

Міністерство освіти і науки України  
Харківський національний технічний університет  
сільського господарства імені Петра Василенка

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**Князєв Сергій Анатолійович**

УДК 621.78

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**ПІДВИЩЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДЕТАЛЕЙ**  
**МАШИН БОРУВАННЯМ ІЗ ШВИДКІСНИМ НАГРІВОМ СВЧ**

05.02.01 – Матеріалознавство

13 – Механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ С. А. Князєв

Науковий керівник:  
Погрібний Микола Андрійович  
кандидат технічних наук

Харків – 2021

## АНОТАЦІЯ

**Князєв С. А. Підвищення експлуатаційних властивостей деталей машин боруванням із швидкісним нагрівом СВЧ.** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство (13 – Механічна інженерія). – Харківський національний технічний університет сільського господарства імені Петра Василенка, Міністерство освіти і науки України, Харків – 2021.

Робота виконана на кафедрі «Матеріалознавство» Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

Метою дисертаційного дослідження є реалізація технології, яка поєднує дифузійне насичення з швидкісною поверхневою обробкою з метою інтенсифікації процесу отримання зміцнених борованих шарів.

У дисертаційній роботі виконана науково обґрунтована розробка технологічного комплексу зміцнення вуглецевої та легованих конструкційних сталей з поєднанням методу хіміко-термічної обробки та індукційного нагріву, що дозволило забезпечити суттєве підвищення їх поверхневої твердості, зносостійкості, не знижуючи при цьому показники ударної в'язкості.

Експериментальні дослідження проводилися на основі детального вивчення впливу режимів швидкісного нагріву на структуру і фазовий склад сталей після борування.

Для забезпечення ефективного зміцнення проводився підбір режимів борування і склад насичуючих паст. Обрані для дослідів матеріали доступні і відображають широкий спектр основних класів ферито-перлитних, мартенситних, аустенітних сталей.

В процесі експериментів було підбрано умови для здійснення прискореного борування в умовах пічного нагріву без застосування спеціального обладнання. Загальний час борування було зменшено з 8 годин до 3 години. Показана можливість утворення менш крихкого однофазного боридного шару.

Для аустенітних сталей показано можливість утворення «безборидного» борованого шару з суцільною та міжзеренною дифузією.

Основним завданням роботи було визначення взаємозв'язку між технологічними параметрами швидкісного нагріву СВЧ та дифузійного насичення, формуванням структури та властивостями сталей, зміцнених боруванням. При дослідженні вирішена задача впливу режимів нагріву і складу пасти, що насичує поверхню сталі бором. Представлені фотографії мікроструктур, які показують зміни морфології структури в основному у поперечному перерізі зразків. Дифузійний шар суттєво відрізняється від матричної структури в основному за рахунок формування боридів і карбоборидів, що підтверджено вимірюванням мікротвердості. Додатково, на складних за морфологією структурах борованих шарів при швидкісному нагріві проводились дослідження фазового складу і розподіл елементів у мікрооб'ємі. Встановлено, що при умовах нестационарного нагріву формуються структури, які суттєво відрізняються від структур традиційних борованих шарів. Вони можуть мати дендритну будову, складатись з ізольованих боридів і карбоборидів у твердому розчині бору в залізі тощо. Встановлено, що відсутність суцільного шару боридів хоча і зменшує мікротвердість шару, але сприяє підвищеній зносостійкості в умовах відсутності сколювання.

Наукова новизна полягає в узагальненні та розвитку теорій і практики зміцнення матеріалів з урахуванням та можливістю керування структуроутворенням та дифузійними процесами шляхом оптимізації технологічних параметрів при насиченні бором в умовах швидкісного нагрівання, що дозволяє вирішити актуальну проблему підвищення зносостійкості деталей машин і інструментів.

*Вперше:*

– на основі теоретичних і експериментальних досліджень виявлено особливості дифузійних процесів в поверхневих шарах сталі при боруванні в умовах високих швидкостей нагріву.

– встановлено природу впливу швидкісного нагріву на розвиток дифузії при борованні, яка полягає в інтенсифікації процесів насичення за рахунок збільшення кількості границь розділу при фазовій перекристалізації, що разом з горофільною природою бору визначає зернограничний механізм дифузії в якості домінантного і більш динамічного.

– на основі досліджень зв'язків між швидкістю нагріву і особливостями структуро- та фазоутворення запропонована фізико-математична модель отримання ефективного дифузійного борованого шару при збільшенні швидкості нагріву до 1000 °C/с і більше.

*Отримало подальший розвиток:*

– технологія вимірювання і швидкісного збору даних у швидкоплинних процесах нагріву струмами високої частоти, які створюють електромагнітні перешкоди.

*Удосконалено:*

– процес пічного боровання шляхом дослідження режимів і складу паст з метою скорочення його тривалості і усунення негативного впливу на матричну структуру матеріалу, поверхня якого обробляється;

– процес формування однофазного борованого шару з метою зменшення крихкості і тріщиноутворення;

– технологію боровання з метою зменшення кількості карбідної фази у матричній структурі сталі мартенситного класу з підвищеним вмістом вуглецю.

Практичне значення отриманих результатів полягає у наступному:

1. Розроблену технологію апробовано на АТ “Турбоатом” та рекомендовано в якості нової технології зміцнення кромки лопаток парових турбін на базі існуючого обладнання.

2. Технологію короткочасного пічного боровання запропоновано для зміцнення внутрішніх поверхонь деталей спеціального машинобудування на промисловому майданчику ТОВ «ХАДО – Холдінг».

3. Технологію боровання з швидкісним нагрівом СВЧ апробовано для зміцнення дробеметних лопаток. Порівняно строк експлуатації лопаток, борованих за новою технологією і лопаток, зміцнених за звичайною технологією

термічної обробки. За результатами порівняння технології борування з швидкісним нагрівом СВЧ рекомендовано до впровадження на підприємстві ТОВ «Науково-технічна і фінансово-промислова компанія «ВГІК»».

4. Прикладний характер результатів дисертації також полягає в їх використанні у навчальному процесі НТУ «ХП» на кафедрі «Матеріалознавство» при викладенні дисциплін «Автоматизація виробничих процесів», «Хіміко-термічна обробка матеріалів», «Структури та функціональні властивості матеріалів», а також у навчальному процесі на кафедрі матеріалознавства і технології конструкційних матеріалів Сумського державного університету при викладанні дисциплін «Технологія конструкційних матеріалів та матеріалознавство», «Металознавство та основи термічної обробки», «Технологія виробництва та обробки матеріалів».

Основні результати дисертаційної роботи та наукові положення одержані автором особисто, участь у публікаціях в співавторстві складає від 50 до 100%. Вони включають теоретичні, експериментальні дослідження та промислові випробування. Результати розглядалися, обговорювалися на Міжнародних науково-практичних конференціях в Україні та закордоном.

*Перший розділ* присвячений аналізу сучасного стану досліджень щодо підвищення зносостійкості деталей машин шляхом ХТО.

*У другому розділі* обґрунтований вибір матеріалів та описані методики, які застосовувались в процесі виконання роботи.

Для проведення експериментів були обрані сталі, які широко використовуються в машинобудуванні та турбінобудуванні. Матеріалами для дослідження обрані сталі різних класів та призначень, що дозволило детально вивчити будову дифузійних шарів та вплив вуглецю і легувальних елементів на формування поверхневого шару при боруванні за розробленими технологіями.

В процесі експериментів використовувались пасти різних складів, основними компонентами яких були карбід бору, аморфний бор та фтористий натрій. Борування за традиційною технологією проходило шляхом нагрівання в печі в інтервалі температур 950...1200 °С з витримкою від 15 хв. до 3 годин.

Для швидкісного борування використовувався генератор струмів високої частоти ВЧГ 60-3/0,44, температура нагрівання при цьому варіювалась від 1050 до 1300 °С, а швидкість – від 1000 до 1200 °С/с.

Мікроструктуру та товщину дифузійних шарів досліджували методом оптичної мікроскопії на мікроскопі ZEISS AXIO Vert. A1 за стандартною методикою світлого поля з максимальним збільшенням  $\times 1000$ . Твердість зразків визначали на приладі типу ТК (Роквелл) за шкалою А, мікротвердість – на приладі ПМТ-3 при навантаженні 200 г і витримці 10 с за стандартною методикою. Показник мікрокрихкості дифузійних шарів оцінювали при різних навантаженнях від 20 до 200 г за допомогою приладу ПМТ-3, випробування на ударний згин на маятниковому копрі 2130КМ-03. Зношування визначалось виміром втрати ваги при дії твердих прискорених стислим повітрям часток з кутом атаки 45° та 90°. Елементний аналіз проводився на приладах СЕФ-01-М та СЕФ-01-М-1 серії "СПРУТ". Для фазового аналізу застосовували рентгенівський дифрактометр ДРОН-3, для детального структурного аналізу та мікророзподілу елементів растровий електронний мікроскоп Philips XL 30 ESEM з максимальним збільшенням  $\times 8000$ .

Для оптимізації режимів швидкісного борування та побудови моделі інтенсивного насичення поверхні бором при високих швидкостях нагрівання проводили математичне планування експерименту.

*У третьому розділі* приведені результати дослідження впливу традиційного пічного борування на структуру та властивості борованих шарів в залежності від режимів борування та вмісту вуглецю в сталі. Технологію пічного борування досліджено з метою вибору основних реагентів для здійснення ефективного насичення та отримання базових зразків, що використовувались при порівнянні структур та властивостей зразків після технології борування зі швидкісним нагрівом СВЧ.

Як виявили досліді з короткочасним високотемпературним боруванням, найефективнішою є паста з підвищеним вмістом активатору на основі 60%

карбиду бору та 40% NaF. В цілому, дослідження по пічному боруванню показали потенційну можливість скорочення процесу борування.

У четвертому розділі приведені результати дослідження особливостей фазового складу, структури та властивостей борованих шарів, отриманих в умовах швидкісного нагрівання СВЧ.

Борований шар, отриманий на сталі мартенситного класу з пасти, має високі значення товщини дифузійного шару (235 мкм), і переважає по товщині борований шар отриманий за традиційною пічною технологією нагріву (40 мкм). Під дифузійною зоною розташована зона гартування, яка являє собою твердий підшарок. Борований шар, отриманий при швидкісному нагріві СВЧ, хоча і поступається за мікротвердістю борованому шару, отриманому при пічному нагріві, однак має більш плавний характер зміни мікротвердості по глибині, що призводить до зменшення крихкості поверхневих зміцнених шарів.

Шляхом рентгеноструктурного аналізу борованих шарів, отриманих при швидкісному нагріві СВЧ, виявлено твердий розчин на основі заліза, невелику кількість бориду типу FeB (сліди), борид типу Fe<sub>2</sub>B, карбоборид Fe<sub>23</sub>(C,B)<sub>6</sub>.

Встановлено, що при великих швидкостях нагрівання (1000 °C/c), зустрічної дифузії хрому не відбувається внаслідок короткочасності процесу і його концентрація локально не збільшується, як це спостерігалось у випадках з пічним нагрівом.

Порівняння даних по ударній в'язкості сталі 15X11МФ після пічного та швидкісного борування засвідчили, що після швидкісного борування СВЧ ударна в'язкість збільшується на 16 - 30 %, ніж при пічному боруванні.

Встановлено і експериментально підтверджено параметри зернограничної дифузії для різних варіантів нагріву:  $D^{B^1}_O = 0,18346 \text{ см}^2/\text{с}$  - для швидкісного нагрівання СВЧ;  $D^{B^2}_O = 0,02036 \text{ см}^2/\text{с}$  - для пічного нагрівання.

Математичне планування експерименту з побудовою математичної моделі дозволило оцінити вплив параметрів процесу швидкісного борування на рівень мікротвердості та глибину зміцненого шару. Для сталі 15X11МФ температура

формування шарів повинна знаходитись у межах 1150 – 1250 °С зі швидкістю нагріву у межах 1000 – 1100 °С/с.

*П'ятий розділ* присвячений практичному використанню борування зі швидкісним нагрівом СВЧ для поверхневого зміцнення виробів, які експлуатуються в умовах інтенсивного зношування. Для дослідження були обрані деталі, в яких традиційними методами зміцнення важко забезпечити досягнення необхідної зносостійкості, а саме, робочі лопатки парових турбін та дробеметні лопатки.

Експериментальні випробування показали, що зносостійкість матеріалу лопаток зі сталі 15X11МФ, після поверхневого зміцнення та застосування розробленої технології, зростає у 1,5 рази. При заміні існуючої технології обробки кромки лопаток парової турбіни з гартування на борування з нагрівом СВЧ, економічний ефект досягає 25 тис. грн. на одній лопатці внаслідок подовження строку експлуатації.

Проведено апробацію технології борування з нагрівом СВЧ на дробеметних лопатках. Показано, що заміна вже існуючих технологій зміцнення на борування з швидкісним нагрівом СВЧ, дозволяє отримати значний економічний ефект внаслідок підвищення експлуатаційних властивостей. Суттєве подовження строку активної експлуатації призводить до економічного ефекту у 500 тис. грн. при виготовленні 120 лопаток.

**Ключові слова:** хіміко-термічна обробка (ХТО), струми високої частоти (СВЧ), борування, мікротвердість, паста, боровані шари, швидкісний нагрів, дифузія, зносостійкість, ударна в'язкість.

#### **Список публікацій здобувача**

**Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:**

1. Погрібний М.А., Князев С.А. Борування конструкційних сталей з викорис-танням насичуючих паст. *Металознавство та обробка металів*. 2011. № 1. С. 33–38.

2. Sobol O., Andreev A., Stolbovoy V., Knyazev S., Barmin A., Krivobok N. Study of the effect of ion nitriding regimes on the structure and hardness of steel. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2016. Vol. 2, Is. 5. P. 63–68.

3. Postelnyk H., Knyazev S., Meylekhov A., Stolbovoy V., Kovteba D. A study of an effect of the parameters of niobium-based ion cleaning of a surface on its structure and properties. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. 1/5 (85). P. 34–39.

4. Mikhailov I.F. Baturin A.A. Mikhailov A.I. Knyazev S.A. Light element depth distribution by the intensity ratio of incoherent and coherent scattering. *X-Ray Spectrometry*. 2019. P. 1–7.

5. Knyazev S.A. Features of structure formation of surface layers with high content of boron on steel 15X11MΦ in the conditions of furnace and induction heating. *Ceramics: Science and Life*. 2020. № 2 (47). P. 26–30.

