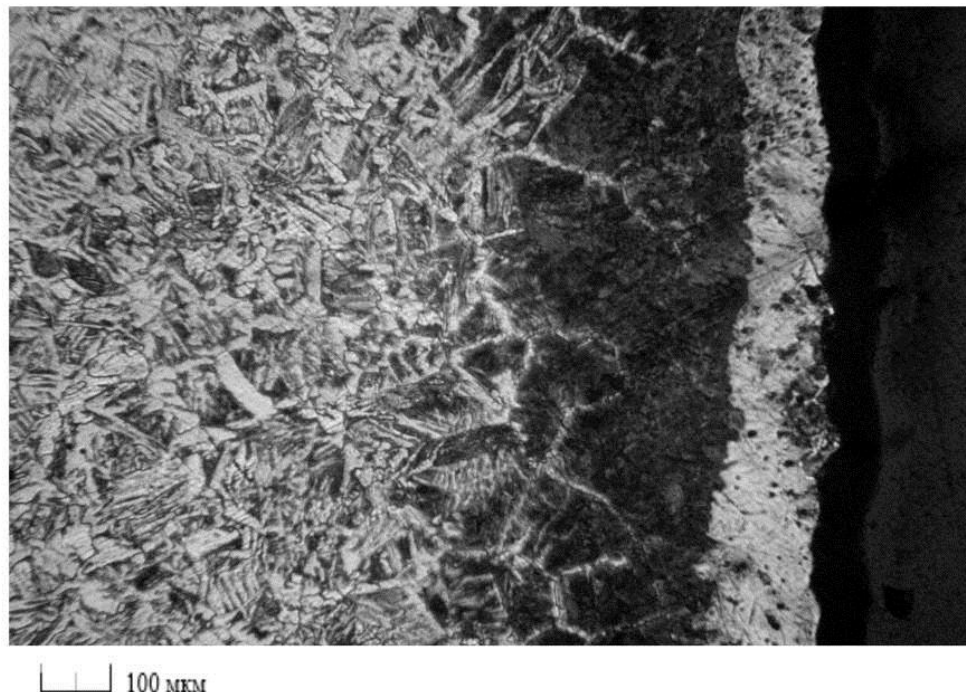


Рисунок 4.5 - Микроструктура стали 20 после боровольфрамирования с микродуговым нагревом

Рентгеновским фазовым анализом в слое обнаружены бориды железа и вольфрама Fe_2B и W_2B_5 , карбид вольфрама WC , нитрид бора BN и интерметаллид Fe_7W_6 (рис.4.6).

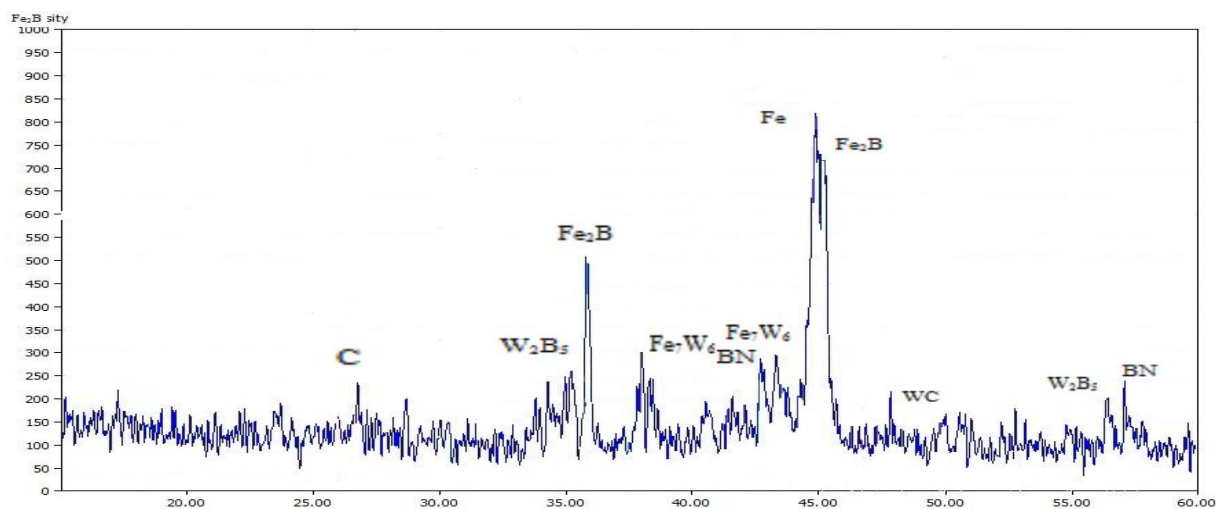


Рисунок 4.6 - Рентгеновская дифрактограмма поверхности образца после микродугового боровольфрамирания

Содержание элементов в слое определяли микрорентгеноспектральным методом по глубине слоя – спектры 23, 24, 25, и у кромки слоя в светлых участках (рис.4.7). Результаты представлены в таблице 4.2.

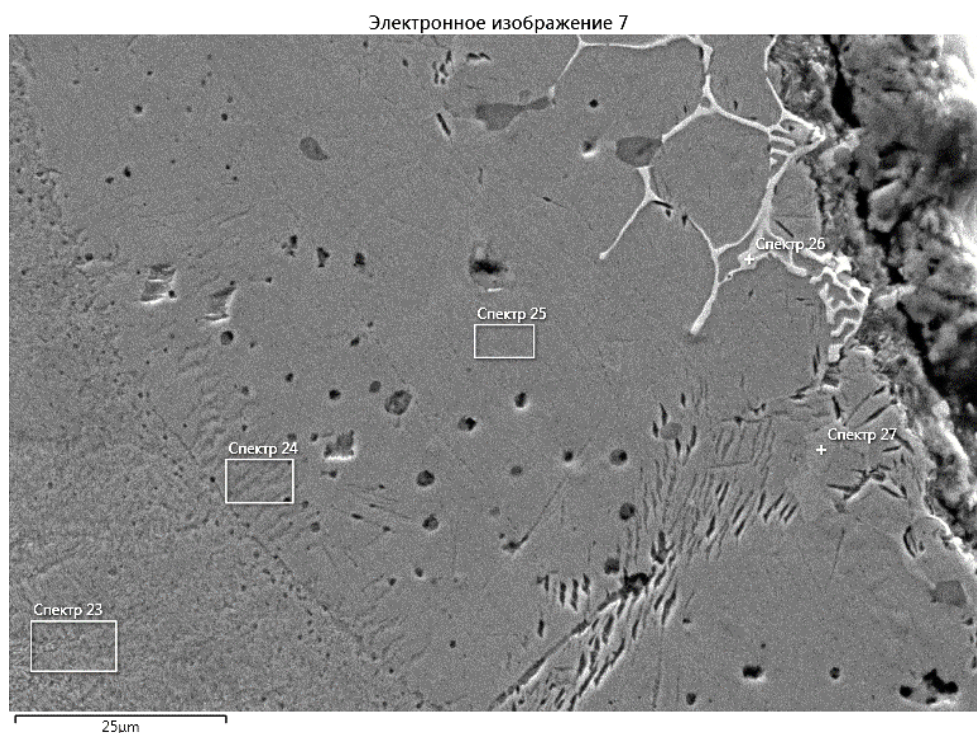


Рисунок 4.7 – Изображение боровольфрамированного слоя, полученное на электронном сканирующем микроскопе.

Таблица 4.2 - Концентрация элементов в поверхностном слое боровольфрамированного образца, масс. %

Название	B	C	Si	Mn	W	Fe
Спектр 23	0,00	0,77	0,29	0,46	0	98,48
Спектр 24	0,00	0,83	0,33	0,43	4,55	93,86
Спектр 25	1,63	0,87	0,28	0,42	3,86	92,94
Спектр 26	2,23	1,23	0,24	0,35	64,19	31,90
Спектр 27	3,46	1,41	0,25	0,37	15,49	79,02

Как видно из таблицы 4.2, бор присутствует во всем слое, кроме участков на границе с исходной структурой стали 20 (спектры 23 и 24). В спектрах 26 и 27, его содержится максимальное количество. Высокое содержание вольфрама в спектрах 26 и 27 показывает, что, выявленный методом РФА интерметаллид железа и вольфрама Fe_7W_6 , может располагаться в этих участках поверхностного слоя.

В отличие от борированного и борохромированного слоев, в боровольфрамированном присутствует незначительное содержание эвтектической составляющей в структуре слоя. Данные микрорентгеноспектрального анализа свидетельствуют о том, что при микродуговом боровольфрамировании реализуется не только зернограничная диффузия бора и углерода в приповерхностной зоне слоя, но и транскристаллитная. Присутствие в эвтектике интерметаллидов и тугоплавких соединений, вероятнее всего должно оказать воздействие на абразивную износостойкость.

Боромолибденирование

Микродуговое боромолибденирование образцов из стали 20 привело к образованию на поверхности слаботравящегося слоя толщиной 115-120 мкм, состоящего из основы микротвердостью 8,7-9,4 ГПа и светлых участков узорчатой формы микротвердостью 15,5-16,0 ГПа [138]. Микротвердость более крупных белых включений достигает 20,0 ГПа. Далее расположен науглероженный слой эвтектоидной концентрации микротвердостью 3,6-3,7

ГПа, переходящий в исходную феррито-перлитную структуру стали 20 (рис. 4.8).

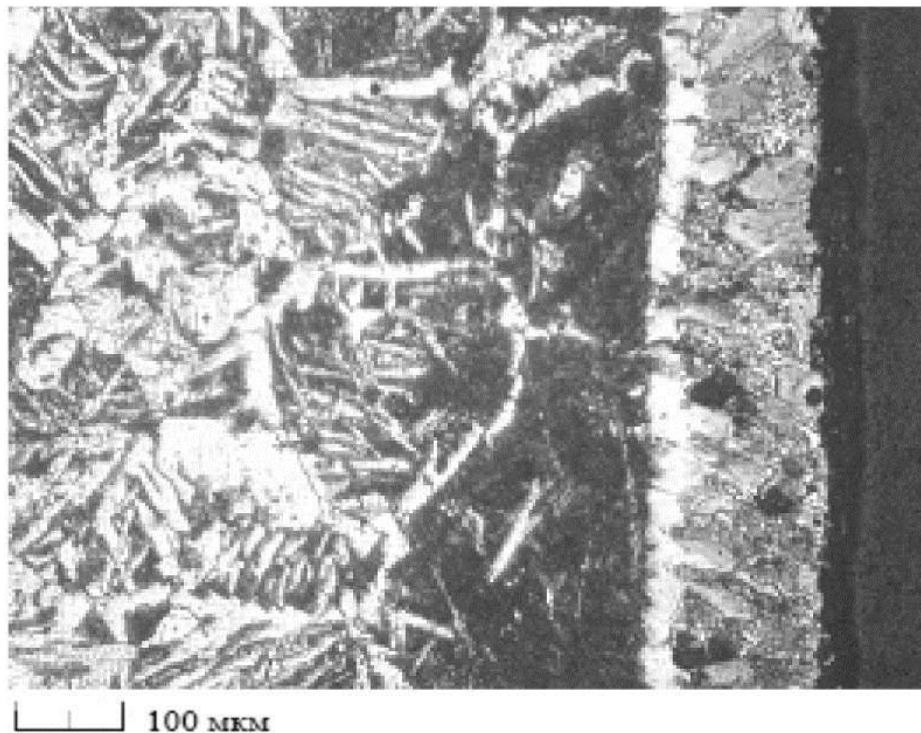


Рисунок 4.8 – Микроструктура стали 20 после боромолибденирования в режиме МДХТО

При использовании рентгенофазового анализа в поверхностном слое образца после боромолибденирования выявлены бориды железа Fe_2B и молибдена Mo_2B , карбид молибдена Mo_2C , комплексный карбид Fe_2MoC , а также нитрид бора BN (рис. 4.9), который, скорее всего, образовался при взаимодействии бора с азотом воздуха на поверхности слоя.

