

На правах рукописи



Иванова Татьяна Геннадьевна

**ИЗУЧЕНИЕ ДИФФУЗИИ БОРА
В УГЛЕРОДИСТЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Барнаул – 2015

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Гурьев Алексей Михайлович

Официальные оппоненты: **Шаркеев Юрий Петрович**,
доктор физико-математических наук, профессор
Заведующий лабораторией физики наноструктурных
биокомпозитов ИФПМ СО РАН, профессор кафедры
физики ТГАСУ

Грязнов Александр Сергеевич,
кандидат физико-математических наук,
доцент кафедры технологических дисциплин
ФГБОУ ВО "АлтГПУ"

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный
индустриальный университет», г. Новокузнецк

Защита состоится « 15 » октября 2015 г. в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного
совета Д 212.004.04 при Алтайском государственном техническом университете им. И.И.
Ползунова по адресу: 656038, г. Барнаул, пр. Ленина, 46.,

e-mail: veronika_65@mail.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Алтайского
государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

<http://www.altstu.ru/structure/unit/odia/scienceevent/2589/>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук,
доцент



Романенко В.В.

Примечание: отзывы на автореферат, заверенные гербовой печатью организаций, просим
присылать в 2-х экз. на адрес университета и e-mail: veronika_65@mail.ru

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Сталь является основным конструкционным материалом для рабочих органов машин и деталей, подвергающихся большим нагрузкам. Высокая температура, статические и динамические нагрузки, стали приводят к необратимым изменениям структуры металла. Наиболее интенсивным внешним воздействиям зачастую подвергаются поверхностные слои деталей и инструмента, поэтому структура и свойства именно поверхностных слоев оказывает важное влияние на работоспособность и долговечность стальных изделий.

Вопросы создания функционально-градиентных поверхностных слоев, обладающих уникальными механическими, технологическими и специальными свойствами, привлекают особое внимание, что делает актуальными исследования, направленные на создание таких поверхностей, поэтому в последнее время все большее внимание уделяется методам поверхностной обработки сталей.

Одним из основных, наиболее перспективных и практически повсеместно осуществимым способом нанесения покрытий является химико-термическая обработка (ХТО). ХТО существенно изменяет физико-химические свойства поверхностных слоев, и является одним из эффективных и широко применяемых в промышленности методов повышения надежности и долговечности ответственных деталей машин, инструмента.

К перспективным методам ХТО относятся борирование, хромирование, силицирование, титанирование, а также двухкомпонентное насыщение: борохромирование, хромосилицирование, боротитанирование.

Основные усилия исследователей, изучающих процессы ХТО, сосредоточены на установлении механизмов и закономерностей диффузионного проникновения различных элементов в металлическую основу или на изучении характера роста и свойств образующихся диффузионных зон.

Объектом исследования является процесс диффузии бора в углеродистые и легированные стали при их комплексном диффузионном насыщении бором, хромом и титаном, **предметом исследования** – диффузионные покрытия на основе бора, оказывающие определяющее влияние на формирование структуры многокомпонентных бор-содержащих покрытий на сталях.

Цель диссертационной работы заключалась в изучении влияния диффузии бора на повышение эксплуатационной стойкости деталей машин и инструмента посредством изменения фазового состава, физических и механических свойств диффузионных слоев при комплексном борировании сталей.

Для достижения цели сформулирован и решен ряд **научных задач**.

1. Исследовать процесс одновременной многокомпонентной диффузии бора, хрома и титана в железоуглеродистых сплавах.
2. Исследовать характеристики боридных покрытий: состав, толщину и микротвердость диффузионных слоев при борировании сталей в зависимости от различных температурно-временных циклов.
3. Исследовать фазовый состав и структуру полученного боридного слоя на поверхности сталей.
4. Установить зависимость, связывающую физико-механические свойства сталей с параметрами химико-термической обработки.

Методы решения задач научного исследования. Исследование процесса

и механизма диффузии бора при комплексном насыщении сталей бором, хромом и титаном, проводилось с использованием программно-аппаратного комплекса Thixomet Pro®, включающем непосредственно программное обеспечение Thixomet®, инвертированный оптический микроскоп Carl Zeiss Axio Observer Z1m, полуавтоматический универсальный твердомер МН-6; электронной микроскопии на растровых электронных микроскопах JEOL, TESCAN, Phenom 2G Pro; сканирующей зондовой микроскопии на атомно-силовом микроскопе Femtoskan FBM 9-30; элементного анализа с применением рентген-флуоресцентного анализатора X-MET 7500 и энергодисперсионного анализатора X-MAX Pro и программных комплексов INCA ENERGY и Aztec Automated; фазового анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6.0

Новизна диссертационного исследования заключена в следующих результатах:

1. Рассчитаны коэффициенты диффузии бора в процессе комплексного насыщения сталей Ст3, 5ХНВМФ, Х12М бором, хромом и титаном.
2. Определена температурная зависимость коэффициентов бора и энергии активации диффузии в процессе одновременной диффузии бора, хрома и титана в поверхность сталей различных классов.
3. Изучена кинетика образования боридного слоя структурным и весовым методами.
4. выявлены механизмы формирования боридных покрытий, которые позволяют управлять процессом насыщения и получать покрытия с заданными составом, структурой и свойствами.

Теоретическая значимость заключается в том, что получены данные по комплексной диффузии, дающие представление об особенностях формирования сложных диффузионных покрытий на сталях и возможностях управления свойствами и характеристиками получаемых покрытий. Разработаны комплексные методики регистрации диффузионной активности атомов бора при помощи весового, рентгенофазового с привлечением энергодисперсионного и рентген-флуоресцентного методов анализа.

Практическая значимость сводится к разработанным технологиям одновременного многокомпонентного насыщения бором, хромом и титаном, позволяющим значительно (в 1,5 – 7 раз) сократить время процесса насыщения, прогнозировать и управлять физико-механическими свойствами комплексных покрытий, обеспечивая заданные эксплуатационные свойства, что подтверждается актами производственных испытаний экспериментальных органов и деталей машин, упрочненных по разработанным технологиям и полученным патентом на изобретение РФ.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Теоретические и экспериментальные оценки параметров диффузии бора в процессах комплексного диффузионного упрочнения сталей бором, хромом и титаном.
2. Температурная зависимость коэффициентов и энергии активации диффузии бора в процессе одновременного насыщения бором, хромом и титаном поверхности сталей различных классов.
3. Кинетика формирования диффузионного слоя на стали в процессе одновременного диффузионного насыщения бором, хромом и титаном.

Достоверность и обоснованность результатов. Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современного оборудования и методов анализа, корректной постановкой задач, обоснованностью принятых допущений, согласием с экспериментальными данными и результатами других исследователей.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждались на следующих научных мероприятиях: VI сессии Научного совета РАН по механике (Белокуриха, 2012); I Всероссийской научной конференции молодых ученых «Перспективные материалы в технике и строительстве» (ПМТС-13), г.Томск, 2013г.; External fields processing and treatment technology and preparation of nanostructure of metals and alloys. Russia-China International workshop, 1-7 Oktober 2014, Novokuznetsk; международной конф. «Актуальные вопросы науки и образования», Москва, 2015 г, XIII и XIV международной научно-практической конференции «Проблемы и перспективы развития литейного, сварочного и кузнечно-штамповочного производств», г. Барнаул, 2013 и 2014 гг.

Соответствие паспорту специальности. Научные результаты, полученные в рамках диссертации, соответствуют пункту 6 паспорта специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния» (физико-математические науки): разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами. И пункту 7 паспорта специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния» (физико-математические науки): Технические и технологические приложения физики конденсированного состояния.