6. Knyazev S., Rebrova O., Riumin V., Nikichanov V., Rebrova A. Establishment of structure and operational properties of boried layers on 40X steel obtained from paste by induction heating. *Functional Materials*. 2021. Vol. 28, Is. 1. P. 76 – 83.

#### **Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:**

7. Князев С.А., Погрібний М.А. Дослідження технологічних умов та кінетики отримання суцільного шару при боруванні малолегованої конструкційної сталі з використанням швидкісного нагріву струмом високої частоти (СВЧ). *XVIII Міжнародна науково-практична конференція Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я*. Ч. II. Харків. НТУ «ХПІ». 2010. С. 26

8. Князев С.А., Погрібний М.А. Уточнення фізико-математичної моделі дифузії бору у дрібнозернисту структуру сталі при швидкісному нагріві. *XIX Міжнародна науково-практична конференція Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я*. Ч. II. Харків. НТУ «ХПІ». 2011. С. 21

9. Князев С.А., Погрібний М.А. Вплив зернистості насичуючого порошку при боруванні високолегованої сталі методом швидкісного нагріву. *XX*

*Міжнародна науково-практична конференція Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я. Ч. II* Харків. 2012. НТУ «ХП». С. 21

10. Князев С.А., Погребной Н.А. Разработка технологии упрочнения паротурбинного оборудования путем борирования с высокоскоростным нагревом ТВЧ. *Международная заочная научная конференция «Технические науки: традиции и инновации»*. Челябинск, 2012. С. 125 – 127

11. Князев С. А. Борирование со скоростным нагревом ТВЧ – как способ повышения эрозионной стойкости кромок лопаток паровых турбин. *II республиканская научно-техническая конференция с международным участием «Промышленность региона: проблемы и перспективы инновационного развития»* (Гродно, Біларусь, 2012 р.) С. 25 - 27

12. Князев С.А., Погрібний М.А. Порівняння структур та фазового складу борованих шарів отриманих в рівноважних та не рівноважних умовах термічної обробки. *XXI Міжнародна науково-практична конференція Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я. Ч. II*. Харків. НТУ «ХП». 2013. С. 25

13. Князев С.А. Борирование стали 40Х с импульсным нагревом ТВЧ. *Инновационные материалы и технологии в машиностроительном производстве: материалы II Международной заочной конференции*. Орск 2013 р. С. 46

14. Князев С.А. Особенности структур борированного слоя, полученного с использованием скоростного нагрева токами высокой частоты. *Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Инновации в материаловедении»* Москва, 2013 г. С. 147

15. Князев С.А., Вуєць О.Є. Комплексна хіміко-термічна та термічна обробка для підвищення експлуатаційних властивостей деталей машин *XXII Міжнародна науково-практична конференція Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я. Ч. II*. Харків. НТУ «ХП». 2014. С. 26

16. Волков О.А., Князев С.А., Журбий А.А. Упрочнение ювелирного инструмента с помощью борирования из паст. *Наука и общество: Международная конференция*. Ч.1. г. Донецк, 15 февраля 2014. С. 33 - 36

17. Князев С.А., Вуец А.Е. Проблемы поверхностного упрочнения в контексте практического применения. *Міжнародна конференція Наука та сучасність: виклики XXI століття*. Ч. II Київ. 2014. С. 74 - 77

18. Князев С.А. Зміцнення ножів-молотків з інструментальної сталі 65Г шляхом борування з паст. *XXIII Міжнародна науково-практична конференція Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я*. Ч. 1. Харків. НТУ «ХП». 2015 С. 329

19. Кавун Д.В., Князев С.А. Вибір матеріалу і розробка технології зміцнення для лопаток дробометних установок. *XXIV Міжнародна науково-практична конференція Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я*. Ч. I. Харків. НТУ «ХП». 2016. С. 337

20. Князев С.А., Реброва О.М. Практика борування сталі Х46Cr13 з одночасним поліпшенням механічних характеристик, шляхом максимального розчинення карбідної фази *XXVII Міжнародна науково-практична конференція Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я*. Харків. НТУ «ХП». 2019. С. 298

21. Князев С.А., Реброва О.М., Єфименко Н.В. Встановлення механічних характеристик після борування аутенітної сталі 1.4301. *XXIX Міжнародна науково-практична конференція Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я*. Харків. НТУ «ХП». 2020. С. 280

22. Postelnyk H., Sobol' O., Chocholaty O., Knyazev S. Structure and corrosion resistance of vacuum-arc multi-period CrN/Cu coatings. *Design, Simulation, Manufacturing: The Innovation Exchange: Book of Abstracts of the 3rd International Conference, Kharkiv, Ukraine, June 9-12, 2020*. P. 109.

23. Князев С.А. Зміцнення ножів зі сталі 20Х13 шляхом борування з паст. *Міжнародна науково-практична конференція «Актуальні напрями*

*матеріалознавства: збільшення ресурсу конструкцій на основі конвергенції сучасних технологій обробки матеріалів». Харків, 24-25 вересня 2020. С. 90 – 93.*

**Праці, які додатково відображують наукові результати дисертації:**

24. Князєв С.А. Визначення складу пасти для формування зміцнених шарів на сталі мартенситного класу шляхом комбінованої обробки. *Технічний сервіс агропромислового, лісового та транспортного комплексів*. 2020, № 21. С. 229-234.

25. Князєв С.А. Встановлення показників ударної в'язкості на сталі мартенситного класу після пічного борування з паст. *Технічний сервіс агропромислового, лісового та транспортного комплексів*. 2021, № 23. С. 188-193.

**ABSTRACT**

**Knyazev S. A.** Improving the operational properties of machine parts by borating with high-speed heating of HFC. – Manuscript.

Dissertation of the degree of Doctor of Technical sciences by specialty 05.02.01 - Materials science. – Petro Vasylenko Kharkiv National Technical University of Agriculture, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv – 2021.

The work was performed at the department of Materials Science of the National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute".

The aim of the study is to implement a technology that combines diffusion saturation with high-speed surface treatment to intensify the process of obtaining hardened borated layers.

In the dissertation work, a scientifically substantiated development of a hardening complex for carbon and alloy structural steels with a combination of the method of chemical-heat treatment and induction heating was carried out, which made it possible to ensure a significant increase in their surface hardness, wear resistance without reducing the impact strength.

Experimental studies were carried out on the basis of a detailed study of the effect of high-speed heating modes on the structure and phase composition of steels after boriding. To ensure effective hardening, the selection of borating modes and the composition of saturating pastes were carried out. The materials selected for experiments are available and reflect a wide range of basic grades of ferrite-pearlitic, martensitic, austenitic steels. In the course of the experiments, the conditions were selected for the implementation of accelerated boriding under the conditions of furnace heating without using special equipment. The total boriding time has been reduced from 8 to 3 hours. The possibility of the formation of a less brittle single-phase boride layer is shown. On austenitic steel, the possibility of the formation of a "boride-free" boron layer with continuous and intergranular diffusion is shown. The main task of the work was to determine the relationship between the technological parameters of high-speed heating of high-frequency current and diffusion saturation, the formation of the structure and properties of steels strengthened by borating. The study solved the problem of the influence of heating modes and the composition of the paste saturating the steel surface with boron. The photographs of microstructures are presented, which show changes in the morphology of the structure mainly in the cross section of the samples. The diffuse layer differs significantly from the matrix structure mainly due to the formation of borides and carboborides, which is confirmed by measuring the microhardness. Additionally, studies of the phase composition and the distribution of elements in microvolumes were carried out on structures of borated layers with complex morphology under high-speed heating. It was found that under conditions of non-stationary heating, the structures formed differ significantly from the structures of traditional armored layers. They can have a dendritic structure, consist of isolated borides and carboborides in a solid solution of boron in iron, and the like. It has been established that the absence of a continuous boride layer, although it reduces the microhardness of the layer, contributes to increased wear resistance in the absence of chipping.

Scientific novelty lies in the generalization and development of the theory and practice of hardening materials, taking into account and the possibility of controlling

structure formation and diffusion processes by optimizing technological parameters when saturated with boron under conditions of high-speed heating, allows solving the urgent problem of increasing the wear resistance of machine parts and tools.

*For the first time:*

- on the basis of theoretical and experimental studies, the features of diffuse processes in the surface layers of steel during borating at high heating rates are revealed.
- the nature of the effect of high-speed heating on the development of diffusion during borating has been established, which consists in intensifying saturation processes due to an increase in the number of interfaces during phase recrystallization, which, together with the horophilic nature of boron, determines the grain-boundary diffusion mechanism as dominant and more dynamic.
- on the basis of studies of the relationships between the heating rate and the features of structure and phase formation, a physical and mathematical model is proposed for obtaining an effective diffusion borated layer with an increase in the heating rate to 1000 °C/s and more.

*It was further developed:*

- Technology of measurement and high-speed data collection in high-speed heating processes with high-frequency currents that create electromagnetic interference.

*Improved:*

- the process of furnace borating by studying the modes and composition of pastes in order to reduce its duration and eliminate the negative effect on the matrix structure of the material, the surface of which is being processed;
  - The process of forming a single-phase borated layer in order to reduce brittleness and cracking;
  - Borating technology in order to reduce the amount of carbide phase in the matrix structure of martensitic steel with a high carbon content.

The practical significance of the results obtained is as follows:

1. The developed technology has been tested in JSC "Turboatom" and is recommended as a new technology for strengthening the edges of steam turbine blades on the basis of existing equipment.

2. The technology of short-term furnace borating has been proposed for hardening the inner surfaces of parts of special mechanical engineering at the industrial site of XADO-Holding LLC.

3. The technology of borating with high-speed microwave heating has been approved for hardening shot blades. Based on the results of comparison of borating technology with high-speed microwave heating, it was recommended for implementation at the Scientific-Technical and Financial-Industrial Company VGIK LLC.

4. The applied nature of the results of the dissertation also lies in their use in the educational process of NTU "KhPI" at the Department of Materials Science in the presentation of the disciplines "Automation of industrial processes", "Chemical and thermal treatment of materials", "Structures and functional properties of materials", as well as in the educational process at the Department of Materials Science and Technology of Structural Materials of Sumy State University while teaching the disciplines "Technology of structural materials and materials science", "Metallurgy and the basics of heat treatment", "Technology of production and processing of materials".

The main results of the dissertation work and scientific positions received by the author personally, participation in publications in co-authorship ranges from 50 to 100%. These include theoretical research, experimental research and industrial testing. The results were considered and discussed at International scientific and practical conferences in Ukraine and abroad.

The first section is devoted to the analysis of the current state of research to improve the wear resistance of machine parts by CHT.

In the second section, the choice of materials is justified and the methods that were used in the process of performing the work are described.

For the experiments, steels were selected that are widely used in mechanical engineering and turbine engineering. The materials for the study were steels of various classes and purposes, which made it possible to study in detail the structure of diffuse

layers and the effect of carbon and alloying elements on the formation of the surface layer during boriding according to the developed technologies.

In the course of the experiments, we used pastes of various compositions, the main components of which were boron carbide, amorphous boron, and sodium fluoride. Boriding according to the traditional technology was carried out by heating in a furnace in the temperature range of 950 ... 1200 °C with a holding time of 15 minutes. up to 3 hours. For high-speed boriding, a high-frequency current generator VChG 60-3 / 0.44 was used, the heating temperature varied from 1050 to 1300 °C, and the rate - from 1000 to 1200 °C / s.

The microstructure and thickness of the diffusion layers were studied by optical microscopy on a ZEISS AXIO Vert microscope. A1 according to the standard brightfield technique with a maximum magnification of x1000. The hardness of the samples was determined on a TK device (Rockwell) on the A scale, the microhardness - on a PMT-3 device at a load of 200 g and holding for 10 s according to the standard method. The micro-brittleness index of diffuse layers was assessed at various loads from 20 to 200 g using a PMT-3 device, impact bending tests on a 2130KM-03 pendulum hammer. Wear was determined by measuring the weight loss when exposed to solid particles accelerated by compressed air with an angle of attack of 45 ° and 90°. Elemental analysis was carried out on VEF-01-M and VEF-01-M-1 instruments of the Sprut series. For phase analysis, a DRON-3 X-ray diffractometer was used; for detailed structural analysis and microdistribution of elements, a Philips XL 30 ESEM scanning electron microscope with a maximum magnification of 8000 was used.

To optimize the modes of high-speed boriding and to build a model of intense saturation of the surface with boron at high heating rates, mathematical planning of the experiment was carried out.

The third section presents the results of a study of the influence of traditional furnace borating on the structure and properties of borated layers depending on the borating regimes and carbon content in steel. The furnace borating technology was investigated in order to select the main reagents for effective saturation and obtain basic

samples used in comparing the structures and properties of samples after borating technology with high-speed heating of high-frequency current.

Experiments with short-term high-temperature borating have shown that a paste with an increased content of an activator based on 60% boron carbide and 40% NaF is effective. Overall, furnace borating studies have shown the potential to shorten the borating process.

In the fourth section, the results of a study of the features of the phase composition, structure, and properties of borated layers obtained under the conditions of high-speed heating of HFC are presented.

The borated layer obtained on martensitic steel from the paste has high values of the thickness of the diffusion layer (235  $\mu\text{m}$ ), which exceeds the thickness of the borated layer obtained by the traditional furnace heating technology (40  $\mu\text{m}$ ). A hardening zone is located under the diffuse zone, which is a hard sublayer. The borinated layer obtained by high-speed microwave heating, although inferior in microhardness to the borated layer obtained by furnace heating, has a smoother change in microhardness with depth, which leads to a decrease in the brittleness of the surface hardened layers.

Structural analysis of borated layers obtained by high-speed heating of high-frequency current revealed a solid solution based on iron, a small amount of FeB-type borides (traces), Fe<sub>2</sub>B-type borides, and Fe<sub>23</sub>(C, B)<sub>6</sub> carboboride.

It was found that at high heating rates (1000 °C / s), the counter diffusion of chromium does not occur due to the short duration of the process, and its concentration does not locally increase, as was observed in cases with furnace heating.

Comparison of the data on the impact toughness of 15Kh11MF steel after furnace and high-speed borating showed that after high-speed borating with HFC, the impact toughness increases by 16 - 30% than with furnace borating.

The parameters of grain-boundary diffusion for various heating options were established and experimentally confirmed:  $D_{\text{B1O}} = 0.18346 \text{ cm}^2 / \text{s}$  - for high-speed microwave heating;  $D_{\text{B2O}} = 0.02036 \text{ cm}^2 / \text{s}$  - for furnace heating.