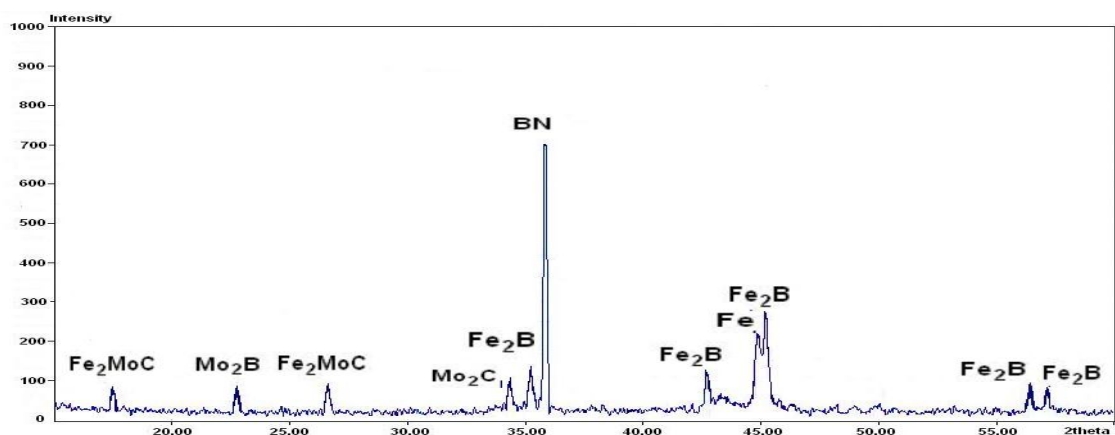


Рисунок 4.9 - Рентгеновская дифрактограмма поверхности образца после микродугового боромолибденирования

Борованадирование

Микродуговое борованадирование образцов из стали 20 позволило создать на поверхности стальных образцов слаботравящийся слой глубиной 150-190 мкм (рис. 4.10). Основа слоя имеет микротвердость 7,8-8,3 ГПа, в ней расположены светло-серые зернистые включения и участки боридной эвтектики микротвердостью 13,5-14,0 ГПа [140]. Далее следует науглероженный слой эвтектоидной концентрации, переходящий в исходную ферритно-перлитную структуру стали 20 (рис. 4.10).

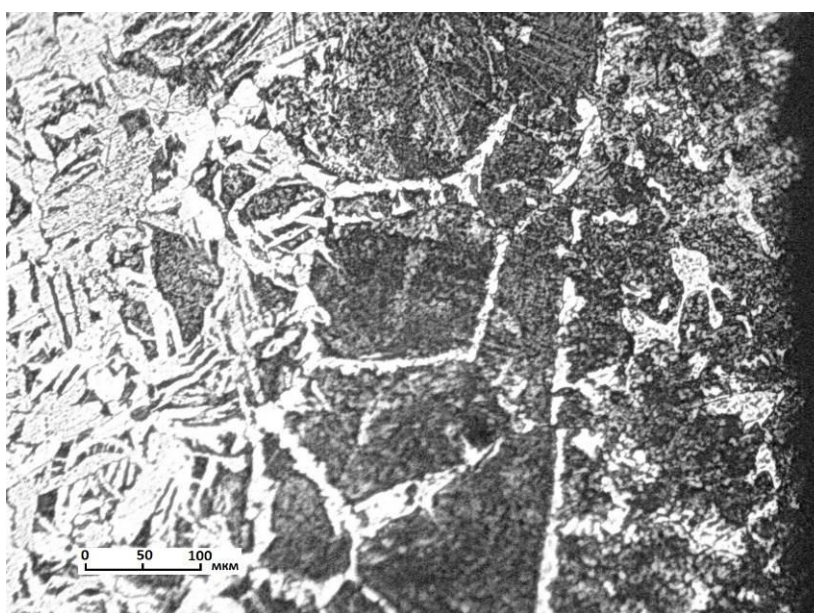


Рисунок 4.10 – Борованадированный слой на стали 20

Рентгеновским фазовым анализом (РФА) установлено присутствие в поверхностном слое борованадированного образца боридов железа FeB и Fe_2B , боридов ванадия VB_2 и V_2B_3 , а также карбида ванадия $\text{VC}_{0,88}$ с пониженным содержанием углерода по сравнению со стехиометрическим (рис. 4.11).

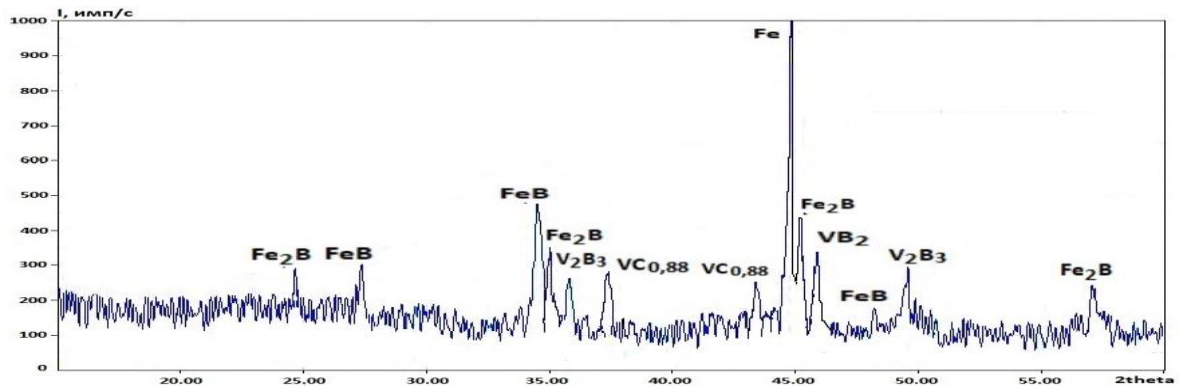


Рисунок 4.11 - Рентгеновская дифрактограмма поверхности образца из стали 20 после микродугового борованадирования

Электронно-микроскопическое изображение диффузионного слоя (рис. 4.12) показало, что он состоит из темно-серой основы, участков эвтектики, а также округлых включений различной морфологии. Содержание бора и ванадия определяли в характерных точках слоя – основе (спектр 1), светло-серых включениях (спектр 2), участках эвтектики (спектр 3) и светлых округлых включениях (спектр 4). Результаты представлены в таблице 4.3.

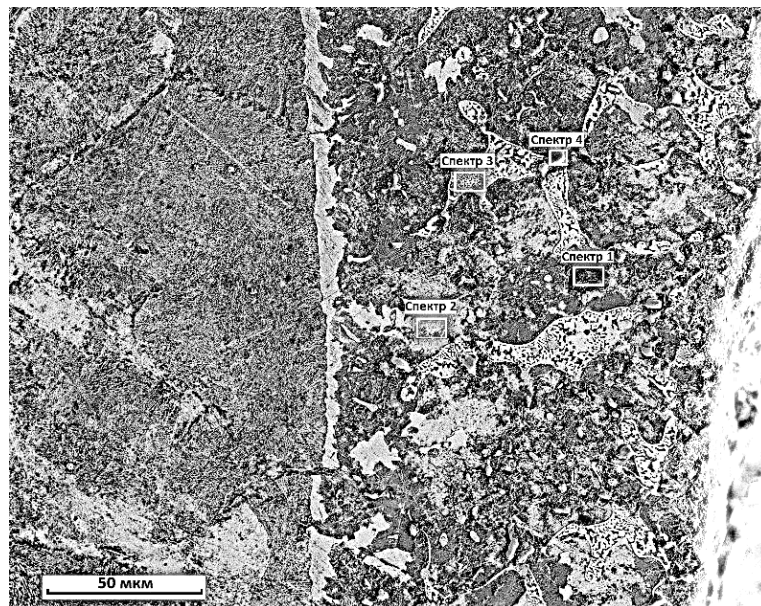


Рисунок 4.12 - Изображение диффузионного слоя борованадированного образца, полученное на электронном сканирующем микроскопе

Таблица 4.3 – Концентрация элементов в характерных точках поверхностного слоя борованадированного образца из стали 20, масс. %

Спектр	B	C	V	Si	Mn	Fe
1	1,07	0,86	1,75	0,20	0,42	95,40
2	0,99	0,72	1,49	0,21	0,39	96,20
3	4,91	0,78	3,86	0,23	0,37	89,85
4	0,58	11,13	69,15	0,25	0,39	18,50

Из таблицы 4.3 видно, что в спектре 4 (69,15 % V) вероятнее всего в слаботравящихся включениях присутствует карбид типа $VC_{0,88}$ с пониженным содержанием углерода по сравнению со стехиометрическим, который был выявлен методом РФА. Присутствие бора и ванадия во всех исследуемых участках структуры слоя свидетельствует о протекании как зернограничной диффузии этих элементов, так и транскристаллитной.

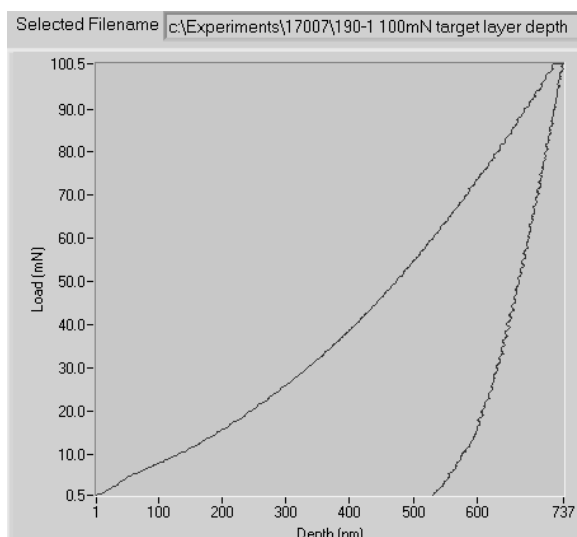
Кроме того, результаты микродугового борованадирования позволяют опровергнуть результаты работы [115], в которой утверждается, что одновременная диффузия бора и ванадия невозможна.

Таким образом, было установлено, что при микродуговом двухкомпонентном насыщении бором совместно с карбидообразующими элементами возможна одновременная диффузия этих элементов. Двухкомпонентные слои преимущественно состояли из ферритокарбидной основы и участков боридной эвтектики с включениями боридов и карбидов железа и карбидообразующих элементов. Следует отметить, что при двухкомпонентном насыщении участки тугоплавкой боридной эвтектики расположены, как правило (боромолибденирование, борованадирование), не по границам зерен основы слоя. В отличие от них боровольфрамированное покрытие, обладает монолитностью структуры с небольшим участком боридной эвтектики, содержащей интерметаллид Fe_7W_6 , у самой кромки слоя.

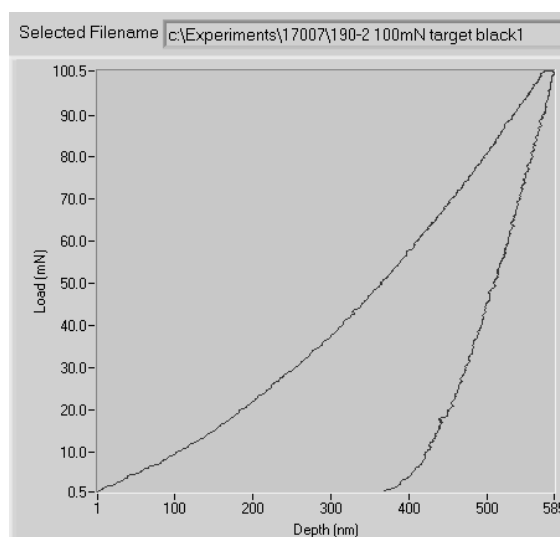
4.2 Механические свойства стали 20 после двухкомпонентного диффузионного насыщения

Методом микроиндентирования оценивали механические свойства отдельных структурных составляющих: участков эвтектики, включений карбидов и боридов, ферритокарбидной основы слоя. В таблице 4.4 представлены рассчитанные результаты индентирования пирамидой Берковича под нагрузкой 100 мН. Для исходной структуры стали 20 Р-н диаграмма представлена на рисунке 3.17.

На рисунке 4.13 приведены Р-н диаграммы внедрения-разгрузки индентора под нагрузкой 100 мН в основу борхромированного слоя и боридную эвтектику.



а



б

Рисунок 4.13 - Р – н диаграммы для борхромированного образца при внедрении-разгрузении индентора: а – в основу поверхностного слоя; б – в боридную эвтектику

Диаграмма ползучести борхромированного слоя при постоянной испытательной нагрузке представлена на рисунке 4.14.

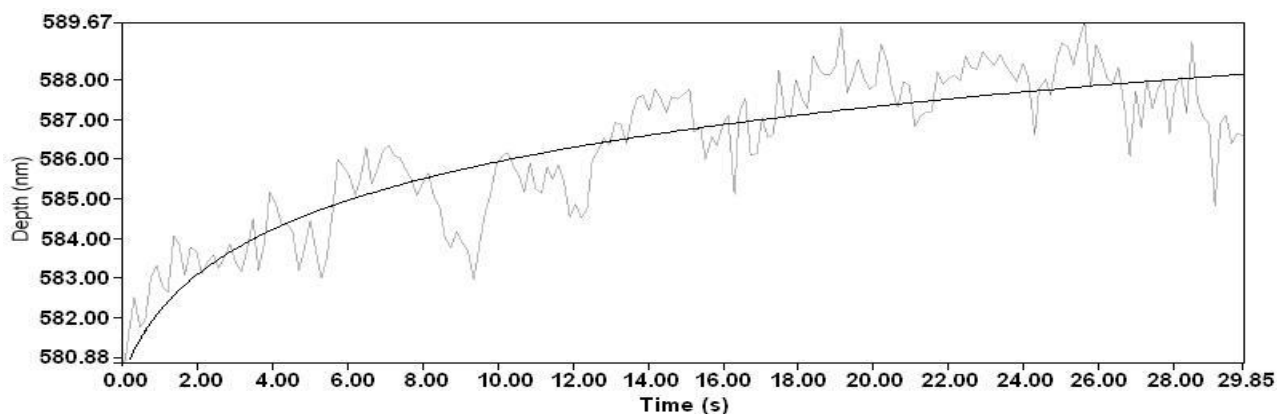


Рисунок 4.14 - Диаграмма ползучести при внедрении индентора в боридную эвтектику борохромированного слоя

Механические свойства поверхностного слоя после микродугового борохромирования существенно выше, чем у стали 20 в исходном состоянии. Твердость при индентировании для основы слоя составила 8,53 ГПа и 14,55 ГПа для боридной эвтектики. Модуль упругости при индентировании - 350 ГПа, что, вероятно, объясняется присутствием в этих участках боридов и карбидов.