Связь работы с научными темами и программами. Основные результаты диссертационной работы были получены автором при проведении исследований, выполнявшихся в 2010-2014 гг. в рамках следующих НИР: грант РФФИ и Администрации Алтайского края «р_Сибирь_а»: проект №13-08-98107 «Исследование механизма диффузионных процессов при формировании на поверхности железо-углеродистых сплавов комплексных диффузионных покрытий на основе бора, хрома и титана», в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки РФ «проект № 885: Разработка научных основ управления процессами структурообразования материалов и покрытий при модифицировании многокомпонентными системами».

Публикации и личный вклад автора. В список основных публикаций по теме диссертации включены 21 работа, в том числе 5 статей в ведущих рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ (1 из которых цитируется международными базами Scopus и Web of Science), 5 статей в региональных изданиях, 10 материалов докладов в сборниках международных, всероссийских и региональных конференций, 1 патент на изобретение РФ.

Все результаты, изложенные в диссертации, получены автором лично или в соавторстве при его непосредственном участии. Выбор направлений и методов исследования, постановка и решение прикладных задач осуществлены совместно с научным руководителем. Расчет коэффициентов и энергий активации диффузии, обработка экспериментальных данных, оптимизация и разработка технологических параметров многокомпонентного диффузионного насыщения стали Ст3 бором, хромом и титаном выполнялись автором само-

стоятельно. Соавторы совместных публикаций принимали участие в разработке отдельных решений, проведении и обработке результатов некоторых экспериментов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и библиографического списка. Рукопись диссертации содержит 150 машинописных страниц текста, 56 рисунков, 13 таблиц, литературный перечень из 105 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, определены цель и задачи исследования, указаны новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, описана структура работы и функциональные связи между отдельными главами.

Первая глава «Состояние вопроса и задачи исследования» представляет обзор известных результатов исследований технологий поверхностного легирования сталей, в том числе насыщения бором, хром, титаном и совмещенных процессах. Обобщены литературные данные об известных особенностях процесса насыщения и диффузии. Приведены микроструктуры диффузионных боридных покрытий (рисунки 1 и 2). Показано, что тема химико-термической обработки стальных изделий является актуальной, однако большинство работ в этой области носит полуэмпирический характер. Проблема одновременной многокомпонентной диффузии разнородных атомов металлов и неметаллов в сталях имеет крайне малое освещение.

В заключительной части главы сформулированы цель, задачи, объект и предмет исследования, что таким образом определяет общую концепцию диссертационного исследования и используемый инструментарий.

Во второй главе «Материалы и методы исследований» определены основные материалы для исследований и обоснован их выбор, определены стандартные методики исследований и их специфика, определенная в данном исследовании. В качестве исследуемых сталей выбраны углеродистые стали Ст3, сталь 45 а также легированные стали 5ХНВМФ и Х12М. Выбор данных сталей обосновывается следующим:

– Ст3пс относится к классу малоуглеродистых сталей и является не термообрабатываемой сталью, сталь 45 – среднеуглеродистая конструкционная, 5ХНВМФ – полутеплостойкая легированная сталь, Х12М – высокоуглеродистая легированная сталь.

Таким образом, в работе охвачен широкий спектр используемых в промышленности классов сталей за исключением коррозионно-стойких сталей.

Описана методика химико-термической обработки вышеуказанных сталей и методика анализа получившихся в результате покрытий: приготовление препаратов и последующее их исследование.

Точный элементный состав использованных в работе плавок стали приведен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав использованных плавок сталей

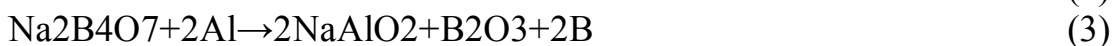
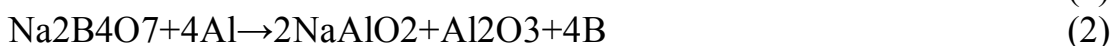
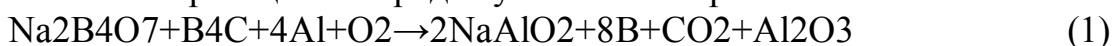
C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	Fe*	V	Mo	W
Ст 3											
0,21	0,27	0,55	0,27	0,042	0,034	0,17	0,19	98,26	–		
Сталь 45											
0,47	0,34	0,57	0,22	0,033	0,029	0,22	0,17	97,85	0,09		
5ХНВМФ											
0,55	0,33	0,73	1,63	0,017	0,012	0,63	0,21	95,13	0,27	0,27	0,22
X12МФ											
1,57	0,27	0,31	–	0,021	0,019	11,75	0,09	85,02	0,23	0,53	0,17

*остальное – другие примеси в следовых количествах

В третьей главе «Основы конструирования насыщающих сред для комплексного диффузионного борирования» приведено обоснование выбора компонентов составов диффузионно-активных сред для одновременного насыщения сталей бором, хромом и титаном.

В разделе «Термодинамические основы химических реакций» приведены результаты термодинамических расчетов энергетического потенциала и констант равновесия некоторых наиболее вероятных реакций в насыщающей среде с образованием диффузионно-активных атомов бора и последующие реакции между бором и насыщаемым материалом с образованием диффузионного покрытия. Расчеты проводились для интервала температур – от 25°C до температуры 1700°C. Выбор температур продиктован тем, чтобы получить максимально развернутую картину энергетического поведения компонентов насыщающей смеси и насыщаемого материала от «нормальных» условий до максимальной температуры стали, используемой в металлургическом производстве. Результаты термодинамических расчетов приведены на рисунках 1 и 2.

Как видно из графиков распределения энергии Гиббса и константы равновесия, в насыщающей обмазке прямое восстановление буры карбидом бора термодинамически невыгодно и потому невозможно. Наиболее вероятными реакциями в данных условиях являются реакции с участием алюминия в качестве восстановителя реакции в порядке убывания энергии Гиббса:



Все вышеперечисленные реакции имеют продуктами реакции кроме активных атомов бора еще и оксиды бора и алюминия, генерируя таким образом защитную пленку на поверхности обмазки.

По результатам термодинамического моделирования в качестве основных компонентов насыщающих сред выбраны карбид бора, феррохром ФХ850 и ферротитан ФТИ 35. В качестве активных балластных добавок использовались соединения бора – тетраборат натрия (бура), графит, галоидные соединения натрия и аммония (фториды и хлориды), дибориды хрома и титана. Полученные с применением насыщающих сред диффузионные покрытия на сталях Ст 3, стали 50 и 5ХНВМФ представлены на рисунках 3–5.