Mathematical planning of the experiment with the construction of a mathematical model made it possible to evaluate the influence of the parameters of the high-speed boriding process on the level of microhardness and the depth of the hardened layer. For 15Kh11MF steel, the layer formation temperature should be in the range of 1150 - 1250 °C with a heating rate in the range of 1000 - 1100 °C / s.

The fifth section is devoted to the practical use of borating with high-speed microwave heating for surface hardening of products operated under conditions of intense wear. For the study, parts were selected in which it is difficult to achieve the required wear resistance by traditional methods of hardening, namely, the rotor blades of steam turbines and shot blades.

Experimental tests have shown that the wear resistance of the material of blades made of steel 15Kh11MF, after surface hardening and application of the developed technology, increases by 1.5 times. When replacing the existing technology of processing the edges of steam turbine blades from hardening to borating with HFC heating, the economic effect reaches 25 thousand UAH. on one blade due to extended service life.

Approbation of the technology of borating with heating of high frequency current on shot-blasting blades has been carried out. It is shown that replacing the existing hardening technologies with borating with high-speed microwave heating makes it possible to obtain a significant economic effect by increasing the operational properties. A significant lengthening of the active service life leads to an economic effect of 500 thousand UAH. in the manufacture of 120 blades.

**Keywords:** chemical-heat treatment (CHT), high-frequency currents (HFC), borating, microhardness, paste, bored layers, high-speed heating, diffusion, wear resistance, impact strength.

### **List of applicant's publications**

**Scientific works in which the main scientific results of the dissertation are published:**

1. Pogribny N., Knyazev S. Harrowing of structural steels with the use of saturating pastes. *Metallurgy and metal processing*. 2011. Vol. 1. P. 33–38.

2. Sobol O., Andreev A., Stolbovoy V., Knyazev S., Barmin A., Krivobok N. Study of the effect of ion nitriding regimes on the structure and hardness of steel. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2016. Vol. 2, Is. 5. P. 63–68.

3. Postelnyk H., Knyazev S., Meylekhov A., Stolbovoy V., Kovteba D. A study of an effect of the parameters of niobium-based ion cleaning of a surface on its structure and properties. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. 1/5 (85). P. 34–39.

4. Mikhailov I.F. Baturin A.A. Mikhailov A.I. Knyazev S.A. Light element depth distribution by the intensity ratio of incoherent and coherent scattering. *X-Ray Spectrometry*. 2019. P. 1–7.

5. Knyazev S.A. Features of structure formation of surface layers with high content of boron on steel 15X11MΦ in the conditions of furnace and induction heating. *Ceramics: Science and Life*. 2020. № 2 (47). P. 26–30.

6. Knyazev S., Rebrova O., Riumin V., Nikichanov V., Rebrova A. Establishment of structure and operational properties of borided layers on 40X steel obtained from paste by induction heating. *Functional Materials*. 2021. Vol. 28, Is. 1. P. 76 – 83.

**Papers certifying the approbation of the dissertation materials:**

7. Knyazev S., Pogribny N. Investigation of technological conditions and kinetics of obtaining a continuous layer during drilling of low-alloy structural steel using high-speed high-frequency (microwave) heating. *XVIII International Scientific and Practical Conference Information Technologies: Science, Engineering, Technology, Education, Health*. Part II. Kharkiv. NTU "KhPI". 2010. P. 26

8. Knyazev S., Pogribny N. Clarification of the physico-mathematical model of boron diffusion into the fine-grained structure of steel under high-speed heating. *XIX International Scientific and Practical Conference Information Technologies: Science, Engineering, Technology, Education, Health*. Part II. Kharkiv. NTU "KhPI". 2011. P. 21

9. Knyazev S., Pogribny N. Influence of saturating powder granularity during high-alloy steel drilling by high-speed heating method. *XX International Scientific and*

*Practical Conference Information Technologies: Science, Engineering, Technology, Education, Health*. Part II Kharkiv. 2012. NTU "KhPI". P. 21

10. Knyazev S., Pogrebnoy N. Development of technology for strengthening steam turbine equipment by boring with high-speed heating of HFC. *International Correspondence Scientific Conference "Technical Sciences: Traditions and Innovations"*. Chelyabinsk, 2012. pp. 125 - 127

11. Knyazev S. Boring with high-speed heating of HFC - as a way to increase the erosion resistance of the edges of the blades of steam turbines. *II Republican Scientific and Technical Conference with International Participation "Industry of the Region: Problems and Prospects of Innovative Development"* (Grodno, Belarus, 2012) pp. 25 - 27

12. Knyazev S., Pogribny N. Comparison of structures and phase composition of borated layers obtained in equilibrium and non-equilibrium heat treatment conditions. *XXI International Scientific and Practical Conference Information Technologies: Science, Engineering, Technology, Education, Health*. Part II. Kharkiv. NTU "KhPI". 2013. p. 25

13. Knyazev S. Boriding of steel 40X with pulse heating of HFC. *Innovative materials and technologies in machine-building production: materials of the II International correspondence conference*. Orsk 2013. P. 46

14. Knyazev S. Features of the structures of the borated layer obtained using high-speed heating by high-frequency currents. *All-Russian Youth Scientific Conference with International Participation "Innovations in Materials Science"*. Moscow, 2013. P. 147

15. Knyazev S, Vuyets A. Complex chemical-thermal and heat treatment to increase the performance properties of machine parts. *XXII International Scientific and Practical Conference Information Technologies: Science, Engineering, Technology, Education, Health*. Part II. Kharkiv. NTU "KhPI". 2014. P. 26

16. Volkov O., Knyazev S., Zhurbiy A. Strengthening of the jewelry tool by means of boring from pastes. *Science and Society: International Conference*. Part 1. Donetsk, February 15, 2014. P. 33 - 36

17. Knyazev S, Vuets A. Problems of surface hardening in the context of practical application. *International Conference Science and Modernity: Challenges of the XXI Century*. Part II Kyiv. 2014. pp. 74 - 77

18. Knyazev S. Strengthening of knives-hammers from tool steel 65G by drilling from pastes. *XXIII International Scientific and Practical Conference Information Technologies: Science, Engineering, Technology, Education, Health*. Part 1. Kharkiv. NTU "KhPI". 2015. P. 329

19. Khavun D., Knyazev S. Material selection and development of reinforcement technology for shot blade blades. *XXIV International Scientific and Practical Conference Information Technologies: Science, Engineering, Technology, Education, Health*. Part 1. Kharkiv. NTU "KhPI". 2016. P. 337.

20. Knyazev S., Rebrova E., Practice of borating X46Cr13 steel with simultaneous improvement of mechanical characteristics, by maximum dissolution of carbide phase. *XXVII International scientific-practical conference Information technologies: science, engineering, technology, education, health*. Kharkiv. NTU "KhPI". 2019. P. 298.

21. Knyazev S., Rebrova E., Efimenko N. Establishment of mechanical characteristics after drilling of authentic steel 1.4301. *XXIX International Scientific and Practical Conference Information Technologies: Science, Engineering, Technology, Education, Health*. Kharkiv. NTU "KhPI". 2020. P. 280.

22. Postelnyk H., Sobol' O., Chocholaty O., Knyazev S. Structure and corrosion resistance of vacuum-arc multi-period CrN/Cu coatings. *Design, Simulation, Manufacturing: The Innovation Exchange: Book of Abstracts of the 3rd International Conference*, Kharkiv, Ukraine, June 9-12, 2020. P. 109.

23. Knyazev S. Strengthening of knives from steel 20X13 by boriding from pastes. *International scientific-practical conference "Actual directions of materials science: increasing the resource of structures based on the convergence of modern technologies of materials processing"*. Kharkiv, September 24-25, 2020. P. 90 - 93.

**Works that additionally reflect the scientific results of the dissertation:**

24. Knyazev S. Determination of the composition of the paste for the formation of reinforced layers on martensitic grade steel by combined processing. *Technical service of agro-industrial, forest and transport complexes*. 2020, Vol. 21. pp. 229-234.
25. Knyazev S. Determination of impact strength on martensitic grade steel after furnace boriding with pastes. *Technical service of agro-industrial, forest and transport complexes*. 2021, Vol. 23. pp. 188-193.

## ЗМІСТ

	с.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	26
ВСТУП.....	26
РОЗДІЛ 1 ТЕХНОЛОГІЇ ХІМІКО-ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ, ШЛЯХИ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ БОРУВАННЯ КОНСТРУКЦІЙНИХ СТАЛЕЙ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД).....	34
1.1 Загальні положення ХТО.....	34
1.2 Вибір виду ХТО. Борування, як ефективний спосіб поверхневого зміцнення .....	38
1.3 Особливості процесу насичення бором, вплив технологічних параметрів.....	42
1.4 Деякі властивості бору, фазовий склад та властивості поверхневих шарів, отриманих в результаті борування .....	44
1.5 Вплив хімічних складових сталі на процеси утворення боридних шарів.....	52
1.6 Борування сталі з паст та порошоків, особливості технології борування .....	54
1.7 Використання нагріву СВЧ в процесах борування.....	58
1.8 Ерозійне зношування.....	68
1.9 Застосування дифузійних шарів у якості підкладки при реалізації методів фізичного осадження.....	69
Висновки до розділу 1.....	70
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	71
2.1 Об'єкти для ХТО та їх обробка.....	71
2.2 Методика борування при пічному і швидкісному нагріванні .....	77
2.3 Металографічні дослідження.....	82
2.4 Виміри мікротвердості та напруження сколювання.....	82

	24
2.5 Випробування на ударну в'язкість та зносостійкість.....	83
2.6 Рентгеноструктурний аналіз та дослідження елементного складу борованих шарів .....	84
2.7 Дослідження РЕМ.....	86
2.8 Методика математичного планування експерименту.....	87
Висновки до розділу 2.....	91
<b>РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ БОРОВАНИХ ШАРІВ ПІСЛЯ ТРАДИЦІЙНОГО ПІЧНОГО НАГРІВУ.....</b>	<b>92</b>
3.1 Дослідження пічного борування з паст та шляхів його інтенсифікації.....	92
3.2 Борування високолегованої сталі з підвищеним вмістом вуглецю... ..	105
3.3 Пічне борування зі ступеневим нагріванням.....	112
3.4 Вивчення перерозподілу легуючих елементів у сталі після пічного борування.....	118
Висновки до розділу 3.....	122
<b>РОЗДІЛ 4 ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ БОРОВАНИХ ШАРІВ, ОТРИМАНИХ В УМОВАХ ШВИДКІСНОГО НАГРІВАННЯ СВЧ.....</b>	<b>124</b>
4.1 Порівняння і дослідження борованих шарів після пічного та СВЧ-борування .....	125
4.2 Дослідження особливостей фазового складу та структури борованих шарів, отриманих в умовах швидкісного нагрівання СВЧ.....	130
4.3 Вплив борування з використанням швидкісного нагріву СВЧ на властивості зміцненої сталі .....	155
4.4 Теоретичні розрахунки та обґрунтування моделі дифузії в умовах дії високих швидкостей нагрівання. Оптимізація процесу швидкісного борування за допомогою математичного планування експерименту.....	171
Висновки до розділу 4.....	186

РОЗДІЛ 5 ПРАКТИЧНА РЕАЛІЗАЦІЯ КОРОТКОЧАСНОГО БОРУВАННЯ З ШВИДКІСНИМ НАГРІВОМ СВЧ НА ДЕТАЛЯХ ЯКІ ПІДДАЮТЬСЯ ЗНОШУВАННЮ.....	188
5.1 Борування кромки лопаток парової турбіни.....	188
5.2 Борування дробеметних лопаток.....	194
5.3 Використання борованого шару в якості дифузійної підкладки для напилення.....	196
5.4 Економічна доцільність застосування борування з швидкісним нагрівом СВЧ.....	197
Висновки до розділу 5.....	198
ВИСНОВКИ.....	200
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	204
ДОДАТОК А.....	215
ДОДАТОК Б.....	217

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- ХТО – хіміко-термічна обробка
- СВЧ – струми високої частоти
- АЦП – аналого-цифровий перетворювач
- ЦАП – цифро-аналоговий перетворювач
- ТЕРС – термо-електрична рушійна сила
- ЗГ – зерногранична (дифузія)
- РФА – рентгенофлуоресцентний аналіз
- РЕМ – растрова електронна мікроскопія

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Одним із напрямків збільшення опору зношуванню деталей машин є створення методом хіміко-термічної обробки (ХТО) на поверхнях шарів з високими експлуатаційними властивостями. Незважаючи на те, що в результаті ХТО значно підвищується зносостійкість виробів, традиційні методи такої обробки мають ряд недоліків, головними із яких є значна тривалість процесу та неможливість в разі потреби локалізувати нагрівання. Ініціювання активності тих процесів ХТО, які направлені на адсорбцію, дифузію активних атомів насичуючої речовини та інших факторів може значно скоротити тривалість ХТО та покращити властивості зміцнюваної поверхні.

Таким активізатором може бути висока швидкість нагрівання, для досягнення якої можливе використання індукційного нагріву струмом високої частоти (СВЧ), замість традиційного, тривалого пічного нагріву. При цьому, використання нагріву СВЧ представляє значну цікавість і новизну з точки зору виявлення та детального дослідження особливостей формування структури та властивостей матеріалу при поверхневому дифузійному насиченню елементами, що зміцнюють, в умовах високих швидкостей нагріву. Специфічною перевагою СВЧ-обробки, в порівнянні з традиційними методами нагріву, є також можливість проведення локального (місцевого) нагрівання, необхідність в якому досить гостро диктується особливостями конструкції виробу, що зміцнюється.

Прикладом виробу, який невідкладно потребує підвищення зносостійкості за рахунок локального зміцнення є робочі лопатки парових турбін, ресурс експлуатації яких, внаслідок ерозійного зношування вхідних кромek залишається на недостатньому рівні. Розроблена на кафедрі матеріалознавства НТУ «ХПІ» технологія із застосуванням поверхневого індукційного гартування дозволила значно подовжити термін експлуатації таких лопаток. Однак зростання потужності та більш жорсткі умови роботи обладнання вимагають подальшого підвищення його експлуатаційної надійності. Перспективним для

вирішення даної проблеми є застосування комплексного підходу, а саме, використання ХТО, наприклад борування, разом з швидкісним нагрівом СВЧ.

Окрім зміцнення лопаток парових турбін, процес ХТО з СВЧ нагрівом (а саме борування) може бути використовуваним для зміцнення інших деталей, наприклад валів, зубчатих коліс, деталей насосів у нафтовидобувній галузі, ріжучого та штампу-вального інструменту, які в процесі експлуатації також піддаються інтенсивному зношуванню.