Ввиду мелкодисперсности включений в боровольфрамированном слое, отличающемся монолитностью своей структуры, за исключением небольшого участка со следами эвтектической составляющей по границам зерен у самой кромки, осуществлялось интегральное измерение механических характеристик. Так, было установлено увеличение твердости при индентировании слоя 11,9 ГПа, против 2.8 ГПа на стали 20 в исходном состоянии. Модуль упругости в исходном состоянии составил 210 ГПа, а после микродугового боровольфрамирования 230 ГПа. Снижение значений ползучести и пластической составляющей при индентировании коррелирует с увеличением твердости.

Таблица 4.4 – Результаты рассчитанных механических свойств стали 20 после микродугового двухкомпонентного насыщения

Образец		Твердость инdentирования	Модуль упругости при инdentировании	Ползучесть при инdentировании	Упругая составляющая	Пластическая составляющая
		H_{IT} , ГПа	E_{IT} , ГПа	C_{IT} , %	μ_{IT} , %	$(1-\mu_{IT})$, %
	Сталь 20	2,80	210	2,29	9,0	91,0
Боровольфрамирование	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
Боромолибденирование	Основа слоя	8,90	242	1,52	30,4	69,6
	Светлые включения	16,62	360	1,19	35,5	64,5
Борованадирование	Основа слоя	7,95	238	2,49	24,2	75,8
	Светлые включения	13,90	340	1,68	34,2	65,8

Для боромолибденированного слоя твердость при инdentировании составила: ферритокарбидной основы - 8,58 ГПа и 16,62 ГПа для мелкодисперсных светлых включений. Высокое значение модуля упругости при микроинdentировании в эвтектику (360 ГПа) может свидетельствовать о присутствии в этих участках боридов, карбидов и более сложных соединений. Ползучесть и доля пластической составляющей при микроинdentировании с ростом твердости закономерно снижаются.

Твердость при инdentировании борованадированного слоя составила: в ферритокарбидной основе слоя - 7,95 ГПа, а в дисперсных включениях 13,90 ГПа. Модуль упругости мелкодисперсных включений составил 340 ГПа, что указывает на присутствие в этих участках структурных составляющих с высоким модулем упругости (боридов и карбидов). Ползучесть и доля

пластической составляющей при микроиндентировании с ростом твердости, также, закономерно снижаются.

Согласно рассчитанным результатам механических характеристик, представленным в таблицах 3.3 и 4.4 твердость при микроиндентировании слоев после двухкомпонентного насыщения выше, чем после микродугового борирования стали 20. Подобный эффект достигается благодаря присутствию в тугоплавкой боридной эвтектике двухкомпонентных слоев боридов железа, а также боридов и карбидов легирующих металлов.

Следует отметить, что при борохромировании, боромолибденировании и борованадировании формируется диффузионный слой, состоящий из равномерно распределенных участков боридной эвтектики с включениями боридов и карбидов в ферритокарбидной матрице. При боровольфрамировании слой содержит эвтектику в виде мелких участков у самой кромки слоя, что может быть объяснено высокой температурой образования эвтектики в системе В-W (рис.4.1, в).

Таким образом, после микродугового двухкомпонентного насыщения бором совместно с карбидообразующими элементами установлено повышение комплекса механических свойств. Структурные изменения, вызванные диффузией бора и легирующего металла, приводят к увеличению модуля упругости при индентировании структурных составляющих покрытий. Наиболее рациональным сочетанием твердости при индентировании и доли пластической составляющей обладал боровольфрамированный слой.

Износостойкость и сопротивление разрушению

Массовый износ обработанных образцов из стали 20 сравнивали с массовым износом эталона (сталь 20 в исходном состоянии), который составил $\Delta G_0 = 0.07\text{ г}$ под нагрузкой 310 г и пути трения 30 м (таблица 4.5). Для каждого образца трение осуществляли на новой абразивной шкурке.

Далее рассчитывали величину относительной износостойкости по формуле (2.2).

Таблица 4.5 – Относительная износостойкость образцов из стали 20 после микродугового двухкомпонентного легирования

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 боромолибденирования	0,015	4,5
Сталь 20 после боровольфрамирования	0,016	4,4
Сталь 20 после борованадирования	0,0175	4

Как видно из таблицы 4.5, наиболее высокой относительной износостойкостью обладают образцы из стали 20 после микродугового боромолибденирования и боровольфрамирования. Потеря массы при абразивном изнашивании первого составила 0,015 г, а для второго 0,016 г.

Таким образом, выявленные в диффузионных слоях бориды, карбиды, нитрид бора BN, и в боровольфрамированном – интерметаллид Fe_7W_6 , а в боромолибденированном – комплексный карбид Fe_2MoC оказывают влияние на существенное повышение износостойкости при трении о закрепленные абразивные частицы.

Склерометрический анализ истинного сопротивления разрушению диффузионных слоев проводили на микротвердомере ПМТ-3 по ГОСТ 21318-75 под нагрузкой 0,098 Н. Царапины наносили в направлении от сердцевины обработанного образца к упрочненному слою; длина царапин составляла 450 мкм, скорость царапания - 45 мкм/с. Изображение диффузионного боровольфрамированного слоя с нанесенной царапиной представлено на рисунке 4.15. На образцах было установлено закономерное

уменьшение ширины царапины в направлении от сердцевины к диффузионному слою.

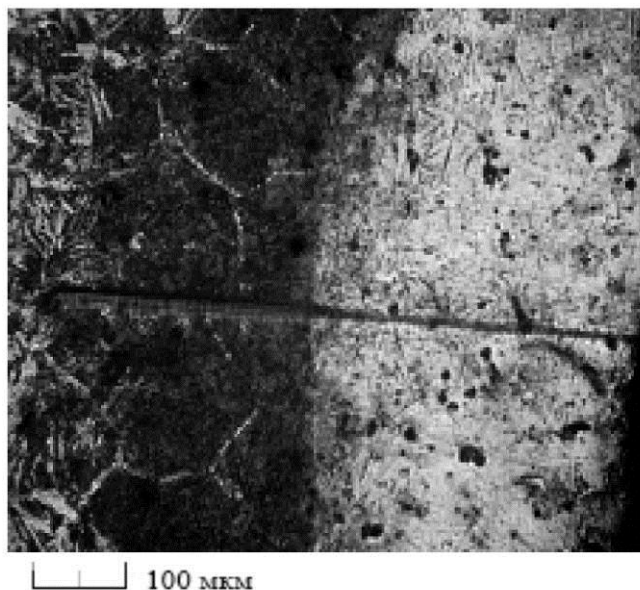


Рисунок 4.15 – Изображение царапины, нанесенной в боровольфрамированном слое под нагрузкой 0.098Н

Рассчитанные по формуле 2.2 числа твердости при царапании для диффузионных слоев после микродугового двухкомпонентного насыщения представлены в таблице 4.6

Таблица 4.6 – Числа твердости при царапании для образцов из стали 20 после микродугового двухкомпонентного насыщения

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

Таким образом, при исследовании комплекса механических свойств и износостойкости было установлено, что диффузионные слои, содержащие бор совместно с хромом, вольфрамом, молибденом или ванадием, обладают

высокой твердостью, износостойкостью и сопротивлением разрушению в сочетании с удовлетворительной пластичностью.

Следует отметить тот факт, что после двухкомпонентного насыщения значения механических свойств выше, чем после микродугового борирования. Это объясняется присутствием в ферритокарбидной смеси диффузионных слоев включений боридов железа, а также боридов и карбидов легирующих элементов (Cr, W, Mo, V), и более сложных соединений, например, как комплексный карбид Fe_2MoC в боромолибденированном слое.

Это свидетельствует о том, что для увеличения твердости и износостойкости изделий из углеродистой стали целесообразно применять двухкомпонентное насыщение, в частности боровольфрамирование. При интегральной микротвердости боровольфрамированного слоя, которая составляет 11,9 ГПа, он обладает износостойкостью в 4.4 раза выше, чем сталь 20 с исходной структурой. Для боромолибденированного образца, микротвердость которого достигает 16 ГПа, износостойкость увеличивается в 4.5 раза. Как отмечалось, подобный эффект наблюдается из-за разницы в строении слоя. При боровольфровании на поверхности формировался преимущественно монолитный слой с более равномерным распределением боридов и карбидов без следов боридной эвтектики, за исключением мелких участков у самой кромки.

Таким образом, результаты микродугового насыщения бором совместно с карбидообразующими металлами позволяют рекомендовать этот процесс для повышения твердости и износостойкости деталей и инструмента из углеродистой стали, работающих в условиях трения при небольших удельных и динамических нагрузках.

Выводы к главе 4

1. Экспериментально установлена возможность получения двухкомпонентных слоев глубиной от 90 мкм на основе бора совместно с карбидообразующими металлами (Cr, W, Mo, V) из обмазок, состоящих из 50 об.% электропроводного геля, и 50 об.% твердой составляющей, включающей перемешанные порошки карбида бора и ферросплава легирующего металла в объемном соотношении 1:1.

2. В диффузионных двухкомпонентных слоях обнаружены бориды, карбиды и более сложные соединения: в борохромированном - бориды железа Fe_2B и хрома CrB_2 , CrB , боровольфрамированном - бориды железа Fe_2B и вольфрама W_2B_5 , карбид вольфрама WC , нитрид бора BN и интерметаллид железа с вольфрамом Fe_7W_6 , боромолибденированном - бориды железа Fe_2B и молибдена Mo_2B , нитрид бора BN , карбид молибдена Mo_2C и комплексный карбид Fe_2MoC , борованадированном - 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.

3. Эвтектическое строение диффузионного слоя получено на образцах после одновременной диффузии бора совместно с хромом, молибденом или ванадием. Слои состояли из участков твердого раствора легирующего элемента в железе с включениями с включениями боридов и карбидов в более пластичной ферритокарбидной матрице. Подобная структура была сформирована за счет одновременной транскристаллитной и зернограничной диффузии бора, углерода и карбидообразующего элемента. При микродуговом боровольфрамировании протекала транскристаллитная диффузия бора и вольфрама, что позволило избежать образования эвтектической структуры слоя, за исключением небольшого участка у самой кромки слоя.

4. При анализе механических свойств двухкомпонентных слоев содержащих бор совместно с карбидообразующим металлом (Cr, W, Mo, V)

было установлено, что борвольфрамированные 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 1,4 раза по сравнению со сталью 20 после микродугового борирования.

5. МИКРОДУГОВОЕ БОРИРОВАНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ X12Ф1 И 5ХНМ, А ТАКЖЕ СТАЛИ 20 ПОСЛЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ

На практике, борирование применяется для обработки инструмента из легированных сталей. В главе 4 было показано, что высокое сочетание твердости, износостойкости при трении о закрепленные абразивные частицы и сопротивления разрушению обладали диффузионные слои после микродугового двухкомпонентного насыщения бором совместно с карбидообразующими металлами. В этой связи практический интерес представляет возможность создания на поверхности сталей диффузионного покрытия с высоким комплексом механических свойств и износостойкости не только при обработке из обмазок, в состав которых входят бор и карбидообразующий металл, но и при диффузионном насыщении бором легированных сталей, содержащих в своем составе карбидообразующие элементы.

5.1 Микродуговое борирование сталей X12Ф1 и 5 ХНМ

Борирование стали X12Ф1 с микродуговым нагревом из обмазки, содержащей 50 об.% карбида бора и 50 об.% связующего электропроводного геля, привело к созданию на поверхности слаботравящегося боридного слоя, состоящего из боридной эвтектики микротвердостью 14,0-16,5 ГПа по границам зерен основы слоя микротвердостью 9,3-9,6 ГПа (рис.5.1). Микротвердость образцов в исходном структурном состоянии составляла 8,0-9,0 ГПа [141].