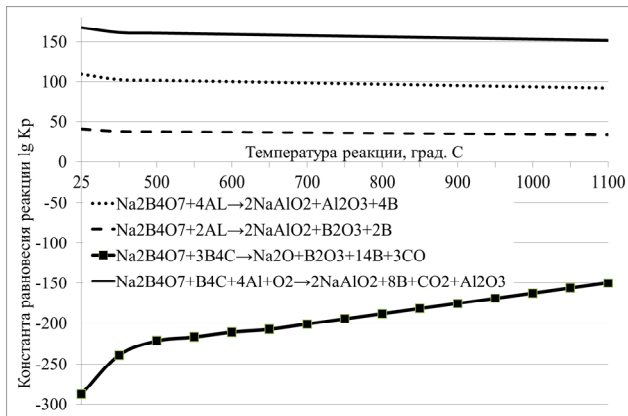


Рисунок 1. Константа равновесия реакций в насыщающей среде с образованием активированных атомов бора

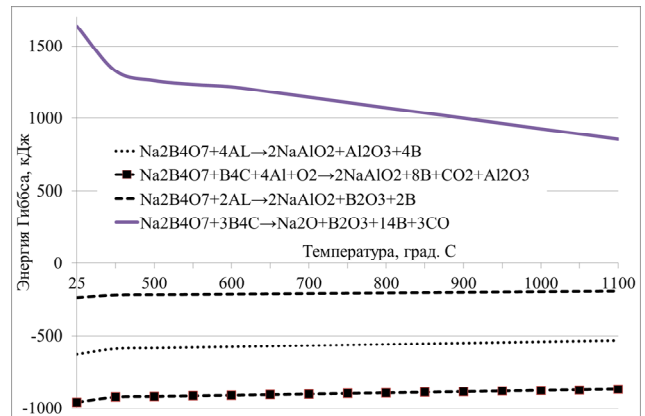


Рисунок 2. Энергия Гиббса реакций в насыщающей среде с образованием активированных атомов бора

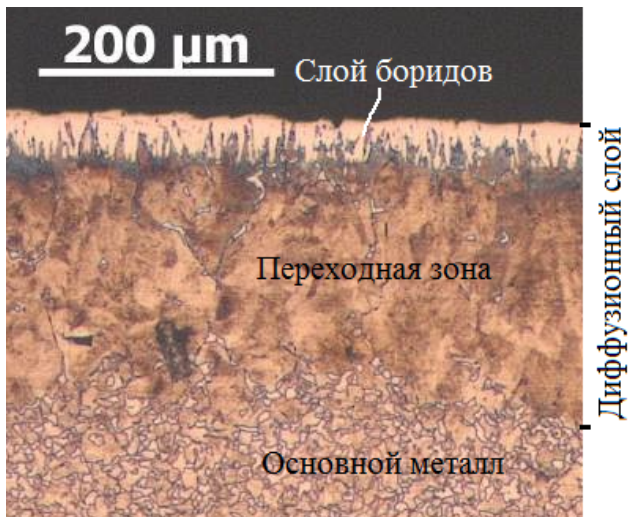


Рисунок 3. Микроструктура однофазного боридного слоя с переходной зоной на стали Ст3

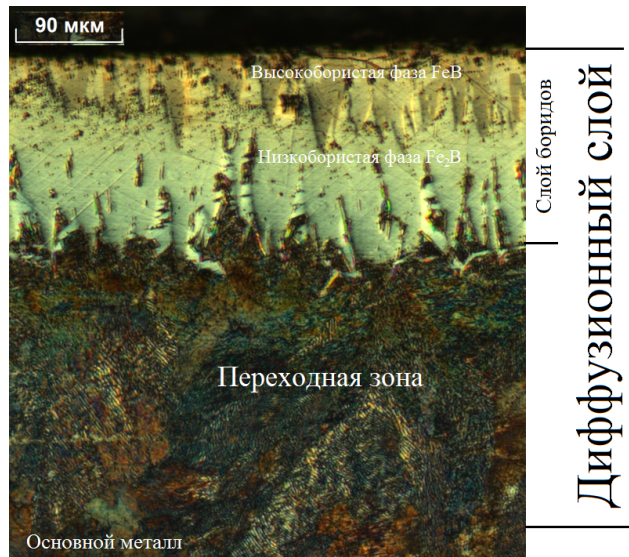


Рисунок 4 Микроструктура двухфазного покрытия на стали 50

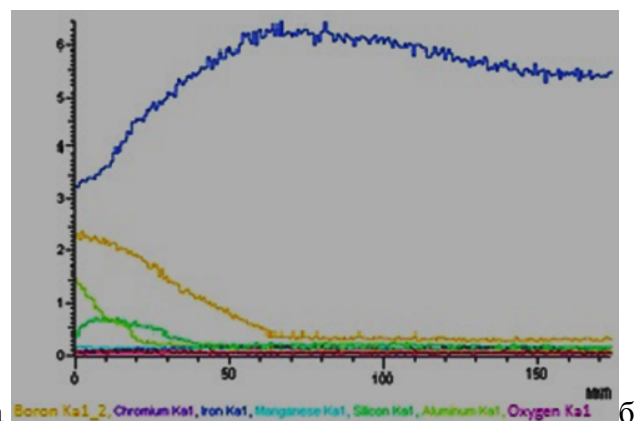
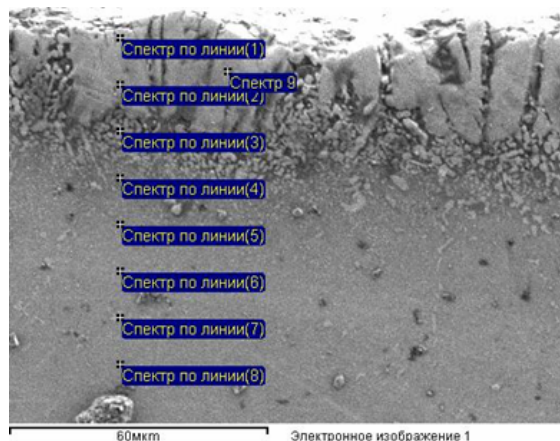


Рисунок 5 Электронное изображение диффузионного слоя на стали 5ХНВМФ и методика определения концентрации элементов в нем

В разделе «Физика адсорбции» представлены результаты расчетов адсорбции активных атомов бора поверхностью насыщаемых сталей. Данные расчеты необходимы как параметр «мощность диффузионного источника» для дальнейших расчетов коэффициентов и энергий активации диффузии. Определение параметров диффузии производили весовым методом. Расчеты адсорбции в системе газ – твёрдое тело производили при допущениях Лэнгмюра:

- Адсорбент – совокупность одинаковых адсорбционных центров, т. е. поверхность адсорбента однородна;
- Межмолекулярными взаимодействиями адсорбата на поверхности можно пренебречь;
- Каждый центр адсорбции взаимодействует только с одной молекулой адсорбата, причём молекулы адсорбата не перемещаются по поверхности.

Адсорбция характеризуется числом частиц, адсорбированных на единицу поверхности. Если поверхность адсорбента неизвестна, то количество поглощённого газа относят к 1см^3 или 1г адсорбента:

$$a_t = \frac{n_t}{S} = \frac{n_t}{m} = \frac{n_t}{V} \quad (1)$$

Эксперимент по определению адсорбции проводили в двухслойной обмазке, первый слой которой состоял из насыщающей среды, второй – из оксида кремния SiO_2 , который расплавляясь при температуре насыщения 920°C , ограничивал выход активных газов благодаря образованию на поверхности активной обмазки вязкой малопроницаемой пленки. Регистрацию разницы давлений производили манометрическим путем. Отсутствие диффузионного слоя контролировали путем микроскопических исследований. Результаты определения показателей адсорбции приведены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты эксперимента:

Образец	$m, 10^{-6}\text{кг}$	$S, \cdot 10^{-6}\text{м}^2$	$P, \text{Па}$	$a, \text{г/г}$
Обмазка	33,6	11,01	84	0,282
Обмазка+1мм SiO_2	34,7	11,07	93	0,290
Обмазка+2мм SiO_2	39,4	11,02	147	0,331
Обмазка+3мм SiO_2	42,8	11,04	265	0,359

По полученным данным строился график зависимости обратной величины адсорбции от обратной величины давления, необходимый для нахождения константы адсорбции K , приведен на рисунке 6.