Таким чином, тема, запропонована для дисертаційної роботи, є актуальною, представляє практичний інтерес, і, крім того, має значну теоретичну цінність, оскільки механізми впливу прискорюючих факторів на дифузійні процеси ХТО, морфологія борованих шарів, отриманих шляхом швидкісного нагріву, мало вивчені.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконана на кафедрі «Матеріалознавство» Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Дослідження за темою дисертаційної роботи виконані відповідно до господарської угоди між АТ «Турбоатом» та кафедри «Матеріалознавства» НТУ «ХПІ» № 20016 «Вдосконалення технології зміцнення вхідних кромek лопаток парових турбін шляхом нагріву СВЧ» (2010-2012 рр.), одним

з пунктів якої є розробка технології підвищення ерозійної стійкості лопаток парових турбін методом СВЧ борування; відповідно до господарської угоди № 20604 «Дослідження структури і властивостей після термічної та хіміко-термічної обробок конструкційних сталей на модельних зразках виробів для спеціального машинобудування» за 2016 р. між ТОВ ХАДО – Холдінг та кафедрою «Матеріалознавство» НТУ «ХПІ», і була частиною науково-дослідницької роботи за господарським договором № 20679 (2017 – 2018 рр. ) між ДП ХМЗ «ФЕД» і кафедрою «Матеріалознавство», та науково-дослідницької роботи ДР 0117U0049970.

**Мета дослідження.** Метою роботи є підвищення працездатності деталей машин, які експлуатуються в умовах інтенсивного поверхневого зносу, та

розробка ефективної для промислового використання технології зміцнення, основаної на поєднанні локальної хіміко-термічної обробки і швидкісного нагріву струмами високої частоти.

**Завдання дослідження.**

Для вирішення поставленої мети були вирішені такі **задачі**:

- Встановити особливості формування структури і властивостей борованого шару при боруванні зі швидкісним нагрівом СВЧ в порівнянні з традиційним пічним боруванням.

- Вивчити вплив швидкості нагріву на інтенсивність дифузійних процесів під час борування, на кінетику формування структури і властивостей борованих шарів, розробити модель отримання ефективного дифузійного борованого шару для умов швидкісного нагріву.

- Дослідити характер структури, фазовий склад, твердість, ударну в'язкість та зносостійкість борованих шарів в залежності від режимів борування з використанням швидкісного нагріву СВЧ.

- Розробити ефективну за складом та технологічними властивостями насичуючу пасту для локального нанесення на поверхню з наступним індукційним нагрівом СВЧ.

- На основі проведених досліджень запропонувати технологію локального борування з використанням швидкісного нагріву струмом високої частоти для забезпечення високих експлуатаційних властивостей виробів, які працюють в умовах інтенсивного поверхневого зносу.

**Об'єкт дослідження:** технологічний хіміко-термічний процес інтенсифікованого борування вуглецевих та легованих конструкційних сталей з використанням паст для одержання зносостійких поверхневих шарів.

**Предмет дослідження:** підвищення експлуатаційної стійкості деталей машин боруванням із швидкісним нагрівом СВЧ.

**Методи дослідження.** Поставлені в роботі задачі вирішувалися з застосуванням реєстрації термічних кривих процесу швидкісного нагріву з метою встановлення параметрів нагріву: температури, тривалості, швидкості

нагріву; комп'ютерного моделювання термічних та дифузійних процесів для підтвердження правильності розрахунків коефіцієнту зернограничної дифузії; металографічного аналізу структури зразків для безпосереднього контролю товщини та морфології структури борованого шару; виміру мікротвердості; рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА) для здійснення пошарового аналізу розподілу елементів; рентгеноструктурного

фазового аналізу для встановлення особливостей фазового складу і його порівняння для пічної та СВЧ технології борування; растрової електронної мікроскопії (РЕМ) для визначення морфології і мікроелементного аналізу структурних складових; механічних випробувань на ударний згин з метою підтвердження збереження високих показників в'язкості матеріалу після СВЧ-борування; випробування на зносостійкість; застосування методу математичного планування експерименту для оптимізації технологічних параметрів борування з нагрівом СВЧ. Обробка отриманих даних відбувалась з застосуванням сучасних комп'ютерних пакетів та мікропрограм на їх основі.

**Наукова новизна** полягає в узагальненні та розвитку теорій і практики зміцнення матеріалів з урахуванням та можливістю керування структуроутворенням та дифузійними процесами шляхом оптимізації технологічних параметрів при насиченні бором в умовах швидкісного нагрівання, що дозволяє вирішити актуальну проблему підвищення зносостійкості деталей машин і інструментів.

*Вперше:*

– на основі теоретичних і експериментальних досліджень виявлено особливості дифузійних процесів в поверхневих шарах сталі при боруванні в умовах високих швидкостей нагріву.

– встановлено природу впливу швидкісного нагріву на розвиток дифузії при боруванні, яка полягає в інтенсифікації процесів насичення за рахунок збільшення кількості границь розділу при фазовій перекристалізації, що разом з горофільною природою бору визначає зернограничний механізм дифузії в якості домінантного і більш динамічного.

– на основі досліджень зв'язків між швидкістю нагріву і особливостями структуро- та фазоутворення запропонована фізико-математична модель отримання ефективного дифузійного борованого шару при збільшенні швидкості нагріву до 1000 °C/с і більше.

*Отримало подальший розвиток:*

– технологія вимірювання і швидкісного збору даних у швидкоплинних процесах нагріву струмами високої частоти, які створюють електромагнітні перешкоди.

*Удосконалено:*

– процес пічного боровання шляхом дослідження режимів і складу паст з метою скорочення його тривалості і усунення негативного впливу на матричну структуру матеріалу, поверхня якого обробляється.

– процес формування однофазного борованого шару з метою зменшення крихкості і тріщиноутворення.

– технологію боровання з метою зменшення кількості карбідної фази у матричній структурі сталі мартенситного класу з підвищеним вмістом вуглецю.

### **Практичне значення.**

1. Розроблену технологію апробовано на АТ “Турбоатом” та рекомендовано в якості нової технології зміцнення кромek лопаток парових турбін на базі існуючого обладнання.

2. Технологію короткочасного пічного боровання запропоновано для зміцнення внутрішніх поверхонь деталей спеціального машинобудування на промисловому майданчику ТОВ «ХАДО – Холдінг».

3. Технологію боровання з швидкісним нагрівом СВЧ апробовано для зміцнення дробеметних лопаток. Порівняно строк експлуатації лопаток, борованих за новою технологією і лопаток, зміцнених за звичайною технологією термічної обробки. За результатами порівняння технології боровання з швидкісним нагрівом СВЧ рекомендовано до впровадження на підприємстві ТОВ «Науково-технічна і фінансово-промислова компанія «ВГІК»».

4. Прикладний характер результатів дисертації також полягає в їх використанні у навчальному процесі НТУ «ХП» на кафедрі «Матеріалознавство» при викладенні дисциплін «Автоматизація виробничих процесів», «Хіміко-термічна обробка матеріалів», «Структури та функціональні властивості матеріалів», а також у навчальному процесі на кафедрі матеріалознавства і технології конструкційних матеріалів Сумського державного університету при викладанні дисциплін «Технологія конструкційних матеріалів та матеріалознавство», «Металознавство та основи термічної обробки», «Технологія виробництва та обробки матеріалів».

**Особистий внесок здобувача.** Теоретичні та експериментальні результати досліджень, що виносяться на захист, отримані автором самостійно та викладено у роботах [1 – 24]. У наукових роботах, які опубліковано у співавторстві, здобувачу належать: визначення напрямків досліджень, проведення підготовки зразків, металографічний аналіз, вимір твердості, аналіз результатів та формування висновків [2, 3, 21]; у роботі [4] проведено підготовку і отримання частини зразків боруванням, металографічний аналіз, обговорення результатів та формування висновків.

**Апробація результатів дисертації.** Результати експериментів, виконаних в рамках дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на серії конференцій MicroCAD (м. Харків, 2010 – 2020 р.р.) у секції «Нові матеріали, комп'ютерна графіка та сучасні технології обробки металів», на Міжнародній заочній науковій конференції «Технические науки: традиции и инновации» (секція «Машинобудування») у м. Челябінськ (2012 р.), на II республіканській науково-технічній конференції з міжнародною участю «Промышленность региона: проблемы и перспективы инновационного развития» секція «Матеріалознавство» у м. Гродно (Білорусь, 2012 р.), на II Міжнародній заочній конференції «Инновационные материалы и технологии в машиностроительном производстве» (секція «Нові матеріали, покриття і технології їх нанесення») у м. Орск (2013 р.), на міжнародній конференції «Наука и общество» м. Донецьк (15 лютого 2014 р.), на XI Міжнародній науково-технічній конференції

«Ресурсозбереження та енергоефективність процесів та обладнання обробки тиском в машинобудуванні та металургії» м. Харків (20-22 листопада 2019 р.), на 3-ій Міжнародній конференції DSMIE-2020 м. Харків (9-12 червня 2020 р), на Міжнародній науково-практичній конференції «Актуальні напрями матеріалознавства: збільшення ресурсу конструкцій на основі конвергенції сучасних технологій обробки матеріалів» м. Харків (24-25 вересня 2020 р).

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи опубліковано в 25 наукових працях, у тому числі: 7 статей у спеціалізованих наукових виданнях України (з них 3 у виданнях, що включено до міжнародних наукометричних баз – [2, 3, 6]); 1

публікація у закордонному виданні; та 17 матеріалів і тез у збірниках доповідей наукових конференцій.

**Структура і обсяг роботи.** Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Повний обсяг дисертації складає 226 сторінок у тому числі 2 додатки на 11 сторінках. Обсяг основного тексту дисертації становить 214 сторінок, містить 109 рисунків, 27 таблиць. Список використаних джерел нараховує 128 найменувань на 11 сторінках.

# РОЗДІЛ 1

## ТЕХНОЛОГІЇ ХІМІКО-ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ, ШЛЯХИ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ БОРУВАННЯ КОНСТРУКЦІЙНИХ СТАЛЕЙ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

Сучасні реалії науково-технічного розвитку диктують умови щодо економічності та спрощення технологій зміцнення матеріалів, котрі перенасичені досить складними операціями. Це в повній мірі стосується хіміко-термічної обробки (ХТО). Підвищення працездатності деталей машин є постійною проблемою матеріалознавців. Відомі ефективні способи хіміко-термічної обробки (ХТО), у тому числі борування, на даний час вже не відповідають вимогам ресурсо- та енергоекономії. Тому представляє інтерес кардинальне вдосконалення існуючих технологій. Одним з таких напрямків може бути інтенсифікація дифузійних процесів шляхом застосування швидкісного нагріву струмами високої частоти (СВЧ).

### 1.1 Загальні положення ХТО

Хіміко-термічною обробкою (ХТО) називають термічну обробку (ТО), яка містить в собі сполучення термічного та хімічного впливу з метою зміни складу, структури та властивостей поверхневого шару [1]. Відомо безліч варіантів ХТО, при яких відбувається поверхневе насичення сталей та інших сплавів відповідними елементами (С, N, В, Al, Cr, Si, P, Zn та ін.) чи їх комбінаціями шляхом дифузії у атомарному стані зі спеціально створеного навколишнього середовища під впливом температурного або додаткових, інших факторів. Більшість видів ХТО є дуже ефективними щодо збільшення функціональних властивостей поверхні внаслідок утворення порівняно товстих зміцнених шарів (2 – 0,01 мм) [2].

Процес хіміко-термічної обробки є гетерогенним, тобто таким, що відбувається у різних контактуючих фазах, відокремлених між собою поверхнею розділу [1, 3]. Тому будь-який процес ХТО можна розглянути як

багатостадійний: 1. Утворення активних речовин. 2. Доставка активних речовин до поверхні виробу. 3. Адсорбція активних атомів або молекул на поверхню: 3.1 Фізична адсорбція; 3.2 Хемосорбція. 4. Реакції на поверхні (за рахунок хімічних або дифузійних утворень). 5. Десорбція продуктів реакції. 6. Відвід продуктів реакції.

Кожна з наведених стадій може бути лімітуючою, що вносить вирішальне значення на швидкість всього процесу в цілому [1, 3].

Утворення активних атомів у середовищі, що насичує, відбувається поблизу поверхні або безпосередньо на поверхні металу. Адсорбція є складним процесом, що протікає на поверхні насичення нестационарним чином. Розрізняють фізичну (оборотну) і хімічну адсорбцію (хемосорбцію). При хіміко-термічній обробці обидва типи адсорбції накладаються один на одного. Фізична адсорбція призводить тільки до зчеплення адсорбованих атомів елемента, що насичує (адсорбата) з оброблюваною поверхнею (адсорбентом) завдяки дії Ван-дер-Ваальсових сил притягання, і для неї характерна легка оборотність процесу адсорбції (десорбція). При хемосорбції відбувається взаємодія між атомами адсорбата й адсорбенту, що за своїм характером і силі близько до хімічного. Адсорбція починається насамперед на тих ділянках поверхні, енергія яких максимальна. Адсорбовані атоми втримуються на поверхні завдяки прагненню системи понизити запас вільної енергії. Адсорбція - завжди екзотермічний процес, що приводить до зменшення вільної енергії. Якщо хімічний потенціал елемента, що дифундує, в атмосфері, що насичує, вище, ніж в оброблюваному металі, адсорбовані атоми поглинаються оброблюваним металом, впроваджуючись у вакантні місця решітки, котрі у великій кількості наявні на поверхні металу. Адсорбуюча здатність оброблюваної поверхні залежить від температури, тиску, стану поверхні, природи металу й елемента, що дифундує, і інших факторів. Розвитку процесу адсорбції простимульоване здатністю елемента, що дифундує, утворювати з основним металом тверді розчини [1, 4].

Однією з найважливіших стадій в технології ХТО є четверта стадія. В процесі дифузії виникає дифузійний потік від поверхні у глиб металу. Цей

процес можливий при здатності дифундуючих елементів розчинятися у матеріалі оброблювальної деталі та при достатній температурі, завдяки якій атоми отримують необхідну енергію активації процесу дифузії [1].

Концентрація дифундуючого елемента на поверхні залежить від співвідношення швидкостей підводу на поверхню та відводу в глибину дифундуючого елемента, наявність якого на поверхні, в свою чергу обумовлюється кількістю адсорбованих атомів на поверхні. Інтенсивність хіміко-термічної обробки в більшій мірі залежить від дифузійної стадії. В процесах ХТО найбільш часто має місце гетеродифузія (проходить зі зміною концентраційних параметрів) [5, 6], а саме її різновид – реактивна дифузія (проходить з утворенням нових фаз) [1].