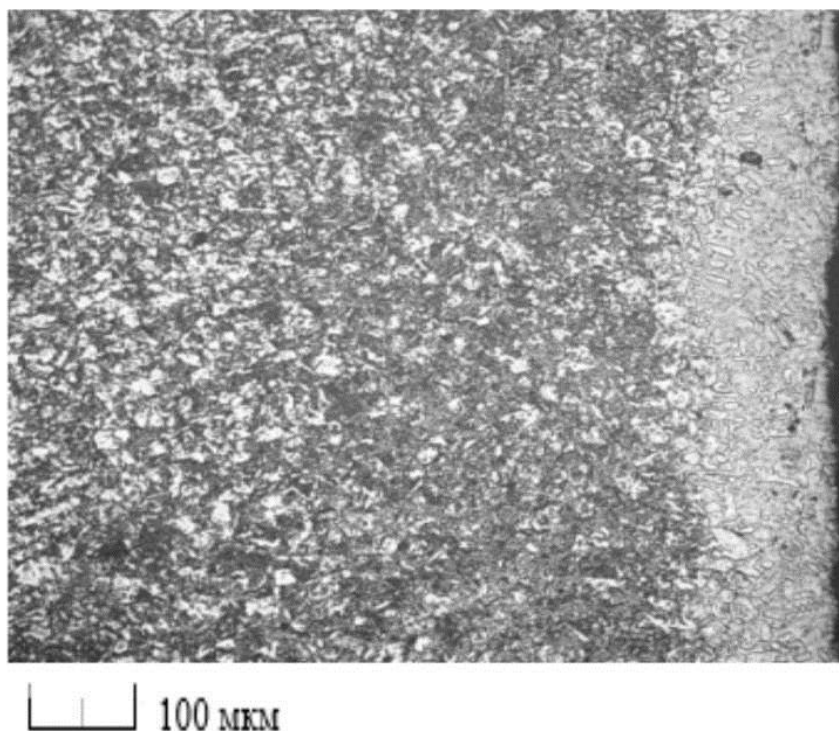


Рисунок 5.1 – Микроструктура стали X12Ф1 после микродугового борирования

Микроструктурный анализ образцов из стали 5ХНМ после микродугового борирования выявил на поверхности борированный слой глубиной 100-200 мкм (рис. 5.2). Микротвердость основы составила 7,5-8,5 ГПа, участков боридной эвтектики 12,5 – 13,5 ГПа. Микротвердость исходной структуры варьировалась 4,8-5,6 ГПа [141].

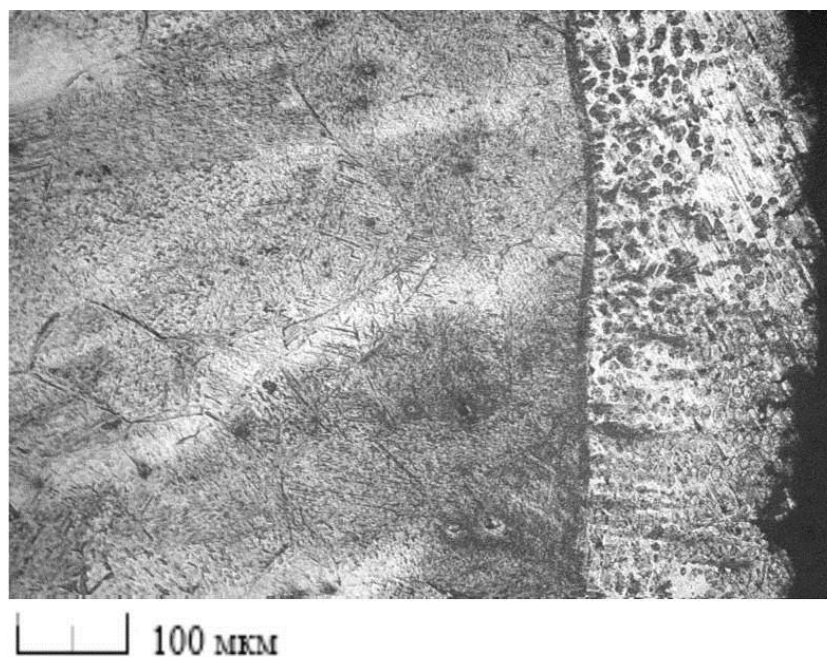


Рисунок 5.2 – Микроструктура борированного слоя на стали 5ХНМ

Таким образом, на основании результатов металлографического исследования установлено, что на сталях X12Ф1 и 5ХНМ, после микродугового борирования на поверхности формируется борированный слой, в котором участки твердой карбоборидной эвтектики равномерно в более пластичной ферритокарбидной основе слоя, а не локализованы по их границам, как при микродуговом борировании углеродистой стали 20. В этой связи представляет интерес изучение комплекса механических свойств такой структуры.

5.2 Механические свойства сталей X12Ф1 и 5ХНМ

Исследование комплекса механических свойств диффузионного покрытия на стали X12Ф1 проводили методом микроиндентирования путем внедрения-разгрузки индентора под нагрузкой 100 мН.

Результаты расчета механических характеристик приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 - Механические характеристики диффузионного слоя на стали X12Ф1.

Образец	Твердость при индентировании	Модуль упругости при индентировании	Ползучесть при индентировании	Упругая составляющая	Пластическая составляющая
	H_{IT} , ГПа	E_{IT} , ГПа	C_{IT} , %	μ_{IT} , %	$(1-\mu_{IT})$, %
Основа боридного слоя на стали X12Ф1	8,5	210	1,8	27,3	72,7
Боридная эвтектика	15,2	230	1,3	39,9	60,1

Как видно из таблицы 5.1, твердость при индентировании боридной эвтектики составила 15.2 ГПа, а основы слоя 8,5 ГПа, а значение ползучести

снижается с 1,8% в основе диффузионного слоя до 1,3 % в боридной эвтектике. Доля упругой составляющей соответственно возрастает с 27,3 % до 39,9 %.

Результаты расчета механических характеристик диффузионного борированного слоя на стали 5ХНМ приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 - Механические характеристики борированного слоя стали 5ХНМ

Образец	Твердость при индентировании	Модуль упругости при индентировании	Ползучесть при индентировании	Упругая составляющая	Пластическая составляющая
	H_{IT} , ГПа	E_{IT} , ГПа	C_{IT} , %	μ_{IT} , %	$(1-\mu_{IT})$, %
Диффузионный слой, основа	8,8	210	1,8	30	70
Диффузионный слой, боридная эвтектика	14,5	230	1,5	37,7	62,3

Твердость при индентировании в основе слоя составила 8,8 ГПа, а боридной эвтектике 14,5 ГПа. Ползучесть при индентировании под постоянной испытательной нагрузкой для боридной эвтектики на стали 5ХНМ составила 1,5%. Несмотря на это, доля упругой составляющей при индентировании составила лишь 37,7%, что на 2,2% ниже того же показателя для стали Х12Ф1. Увеличение твердости и упругой составляющей, приводило к уменьшению доли пластической составляющей при индентировании, с 70% в основе диффузионного слоя до 62,3 % в боридной эвтектике.

Таким образом, результаты микроиндентирования борированных слоев на сталях Х12Ф1 и 5ХНМ показали, что диффузионное насыщение бором в условиях микродугового нагрева приводит к повышению комплекса механических свойств. Наиболее высокими значениями твердости при индентировании в сочетании с удовлетворительной долей пластической составляющей обладали диффузионные слои на стали Х12Ф1. Что может

найти объяснение в более высоком содержании хрома и углерода в составе этой стали.

Сопротивление разрушению диффузионного слоя

Методом склерометрии (см. рис. 4.15) на микротвердомере ПМТ-3 определяли изменение числа твердости царапанием, которое, как отмечалось [109], характеризует истинное сопротивление разрушению диффузионного слоя.

После нанесения царапин измеряли их ширину в подслое и в борированном слое. Затем определяли число твердости по формуле (2.2). Результаты расчета среднего числа твердости в борированном слое и исходной структуре стали представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Среднее число твердости царапанием для образцов из сталей X12Ф1 и 5ХНМ после микродугового борирования

Марка стали	Среднее число твердости царапанием основы стали, ГПа	Среднее число твердости царапанием борированного слоя, ГПа
X12Ф1	9,3	15,0
5ХНМ	5,4	14,0

Таким образом, установлено, что микродуговое борирование образцов из легированной стали приводит к увеличению числа твердости при царапании, а, следовательно, к увеличению истинного сопротивления разрушению. Наиболее высокие значения числа твердости при царапании диффузионного слоя были получены на борированных образцах из стали X12Ф1.

В сочетании с результатами микроиндентирования, можно утверждать, что борирование в режиме микродуговой химико-термической обработки приводит к упрочнению поверхностных слоев на сталях X12Ф1 и 5ХНМ. В

этой связи микродуговое борирование предпочтительнее применять для диффузионного насыщения сталей, в состав которых входят легирующие карбидообразующие элементы, создающие с бором тугоплавкие эвтектики, как например, хром в составе стали X12Ф1. При исследовании механических свойств было установлено, что наиболее высокие значения твердости и истинного сопротивления разрушению в сочетании с удовлетворительными значениями доли пластической составляющей получены для борированного слоя на стали X12Ф1.

5.3 Микродуговое борирование стали 20 после предварительной металлизации

В работе показано, что в качестве источника карбидообразующего элемента при микродуговом борировании может выступать не только обмазка, но и предварительное нанесение его на поверхность изделия в виде металлического покрытие.

Для исследования применяли образцы из стали 20 с хромовым гальванопокрытием толщиной 20 мкм. Борирование осуществляли из обмазки, содержащей 50 об.% связующего электропроводного геля и 50 об.% В₄С. Продолжительность процесса составила 4 минуты.

Как видно из рисунка 5.3 диффузионный борохромированный слой состоит из серых слаботравящихся участков по границам более светлых мелкодисперсных зерен. Ввиду мелкодисперсности включений, было произведено измерение интегральной микротвердости слоя под нагрузкой 0,196 Н, которая составила 7,5-8,5 ГПа.

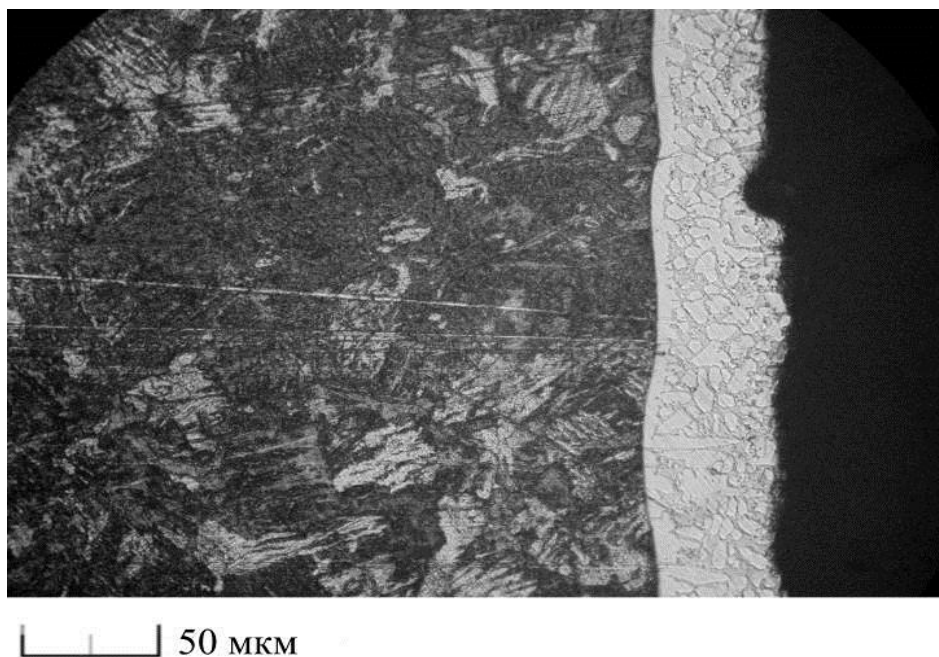


Рисунок 5.3 – Микроструктура борированного слоя на образце из стали 20 с предварительно нанесенным хромовым гальванопокрытием

На рисунке 5.4 представлена фотография борированного слоя, полученная на электронном сканирующем микроскопе, а в таблице 5.4 приведены результаты микрорентгеноспектрального анализа.