Исходя из рисунка 6 имеем константу адсорбции K для пары «железо-бор» при температуре насыщения, равной 920°C :

$$K = \frac{\text{tg}\alpha}{a_0} = \frac{0.2687}{2.5293} = 0.1062$$

где $\text{tg}\alpha$ – тангенс угла наклона прямой, приведённой на графике 3;

a_0 – свободное слагаемое – «базовая» величина адсорбции¹.

¹ С. И. Левченков. Физическая и коллоидная химия. Конспект лекций для студентов РГУ. – 2004.–27с.

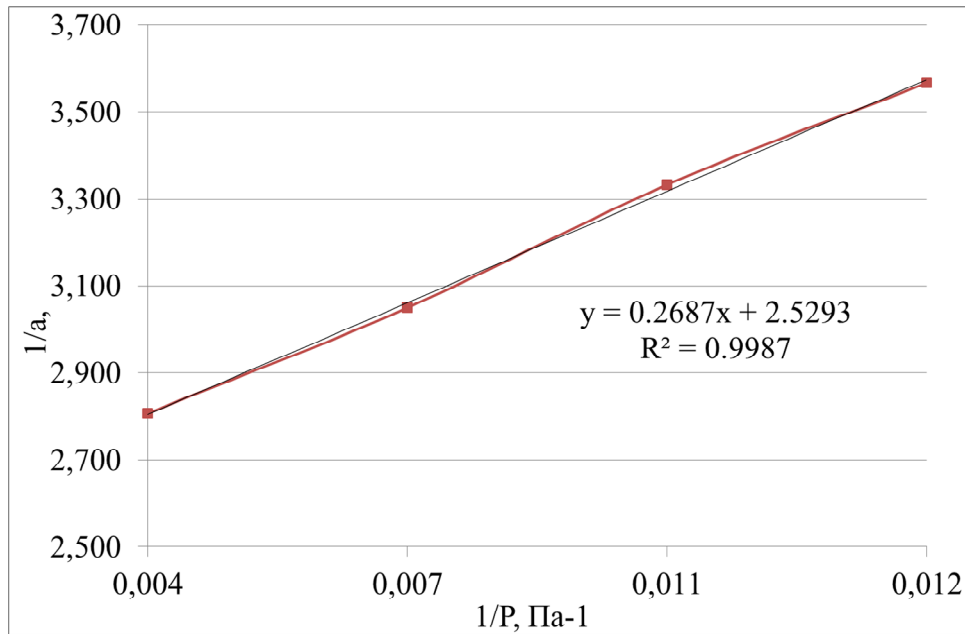


Рисунок 6. Обратные зависимости адсорбции от парциального давления в системе «насыщающая среда – сталь»

Преобразуя $n = K \frac{e^{-Q/RT}}{\sqrt{T}}$, при условии, что $a = \frac{m \cdot N_a}{MS}$, и решая полученное выражение $Q = \ln\left(\frac{N_a \cdot \sqrt{T} \cdot m}{K \cdot M}\right) \cdot R \cdot T$ получим теплоту адсорбции $Q=146,5$ кДж/моль, следовательно, адсорбция при борировании протекает по механизму хемосорбции, т.е. химического взаимодействия с поверхностью железа, так как известно [31, 32, 37-39], что физическая адсорбция имеет величину теплоты, не превышающую 50 кДж/моль, тогда как хемосорбция характеризуется величинами теплоты 120–300 кДж/моль. Мощность диффузионного источника будет равна:

$$\text{Сталь Ст3: } a_v = \frac{a_s}{h_a} = \frac{7,19 \cdot 10^{26}}{3,6 \cdot 10^{-10}} = 1,997 \cdot 10^{35} \text{ м}^{-3}$$

$$\text{Сталь 5ХНВМФ: } a_v = \frac{a_s}{h_a} = \frac{2,98 \cdot 10^{26}}{3,6 \cdot 10^{-10}} = 8,278 \cdot 10^{35} \text{ м}^{-3}$$

$$\text{Сталь Х12М: } a_v = \frac{a_s}{h_a} = \frac{3,36 \cdot 10^{26}}{3,6 \cdot 10^{-10}} = 9,333 \cdot 10^{35} \text{ м}^{-3}$$

В разделе «расчет параметров диффузии» построены экспериментальные и теоретически рассчитанные при решении второго закона Фика кривые роста диффузионного слоя, приведенные на рисунках 7 и 8.

Как видно на рисунке 7, экспериментально полученная кривая зависимости толщины диффузионного покрытия от времени насыщения может быть разделена на 3 части: начальная стадия (первые 10 минут), включающая образование активированных атомов диффузантов и накопление их на поверхности насыщаемой стали посредством адсорбции, установившаяся диффузия (от 10 до 210 минут) и заключительная стадия (свыше 210 минут), на которой толщина покрытия практически не растет.

Теоретически рассчитанная в результате анализа уравнений Фика зависимость показывает, что начальную стадию процесса диффузионного насыщения можно в свою очередь разделить на 2 подстадии: стадию образования активи-

рованных атомов (длительностью порядка 3 минут) и их накопление на поверхности насыщаемой стали (длительностью порядка 7 минут).

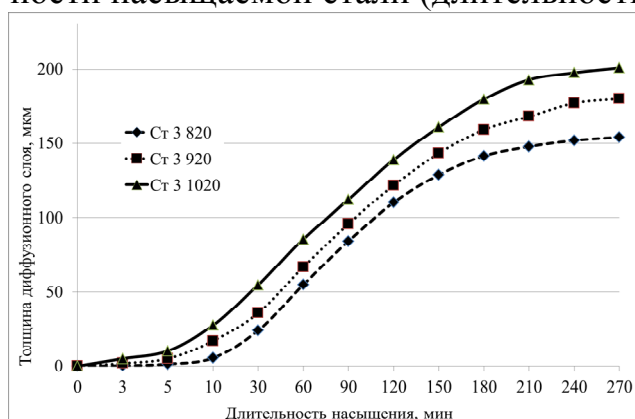


Рисунок 7. Экспериментально полученная зависимость толщины диффузионного слоя от времени насыщения на стали Ст 3

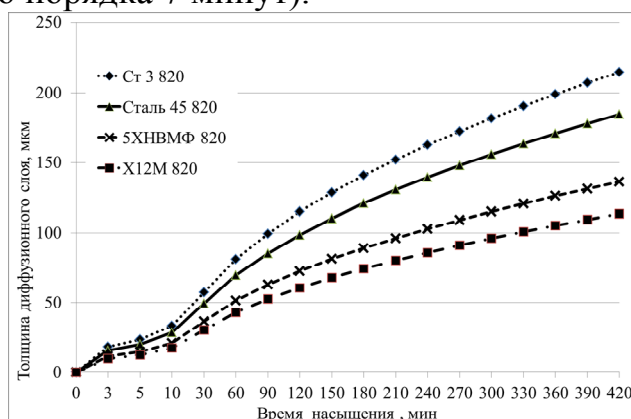


Рисунок 8. Теоретически рассчитанная зависимость толщины диффузионного слоя от времени насыщения на сталях Ст 3, сталь 45, 5ХНВМФ, 12ХМ

Распределение концентрации бора по слою боридов приведено на рисунке 9:

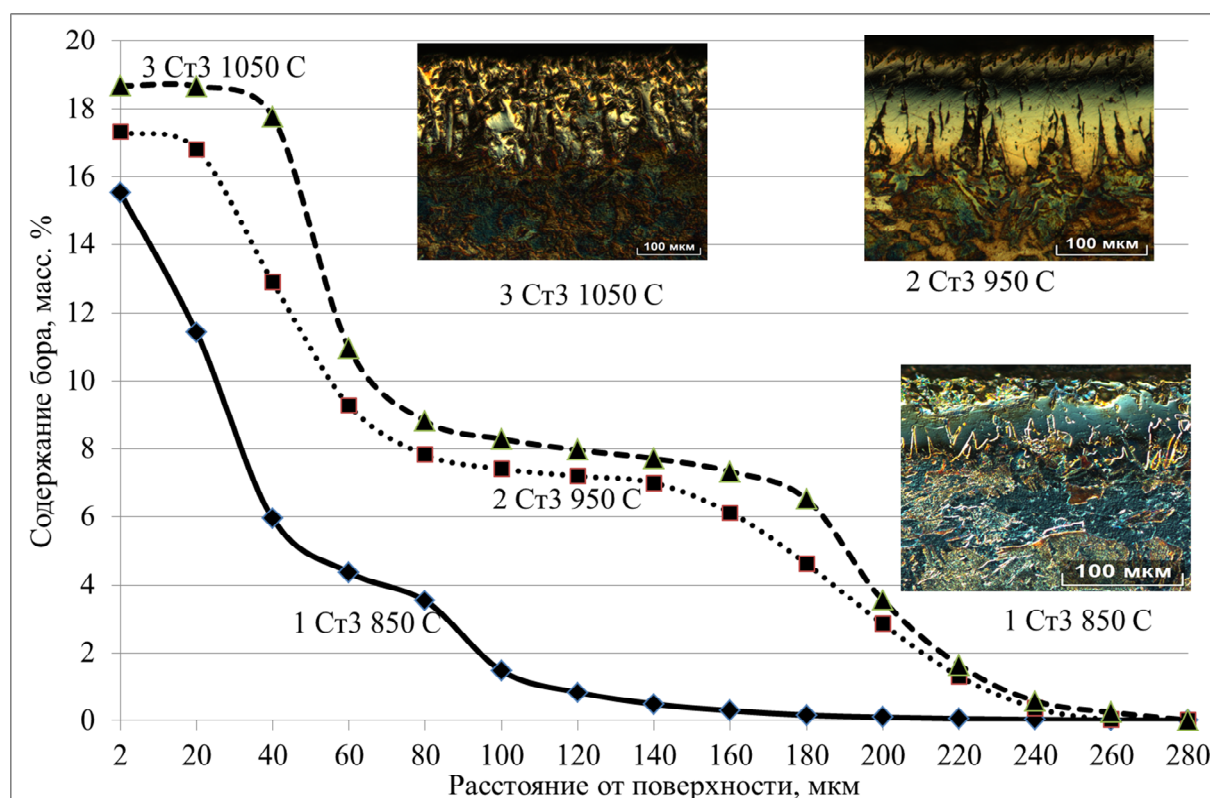


Рисунок 9. Распределение концентрации бора по слою боридов на стали Ст3

Зависимость натурального логарифма коэффициента диффузии $\ln D$ от обратной температуры $10^3/T$ для сталей Ст3, 5ХНВМФ, X12М приведена на рисунке 10.

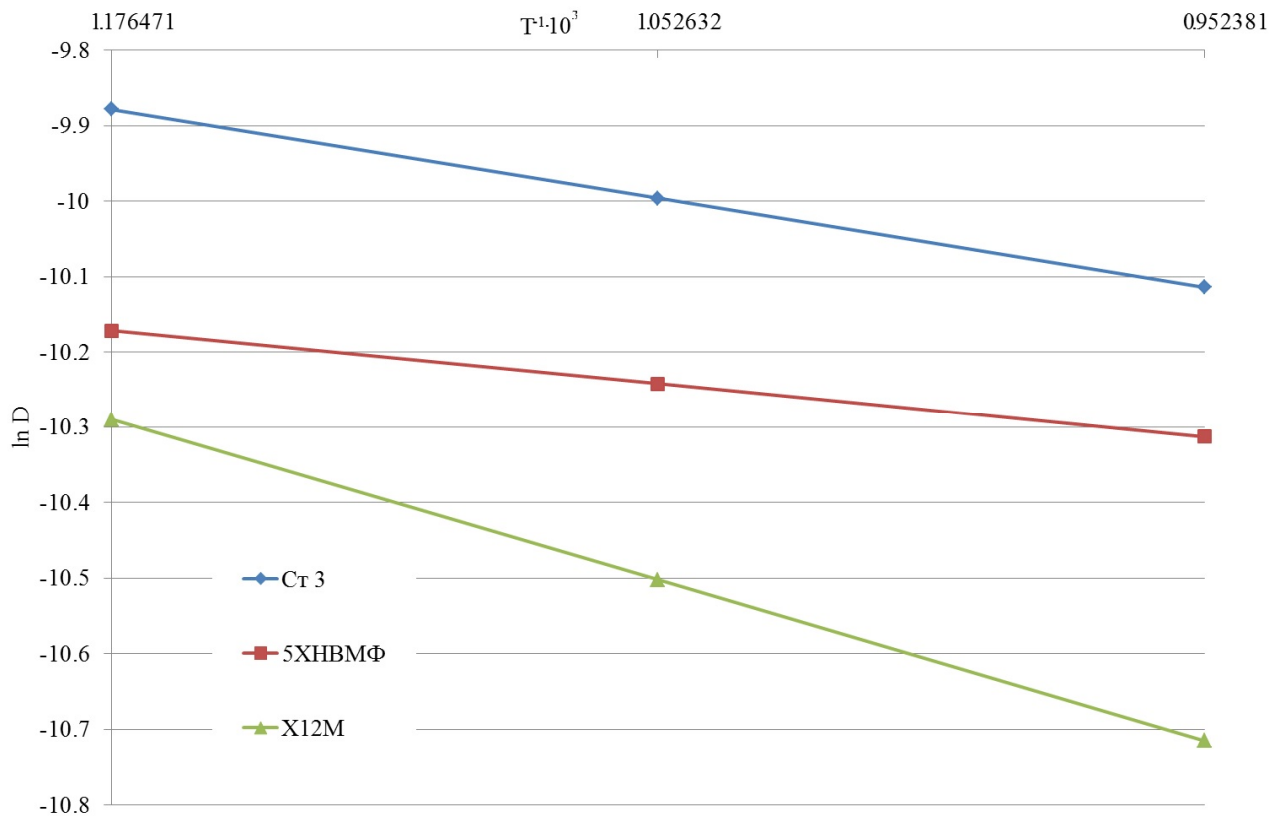


Рисунок 10. Линейное представление зависимости коэффициента диффузии $\ln D$ от $10^3/T$

Коэффициенты диффузии D для сталей Ст3, 5ХНВМФ, Х12М приведены в таблице 3. Зависимость энергии активации диффузии $Q_{\text{расч}}$ приведена на рисунке 11.

Таблица 3.

Рассчитанные значения D для сталей Ст3, 5ХНВМФ и Х12М.