В основі процесу дифузії лежать скачки переміщення атомів від положення рівноваги, де атоми переміщуються тільки лише в рамках термічних флуктуацій, до іншого положення в кристалічній решітці. Для здійснення переміщення атому необхідно надати енергію активації, яка у будь-якому випадку більша за енергію теплових флуктуацій [1, 5, 6].

Для розуміння процесу дифузії у твердому кристалічному тілі запропоновано ряд можливих механізмів дифузії: міжвузельний, вакансійний, циклічний, обмінний, краудійний. При дифузії по міжвузельному механізму атом переміщується стрибком, шляхом відтиснення сусіднього атому з нормального положення до міжвузельного простору. За вакансійним механізмом зміщення атома відбувається у сусідню вакансію, на місці якого, відповідно, утворюється нова вакансія. Циклічний механізм дифузії полягає у взаємному переміщенні групи атомів і характерний лише для невеликої групи металів. Обмінний механізм представляє собою окремий випадок циклічного і полягає в взаємному обміні місцями декількох атомів. Краудійний механізм полягає в русі стиснутих в деякому напрямку атомів [1, 3].

Для процесу дифузії справедливі ряд важливих законів:

- рушійна сила дифузії визначається градієнтом хімічного потенціалу (концентрацією, вільною енергією) дифундуючого компонента, тому

дифузійний потік пропорційний (в залежності від температури, тиску та складу) цьому градієнту;

- концентрація дифундууючої речовини непостійна, а змінюється з часом;
- коефіцієнт дифузії залежить від ряду параметрів (енергії активації процесу та температури). Чим нижча енергія активації і вище температура, тим більший коефіцієнт дифузії [6].

При нагромадженні атомів елемента, що дифундує, на поверхні насичення, виникає дифузійний потік від поверхні вглиб оброблюваного металу. Процес можливий тільки за умови розчинності елемента, що дифундує, в оброблюваному матеріалі й досить високій температурі, що забезпечує необхідну швидкість дифузії [7].

Швидкість дифузії атомів елемента, що насичує, у кристалічній решітці заліза неоднакова і залежить від складу та будови фаз, що утворюються: дифузія протікає швидше при утворенні твердих розчинів впровадження (при насиченні вуглецем або азотом, розміри атомів яких малі), ніж твердих розчинів заміщення. Тому, при дифузійній металізації (насиченні металами) процес ведуть при більш високих температурах, довгостроково, однак, одержують меншу товщину шару, ніж при насиченні азотом і вуглецем [8].

У результаті дифузії утвориться дифузійний шар, на поверхні якого концентрація елемента, що дифундує, найбільша. По мірі віддалення від поверхні концентрація елемента падає. Шар матеріалу деталі в поверхні насичення, що відрізняється від вихідного за хімічним складом, називається дифузійним шаром [9]. Матеріал деталі під дифузійним шаром, не порушений впливом навколишнього активного середовища, називають серцевиною. Під загальною товщиною дифузійного шару розуміють найкоротшу відстань від поверхні насичення до серцевини. Ефективною товщиною дифузійного шару називають частину загальної товщини дифузійного шару, що визначається найкоротшою відстанню від поверхні насичення до мірної ділянки, яка характеризується встановленим граничним номінальним значенням базового параметра. Прилягаюча до серцевини внутрішня частина дифузійного шару,

довжина якої визначається різницею загальної й ефективної товщини, одержала назву перехідної зони дифузійного шару. Якісною й кількісною характеристикою хіміко-термічної обробки є товщина дифузійного шару, розподіл концентрації елемента, що дифундує, по товщині шару, фазовий склад і властивості шару (твердість, пластичність, опір зношування, корозійна стійкість та ін.). Залежно від конкретних умов залучається лише необхідний набір контрольованих ознак [1].

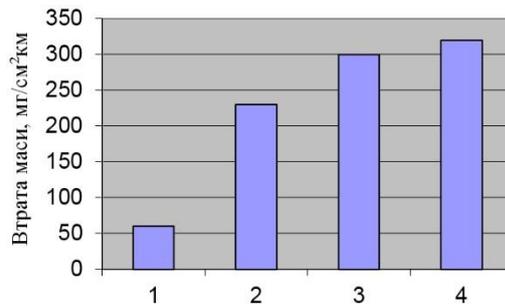
## **1.2 Вибір виду ХТО. Боровання, як ефективний спосіб поверхневого зміцнення**

Потреба в локальній поверхневій обробці пояснюється тим, що більшість деталей машин і механізмів працюють в умовах зносу, кавітації, циклічних навантажень, корозії при кімнатній або високих температурах. При цьому максимальне навантаження виникає саме у поверхневих шарах. Хіміко-термічна обробка підвищує твердість поверхні, зносостійкість, кавітаційну та корозійну стійкість і створює на поверхні сприятливі залишкові напруження стиснення, збільшує надійність і довговічність деталей машин [10].

Вибір виду хіміко-термічної обробки дуже важливий та відповідальний етап розробки. Його здійснюють опираючись на кінцеві експлуатаційні властивості, які повинен мати виріб, технологічні особливості ХТО, а також економічну доцільність [11 – 14]. Коротко приведемо аналітичний огляд деяких видів ХТО.

На рис. 1.1 показано зношування зразків зі сталі 7X3 оброблених за різними схемами зміцнення. Параметри випробувань: швидкість ковзання 0,42 м/с, тиск 150 кгс/см<sup>2</sup>, температура в зоні тертя ~ 550 °С [15].

Як видно з рис. 1.1 борований шар на сталі дає найменші показники втрати маси, в порівнянні з іншими видами ХТО металоїдами. При ХТО металами товщина зміцненого шару, як правило менша (табл. 1.1), що може призводити до продавлювання зміцненого шару при значних контактних навантаженнях.



1 – борування; 2 – цементація; 3 – азотування; 4 – ТО - покращення.

Рисунок 1.1 – Зношування сталі 7X3

Таблиця 1.1 – Порівняльні дані по деяких видах ХТО [16]

Вид шару	Структура шару	Твердість HV	Товщина шару, мм
Цементований	Мартенсит (після ТО)	650-780	1
Азотований	Нітриди, карбонітриди	250-1100	0,2-0,6
Борований	FeB, Fe <sub>2</sub> B	1100-1500	0,1-0,2
Хромований	Карбіди хрому, заліза	1800-2000	0,01-0,02
Титанований	TiC	3500-4000	0,01-0,15
Складний, карбідний	Карбіди титану, хрому	2000- 4000	0,015-0,02

Таким чином, за основу ХТО був взятий процес борування, при якому утворюється твердий, зносостійкий шар з окалиностійкістю до 800 °С, теплостійкістю до 950 °С та підвищеною корозійною стійкістю. Крім того, при боруванні утворюються дифузійні шари з суцільним хімічним з'єднанням, які за товщиною помітно поступаються лише цементованим шарам.

Борування – насичення поверхневих шарів металу та сплавів бором – проводять головним чином з метою підвищення їх поверхневої твердості, зносостійкості особливо в умовах абразивного зношування, а також корозійної стійкості [3, 17]. Поряд із цим, борування підвищує кислото-, жаро- і теплостійкість. Висока твердість борованого шару зберігається при нагріванні до температури 950 °С. Основний недолік борованої поверхні - підвищена крихкість,

що в багатьох випадках обмежує можливість більше широкого застосування цього виду обробки [18].

Боруванню піддають поверхні виробів із заліза, сплавів на його основі, а також тугоплавких металів [3, 17].

Основні види борування приведені в табл. 1.2.

Таблиця 1.2 – Борування металів та сплавів [19]

У порошках	У негерметичних контейнерах	У герметичних контейнерах	У вакуумі	У захисній атмосфері	У псевдорідкому середовищі
Із паст	-				
У рідкому середовищі	У розчинах солей	У розчинах окислів	У розчинах електролітів		
-	У нейтральних чи у боровмісних розчинах		-		
У газових середовищах	З галоїдними сполуками бору		З водневими сполуками бору		З алкілборидними сполуками

В основу класифікації борування можна покласти агрегатний стан середовища при хіміко-термічній обробці. Відповідно до цієї класифікаційної ознаки можна виділити три основні методи борування: у твердих, рідких та газоподібних середовищах.

Зазвичай борування проводять при температурах 880 - 1050 °С протягом 2 - 8 годин [20].

При електролізному чи без електролізному боруванні у рідкому середовищі тривалість та температура процесу дещо знижується. Якість та товщина шару збільшується по відношенню до пічного нагріву. Необхідність використання ван та низька стійкість тиглів (особливо до  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) є головною перешкодою для цього різновиду борування [3, 21].

Рідинної спосіб борування може бути використаний практично на будь-якому підприємстві. Найбільш раціонально його застосування в дрібносерійному

й серійному виробництві. Він відрізняється досить високою продуктивністю, стабільністю одержуваних результатів, високою щільністю й бездефектністю боридних шарів. Основними недоліками рідинного борування є: значне віднесення розплаву з оброблюваними виробами й труднощі відмивання від розплаву деталей складної конфігурації [19].

Газове борування має ще меншу привабливість по причині складності та відповідальності обладнання, адже для реалізації насичення шару використовують токсичні, вибухонебезпечні гази. Крім цього, вони є дефіцитними, а отримані шари не завжди мають належну якість. Газові середовища мають підвищену активність, і тому насичення бором у них відбувається при більш низькій температурі, а сам процес за технологією й устаткуванням є більш складним. Однак серйозними недоліками газового борування є отруйність і вибухонебезпечність застосовуваних газів [12, 22].

Борування із паст (обмазок) доцільно застосовувати при зміцненні масивних великогабаритних виробів, а також при необхідності місцевого борування. Розвиток цього напрямку в боруванні стимулюється також можливістю сполучення борування з існуючими на підприємствах режимами термічної обробки виробів, що зміцнюються. Технологія процесу борування з паст передбачає виконання наступних операцій: готування обмазки, підготовку поверхні, що зміцнюється, до насичення, нанесення й сушіння обмазки, нагрів й витримка підготовлених до насичення деталей по заданому режиму, охолодження й очищення деталей від пасти. У випадку пічного нагріву у звичайному окисному середовищі деталі із шаром обмазки вимагають спеціального захисту від окислювання. Більш прогресивною є технологія насичення з обмазок: на виробі методом занурення наносять шар активної пасти, просушують його, після чого наносять (також методом занурення) шар захисної обмазки. Підготовлені в такий спосіб деталі можна нагрівати будь-яким відомим у цей час способом. Після завершення режиму насичення деталі охолоджують на повітрі або піддають безпосередньому загартуванню [17].

Вибір методу борування диктується його технологічністю, умовами виробництва, конфігурацією, розмірами деталей, а також вартістю та наявністю хімічних речовин для здійснення процесу.

### 1.3 Особливості процесу насичення бором, вплив технологічних параметрів

Будь-який процес борування (окрім електролізного, котрий має параметр по струму  $j$  [А/см<sup>2</sup>]) характеризується стандартним набором параметрів: температурою ХТО ( $t$ ), тривалістю ХТО ( $\tau$ ), складом суміші, глибиною борованого шару ( $h$ ) та його фазовим складом.

В табл. 1.3 представлено основні параметри по деяким способам борування [7]. Данні наведені у табл. 1.3 найбільш повно узагальнюють успіхи у виборі складу суміші для того чи іншого методу борування. В подальшому при виборі суміші для проведення дослідів відправною точкою буде саме ці данні.

Таблиця 1.3 – Порівняння параметрів борування [7]

Метод борування	Спосіб	Склад суміші, %	$t$ , °C	$\tau$ , год.	$h$ , мкм	Фазовий склад
1	2	3	4	5	6	7
У порошкових сумішах	У герметичних контейнерах	$B_4C$	900-1050	2-6	50-300	$FeB+Fe_2B$
		98 $B_4C+2 AlF_3$	850-1000	2-6	60-300	$FeB+Fe_2B$
		70 B+25 інертна добавка + 5 активатор	950-1050	3-5	70-250	$FeB+Fe_2B$ або $Fe_2B$
	У негерметичних контейнерах	50 $B_4C+ 43 Al_2O_3+3 KBF_4+4NaCl$	970	3-4	100-140	$FeB+Fe_2B$
Металотермічний	У герметичних контейнерах	70 $Al_2O_3+ 25 B_2O_3+5 Al+0,5 NaF$	850-1050	2-8	50-400	$FeB+Fe_2B$

Продовження таблиці 1.3

1	2	3	4	5	6	7
3 обмазок	Пічний нагрів	40 B <sub>4</sub> C+40 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +20Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	800- 1050	2-4	30- 250	FeB+Fe <sub>2</sub> B
	Радіаційний нагрів	80 B <sub>4</sub> C+20 NaF	1100	0,5-1	90- 120	FeB+Fe <sub>2</sub> B
	Нагрів енерговиділяючою пастою 22 Al+58 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +10 B <sub>4</sub> C+5 SiO <sub>2</sub> +5 NaNO <sub>3</sub>	84 B <sub>4</sub> C+16 Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	950- 1100	0,15- 0,2	20- 70	Fe <sub>2</sub> B
		90 B+10 MgF <sub>2</sub>	950- 1100	0,15- 0,2	15- 60	Fe <sub>2</sub> B
	Нагрів у струмопровідчій суміші 30 графіт+30 B <sub>4</sub> C+40 SiO <sub>2</sub>	95 B+5 MgF <sub>2</sub>	950	1,5	85	Fe <sub>2</sub> B
Рідкий	Електролізний	100 Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (j=0,1-0,3 A/cm <sup>2</sup> )	800- 1000	2-6	60- 450	FeB+Fe <sub>2</sub> B
		90 Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> +10 NaOH	650- 800	4-6	25- 100	FeB+Fe <sub>2</sub> B
	Безелектролізний	40 B <sub>4</sub> C+60 Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	900- 1050	3-5	100- 400	FeB+Fe <sub>2</sub> B
		6 B+15NaCl+79 Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	950	2-4	50- 250	FeB+Fe <sub>2</sub> B
		25 B <sub>4</sub> C+25 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +34 KF+10 LiF+6 NaF	550	6-12	10- 35	FeB+Fe <sub>2</sub> B
		65 Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> +35 SiC	900- 1050	2-6	40- 250	Fe <sub>2</sub> B

Деякі види борування можуть викликати появу дефектів на поверхні. Наприклад, крихкість, лущиння, волосяні тріщини, оплавлення поверхні, роз'їдання поверхні та інше. Підвищена крихкість є специфічною особливістю борованого шару. Найменша

крихкість виходить при оптимальній глибині шару, що, у свою чергу, залежить від температури й тривалості процесу і врешті решт від фазового складу. При електролізному борованні крихкість може бути викликана високою щільністю струму. Певне значення має також форма деталі. Гострі кути, тонкі ребра підвищують крихкість. Лушпиння обумовлено більшим розходженням у коефіцієнтах теплового розширення сталі й борованого шару. З підвищенням вмісту в сталі легуючих елементів це розходження збільшується. Тому, лушпиння частіше спостерігається при борованні високолегованих сталей. Зниження температури процесу приводить до більш різкого переходу від борованого шару до основного металу, і це підсилює небезпеку лушпиння. Оплавлення поверхні виникає при електролізному борованні, якщо відстань між деталлю й анодом буде менше 15 мм. У цьому випадку виникає дуговий розряд, що призводить до різкого місцевого розігріву поверхні деталі і в остаточному підсумку - оплавленню. Роз'їдання поверхні виникає при електролізному борованні внаслідок трьох причин: поганого контакту деталі із пристосуванням, забруднення бури залізом і низькою температурою процесу [23].