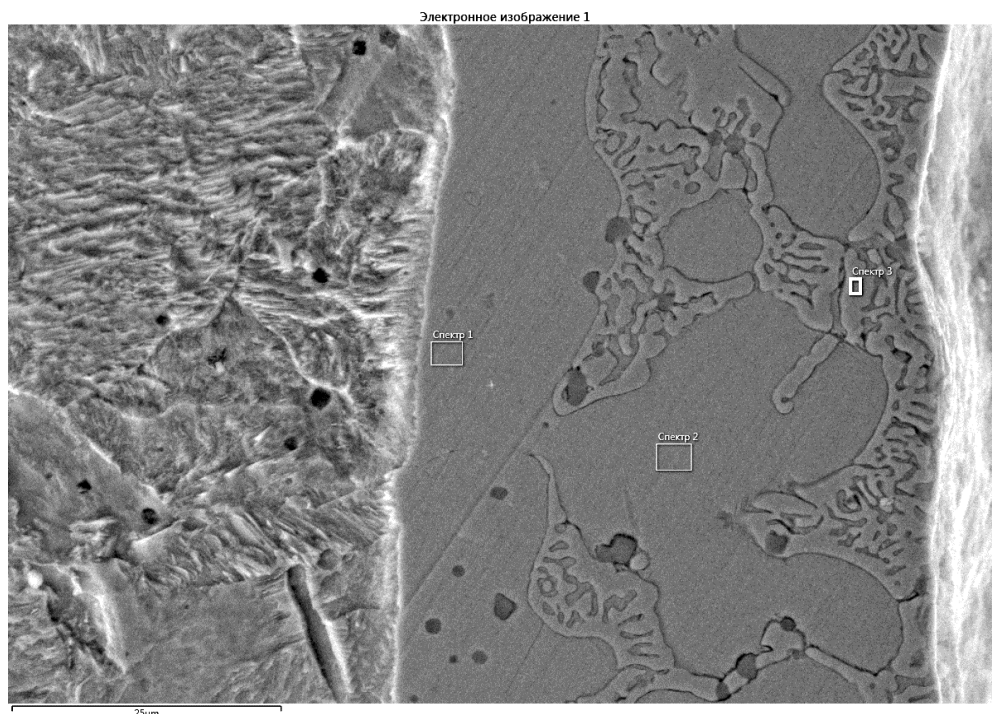


Рисунок 5.4 – Изображение борированного слоя на образце из стали 20 с предварительно нанесенным гальваническим покрытием, полученное на электронном сканирующем микроскопе

Таблица 5.4 - Концентрация элементов в поверхностном слое борированного слоя образца с гальваническим покрытием, масс. %

Название спектра	B	C	Si	Cr	Fe
Спектр 1	-	6,55	0,27	7,45	85,73
Спектр 2	-	6,99	0,29	7,52	85,20
Спектр 3	4,15	10,65	0,06	11,67	73,47

Согласно результатам, представленным в таблице 5.4 при микродуговом борировании стальных образцов с предварительно нанесенным хромовым гальванопокрытием протекает преимущественно зернограничная диффузия бора и углерода, что свидетельствует о возможности образования в этих участках сложной карбоборидной эвтектики с включениями боридов и карбидов хрома.

В целом, интенсификация диффузионного насыщения бором и углеродом приводила к увеличению глубины проникновения хрома с 20 мкм до 40-50 мкм. Это еще раз подтверждает справедливость выводов работы [84] о механизме ускорения диффузии под влиянием явления электродиффузии или «электронного ветра», при котором происходит перемещение атомов и ионов при взаимодействии с направленным потоком электронов, увлекающих их в направлении своего движения от катода к аноду.

При микродуговом борировании применяли анодный нагрев, следовательно, «электронный ветер» направлен в сторону обрабатываемого стального изделия, в этой связи поток атомов и ионов бора, углерода и хрома направлен к обрабатываемой поверхности. Это приводит к созданию высокой концентрации диффундирующих элементов на обрабатываемой

поверхности, что обеспечивает увеличение глубины диффузионного слоя с 20 мкм до 40-50 мкм.

5.4 Рекомендации по применению диффузионного насыщения бором и бором совместно с хромом, вольфрамом, молибденом или ванадием при МДХТО

В условиях лабораторных исследований и для поверхностного упрочнения деталей и инструмента в частном мелкосерийном производстве целесообразно применять установку для микродуговой химико-термической обработки описанную в п. 2.2.1. Соблюдение технологических режимов микродугового борирования обеспечивается за счет соответствия размеров упрочняемого изделия и рабочей ячейки [84]. Применение такой установки в условиях промышленного мелкосерийного и крупносерийного производства нецелесообразно. В связи с этим нами предложена схема установки (рис.5.5), которая позволяет проводить микродуговое борирование нескольких изделий одновременно, в частности обработку 8 изделий цилиндрической формы. После того, как каждое изделие закрепляется в державки, соединенные с общим стержнем, они погружаются в рабочие ячейки и засыпаются порошком каменного угля. Затем подается питающее напряжение: в качестве анода – стержень, катода – рабочая ячейка.

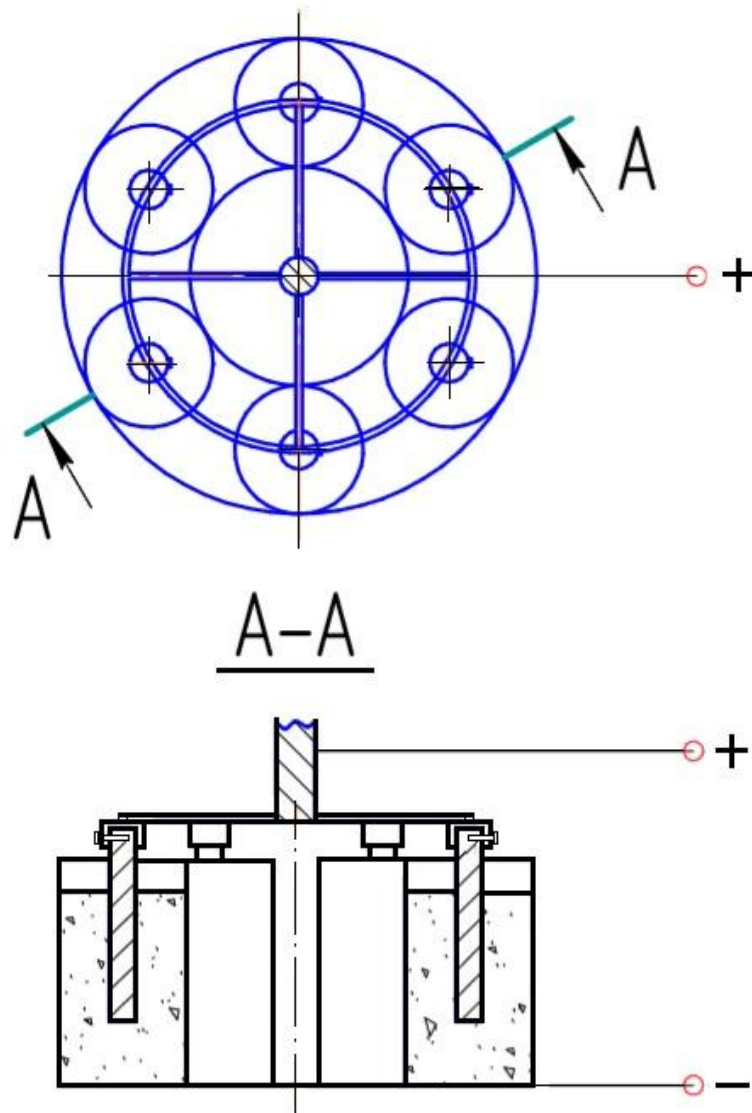


Рисунок 5.5 – Расположение рабочих ячеек в контейнере по типу барабана

В качестве источника питания промышленной установки выбран источник энергоснабжения ответственного оборудования типа ТВН-3-ЛС. Он предназначен для выпрямления трехфазного переменного тока и регулирования его действующего значения на нагрузке. Выпрямитель может применяться как для ручного регулирования напряжения на нагрузке, для чего предназначены кнопки и переменный резистор на передней панели шкафа, так и дистанционного управления в составе системы автоматизации. Для питания используется трехфазное переменное напряжение 3x380 В частотой 50 Гц, диапазон выходного напряжения составляет 0-460 В. Номинальный ток нагрузки – до 250 А.

Внешний вид выпрямителя представлен на рисунке 5.6.



Рисунок 5.6 - Внешний вид выпрямителя ТВН-3-LC-460-А

В качестве регулирующего элемента в устройстве используются три тиристорных модуля, каждый из них содержит по два тиристора. На лицевой панели размещены элементы индикации и управления. Внешние провода и кабели для подключения напряжения сети, нагрузки и цепей управления вводятся в шкаф с нижней стороны. Цепи управления и сигнализации подключаются к клеммникам X1 и X4 соответственно на плате управления.

Важным достоинством устройства является то, что преобразователь может работать в режиме стабилизации тока, в котором система управления автоматически изменяет управляющее воздействие на тиристоры таким образом, чтобы поддерживать ток нагрузки на заданном уровне. Точность стабилизации тока составляет 2% от номинального тока регулятора, время стабилизации тока при скачке сетевого напряжения или нагрузки на 10% - 2-3 сек. Сигнал задания отображается в амперах, например, $I_z = 27 \text{ А}$. Это позволяет обеспечить стабильное значение плотности тока на поверхности обрабатываемого изделия, и, следовательно, стабильность режима микродугового нагрева.

Типовой технологический процесс микродугового борирования состоит из следующих основных этапов.

Подготовка порошка каменного угля

Микродуговое борирование рекомендуется проводить в электропроводной среде порошка каменного угля дисперсностью 0,4-0,6 мм. Как правило, для измельчения каменного угля рекомендуют использовать молотковые измельчители. Принцип их действия заключается в измельчении с помощью ударных устройств (молотков), закрепленных на роторе, а также в результате трения частиц между собой. После измельчения частицы каменного угля просеиваются с помощью набора лабораторных сит по ГОСТ 3584-73. Частицы, не прошедшие через сито с размером ячеек 0,6 мм, повторно измельчаются.

Выбор режима микродугового борирования

Основной особенностью борирования по технологии МДХТО является микродугообразование, которое интенсифицирует процессы диффузионного насыщения [44,47-50]. По результатам экспериментальных исследований, для образцов из стали 20 диаметром 12 мм и глубиной погружения в порошок каменного угля 15 мм было зафиксировано возникновение микродуговых разрядов на обрабатываемой поверхности изделий при силе тока около $I=3\text{ А}$. Это соответствует плотности тока $j_0=0,5-0,6\text{ А/см}^2$. Общая длительность микродугового борирования из обмазки составила 240 секунд.

Таким образом, данный результат позволил установить длительность диффузионного насыщения и силу тока, при которой начинается процесс микродугообразования для различных значений диаметра и глубины погружения обрабатываемых изделий [65,66]. Расчет силы тока проводится по формуле:

$$j_o = I/S$$

где j_o – плотность тока, A/cm^2 ;

I – сила тока, A ;

S – площадь, cm^2 .

Для наглядности в таблицах 5.5 и 5.6 приведены расчетные значения силы тока необходимой для реализации микродугового борирования цилиндрических изделий в зависимости от глубины погружения изделия в рабочую ячейку.

Таблица 5.5 - Расчетное значение силы тока, при которой начинается процесс микродугообразования для цилиндрических изделий, погруженных в рабочую ячейку на высоту 5 мм

d , мм	4	6	8	10	12	14	16	18	20	25	30	40
I, A	0,3	0,5	0,67	0,83	1	1,16	1,33	1,5	1,67	2,1	2,5	3,3
τ, c	120	120	120	150	180	180	180	210	210	240	240	240

Таблица 5.6 - Расчетное значение силы тока, при которой начинается процесс микродугообразования для цилиндрических изделий, погруженных в рабочую ячейку на высоту 10 мм

d , мм	4	6	8	10	12	14	16	18	20	25	30	40
I, A	0,67	0,99	1,33	1,66	1,99	2,33	2,66	3	3,33	4,16	4,99	6,66
τ, c	120	150	180	210	210	210	240	240	270	270	270	300

Подготовка обмазки и ее нанесение на обрабатываемую поверхность

Для микродугового борирования применяются обмазки в состав которых входят порошки борной кислоты по ГОСТ 18704-78 или карбида бора металлургического (ТУ). Размер частиц порошка не должен превышать 40 мкм.

Далее необходимо тщательно перемешать связующее обмазки, в качестве которого используется электропроводный гель «Унигель», и

порошок борсодержащего вещества, концентрация которого в обмазке должна составлять 50 об.%. Затем, на обрабатываемую поверхность изделия равномерным слоем с помощью кисти наносится обмазка. Рекомендуемая толщина обмазки составляет 0,2 мм. Для контроля толщины слоя обмазки и удаления с поверхности лишнего материала используется специальный шаблон [84].

Подготовка установки для проведения процесса микродугового борирования

Упрочняемые изделия с нанесенной на поверхность обмазкой закрепляются в державки, погружаются в контейнер, и засыпаются порошком каменного угля (антрацита). Положительный полюс источника питания подключается к державке с закрепленным изделием, а отрицательный к контейнеру.