Температура, °C	Ст 3	5ХНВМФ	Х12М
	$D, \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$		
850	$4,051 \cdot 10^{-11}$	$2,8342 \cdot 10^{-11}$	$2,061 \cdot 10^{-11}$
950	$5,096 \cdot 10^{-11}$	$3,023 \cdot 10^{-11}$	$2,221 \cdot 10^{-11}$
1050	$5,130 \cdot 10^{-11}$	$3,320 \cdot 10^{-11}$	$2,347 \cdot 10^{-11}$

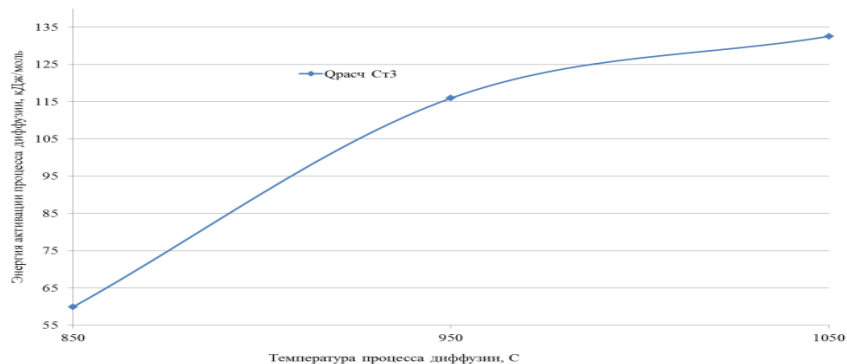


Рисунок 11 Изменение энергии активации диффузии бора в зависимости от температуры процесса многокомпонентного насыщения бором, хромом и титаном стали Ст3

С ростом температуры коэффициент диффузии растет, растет также энергия активации диффузии. Рост коэффициента диффузии объясняется растущей подвижностью атомов, ростом количества дефектов кристаллической решетки и т.д., что не противоречит законам диффузии. Изменение энергии активации диф-

фузии в столь значительных пределах объяснимо снижением вклада экзотермии химических реакций образования активированных атомов бора и образования новых фаз в диффузионном слое по мере роста температуры.

В четвертой главе «Математическое моделирование и оптимизация состава насыщающей среды» приведены математические модели в виде системы квадратичных уравнений, описывающие сложную поверхность оптимальности. А также приведены поверхности оптимальности, характеризующие степень влияния факторов на функцию желательности оптимальных профилей микротвердости и толщины слоя. Для оценки влияния и оптимизации элементного состава насыщающей среды было построено уравнение регрессии для одиннадцатифакторного эксперимента, десять факторов в котором имели непрерывное численное распределение (то есть были заданы в определенном диапазоне) и один фактор (механоактивация в планетарной мельнице) был определен как качественный, т.е. данный фактор имел всего два значения: наличие (+) либо отсутствие (-). По результатам расчетов были сформированы трехмерные графики поверхности желательности для толщины диффузионного покрытия и его микротвердости в зависимости от элементного состава насыщающей среды с учетом ее механоактивации – с учетом полного рассмотрения всех возможных влияний (в том числе и межфакторных взаимодействий) количество таких графиков составило 110, так как полученная в результате моделирования поверхность пятого порядка невозпроизводима графически.

Поверхности желательности – графическое изображение функции желательности, которая отражает наиболее желательное значение для каждой переменной отклика, а также оценить степень важности каждой переменной.

Наиболее интересные взаимодействия приведены на рисунках 12–14.

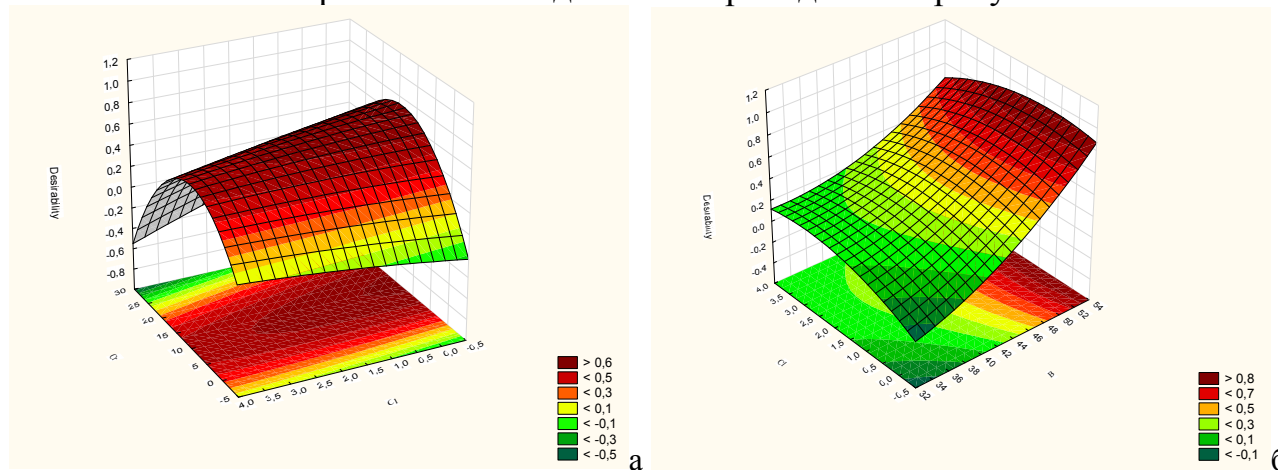


Рисунок 12. Поверхности желательности для активационной способности хлора при активации хрома (а) и бора (б)

Как видно из рисунка 12, активирующая способность хлора в достаточно слабой мере зависит от его содержания в интервале концентраций от 0 до 4 масс.%, в то время как активирующая способность фтора совсем не зависит от его содержания в интервале концентраций от 1 до 7 масс.% (рисунок 13).

В значительной степени толщину и микротвердость диффузионного многокомпонентного покрытия на основе бора определяют содержание хрома, ти-

тана и углерода, так как данные элементы при участии в окислительно-восстановительных реакциях в насыщающей среде, а в дальнейшем в процессе диффузии и при взаимодействии с компонентами стали способны значительно сдвигать термодинамические потенциалы формирования диффузионного боридного покрытия на сталях.

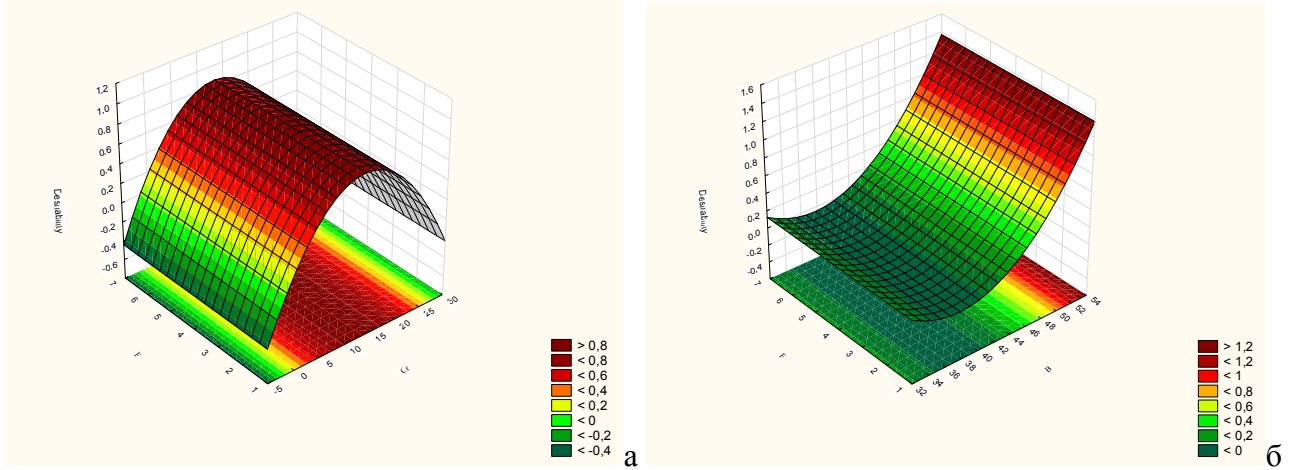


Рисунок 13. Поверхности желательности для активационной способности фтора при активации хрома (а) и бора (б)

Профили поверхности желательности для взаимодействия углерода, хрома и титана приведены на рисунке 14.