#### **1.4 Деякі властивості бору, фазовий склад та властивості поверхневих шарів, отриманих в результаті боровання**

Бор має велику температуру плавлення 2076 °С [24]. Атомний радіус становить 0,98 Å [25]. Бор здатен поглинати нейтрони, так мільйонна доля бора у графіті здатна загальмувати ланцюговий процес у ядерних урано-графітних реакторах [26]. У бора мала густина 2,34 г/см<sup>3</sup>, таким чином, матеріали з великим питомим складом борвмісних з'єднань володіють меншою питомою вагою. Такими з'єднаннями є бориди, які мають високі значення температури плавлення, мікротвердості, стійкості до окислення при високих температурах. Так, карбід бору В<sub>4</sub>С має мікротвердість в межах 37 – 49,5 ГПа [27].

Бор відноситься до мікролегуючих та модифікуючих добавок з високою хімічною активністю, тобто активними гетерофільними добавкам, які адсорбуються на границях поділу (зернах) і зменшують їх поверхневу енергію. Такі елементи називають модифікаторами I роду. Вони адсорбуються вибірково

на границях зародків, знижують швидкість росту всього зародка, чи окремих граней центру кристалізації. Модифікатори I роду повинні володіти низькою розчинністю у рідкому розплаві та мати низьку температуру плавлення. Модифікатори II роду, навпаки повинні мати високу температуру плавлення виконуючи роль нових центрів кристалізації, зменшуючи роботу утворення зародків і збільшуючи їх кількість. При цьому атомні радіуси модифікатору та елементу модифікованого сплаву не повинен різнитися більш ніж на 12% [28]. Приймаючи до уваги атомні радіуси бору 0,98 Å і заліза 1,26 Å отримуємо різницю 0,28 Å, що відповідає 22,2 % різності. Тобто за вище переліченими параметрами бор у залізі не потрапляє під категорії модифікаторів I чи II роду. Це можливо пояснюється формуванням хімічних з'єднань – боридів вже при малих концентраціях [28], які ускладнюють картину взаємодії. У літературі приводяться дані щодо розчинності бору в залізі (табл. 1.4).

Таблиця 1.4 – Розчинність бору у залізі при різних температурах [28]

Кристалічна решітка			
$\alpha$ -Fe		$\gamma$ -Fe	
Температура, °C	Розчинність бору, %	Температура, °C	Розчинність бору, %
700	0,0003	800	0,0006
710	0,0004	817	0,0006
751	0,0006	900	0,0012
835	0,0018	906	0,0021
850	0,0035	950	0,003
906	0,0082	1002	0,008
-	-	1086	0,016
-	-	1149	0,021

Горофільність елементів (в тому числі і бору) є проявом внутрішньої адсорбції, яка згідно В. І. Архарова має місце не тільки на границях зерен, але і

на субструктурних границях (границях блоків мозайки) і границях фаз. Відмічено, що поверхнево-активні елементи підвищують температуру рекристалізації [27, 30]. Тому механізм переходу від насиченого твердого розчину до боридів є важливим моментом структуроутворення як при мікролегуванні, так і в дифузійних процесах ХТО. Гостру чутливість у морфологічній перебудові структур при насиченні бором сприяє дуже мала розчинність бору в залізі.

Основними боридними фазами в залізі є ромбічний борид  $\text{FeB}$  ( $a=4,06 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,5 \text{ \AA}$ ;  $c = 2,952 \text{ \AA}$ ) з 16,25 % бору і тетрагональний борид  $\text{Fe}_2\text{B}$  ( $a = 5,109 \text{ \AA}$ ;  $c = 4,249 \text{ \AA}$ ) з 8,84 % бору, що утворюють характерні стовпчасті (голкоподібні) кристаліти. Як правило на поверхні утвориться більш високотемпературна фаза  $\text{FeB}$  (температура плавлення  $1540 \text{ }^\circ\text{C}$ ; мікротвердість  $H_{100} \sim 2000 \text{ МПа}$ ), слід за нею  $\text{Fe}_2\text{B}$  (температура плавлення  $1389 \text{ }^\circ\text{C}$ ; мікротвердість  $H_{100} \sim 1050 \text{ МПа}$ ). Під шаром боридів утвориться шар  $\alpha(\gamma)$ -розчину бору в залізі. Розчинність бору в  $\alpha(\gamma)$ -розчині заліза досить низька і з підвищенням температури від  $650$  до  $910 \text{ }^\circ\text{C}$  зростає незначно. З підвищенням температури вище  $910 \text{ }^\circ\text{C}$  розчинність бора різко зростає, що приводить до більш інтенсивного процесу дифузії бора в сталь [1, 31].

Більшість авторів вказують на механізм проникнення атомів при утворенні твердого розчину. Але слід відмітити данні на які вказує автор [7]. Так, вважається, що бор розчиняється у  $\alpha$ -Fe як за механізмом проникнення, так і за механізмом заміщення (по результатам досліджень внутрішнього тертя та рентгеноструктурних досліджень) [7].

Дифузія атомів вуглецю, азоту, бору протікає по міжвузельному механізму, який не вимагає утворення та міграції вакансій. Тому в решітці заліза ці елементи займають частину міжатомних октаедричних вузлів. Чим менше розмір атома дифундуючого елемента, тим менше деформація решітки заліза, яка необхідна для здійснення переносу з одного вузла в сусіднє, тим нижче енергія активації процесу й вище коефіцієнт дифузії [8]. Бор з ряду цих елементів має найбільший атомний діаметр, але найменшу різницю діаметрів відносно заліза.

Очевидно, із цих причин механізм дифузії бору в залізі більш складний, ніж механізм дифузії водню, вуглецю, азоту й полягає в тому, що бор легше взаємодіє з вакансіями решітки заліза, що врешті решт обумовлює вплив також і вакансійного механізму дифузії [1].

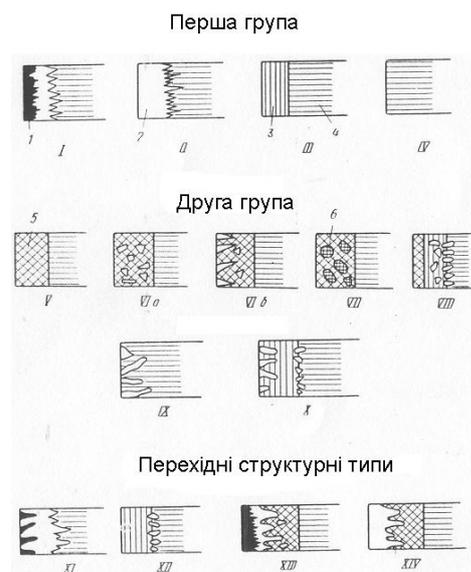
Бор, як горючий елемент, суттєво і неоднозначно впливає на зеренну структуру сталі, а саме на розмір зерна. До певної концентрації (межі розчинності) бор подрібнює зерно, при її перевищенні – сприяє збиральній рекристалізації [32, 33].

Кореляція твердості з багатьма фізичними константами дозволяє припустити, що природа високої твердості боридних фаз пов'язана з їх електронним складом. При боруванні сталі залізо, маючи у стані ізольованого атому конфігурацію зовнішніх електронів  $d^6s^2$ , намагається віддати частину електронів атомам бору, отримує при цьому більшу статистичну вагу стійких  $d^5$  конфігурацій. За рахунок електронів заліза зростає концентрація найбільш стабільних  $sp^3$  конфігурацій бору. Таким чином, зміцнюючий вплив борування полягає в утворенні атомами заліза високої статистичної ваги  $d^5$ , а атомами бору  $sp^3$  стабільних конфігурацій [31].

Наявність в системі Fe-B двох сполучень дозволяє припустити, що більш симетрична тетрагональна решітка  $Fe_2B$  будується на високій статистичній базі  $sp^3$  конфігурацій, а у організації менш симетричної ромбічної решітки FeB приймають участь  $d^5$  конфігурації. Для нижчого бориду можна припустити наявність деякого числа функцій зв'язків з утворенням менш стійких  $sp^x$  конфігурацій, оскільки концентрація  $d^5$  конфігурацій ще недостатньо висока. Для вищого бориду більше число атомів бору приходить на атом заліза і більша кількість атомів заліза, віддає свої електрони, отримують стійкі  $d^5$  стани. Враховуючи, що залізо у первинному стані має невисоку концентрацію  $d^5$  конфігурацій (20%), тому відносна статистична вага  $d^5$  конфігурацій у фазі FeB вище, ніж у нижчого бориду. Більша твердість FeB обумовлюється сильним ковалентним зв'язком стабільних  $d^5$  та  $sp^3$  електронних конфігурацій, а також високою статистичною вагою останніх [34].

Спрощено можна представити хімічні зв'язки, утворені у боридних фазах перехідних металів, схемою:  $Me \div Me - B : B$ , де  $Me \div Me$  – це зв'язки між атомами металу, які мають змішаний ковалентно-металевий характер.  $Me - B$  – зв'язки переважно металічного типу (або змішаного типу).  $B : B$  – зв'язки ковалентного характеру. Таким чином, можна припустити, що велика твердість та електропровідність боридних фаз обумовлені електронами, які знаходяться у різних смугах, тобто необхідно враховувати як  $Me - Me$ , так  $Me - B$  взаємодію [31, 34].

Л. Г. Ворошнин та Л. С. Ляхович запропонували найбільш повну та коректну класифікацію боридних шарів, що можуть отримуватись в процесі борування. Ця класифікація представлена на рис. 1.2 [ 19 ].



1 – FeB; 2 – Fe<sub>2</sub>B; 3 – α-фаза;  
4 – Fe (B); 5 – евтектика (α+ Fe<sub>2</sub>B); 6 – перліт

Рисунок 1.2 – Класифікація боридних шарів на сталях [19]

У початкові моменти насичення утвориться вкрай нерівномірний по концентрації твердий розчин бору стійкий при температурі насичення модифікації заліза. При цьому основна маса розчиненого бору концентрується в дефектних

ділянках структури: по границях зерен і блоків, у місцях виходу на поверхню дислокації, на дефектах пакування, біля скупчень точкових дефектів і ін. [35].

Зазначені ділянки, завдяки високій горофільності бору, швидко насичуються ним, набагато швидше, ніж досягається гранична середня розчинність бору в залізі  $(2-3) \cdot 10^{-3} \%$ . Склад бору на дефектних ділянках значно вищий, тому саме у них утворюються умови, сприятливі для появи зародків бориду  $Fe_2B$ . Бор утримує субграниці і впливає на утворення нових субграниць дислокаційної субструктури. Тим самим бор сприяє зменшенню розмірів блоків, збільшенню густини дислокацій на субграницях. Бор витісняє вуглець з субграниць, придушуючі виділення карбідів [36, 37].

Бор впливає на стабільність зеренної структури, зменшує кількість зернограничних карбідів покращуючи характеристики повзучості [38]. Стримання росту зерен відбувається за даними [39] до концентрації 0,005 % (розмір зерна без мікродобавок бору 44 мкм, з бором 31 мкм). Це призводить до підвищення тривалої міцності при 580 °С, особливо для сталей з малим вмістом вуглецю. При випробуваннях в інтервалі температур 550 – 580 °С руйнування має внутризеренний характер, а при 630 – 700 °С спостерігається міжзеренне руйнування. В сталях з бором виділень по границям менше ніж в сталях без бору, таким чином бор зменшує дифузійне виділення по границям, зберігає вуглець у твердому розчині. Зерна з бором у твердому розчині збільшують супротив здвигу, а твердий розчин проявляє більшу стабільність. При ~ 1% вуглецю і 0,004 – 0,005% бору відмічають ультрадисперсні виділення, напевно боридів по границях зерен [39].

Час необхідний для утворення зародків  $Fe_2B$ , визначається активністю середовища, що насичує.

Утворенню зародків бориду  $Fe_2B$  передують проміжна «передперехідна стадія», коли в зазначених вище дефектних об'ємах структури, що прилягають до поверхні, відбувається попереднє комплектування ділянок («активованих комплексів») з атомів бору й заліза з розташуванням і сполукою, відмінним від твердого розчину та від фази  $Fe_2B$ . Вміст бору у активованому комплексі

поступово підвищується до значень, близьких до стехіометричного складу бориду  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Утворення кристала  $\text{Fe}_2\text{B}$  відбувається в момент відокремлення активованого комплексу від матричної фази [7].

Поверхня, що насичується, не є монокристалічною і не має текстури, тому для кристаликів, що утворилися в початкові моменти насичення, для  $\text{Fe}_2\text{B}$  також характерне неорієнтоване зростання від поверхні і статистично безладне розташування. З великого числа кристаликів, розташованих спочатку безладно, успішно розвиваються тільки ті, для яких, за умовами насичення, забезпечений ріст. Найбільшу швидкість росту повинні мати ті кристалики, які орієнтовані в напрямку кристалографічних осей з найбільш щільним пакуванням атомів або по нормалях до площин найбільшої щільності. У випадку росту кристалів з тетрагональною решіткою таким напрямком повинен бути напрямок [001]. Сприятливі умови для розвитку граней з найбільшою щільністю пакування такі, при яких підведення атомів, що дифундують, відбувається по нормалі до зростаючої кристалографічної площини. Із самого початку з більшою швидкістю розвиваються кристали  $\text{Fe}_2\text{B}$ , орієнтовані напрямком [001] паралельно дифузійному потоку. Площина (002) у цьому випадку розташовується паралельно поверхні, що насичується. В силу порівняно низької симетрії решітки  $\text{Fe}_2\text{B}$  і чітко вираженої анізотропії коефіцієнта дифузії по різних кристалографічних напрямках анізотропія росту проявляється досить чітко. У результаті цього кристали бориду  $\text{Fe}_2\text{B}$  із зазначеним орієнтуванням досить швидко виклинцюють всі інші кристали. Сам ріст боридів відбувається переважно в напрямку розташування структурних елементів з атомів бору. Єдино можливим механізмом дифузії в цьому випадку є вакансійний. Середня концентрація вакансій для суміші боридних фаз становить  $9,4 \pm 0,4\%$  [7, 40].