Микродуговое борирование

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.

Дополнительная термическая обработка

При необходимости закалки выполняется погружение изделий в закалочную среду.

С учетом всех вышеизложенных рекомендаций метод борирования в режиме МДХТО был апробирован при борировании пуансонов из сталей

X12Ф1 и X12МФ (рис. 5.7) для холодной пробивки отверстий на ООО «Ростовский прессово-раскройный завод» (приложение А).



Рисунок 5.7 – Пуансоны для холодной пробивки отверстий из сталей X12Ф1 и X12МФ

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.

Кроме того, процесс был внедрен на производственном предприятии ООО НПФ «САНА-ТЕК» для борирования, пальцев, коромысел и толкателей из стали 20Х13 двигателя внутреннего сгорания М-1 мощностью 4 кВт. Общий экономический эффект от внедрения процесса составил 600 тыс. руб (приложение Б). Примеры деталей представлены на рисунке 5.8.



Рисунок 5.8 - Пальцы 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; слои с эвтектической структурой, получаемые данным методом обладают комплексом механических свойств и износостойкости, не уступающих слоям получаемым традиционными методами обработки.

Выводы к главе 5

1. После микродугового борирования сталей X12Ф1 и 5ХНМ выявлены диффузионные слои, состоящие из участков боридной эвтектики микротвердостью от 13,5 ГПа в более пластичной основе слоя микротвердостью от 8,5 ГПа.

2. Твердость при индентировании боридной эвтектики в диффузионном слое на стали X12Ф1 возросла до 15,2 ГПа, основы слоя 8,5 ГПа. Для стали 5ХНМ твердость при индентировании в основе слоя возросла до 8,8 ГПа, а значение твердости боридной эвтектики составило 14,5 ГПа. Истинное сопротивление разрушению для борированных слоев на образцах из стали X12Ф1 –15 ГПа, а для стали 5ХНМ –14 ГПа

3. Сравнение результатов микроиндентирования и испытаний на истинное сопротивление разрушению показало, что наиболее высокая твердость, значение истинного сопротивления разрушению, в сочетании с удовлетворительным значением пластической составляющей при индентировании были получены после борирования образцов из стали X12Ф1. Это объяснялось наличием в борированном слое боридов и специальных карбидов, присутствовавших в стали легирующих карбидообразующих металлов.

4. Дополнительное исследование особенностей диффузионного насыщения бором, проведенное на стальных образцах с предварительно нанесенным хромовым гальванопокрытием показало, что после

микродугового борирования одновременная зернограничная диффузия бора и углерода, и объёмная диффузия углерода привели к образованию слоя, состоящего из мелкодисперсных включений по границам, которых располагалась карбоборидная эвтектика. Кроме того, интенсификация диффузионного насыщения бором и углеродом при микродуговом нагреве привела к увеличению глубины хромового гальванопокрытия в два раза – с 20 мкм до 40 мкм.

5. На основании проведенных исследований предложен ряд технологических рекомендаций по реализации микродугового диффузионного насыщения бором и бором совместно с хромом, вольфрамом, молибденом или ванадием в производственных условиях. Микродуговое борирование было апробировано при борировании пуансонов из сталей X12Ф1 и X12МФ для холодной пробивки отверстий на ООО «Ростовский прессово-раскройный завод».

6. Процесс термодиффузионного борирования с микродуговым нагревом был внедрен на производственном предприятии ООО НПФ «САНА-ТЕК» для борирования, пальцев, коромысел и толкателей из стали 20Х13 двигателя внутреннего сгорания М-1 мощностью 4 кВт. Общий экономический эффект от внедрения процесса составил 600 тыс. руб.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Для сокращения продолжительности диффузионного насыщения сталей бором до 4 минут применена технология микродугового борирования сталей из обмазок, которая основана на нагреве поверхности стального изделия за счет возникновения микродуговых разрядов между частицами порошка каменного угля и обрабатываемой поверхностью при пропускании постоянного электрического тока.

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 возникновение 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 в объёме порошка каменного угля, которое приводит к его нагреву 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 на этой стадии микродугового нагрева могут быть описаны методом точечных источников. Практическое совпадение рассчитанной скорости микродугового нагрева в

этом температурном интервале (8,2 °C/c) с экспериментально полученной (8,1 °C/c) свидетельствовало о корректности выбранной теплофизической модели нагрева.

5. Для микродугового борирования целесообразно применять обмазки следующих составов в объёмном соотношении компонентов: 50% электропроводного геля марки «Унигель», который полностью выгорает без создания окисных плёнок на обрабатываемой поверхности, и 50% порошков карбида бора B_4C , или борной кислоты H_3BO_3 . При двухкомпонентном насыщении бором совместно с карбидообразующими элементами (Cr, W, Mo, V) обмазки, состоящие из 50% электропроводного геля и 50% твердой составляющей - 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 °C 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. Микродуговое борирование стальных изделий приводило к образованию диффузионных слоев, которые состояли из ферритокарбидной основы и 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 B:C, несколько отличающимся от нормальной стехиометрии карбида B_4C .

8. После микродугового многокомпонентного насыщения бором совместно с карбидообразующими элементами в пластичной ферритокарбидной основе слоя формировались участки тугоплавкой боридной эвтектики с включениями боридов и специальных карбидов: в боромолибденированном слое выявлен комплексный карбид Fe_2MoC , в боровольфрамированном - интерметаллид железа с вольфрамом Fe_7W_6 .

9. При микродуговом борировании сталей X12Ф1, 5ХНМ установлено, что, чем выше содержание карбидообразующих элементов в составе стали, тем выше микротвердость диффузионного слоя: микротвердость участков боридной эвтектики для стали X12Ф1 – 14,0-16,5 ГПа, 5ХНМ – 12,5-13,5 ГПа, микротвердость более пластичной основы слоя на стали X12Ф1 – 9,3-9,6 ГПа, а на стали 5ХНМ – 7,5- 8,5 ГПа. Также методом микроиндентирования показано, что при высоком содержании комплексных карбидов и боридов в составе стали возможно получение высоких значений твердости при индентировании боридной эвтектики в сочетании с удовлетворительной пластичностью. Это повысило истинное сопротивление разрушению диффузионных борированных слоев: для стали 20 оно составило 11,08 ГПа, X12Ф1 – 15 ГПа, 5ХНМ – 14 ГПа.

10. Таким образом, микродуговое борирование целесообразно применять для диффузионного насыщения легированных инструментальных сталей с высоким содержанием карбидообразующих элементов, например, инструмент из стали X12Ф1. Для упрочнения углеродистых сталей целесообразно использование двухкомпонентного насыщения из обмазок. При этом следует отметить, что наиболее рациональным сочетанием высокой твердости (11,9ГПа), износостойкости, сопротивления разрушению (17 ГПа) с пластичностью 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 пресово-раскройный завод». По результатам производственных испытаний микродуговое борирование приводило к увеличению в 1,3-1,6 раз эксплуатационной стойкости пуансонов для холодной пробивки отверстий диаметром от 4 до 14 мм из сталей X12Ф1, X12МФ. 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.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Крукович М.Г. Пластичность борированных слоев. / М.Г. Крукович, Б.А. Прусаков, И.Г. Сизов – М. ФИЗМАТЛИТ. - 2010 – 384 с.
2. Крукович М.Г. Разработка теоретических и прикладных аспектов управления структурой и свойствами борированных слоев и их использование при производстве транспортной техники. // Дисс. докт. техн. наук. – Москва. - 1995. – 416 с.
3. Ворошнин Л.Г. Борирование стали. / Л.Г. Ворошнин, Л.С. Ляхович – М. Металлургия. - 1978. – 239 с.
4. Минкевич А.Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. – М. Машиностроение. - 1965. – 491 с.
5. Ворошнин Л.Г. Борирование промышленных сталей и чугунов // Справ. пособие. - Мн. Беларусь. - 1981. – 205 с.
6. Лабунец В.Ф. Износостойкие боридные покрытия / В.Ф. Лабунец, Л.Г. Ворошнин, М.В. Киндарчук – К. Техника. - 1989. - 158 с.
7. Глухов В.П. Боридные покрытия на железе и сталях. – К. Наукова Думка. - 1970. – 208 с.
8. Чернов Я.Б. Борирование сталей в ионных расплавах. / Я.Б. Чернов, А.И. Афиногенов, Н.И. Шуров – Екатеринбург. УрОРАН. - 2001. – 223 с.
9. Кифер Р. Твердые материалы. / Р. Кифер, Ф. Бенезовский. / – Пер. с нем. – М. Металлургия. - 1968. – 384 с.
10. Самсонов Г.В. Тугоплавкие покрытия. / Г.В. Самсонов, А.П. Эпик – М. Металлургия. - 1973. – 400 с.
11. Ляхович Л.С. Многокомпонентные диффузионные покрытия. / Л.С. Ляхович, Л.Г. Ворошнин, Г.Г. Панич, Э.Д. Щербаков – Мн. Наука и техника. - 1974. – 288 с.

12. Ворошнин Л.Г. Теория и технология химико-термической обработки. / Л.Г. Ворошнин, О.Л. Менделеева, В.А. Сметкин // Учеб. пособие. – Мн. Новое знание. - 2010. – 304 с.
13. Ворошнин Л.Г. Химико-термическая обработка металлокерамических материалов. – Мн. Наука и техника. - 1977. – 272 с.
14. Баландин Ю.А. Комплексное насыщение поверхности инструментальных сталей бором, медью и хромом в псевдооживленном слое. - Изв. вузов. Черн. металлургия. - 2005. - №7. - С.50-52.
15. Борисенок Г.В. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. – Справочник. – М. Металлургия. - 1981. – 424 с.
16. Ворошнин Л.Г. Борирование из паст. / Л.Г. Ворошнин, А.А. Алиев – Астрахань. АГТУ. - 2006. – 287 с.
17. Ворошнин Л.Г. Антикоррозионные диффузионные покрытия. – Мн. Наука и техника. - 1981. – 296 с.
18. Корнопольцев В.Н. Получение комплексных боридных покрытий. – Ползун. вестник. - 2012. - №1/1. - С. 135-140.
19. Ворошнин Л.Г. Кавитационные покрытия на железоуглеродистых сплавах. – Мн. Наука и техника. - 1987. – 248 с.
20. Гурьев А.М. Диффузионное борирование – перспективное направление в поверхностном упрочнении изделий из стали и сплавов. // А.М. Гурьев, А.Д. Грешилов, Б.Д. Лыгденов – Ползуновский альманах. - 2010. - №1. - С. 80-88.
21. Батаев И.А. Морфология боридов железа в поверхностном слое, наплавленном электронным пучком. // И.А. Батаев, Н.В. Курлаев, О.Г. Ленивцева, О.А. Бутыленкова, А.А. Лосинская – Обработка металлов. Технология. Оборудование. Инструменты. - 2012. - №1(54). - С. 85-89.
22. Смольников Е.А. Термическая обработка инструментов в соляных ваннах. – М. Машиностроение. 1981. – 271 с.
23. Смольников Е.А. Термическая и химико-термическая обработка инструментов в соляных ваннах. – М. Машиностроение. - 1989. – 311 с.

24. Ляхович Л.С. Борирование сталей в расплавленных средах. // Л.С. Ляхович, Л.Г. Ворошнин, Г.Г. Панич – Металловедение и термическая обработка металлов. - 1969. - №5. - С. 74-78.
25. Кидин И.Н. Электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов. / И.Н. Кидин, В.И. Андриюшечкин, В.А. Волков, А.С. Холин – М. Металлургия. - 1978. – 320 с.
26. Афанасьев А.А. Электролизное борирование реверсированным током конструкционных сталей. // Дисс. докт. техн. наук. – Воронеж. - 2001. – 325 с.
27. G. Kartal, O.L. Eryilmaz, G. Krumdick, A. Erdemir, S. Timur. Kinetics of electrochemical boriding of low carbon steel. / Applied Surface Science. - №257 (2011). – P. 6928-6934.
28. O. Ozdemir, M.A. Omar, M. Usta, S. Zeytin, C. Bindal, A.H. Ucısık, An investigation on boriding kinetics of AISI 316 stainless steel. – Vacuum. - № 83 (2009). – P.175–179.
29. G. Kartal, S. Timur, C. Arslan, Effects of process current density and temperature on electrochemical boriding of steel in molten salts. - J. Electron. Mater. - №34 (2005). – P. 1538–1542.
30. M. Keddarn, Akinetic model for the borided layer by the paste-boriding process. - Appl. Surf. Sci. - № 236 (2004). – P. 451–455.
31. M. Keddarn, M. Ortiz-Dominguez, I. Campos-Silva, J. Martines-Trinidad, A simple model for the growth kinetics of Fe₂B iron boride on pure iron substrate. - Appl. Surf. Sci. - № 256 (2010). – P. 3128–3132.
32. G. Kartal, S. Timur, O.L. Eryilmaz, A. Erdemir, Influence of process duration on structure and chemistry of borided low carbon steel. - Surf. Coat. Technol. - № 205 (2010). – P. 1578–1583.
33. G. Kartal, S. Timur, M. Urgen, A. Erdemir, Electrochemical boriding of titanium for improved mechanical properties. - Surf. Coat. Technol. - № 204 (2010). – P. 3935–3939.