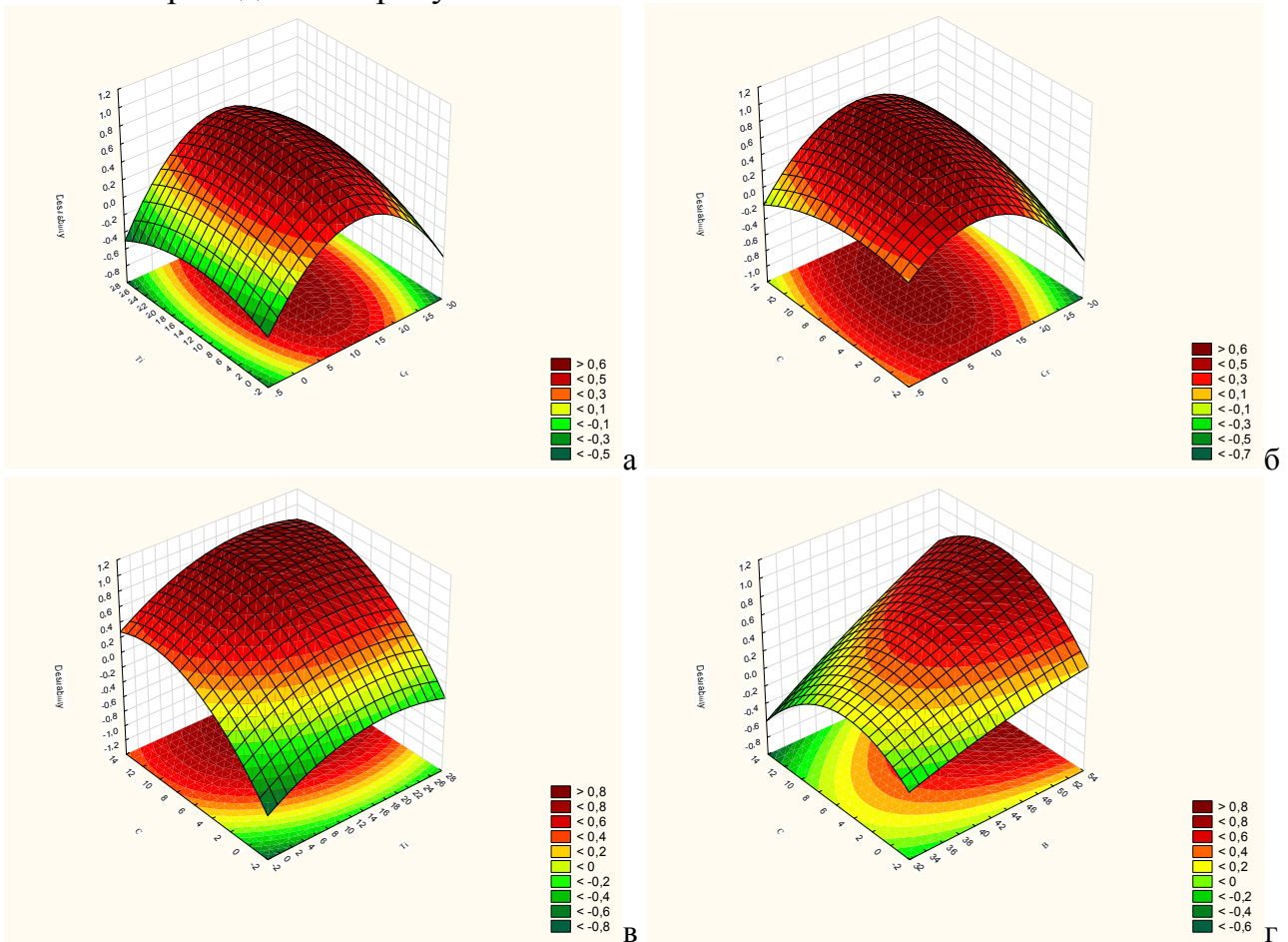


Рисунок 14. Поверхности желательности для взаимодействия факторов: титана и хрома (а) и углерода и хрома (б), углерода и титана (в) и углерода и бора (г)

Как видно из рисунка 14, воздействие на целевые показатели толщины и микротвердости многокомпонентных боридных покрытий на сталях оказывает комплексное взаимодействие активных балластных добавок, содержащих хром, титан и углерод в активируемом в условиях химико-термического борирования условиях.

Уравнение регрессии, выглядит следующим образом:

$$H = 80,68P$$

Где H – толщина диффузионного слоя

P – параметр, характеризующий механоактивацию

$$HV_{\mu}^{50} = 2106Cr + 4685B + 696C - 12Cr^2 - 46B^2 - 1059Cl - 39Cr \cdot B - 120267$$

Где HV_{μ}^{50} – микротвердость при нагрузке на индентор 50г (0,49Н)

..... Cr, B, C, Cl – соответственно масс. % хрома, бора, углерода и хлора.

В пятой главе «Испытания упрочненных в разработанной насыщающей среде стальных изделий в условиях реального износа» представлены результаты промышленных испытаний упрочненных в разработанной насыщающей среде ножей для измельчения корпусов кислотных аккумуляторных батарей и фильер для гранулятора цеолита.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Исследован процесс одновременной многокомпонентной диффузии бора, хрома и титана в железоуглеродистых сплавах, рассчитаны коэффициенты диффузии бора в процессе комплексного насыщения сталей Ст3, 5ХНВМФ, Х12М бором, хромом и титаном: при температуре 950°C, наиболее часто применяемой для процессов диффузионного борирования D равно: Ст3 – $5,096 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, 5ХНВМФ – $3,023 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, Х12М – $2,347 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, что достаточно хорошо согласуется с данными других исследователей.

2. Определена температурная зависимость коэффициентов и энергии активации диффузии бора в процессе совместной диффузии с хромом и титаном в поверхность сталей различных классов. Расчет энергий активации диффузии дает следующие значения: Ст3 – $Q=84,6 \text{ кДж/моль}$, 5ХНВМФ – $Q=58,9 \text{ кДж/моль}$, Х12М – $Q=100,8 \text{ кДж/моль}$.

3. Изучена кинетика образования боридного слоя структурным и весовым методами. Установлено, что рост диффузионного боридного покрытия подчиняется гиперболическому закону $h^2 = 2k_d t$, где h – толщина слоя боридов, k_d – коэффициент диффузии D , t – время процесса диффузионного насыщения.

4. Установлены зависимости, связывающие физико-механические свойства сталей с параметрами химико-термической обработки: определяющее влияние на толщину диффузионного покрытия оказывает способ приготовления насыщающей смеси – при использовании для смешивания компонентов планетарной мельницы, толщина диффузионного покрытия может достигать 600 мкм, а средняя микротвердость такого покрытия составляет 1600 HV_{μ}^{50}

5. Разработаны состав и технология получения комплексного диффузионного покрытия толщиной 550–580 мкм на основе бора, хрома и титана и имеющего распределение микротвердости, позволяющее упрочненному изделию «прирабатываться». То есть, с поверхности диффузионный слой имеет

микротвердость 1200–1400 HV_{μ}^{50} , наибольшее значения (до 3500 HV_{μ}^{50}) достигается на расстоянии 20–30 мкм от поверхности, затем плавно спадает до 1200 HV_{μ}^{50} на глубине 550–580 мкм и далее – резко до микротвердости основного материала, что свидетельствует об окончании зоны диффузионного покрытия.