Таким чином, з особливостей будови боридів  $\text{Fe}_2\text{B}$  однозначно витікає, що дифузійний потік бору через борид повинен значно перевершувати потік заліза у зворотному напрямку, тобто після утворення суцільного шару бориду  $\text{Fe}_2\text{B}$  саме дифузія бору визначає ріст боридного шару. Такими ж особливостями, але більш сильно вираженими, володіє і борид  $\text{FeB}$  [7, 41].

Особливості будови боридів заліза, специфіка дифузії елементів у металоподібних сполуках, особливості росту й кристалографічна спрямованість боридних кристалів у дифузійному шарі визначають своєрідну (конусоподібну) будову границі фазового розділу між  $\text{Fe}_2\text{B}$  і  $\gamma$  ( $\alpha$ )-фазою [7, 42].

При боруванні в активних середовищах, що насичують, формування шару не закінчується утворенням суцільного бориду  $\text{Fe}_2\text{B}$  і його ростом. Через певний час виникають центри кристалізації, а потім і кристали боридів  $\text{FeB}$ . При цьому дотримується відповідність кристалографічної орієнтації решітки матриці  $\text{Fe}_2\text{B}$  і решітки бориду  $\text{FeB}$ , тобто кристали бориду  $\text{FeB}$  переважно орієнтовані також у кристалографічному напрямку  $[001]$  [7, 43]. Термодинаміка реакцій диспропорціювання показує, що при формуванні борованого шару вірогідніше протікатимуть реакції з найменшою вільною енергією, а саме  $\text{Fe}_2\text{B} \rightarrow \text{FeB} + \text{Fe}$  ( $\Delta G = -123,872$  ккал/моль) та  $2\text{Fe}_2\text{B} \rightarrow \text{FeB} + \text{Fe}_3\text{B}$  ( $\Delta G = -208,311$  ккал/моль). Утворення фази  $\text{Fe}_3\text{B}$  (точніше  $\text{Fe}_3\text{B}_{0,9}\text{C}_{0,1}$ ) також вірогідна в певних умовах [44]. У роботі [45] вказується на можливість протікання пертектичного перетворення у квазібінарних системах  $\text{Fe} - \text{Fe}_2\text{B} - \text{Fe}_3\text{B}$ :  $L + \text{Fe}_2\text{B} \rightarrow \text{Fe}_3(\text{B,C})$ , з прискореним охолодженням 20 – 1000 град./хв.

Після утворення центрів кристалізації бориду  $\text{FeB}$  подальше їх зростання (і формування суцільного шару монобориду заліза) відбувається аналогічно зростанню бориду  $\text{Fe}_2\text{B}$  [7, 46].

Як вже відмічалось, завдяки великими енергіям міжатомної взаємодії, боридні фази характеризуються значними показниками твердості, і великим значенням модуля пружності [31, 47]. Це забезпечує, як правило, підвищену зносостійкість борованих шарів. Однак не завжди спостерігається однозначний зв'язок між твердістю та зносостійкістю [48, 49].

Висока стійкість боридних фаз у різних агресивних середовищах дозволяє використовувати їх як захисне покриття. Для того, щоб боридний шар мав здатність захищати, він повинен бути суцільним, однорідним, добре зв'язуватися з матеріалом основи та мати з ним приблизно однаковий коефіцієнт розширення.

Найбільш інтенсивно боровані зразки розчиняються в азотній кислоті, менше в соляній та сірній кислотах. Чим більша глибина суцільного шару боридів і чим вони щільніші, тим краще чинить опір борована сталь корозії [7, 50].

У результаті борування, незалежно від методу, збільшується вага деталей, що відповідає кількості бору, що перейшов у сталь. У зв'язку з цим незначно змінюються й розміри, що варто враховувати при виготовленні деталей. Зміна розмірів при боруванні не перевищує розмірів при інших видах хіміко-термічної обробки, наприклад азотуванні [20].

Шорсткість поверхні деталей у результаті борування, як правило, майже не змінюється відповідаючи шорсткості поверхонь деталей до зміцнення [20, 51].

Таким чином бор формує у сплавах рівноважні фази з вираженою текстурованістю і має потенціал до утворення нерівноважних фаз завдяки тому, що має дуже обмежену розчинність в залізі і є поверхнево активним елементом, який активно взаємодіє з поверхнею розділу фаз. Це робить насичення бором перспективною технологією для застосування у нестационарних та нерівноважних процесах. Регулюючи кількість бору можна регулювати не тільки процесом фазоутворення, але і керувати розмірами зерен полікристалу матричного матеріалу у який відбувається дифузія. У зв'язку з цим слід розглянути вплив хімічних елементів сталі на процеси борування.

### **1.5 Вплив хімічних складових сталі на процеси утворення боридних шарів**

Існують певні уявлення щодо борування легованої сталі з високим вмістом хрому, молібдену та інших елементів. Бор має підвищену спорідненість до хрому та молібдену, і в процесі утворення боридної фази відбувається збіднення вказаними елементами, що підвищує розчинність бору у твердому розчині. Після досягнення межі насичення твердого розчину бором та легуючими елементами, на поверхні окрім насиченого твердого розчину з'являються бориди. Утворення боридів, які мають велику кількість боридоутворюючих елементів, супроводжується збідненням твердого розчину цими елементами. Бориди

з'являються спочатку по границям зерен, а потім у вигляді окремих ділянок, розташованих у об'ємі зерна твердого розчину. Чим більше сталь містить боридоутворюючих елементів, чим вище їх спорідненість до бору та чим менше борид потребує для свого утворення бору, тим більше кількість двофазної зони при інших рівних умовах в процесі борування. Таким чином, на поверхні утворюється шар боридів, під яким утворюється розвинута аустенітноборидна зона [7, 52].

Карбидоутворюючі елементи дифундують у перехідну зону, притому хром та молібден концентруються у фазі  $Fe_2B$ , а титан у фазі  $FeB$ . Склад легуючих елементів у шарі  $FeB$  дещо менший, ніж у  $Fe_2B$ . Молібден, подібно вуглецю, відтісняється борованим шаром у глиб металу [53, 54, 55].

Дослідження впливу хрому на глибину борованого шару середньовуглецевих сталей показали, що присадки хрому до 3% різко знижують глибину дифузійного шару. Подальше підвищення складу хрому у межах 3 - 8% не викликає значного приросту впливу на зменшення товщини шару. При вмісті хрому 12 - 25% спостерігається подальше значне зниження глибини шару [7].

Таким чином, найбільший вплив на зниження товщини шару боридів спостерігається до 3% складу хрому та мало змінюється до 12%, а молібдену до 1 % [56].

По силі гальмуючої дії елементи можна розташувати у наступний ряд (від менш гальмуючого до більш сильно гальмуючого ріст шару): Ni, Co, Mn, Si, Cr, Al, W, Mo [57, 58, 59].

Вплив легуючих елементів на дифузію бору обумовлено зміною енергії міжатомного зв'язку залізо – легуючий елемент (Fe-Me). Легування вносить викривлення решітки, яке якісно оцінюється абсолютною величиною різності атомних діаметрів заліза та легуючого елементу, тобто зменшується чи збільшується термодинамічна активність бору [7].

Чим сильніше легуючий елемент зміцнює зв'язок Fe-Me, тим він менше викривлює решітку заліза, та міцніше зв'язок B-Me, тобто чим більш боридоутворюючим є елемент, тим більше енергія активації дифузії [60].

Присутність в сталі перехідних металів, що мають високу статистичну вагу  $d^5$  конфігурацій, збільшує у шарі кількість фази FeB. Хром, молібден саме мають високу статистичну вагу  $d^5$  конфігурацій локалізованих електронів (78% для хрому і 88% для молібдену). При взаємодії з залізом хром ( $3d^54s^1$ ) та молібден ( $4d^55s^1$ ) можуть віддавати частину своїх електронів атомам заліза, при цьому вони отримують ще більшу вагу  $d^5$  конфігурації. Залізо, отримує електрони, також стабілізується за рахунок більшої статистичної ваги електронів локалізованих у  $d^{10}$  конфігурації. Збільшення ваги  $d^5$  конфігурації сприяє утворенню фази FeB. Так як атоми одного з партнерів отримують високу статистичну вагу  $d^x$  конфігурацій, то відповідно збільшується енергія активації дифузії. Частина енергії витрачається на збудження стабільних конфігурацій локалізованих електронів. Таким чином, елементи, підвищуючи стабільність атомів заліза за рахунок високої статистичної ваги енергетично стабільних конфігурацій гальмують процес дифузії бору. Тому молібден маючи більше головне квантове число, ніж хром, сильніше гальмує процес дифузійного проникнення бору, що добре корелює з відомими експериментальними даними [7, 61, 62, 63].

З вище сказаного слід відзначити, що наявність і вміст легуючих елементів у сталі, яка зазнає дифузійне проникнення, значно впливає на процеси структуроутворення боридних шарів. І якщо в рівноважних (пічних) процесах в літературі є відносно багато відомостей, в нерівноважних умовах формування (при швидкісному нагріві) інформація про поведінку легуючих елементів повністю відсутня.

## **1.6 Борування сталі з паст та порошків, особливості технології борування**

Аналіз традиційних способів борування з порошкових, рідких та газоподібних середовищ викриває істотні недоліки. Основними з них є наступні: - більші труднощі, а іноді й неможливість обробки масивних і великогабаритних виробів; - складна технологія одержання локальних покриттів; - необхідність у

спеціальному устаткуванні, технологічному оснащенні та допоміжних пристроях.

Зазначені недоліки можуть бути значною мірою усунуті при здійсненні процесів дифузійного борування з паст. Застосування паст як насичуючого середовища пов'язане з використанням у процесах хіміко-термічної обробки металів і сплавів з використанням швидкісного електронагріву. У виробничих умовах існують різні методи дифузійного борування з паст. Процеси насичення здійснюються при цьому з використанням пічного та електричного нагріву, за рахунок тепла, що утворюється при згорянні енерговиділяючих паст, у розплавах металів і солей, з використанням металотермічних та струмопровідних сумішей. Велике розмаїття технологій борування з паст, розроблених різними авторами, вимагає їхньої систематизації. Запропоновано класифікацію відомих у наш час методів борування, при яких насичуючим середовищем використовуються пасти (рис. 1.4) [4, 34, 64, 65].

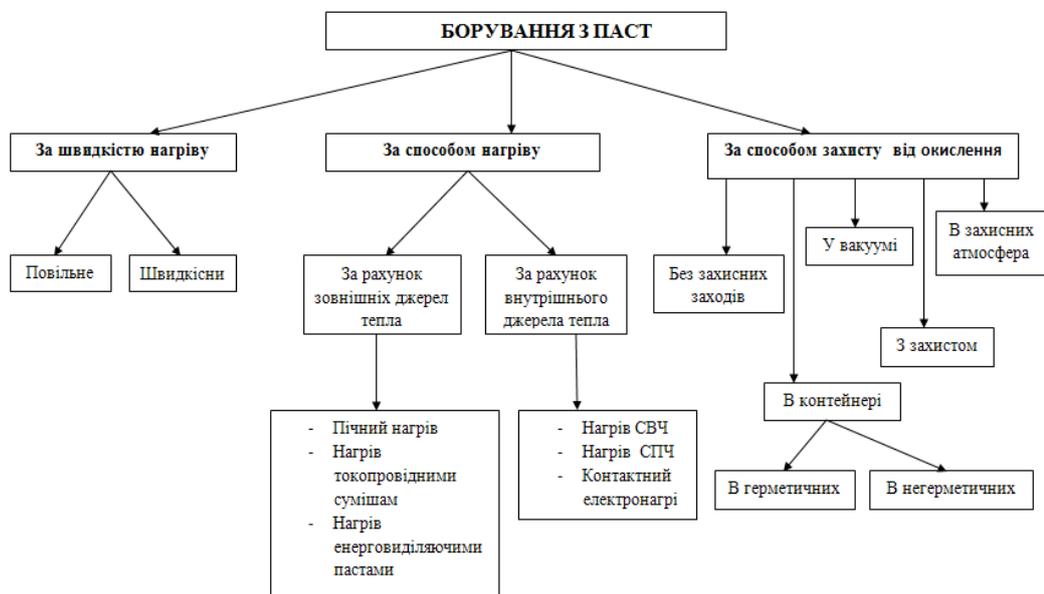


Рисунок 1.3 – Класифікація методів борування з паст [4, 34, 64, 65]

В основу класифікації покладені технологічні особливості реалізації процесів. Такими класифікаційними ознаками є: 1) спосіб нагріву; 2) спосіб захисту активної пасти та оброблюваного виробу від окислювання; 3) швидкість

нагріву. За способом нагріву процеси борування поділяються на дві групи: 1) нагрів за рахунок зовнішніх джерел тепла; 2) нагрів за рахунок внутрішніх джерел тепла.

До першої групи відносяться процеси борування, які здійснюються в умовах первинного нагріву, нагрівання енерговиділяючими пастами й струмопровідними сумішами.

До другої групи - процеси, коли використовується електронагрів струмами високої й промислової частоти та контактний електронагрів.

За характером захисних заходів оброблюваних виробів та активної пасти від окислювання доцільно виділити наступні способи: - борування без будь-якого захисту; - борування в герметичних і негерметичних контейнерах; - у вакуумі; - у захисних та нейтральних атмосферах; - борування з використанням захисних обмазок. Останні наносяться на необроблювані ділянки виробів та поверх шару активної пасти.

І нарешті, за швидкістю нагріву процеси борування варто поділити на звичайні (пічні) та швидкісні. При цьому швидкість нагріву дуже мала й становить приблизно 10 град/хв. Швидкісний нагрів, як правило, забезпечується електронагрівом струмами високої й промислової частоти, контактним способом - шляхом безпосереднього пропускання струму через виріб [64].