34. M. Keddad, Computer simulation of monolayer growth kinetics of Fe₂B phase during the paste-boriding process: influence of the paste thickness. - Appl. Surf. Sci. - № 253 (2006). – P. 757–761.
35. Haopeng Yang, Xiaochun Wu, Zhe Yang, Shengjun Pu, Hongbin Wang. Enhanced boronizing kinetics of alloy steel assisted by surface mechanical attrition treatment. Journal of alloys and compounds. - № 500 (2014). – P. 388-395.
36. S.D. Lu, Z.B. Wang, K. Lu. - Mater. Sci. - Eng. A. - № 527 (2010). – P. 995–1002.
37. N.R. Tao, Z.B. Wang, W.P. Tong, M.L. Sui, J.Lu, K.Lu. - An investigation of surface nanocrystallization mechanism in Fe induced by surface mechanical attrition treatment. - Acta Materialia. - № 50 (2002). – P. 4603–4616.
38. Fei Xie, Li Sun, Jianwei Pan. - Characteristics and mechanisms of accelerating pack boriding by direct current field at low and moderate temperatures. - Surface & Coatings Technology. - № 206 (2012). – P. 2839–2844.
39. F. Xie, Process and Device for boriding enhanced by direct current field, Patent of China: ZL200410065545.7 (in Chinese).
40. Гурьев А.М. Влияние параметров борохромирования на структуру стали и физико-механические свойства диффузионного слоя. / А.М. Гурьев, С.Г. Иванов, Б.Д. Лыгденов, О.А. Власова, Е.А. Кошелева, М.А. Гурьев, И.А. Гармаева – Ползуновский вестник. - 2007. – №3. - С. 28-34.
41. Гурьев А.М. Фазовый состав и механизм образования диффузионного слоя при борировании сталей в условиях циклического теплового воздействия. / А.М. Гурьев, С.Г. Иванов, Б.Д. Лыгденов, О.А. Власова, Э.В. Козлов, И.А. Гармаева – Упроч. технологии и покрытия. - 2008. – №1. - С. 20-27.
42. Гурьев А.М. Новый способ диффузионного термоциклического упрочнения поверхностей железоуглеродистых сплавов. / А.М. Гурьев, С.Г. Иванов, Б.Д. Лыгденов, О.А. Власова, Е.А. Кошелева, М.А. Гурьев, С.А. Земляков – Ползуновский альманах. - 2008. – №3. - С. 10-16.

43. Иванов С.Г. Фазовые превращения и структура комплексных боридных покрытий. / С.Г. Иванов, И.А. Гармаева, А.П. Андросов, В.В. Зобнев, А.М. Гурьев, В.А. Марков – Ползуновский вестник. - 2012. – №1/1. - С. 106-108.
44. Постников В.С. Лазерное борирование титановых сплавов. / В.С. Постников, М.Н. Тагиров – МиТОМ. - 1994. – №1. - С. 14-15.
45. Тананко И.А. Лазерное борирование высокопрочного чугуна. / И.А. Тананко, А.А. Левченко, Р.Т. Гуйва, В.А. Гуйва, Е.Ю. Ситцевая–ФиХОМ. - 1991. – №5. - С. 89-95.
46. Сафонов А.И. Процессы лазерного легирования сталей неметаллическими компонентами. / А.И. Сафонов, Т.В. Тарасова – Вестник МГТУ им. Баумана, сер. «Машиностроение». - 1997. – №2. - С. 69-77.
47. M. Kulka, N. Makuch, P. Dziarski, D. Mikołajczak, D. Przestacki. - Gradient boride layers formed by diffusion carburizing and laser boriding. - Optics and Lasers in Engineering. - № 67 (2015). – P. 163-175.
48. M. Kulka, N. Makuch, A. Pertek, A. Piasecki. - Microstructure and properties of borocarbured and laser-modified 17CrNi6-6 steel. - Optics & Laser Technology. - № 44 (2012). – P. 872–881.
49. M. Kulka, D. Mikołajczak, N. Makuch, P. Dziarski, A. Miklaszewski. - Wear resistance improvement of austenitic 316L steel by laser alloying with boron. - Surface & Coatings Technology. - № 291 (2016). – P. 292–313.
50. M. Kulka, N. Makuch, A. Pertek, Microstructure and properties of laser-borided 41Cr4 steel. - Opt. Laser Technol. - № 45 (2013). – P. 308–318.
51. M. Kulka, N. Makuch, P. Dziarski, A. Piasecki, A. Miklaszewski, Microstructure and properties of laser-borided composite layers formed on commercially pure titanium. - Opt. Laser Technol. - № 56 (2014). – P. 409–424.
52. M. Kulka, N. Makuch, P. Dziarski, A. Piasecki, A study of nanoindentation for mechanical characterization of chromium and nickel borides' mixtures formed by laser boriding. - Ceram. Int. - № 40 (4) (2014). – P. 6083–6094.

53. Беншоу Р.Ф. История создания и развития электронно-лучевых технологий. / Введение в технологию электронно-лучевых процессов. – М. Металлургия. - 1965. – С. 7-22.
54. Рыкалин Н.Н. Основы электронно-лучевой обработки материалов. / Н.Н. Рыкалин, А.А. Углов, И.В. Зувев – М. Машиностроение. - 1978. – 239с.
55. Рыкалин Н.Н. Лазерная обработка материалов. / Н.Н. Рыкалин, А.А. Углов, А.Н. Кокора – М. Машиностроение. - 1975. – 296 с.
56. Смирнягина Н.Н. Исследование структуры поверхностных слоев после электронно-лучевого борирования железоуглеродистых сплавов. / Н.Н. Смирнягина, И.Г. Сизов, А.П. Семенов // Труды 6 Междунар. конф. «Пленки и покрытия 2001». С.-Пб. - 2001. – С. 556-561.
57. Сорокин Л.М. Упрочнение деталей борированием. – М. Машиностроение. - 1972. – 64 с.
58. Жигач А.Ф. Поверхностное насыщение стали бором из газовой среды. / А.Ф. Жигач, И.С. Антонов, М.А. Пчелкина – Металловедение и термическая обработка металлов. - №7. - 1960.
59. Лахтин Ю.М. Борирование высоколегированных сталей. / Ю.М. Лахтин, М.А. Пчелкина – Металловедение и термическая обработка металлов. - №3. - 1961.
60. Заваров А.С. Химико-термическая обработка в кипящем слое. / А.С. Заваров, А.П. Баскаков, С.В. Грачев – М. Машиностроение. - 1985. -160 с.
61. Сыромятников Н.И. Тепловые процессы в печах с кипящим слоем. / Н.И. Сыромятников, Г.К. Рубцов – М. Металлургия. - 1968. – 116 с.
62. Баландин Ю.А. Комплексное насыщение поверхности инструментальных сталей бором, медью и хромом в псевдоожигенном слое. / Ю.А. Баландин // Изв. вузов Черн. металлургия. - 2005. – №7. - С. 50-52.
63. Домбровский, Ю. М. Формирование композитного боридного покрытия на стали при микродуговой химико-термической обработке / Ю. М.

Домбровский, М. С. Степанов // Известия высших учебных заведений – Черная металлургия. - 2015. - 58. №3. - С.214-215.

64. Степанов М.С. Диффузионное насыщение углеродистой стали в режиме микродугового нагрева / М.С.Степанов, Ю.М.Домбровский, В.Н.Пустовойт // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2017. - № 1 (739). - С. 54-57.

65. Домбровский Ю.М. Новые возможности поверхностного легирования стали в порошковых средах / Ю.М.Домбровский, М.С.Степанов // Вестник машиностроения. - 2015. - № 8. - С. 79-81.

66. Домбровский, Ю. М. Микродуговая химико-термическая обработка в порошковых средах / Ю. М. Домбровский, М. С. Степанов // Инновационные технологии в машиностроении и металлургии: Междунар. науч.-практ. конф. в рамках VII Промышленного конгр. Юга России, 7—9 сентября 2011 г., г. Ростов-на-Дону: сб. тр.: науч. изд. — Ростов-на-Дону: Изд. центр ДГТУ. - 2011. - 531 с. - С. 52-55.

67. 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.

68. Домбровский Ю.М. Новые возможности поверхностного легирования стали в порошковых средах/ Домбровский Ю.М., Степанов М.С. // Вестник машиностроения. - 2015. - № 8. - С. 79-81.

69. Домбровский Ю.М. Микродуговая цементация стальных изделий в порошковых средах / Ю.М.Домбровский, М.С.Степанов // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2013. - №12. - С. 25-29.

70. Степанов М.С. Сравнительный анализ методов ускорения поверхностного легирования в порошковых средах. / М.С. Степанов, Ю.М.

Домбровский, Ю.А. Корнилов. // Вестник ДГТУ. - 2011. – Т. 11. №9 (60). – С. 1590-1593.

71. Степанов М.С. Формирование карбидного покрытия при микродуговом хромировании стали / М.С.Степанов, Ю.М.Домбровский // Упрочняющие технологии и покрытия. - 2015. - № 1. - С. 35-38.

72. Степанов М.С. Формирование карбидного покрытия при микродуговом молибденировании стали / М.С.Степанов, Ю.М.Домбровский // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2015. - № 10. - С. 34-38.

73. M.S.Stepanov, Yu.M.Dombrovskii. Thermodynamic Analysis of Carbide Layer Formation in Steel with Microarc Saturation by Molybdenum / Steel in Translation. – 2016. - Vol. 46, No. 2. - pp. 79-82.

74. Степанов М.С. Термодинамический анализ реакций формирования карбидного слоя в стали при микродуговом насыщении. / М.С. Степанов, Ю.М. Домбровский. // Известия вузов. Черная металлургия. – 2016. - №59(2). – С. 77-81.

75. Степанов М.С. Диффузионное молибденирование стали в режиме микродугового нагрева. / М.С. Степанов, Ю.М. Домбровский. // Вопросы технических наук: новые подходы в решении актуальных проблем: сб. науч. тр. по итогам междунар. науч.-практ. конф. – Казань. - 2015. – С. 34-38.

76. Ю.М.Домбровский. Особенности молибденирования стали в режиме микродугового нагрева / Ю.М.Домбровский, М.С.Степанов // Известия ВолгГТУ. – Волгоград. - 2015. (Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении»). - №5 (160). - С. 135-138.

77. Степанов М.С. Исследование тонкой структуры диффузионного слоя стальных изделий после молибденирования в микродуговом режиме. / М.С. Степанов, Ю.М. Домбровский, Т.Н. Степурко. // Технические науки:

тенденции перспективы и технологии развития: сб. науч. тр. по итогам междунар. науч.-практ. конф. – Волгоград. - 2015. – С. 70-72.

78. Домбровский Ю.М. О положительном опыте применения ферросплавов при микродуговой химико-термической обработке. / Ю.М. Домбровский, М.С. Степанов, Л.В. Давидян. // Вестник ДГТУ. - 2015. – С. 70-72.

79. Степанов М.С. Основные реакции при хромировании стальных изделий в режиме микродугового нагрева. / М.С. Степанов, Ю.М. Домбровский. // Новые материалы и технологии в машиностроении: сб. науч. Тр. – Брянск: БГИТА. - 2014. – С. 92-95.

80. Пустовойт В.Н. Термодинамический анализ реакций в процессе микродугового хромирования стали. / В.Н. Пустовойт, Ю.М. Домбровский, М.С. Степанов. // Вестник ДГТУ. – 2014. - №3(78). – С. 118-126.

81. Шандров Б.В. Основы технологии микродугового оксидирования: учеб. пособие. / Б.В. Шандров, Е.М. Морозов, А.В. Жуковский. – М. ИД «Альянс». - 2008. – 80 с.

82. Домбровский Ю.М. Оценка электропроводности порошковых углеродных карбюризаторов. / Ю.М. Домбровский, М.С. Степанов, Г.И. Бровер. // Вестник ДГТУ. - 2011. – Т.11, №10(61). – С. 1780-1784.

83. Домбровский Ю.М. Выбор углеродсодержащей порошковой среды для микродуговой цементации металлических изделий. / Ю.М. Домбровский, М.С. Степанов. // Вестник ДГТУ. - 2013. - №3-4 (72-73). – С. 27-32.