Список опубликованных работ:

Журналы, входящие в БД Scopus, WOS, список ВАК:

1. **SPECIAL FEATURES OF PREPARATION OF SATURATING MIXTURES FOR DIFFUSION CHROMOBORATING** Ivanov S.G., Guriev A.M., Starostenkov M.D., Ivanova T.G., Levchenko A.A. Russian Physics Journal. 2014. Т. 57. № 2. С. 266.

2. **ОСОБЕННОСТИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НАСЫЩАЮЩИХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ДИФфуЗИОННОГО БОРОХРОМИРОВАНИЯ** Иванов С.Г., Гурьев А.М., Старостенков М.Д., Иванова Т.Г., Левченко А.А. Известия высших учебных заведений. Физика. 2014. Т. 57. № 2. С. 116-118.

3. **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИЙ В НАСЫЩАЮЩЕЙ СРЕДЕ ПРИ ДИФфуЗИОННОМ БОРИРОВАНИИ СТАЛЕЙ** Иванов С.Г., Гурьев А.М., Черных Е.В., Гурьев М.А., Иванова Т.Г., Гармаева И.А., Зобнев В.В., Гонг В. Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2014. Т. 11. № 1. С. 13-16.

4. **ЭВОЛЮЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ ПРИ КОМПЛЕКСНОМ НАСЫЩЕНИИ БОРОМ, ХРОМОМ И ТИТАНОМ** Иванов С.Г., Гурьев М.А., Гармаева И.А., Иванова Т.Г., Гурьев А.М. Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2014. Т. 11. № 2. С. 257-259.

5. **МЕХАНИЗМ СОВМЕСТНОЙ ДИФфуЗИИ АТОМОВ БОРА И ХРОМА ПРИ ДВУХКОМПОНЕНТНОМ НАСЫЩЕНИИ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ** Гурьев А.М., Иванов С.Г., Иванова С.А., Черных Е.В., Иванова Т.Г. Вестник алтайской науки. 2014. № 1 (19). С. 296-299.

6. **ВЗАИМОСВЯЗЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НАСЫЩАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ДИФфуЗИОННОГО ПОКРЫТИЯ НА СТАЛЯХ 45 И 45Л** Гурьев М.А., Иванов С.Г., Алонцева Д.Л., Иванова Т.Г., Гурьев А.М. Письма о материалах. 2014. Т. 4. № 3 (15). С. 179-181.

Патенты:

7. Гурьев А.М., Гурьев М.А., Гурьева С.А., Иванов С.Г., Иванова Т.Г., Бильтриков Н.Г. **СПОСОБ УПРОЧНЕНИЯ СТАЛЬНЫХ ДЕТАЛЕЙ**. патент на изобретение RU 2556805 18.07.2007. Заявка 2014108454/02 от 04.03.2014. Опубл. 20.07.2015, бюл. №20.

Прочие публикации:

8. **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРАЩЕНИЯ РАЗМЕРОВ ИЗДЕЛИЙ В РЕЗУЛЬТАТЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО НАСЫЩЕНИЯ БОРОМ, ХРОМОМ И ТИТАНОМ** Гурьев А.М., Иванов С.Г., Иванова Т.Г. Современные наукоемкие технологии. 2014. № 4. С. 63-64.

9. **ВЗАИМОСВЯЗЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НАСЫЩАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ДИФфуЗИОННОГО ПОКРЫТИЯ НА СТАЛЯХ 45 И 45Л** Гурьев М.А., Иванов С.Г., Алонцева Д.Л., Иванова Т.Г., Гурьев А.М. Ползуновский альманах. 2014. № 2. С. 120-122.

10. **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ГЕНЕРАЦИИ ЗАЩИТНОЙ ПЛЕНКИ В ОБМАЗКАХ ДЛЯ ДИФфуЗИОННОГО БОРИРОВАНИЯ СТАЛЕЙ** Иванов С.Г., Гурьев А.М., Иванова Т.Г. Ползуновский альманах. 2014. № 2. С. 125-128.

11. **ЗАВИСИМОСТЬ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ СТАЛЕЙ 45 И Х12М ОТ МОРФОЛОГИИ ДИФфуЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ** Иванов С.Г., Гурьев М.А., Гармаева И.А., Власова О.А., Иванова Т.Г., Бильтриков Н.Г., Кошелева Е.А., Гурьев А.М. Ползуновский альманах. 2014. № 2. С. 137-143.

12. ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ ПРИ КОМПЛЕКСНОМ НАСЫЩЕНИИ БОРОМ, ХРОМОМ И ТИТАНОМ *Иванов С.Г., Гурьев М.А., Гармаева И.А., Иванова Т.Г., Гурьев А.М., Аганаев Ю.П.* Ползуновский альманах. 2014. № 2. С. 155-158.

13. ЭВОЛЮЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ ПРИ КОМПЛЕКСНОМ НАСЫЩЕНИИ БОРОМ, ХРОМОМ И ТИТАНОМ *Гурьев А.М., Иванов С.Г., Гурьев М.А., Иванова Т.Г., Старостенков М.Д.* Ползуновский альманах. 2014. № 2. С. 164-166.

14. ЗАВИСИМОСТЬ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ОТ МОРФОЛОГИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ДИФфуЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛЯХ *Иванов С.Г., Гурьев А.М., Иванова Т.Г., Гурьев М.А., Гармаева И.А.* Актуальные проблемы в машиностроении. 2014. № 1. С. 440-446.

15. ОСОБЕННОСТИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НАСЫЩАЮЩИХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ДИФфуЗИОННОГО БОРОХРОМИРОВАНИЯ *Иванов С.Г., Гурьев А.М., Старостенков М.Д., Иванова Т.Г., Левченко А.А.* В сборнике: ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ТЕХНИКЕ И СТРОИТЕЛЬСТВЕ (ПМТС-2013). Материалы Первой Всероссийской научной конференции молодых ученых с международным участием. Томск, 2013. С. 224-226.

16. ПЕРСПЕКТИВЫ ДИФфуЗИОННОГО УПРОЧНЕНИЯ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ *Иванов С.Г., Гурьев А.М., Иванова Т.Г., Левченко А.А., Быков В.А.* Ползуновский альманах. 2013. № 2. С. 130-132.

17. ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ СТАЛИ Р6М5 *Гурьев А.М., Иванов С.Г., Иванова Т.Г., Кошелева Е.А., Иванова С.А., Левченко А.А.* Ползуновский альманах. 2013. № 2. С. 152-156.

18. ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ДИФфуЗИОННОГО НАСЫЩЕНИЯ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ БОРОМ И ХРОМОМ *Иванов С.Г., Гурьев А.М., Бильтриков Н.Г., Кошелева Е.А., Иванова Т.Г., Левченко А.А.* Ползуновский альманах. 2013. № 2. С. 157-160.

19. БОРОСИЛИЦИРОВАНИЕ - ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СПОСОБ УПРОЧНЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ *Иванова Т.Г.* Современное машиностроение. Наука и образование. 2013. № 3. С. 1161-1163.

20. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И ФРАКЦИИ НАСЫЩАЮЩЕЙ СМЕСИ НА МОРФОЛОГИЮ ДИФфуЗИОННЫХ БОРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ *Гурьев А.М., Куркина Л.А., Иванова С.А., Иванова Т.Г.* Современные наукоемкие технологии. 2012. № 10. С. 49-50.

21. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДИФфуЗИОННОГО БОРИРОВАНИЯ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ *Гурьев А.М., Куркина Л.А., Иванова Т.Г., Левченко А.А.* Современные наукоемкие технологии. 2012. № 10. С. 65.