84. Степанов М.С. Микродуговое поверхностное легирование стали: феноменология и механизмы: моногр. / М.С. Степанов, Ю.М. Домбровский. – Ростов-н/Д: Изд. центр ДГТУ. - 2016. – 209 с.

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

86. Пат. 2555320 Российская Федерация. МПК C23C28/04. Способ поверхностного упрочнения металлических изделий. / В.Н. Пустовойт, Ю.М. Домбровский, М.С. Степанов. № 2014101655/02; заявл. 21.01.2014; опубл. 10.07.2015; Бюл. №19.

87. Пат. 2477336 Российская Федерация. МПК C23C28/60, 28/66. Способ цементации металлических изделий. / В.Н. Пустовойт, Ю.М. Домбровский, М.С. Степанов. № 2011131656/02; заявл. 27.07.2011; опубл. 10.03.2013. Бюл. №7.

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

89. Панченко Е.В Лаборатория металлографии. / Е.В. Панченко, Ю.А. Скаков, Б.И. Кример. – М. Металлургия. - 1965. – 440 с.

90. Баранова Л.В. Металлографическое травление металлов и сплавов: справ. изд. / Л.В. Баранова, Э.Л. Демина. – М. Металлургия. - 1986. – 256 с.

91. Вашуль Х. Практическая металлография. Методы изготовления образцов: пер. с нем. / Х.Вашуль. – М. Металлургия. - 1988. – 320 с.

92. Анисович А.Г. Практика металлографического исследования материалов. / А.Г. Анисович, И.Н. Румянцева. – Мн. Беларусь. Навука. - 2013. – 221 с.

93. Брандон Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. / Д. Брандон, У. Каплан. – М. Техносфера. - 2004. – 384 с.
94. ГОСТ 9450-76 (СТ СЭВ 1195-78). Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. – М. Изд-во стандартов. - 1993. – 34 с.
95. Харитонов Л.Г. Определение микротвердости. – М. Metallurgy. - 1967. – 46 с.
96. Дрозд М.С. Определение механических свойств металлов без разрушения. - М. Metallurgy.- 1965. – 173 с.
97. Марковец М.П. Определение механических свойств металлов по твёрдости. - М.Машиностроение. 1979. - 191с.
98. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. - М. Машиностроение. - 2009. – 312 с.
99. Федосов С.А., Пешек Л. Определение механических свойств материалов микроиндентированием: Современные зарубежные методики. – М. Физ. фак. МГУ. - 2004. – 100 с.
100. Золотаревский В.С. Механические свойства металлов. М. Metallurgy. - 1983. – 352 с.
101. Бернштейн М.Я Механические свойства металлов. / М.Я. Бернштейн, В.А. Займовский. – М. Metallurgy. - 1979. – 495 с.
102. ГОСТ Р 8.748-2011 (ИСО 14577-1:2002). Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. – М. Стандартиформ. - 2013. – 24 с.
103. Хрущов М.М. Износостойкость и структура твердых наплавов. / М.М. Хрущов, М.А. Беркович, С.П. Козырев, Л.Б. Крапошина, Л.Ю. Пружанский. – М. Машиностроение. - 1971. - 98 с.

104. Хрущов М.М. О стандартизации одного из методов испытания на абразивное изнашивание. / М.М. Хрущов. – Труды совещания, состоявшегося 7-10 дек. 1960 г. - М. Изд-во АН СССР. - 1962. - С. 40-47.

105. ГОСТ 17367-71. Металлы. Метод испытания на абразивное изнашивание при трении о закрепленные абразивные частицы. – М. Изд-во стандартов. - 1972. – 5 с.

106. Григорович В.К. Твердость и микротвердость металлов. – Изд-во «Наука». - 1976. – 231 с.

107. Ковенский И.М. Металловедение покрытий: Учебник для вузов. / И.М. Ковенский, В.В. Поветкин. – М. «СП Интермет Инжиниринг». - 1999. – 296 с.

108. ГОСТ 21318-75. Измерение микротвердости царапанием алмазными наконечниками. – М. Изд-во стандартов. - 1976. – 27 с.

109. Луканин В.Н. Теплотехника: Учеб. для вузов. / В.Н. Луканин, М.Г. Шатров, Г.М. Камфер, С.Г. Нечаев, И.Е. Иванов, Л.М. Матюхин, К.А. Морозов. – М. Высш. шк. - 2000. – 671 с.

110. Чупров И.Ф. Уравнения математической физики с приложениями к задачам нефтедобычи и трубопроводного транспорта газа: Учеб. пособие. / И.Ф. Чупров, Е.А. Канева, А.А. Мордвинов. – Ухта: УГТУ. - 2004. – 128 с.

111. Лобасова М.С. Тепломассообмен (Электронный курс). / М.С. Лобасова, К.А. Финников, Т.А. Миловидова, А.А. Дектерев, Д.С. Серебренников, А.В. Минаков, И.А. Кузоватов, В.В. Васильев. – Электрон. дан. (4Мб). – Красноярск: ИПК СФУ. - 2009. – 295 с.

112. Клепиков В.В. Технология машиностроения: учебник. / В.В. Клепиков, А.Н. Бодров. – М. ФОРУМ. - 2008. – 864 с.

113. Коротких А.Г. Теплопроводность материалов: учеб. пособие. – Томск. Изд-во Томского политехнического университета. - 2011. – 97 с.
114. Рыкалин Н.Н. Расчеты тепловых процессов при сварке. – М. МАШГИЗ. - 1951. – 296 с.
115. Резников А.Н. Теплофизика процессов механической обработки материалов. – М. Машиностроение. - 1981. - 279 с.
116. Резников А.Н. Тепловые процессы в технологических системах. / А.Н. Резников, Л.А. Резников. – М. Машиностроение. - 1990. – 288 с.
117. Карслоу Г. Теплопроводность твердых тел. / Г. Карслоу, Д. Егер. – М. Изд-во «Наука». - 1964. – 488 с.
118. Степанов М.С. Теплофизический анализ и кинетика микродугового нагрева стали/ Домбровский Ю.М., Степанов М.С., Давидян Л.В. // Упрочняющие технологии и покрытия. - 2017. - Т. 13. № 11 (155). - С. 511-516.
119. Степанов М.С. Кинетика нагрева при микродуговой химико-термической обработке стальных изделий / Степанов М.С., Домбровский Ю.М., Корнилов Ю.А. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2016. - Т. 82. № 3. - С. 42-44.
120. Лыков А.В. Теория теплопроводности. – М. Высш. шк. - 1967. – 600 с.
121. Суминов И.В. Микродуговое оксидирование (обзор). / И.В. Суминов, А.В. Эпельфельд, В.Б. Людин, А.М. Борисов, Б.Л. Крит. – М. МАТИ. - 2001. – 38 с.
122. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. – М. Металлургия. - 1984. - 184 с.

123. Портной К.И. Диаграмма состояния железо-бор. / К.И. Портной, М.Х. Левинская, В.М. Ромашев. – Порошковая металлургия. - 1969. - №8. - С. 66-70.

124. Ворошнин Л.Г. Структура сплавов системы Fe-B. / Л.Г. Ворошнин, Л.С. Ляхович, Г.Г. Панич, Г.Ф. Протасевич. – Металловедение и термическая обработка металлов. - 1970. - №9. – С. 14-17.

125. 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.

126. Уикс К.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. / К.Е. Уикс, Ф.Е. Блок. // Пер. с англ. П.П. Арсентьева. – М. Металлургия. - 1965. – 238 с.

127. Самсонов Г.В. Бориды. / Г.В. Самсонов, Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов – М. Атомиздат. - 1975. – 376 с.

128. 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. // Электронный журнал «Молодой исследователь дона». - 2018. - №2 (11). – С.26-29.

129. Смирнов Е.А. Термодинамика фазовых превращений в металлах и сплавах: Учеб. пособие. – М. МИФИ. - 1998. – 84 с.

130. Морачевский А.Г. Прикладная химическая термодинамика: Учеб. пособие. / А.Г. Морачевский, М.С. Кохацкая. – СПб. Изд-во Политехн. ун-та. 2008. – 254 с.

131. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М. Изд-во «Химия». - 1970. – 520 с.

132. Люпис К. Химическая термодинамика материалов: Пер. с англ. / Под ред Н.А. Ватолина, А.Я. Стомахина. – М. Металлургия. - 1989. – 503 с.

133. Домбровский Ю.М. Микроструктура стали после борохромирования с микродуговым нагревом. / Ю.М. Домбровский, Л.В. Давидян, А.Г. Черняк, В.И. Лысенко. – Электронный журнал «Молодой исследователь дона» - №4 (7). - 2017. – С. 29-31.

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

135. Кузьма Ю.Б. Двойные и тройные системы, содержащие бор: Справ. изд. / Ю.Б. Кузьма, Н.Ф. Чабан. - М. Металлургия. - 1990. – 320 с.

136. Ляхович Л.С. Многокомпонентные диффузионные покрытия. / Л.С. Ляхович, Л.Г. Ворошнин, Г.Г. Панич, Э.Д. Щербаков. – Мн. «Наука и техника». - 1974. – 288 с.

137. Земсков Г.В. Многокомпонентное диффузионное насыщение металлов и сплавов. / Г.В. Земсков, Р.Л. Коган. – М. Металлургия. - 1978. – 207 с.

138. 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. Сер. «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении». – Волгоград. - 2018. - №3 (213). – С. 124-131.

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

140. 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.

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

ПРИЛОЖЕНИЯ

УТВЕРЖДАЮ

Зам. директора по производству

ООО «Ростовский прессово-раскройный завод»

Петренко В.В.

июня 2018 г.

АКТ

промышленной апробации и внедрения НИР

В период с 9 апреля по 30 мая 2018 г в ООО «Ростовский прессово-раскройный завод» проведены сравнительные стойкостные испытания следующих серий пуансонов для холодной пробивки отверстий:

- 1740-0353.080 сталь X12Φ1;
- 1740-0353.079 сталь X12Φ1;
- 1740-0353.089 сталь X12Φ1;
- 710.1752-0462.036 сталь X12МФ;
- 710.1752-0462.010 сталь X12МФ;
- 710.1752-0462.009 сталь X12МФ;
- 710.1752-0462.022 сталь X12МФ.

Испытаниям подверглись пуансоны каждого вида (по десять пуансонов) после диффузионного насыщения бором и бором в сочетании с вольфрамом, хромом и молибденом методом микродугового нагрева в порошке каменного угля, предложенным сотрудниками кафедры «Физическое и прикладное материаловедение» Донского государственного технического университета (ДГТУ).

Результаты испытаний показали, что пуансоны, дополнительно подвергнутые микродуговой химико-термической обработке, имеют среднюю наработку на отказ в 1,32-1,57 раза более высокую по сравнению с серийными пуансонами, термически упрочнёнными по стандартной технологии.

На основании результатов испытаний микродуговое борирование внедрено в производство ООО «Ростовский прессово-раскройный завод» для повышения долговечности штампового инструмента.

От ООО «РПРЗ»

От ДГТУ

Начальник техбюро

Грязев Б.И.

Давидян Л.В.

Степанов М.С.



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА

«САНА-ТЕК»

Производство уплотнений вращающихся валов и подшипников скольжения

140415, Россия, Московская обл.,
г. Коломна, ул. Левшина, д. 19, оф. 308
Телефон: (496) 610-13-31
Тел./факс: (496) 616-05-14
e-mail: sanatek@yandex.ru

ИНН 5022032799/502201001, р/с 40702810940200101772

ОАО «Сбербанк России» г. Москва
к/с 30101810400000000225, БИК 044525225
ОКПО 13329227, ОКОГУ 49014

АКТ промышленной апробации и внедрения результатов научно-исследовательской работы

Настоящий акт составлен в том, что в период с 04.09. 2018г. по 18.02.2019 г. в ООО НПФ «САНА-ТЕК» проведены испытания работоспособности пальцев, коромысел и толкателей из стали 20Х13 двигателя внутреннего сгорания М-1 мощностью 4 кВт.

Для испытаний выбраны упомянутые детали (по пять комплектов), упрочненные методом микродугового поверхностного легирования из обмазок (борирования), разработанным в Донском государственном техническом университете (ДГТУ) на кафедре «Физическое и прикладное материаловедение».

Результаты испытаний показали, что после микродугового борирования детали отработали положенный моторесурс (500 часов) без замечаний, видимый износ отсутствует.

На основании результатов испытаний микродуговое борирование внедрено в производство ООО НПФ «САНА-ТЕК» с целью повышения долговечности и снижения затрат на производство.

Ожидаемый экономический эффект от внедрения микродугового борирования за счет снижения себестоимости процесса составляет 600 тыс. руб. в год.

Директор

От ДГТУ:

Савва В.В.



Научный руководитель темы
д.т.н., профессор
Домбровский Ю.М.

аспирант Давидян Л.В.