Технологія процесу борування з паст передбачає виконання наступних операцій: готування обмазки, підготовку зміцнюючої поверхні до насичення, нанесення й сушіння обмазки, нагріву та витримки підготовлених до насичення деталей по заданому режимі, охолодження й очищення деталі від пасти.

Основні компоненти пасти ретельно змішуються в спеціальних змішувачах і розбавляють зв'язуючою речовиною до необхідної консистенції. В якості зв'язуючих матеріалів використовують гідролізований етилсилікат, рідке скло, сульфітно-спиртову барду, розчин клею БФ-2 в ацетоні, цапон-лак, декстриновий клей. Консистенція пасти в основному визначається обраною технологією нанесення її на деталь: пульверизацією, зануренням, кистю. При боруванні дрібних деталей пасту доцільно наносити зануренням, на великі й

складні по конфігурації вироби - кистю або пульверизатором. Товщина пасти повинна становити 1,5 - 2,5 мм. Обмазки на основі ацетону, ацетоноксилена, бутилацетата, цапон-лака, нітроцелюлозних лаків, спиртів і інших органічних речовин з високою швидкістю випару просушують на повітрі при кімнатній температурі. Обмазки замішані на основі неорганічних або органічних мінеральних речовин, вимагають спеціального сушіння в сушильних шафах. Подальша підготовка деталей до насичення диктується обраним способом нагріву. У випадки використання для реалізації режиму насичення швидкісних методів нагріву (індукційний нагрів СВЧ, електроконтактний нагрів СПЧ), що не передбачають тривалих витримок при температурі насичення, додаткової підготовки деталей до борування не потрібно. При боруванні з обмазок можна використовувати й інші прискорені методи нагріву: у струмопровідних сумішах, у металевих і сольових розплавах тощо. По швидкості нагріву перераховані середовища поступаються нагріву СВЧ, але значно перевершують за здатністю, що нагріває, електричні печі з повітряною атмосферою [65]. Більш детально борування з СВЧ нагрівом розглянуте нижче.

Незважаючи на досить повний опис у літературі процесів борування, залишаються деякі технологічні нюанси. Відмітимо деякі рекомендації, котрі зустрічаються у літературі.

При підготовці деталей рекомендовано поліпшувати чистоту поверхні та шорсткість. Крім того, насичуючу поверхню слід обезжирити. При нанесенні паст слід ретельно перемішувати зв'язуючи суміш та порошок насичення. Не слід допускати суцільного нанесення зв'язуючого (клею), так як він може стати значною перешкодою для адсорбції атомів бору на поверхню зразка. Очевидним є складність в змішуванні порошку зі зв'язуючою сумішшю, тому часто необхідно застосовувати проміжний розчинник або розчиняти порошок у воді. Крім цього, слід враховувати дисперсність насичуючого порошку: більші за розмірами фракції можуть зменшувати товщину шару, а дрібні – призводять до злипання частинок і, як наслідок, зменшення товщини шару та складність відокремлення відпрацьованої суміші після обробки [67].

Частіше деталі після борування піддають загартуванню й відпуску особливо при роботі деталей в умови значних тисків. Наявність під тонким твердим шаром боридів м'якої серцевини може привести до продавлення й викрихкування борованого шару [21]. Більш прогресивним для борованих деталей є термічна обробка з застосуванням ступінчатого або ізотермічного загартування з нагріванням у соляних ванах або з нагріванням СВЧ [7, 68, 69]. Це забезпечує утворення більш твердої перехідної зони від борованого шару до серцевини деталі.

### **1.7 Використання нагріву СВЧ в процесах борування**

З усіх способів швидкісного нагріву нагрів струмами високої частоти є найбільш технологічно привабливішим [70 – 72].

Нагрів струмом високої частоти (СВЧ) – це метод нагріву найчастіше магнітних, проводячи струм, матеріалів (сталей, чавунів та інших металів), заснований на явищі електромагнітної індукції і здійснюється за рахунок протікання струму у деталі-провіднику, яка знаходиться у змінному магнітному полі [70].

При індукційному нагріві металеве тіло розміщується у зону концентрованого магнітного поля провідника або катушки зі змінним електричним струмом. При проходженні змінного струму по витках катушки (індуктора) у її середині створюється магнітне поле, що змінюється по величині й напрямку аналогічно струму. Змінне магнітне поле, перетинаючи при своїх змінах об'єм металу, що перебуває у зоні дії поля індуктора, відповідно до закону електромагнітної індукції збуджує в поверхневих шарах електрорушійну силу. Об'єкт нагріву є електропровідним, тому індуктована ЕРС викликає у ньому змінний струм тієї ж частоти, що й струм індуктора. Теплова дія індуктованого електричного струму викликає нагрів частини деталі, що перебуває в зоні дії змінного магнітного поля індуктора [70, 72].

Таким чином, основною відмінністю індукційного нагрівання від нагрівання у печах полягає у виділенні теплоти безпосередньо в зонах деталі, що піддаються впливу змінного магнітного поля та електричного струму. Це

обумовлює високу швидкість нагрівання й можливість здійснювати місцевий зональний нагрів.

При нагріві у печах або ваннах теплота в оброблювану деталь передається за рахунок випромінювання й конвекції, тому швидкість нагріву сильно обмежується умовами теплопередачі із зовнішнього середовища у метал і теплопровідністю усередині останнього. Систему індуктор - деталь, можна розглядати як електричний трансформатор, первинною обмоткою якого є індуктор, а вторинною - контур струму у металевому об'єкті нагріву. У цій системі під час нагріву відбувається безконтактна передача електричної енергії з первинного ланцюга - індуктора у вторинний ланцюг – виріб, що нагрівається, де електрична енергія перетвориться в теплову. У теорії індукційного нагріву показано, що потужність, яка виділяється в деталі, що нагрівається, залежить від добутку коефіцієнту, що залежить від зазору між індуктором і деталлю, квадрату сили струму індуктора та квадратного кореня добутку питомого опору, магнітної проникності матеріалу об'єкта нагріву, частоти струму [72, 73].

Таким чином, за інших рівних умов (однакові розміри деталей та індуктора, незмінний струм індуктора), потужність, що розвивається у виробі, пропорційна кореню квадратному із частоти струму. Підвищення частоти струму дозволяє концентрувати в невеликому об'ємі деталі значну потужність (до 3 - 5 кВт/см<sup>2</sup>), і тим самим виконувати індукційний нагрів з великою швидкістю — до 300 — 500 °C/c [73, 74].

Зокрема, при поверхневому загартуванні застосовують режими, що забезпечують нагрів до температури загартування за час від декількох секунд до десятих часток секунди.

Швидкість нагріву сталевого виробу при використанні індукційного методу не є постійною у всьому інтервалі температур. Вона змінюється внаслідок зміни його опору й магнітної проникності сталі. Питомий опір сталі при нагріванні зростає і при досягненні температури загартування збільшується в порівнянні з вихідним у 5 - 6 разів. Магнітна проникність при підвищенні температури падає. Вище точки Кюрі вона стає рівною одиниці. Вихідна

магнітна проникність сталі залежить від напруженості магнітного поля і в умовах індукційного нагріву становить від 5 до 20. Одночасна зміна питомого опору й магнітної проникності, у міру підвищення температури, в більшості випадків приводить до зменшення переданої потужності при переході через т. Кюрі, якщо напруженість магнітного поля залишається постійною [64, 74].

Важливим явищем у індукційному нагріву є поверхневий ефект. Справа в тому, що при змінному струмі щільність струму в перетині провідника не однакова. Струм протікає переважно по поверхневим шарам провідника, і при досить високих частотах густина струму в його серцевині мізерно мала. Для спрощення кількісного обліку поверхневого ефекту вводять поняття про еквівалентну глибину проникнення струму. Вважають, що струм протікає по поверхні провідника тільки в шарі, рівному глибині проникнення, і має на цій глибині рівномірну щільність, а в більш глибоких шарах виробу струм відсутній. Величину еквівалентної глибини проникнення струму визначають із умови, що виділення теплової енергії струму однаково як у випадку дійсного, так і умовного розподілу струму [72].

Отже, глибина проникнення струму залежить від питомого опору, магнітної проникності матеріалу об'єкта нагріву, частоти струму. У шарі металу, що нагрівається, рівному глибині проникнення струму, виділяється приблизно 87 % всієї теплової енергії, збудженої в об'єкті нагріву, а інші 13 % виділяються у більш глибоких шарах. У зв'язку із цим можна вважати, що шар сталі, рівний глибині проникнення, нагрівається безпосередньо струмом, що циркулює у ньому, а більш глибокі шари нагріваються в результаті передачі теплоти від зовнішнього активного струмонесучого шару.

З енергетичної точки зору індукційний нагрів досить повно характеризується двома параметрами: значенням питомої потужності та часу нагрівання. Питомою потужністю називається потужність, що переходить в теплоту в одному квадратному сантиметрі поверхні деталі. Величина питомої потужності обумовлює швидкість нагрівання деталі. Очевидно, що чим більше питома потужність, тим швидше здійснюється нагрів [73].

Індукційний нагрів під загартування (та інші операції), з технологічної точки зору, необхідно характеризувати термічними параметрами, тому що вони обумовлюють характер і інтенсивність фазових перетворень, що відбуваються при нагріві сталі. Такими параметрами є середня швидкість нагріву в області фазових перетворень і кінцева температура процесу [74].

Кінетика індукційного нагріву, тобто зміна його температури в часі, залежить від багатьох факторів: сили струму та його частот, магнітних, електричних і теплофізичних властивостей металу, що нагрівається. У всіх випадках має місце безупинне нагрівання, що підвищує температуру, а форма термічної кривої не є постійною й залежить як від частоти, питомої потужності, так і магнітних властивостей сталі, фазових перетворень [74].

Процес нагрівання розділяється на початковий етап, з відносно великою й майже постійною швидкістю наростання температури, та етап уповільненого нагріву вище температури втрати магнітних властивостей сталі. Крім зміни фізичних властивостей на процес нагріву сталі впливають фазові перетворення, що супроводжуються поглинанням теплоти, і теплове випромінювання, що різко збільшується при високих температурах поверхні виробу. В області температур, близьких до рівноважного положення критичної точки  $A_{c1}$ , найбільший вплив на швидкість перлітно-аустенітного перетворення має різниця концентрацій вуглецю в межах аустенітного прошарку між ділянками цементиту та фериту. Чим вище температура, тим більше різниця концентрацій  $c_{\text{п}} - c_{\text{ф}}$ , і тим швидше завершується процес. Іншим фактором, що сприяє прискоренню перетворення, є збільшення коефіцієнта дифузії при підвищенні температури. Однак вплив цього фактору виявляється істотним тільки при значному підвищенні температури. Перетворення перліту в аустеніт по своїй природі - це швидкісний процес. Швидкість перетворення крупнопластинчатого та зернистого перліту в аустеніті при рівних температурах значно менше, ніж швидкість перетворення дрібних структур. Однак це розходження майже не помітно при повільному нагріванні [74].

Основним фактором, що забезпечує істотне підвищення міцності й пластичності сталі, загартованої після швидкісного нагріву, є здрібнювання зерна аустеніту й відповідне зменшення розмірів кристалів мартенситу. Чим дрібніше зерно, тим вище опір сталі крихкому руйнуванню [74 – 76].

Високочастотне загартування застосовується в промисловості для одержання виробів із твердим зносостійким поверхневим шаром і порівняно м'якою й в'язкою серцевиною. Першою й основною перевагою такого загартування, у порівнянні з наскрізним загартуванням, є зменшення крихкості деталей. Другою перевагою є зменшення деформації під час нагрівання і охолодження, що досягається за рахунок холодної серцевини. Третє - практично повне усунення окислення й виходу вуглецю при високих температурах, що при зменшенні деформації дозволяє в деяких випадках робити загартування остаточно готових деталей без шліфування. При загартуванні СВЧ виробів, що мають просту конфігурацію, застосовують одночасне нагрівання, при якому індуктором охоплюється вся ділянка виробу, що підлягає нагріванню, і температура одночасно однакова по всій ділянці. Зазор між індуктором повинен бути мінімально допустимим з технологічних міркуваннях, щоб індуктор не торкався деталі, що гартується. Практичний зазор вибирається в межах 2 - 5 мм. Якщо деталь має складну конфігурацію, то одержання рівномірного нагрівання викликає складнощі [77].

При поверхневому загартуванні, що використовує швидкий нагрів, аустенітне зерно завжди дрібніше того, котре звичайно виходить при повільному нагріванні до температури аустенізації. Така зміна структури аустеніту приводить до зменшення розмірів когерентних областей і збільшенню значень мікронапруг і деформацій у загартованій сталі. В умовах високочастотного загартування це може стати причиною підвищення твердості загартованого шару. При зниженні швидкості нагріву або підвищенні температури створюються умови для росту аустенітного зерна, що зменшує якісну перевагу мартенситу, отриманого після загартування зі швидким нагріванням. У доевтектоїдній сталі, аустенізація якої проходить у широкому інтервалі

температур, перетворення надлишкового фериту неминуче супроводжується ростом зерна аустеніту і вплив швидкого нагрівання на структуру й твердість помітно менше. Подрібнення структури мартенситу призводить до збільшення ударної в'язкості. Особливо помітно цей вплив після відпуску загартованої сталі. Зі зменшенням величини зерна аустеніту поліпшується сполучення характеристик твердості та пластичності [78].

Необхідність швидкого охолодження визначається, по-перше, деякими технологічними й тепловими факторами, по-друге, особливістю будови аустеніту, отриманого після швидкого високочастотного нагріву. Швидке охолодження запобігає вирівнюванню тепла по перетину деталі, дозволяє зберігати поверхневий характер нагріву. При недостатній швидкості охолодження структура після загартування може містити мартенсит і троостит, причому троостит буде розташовуватися сіткою навколо мартенситних об'ємів [78].

Таким чином, і умови нагрівання, і умови охолодження відіграють істотну роль у визначенні структури й властивостей загартованої сталі після індукційного нагріву. Швидке нагрівання і швидке охолодження підвищують властивості сталі. Це необхідно враховувати і при ХТО з нагрівом СВЧ.

Введення у сталь легуючих елементів вносить істотні особливості в кінетику фазових перетворень при нагріванні. Легуючі елементи впливають на структуру сталі й фазові перетворення при швидкісному нагріві: змінюють вихідний структурний стан сталі; змінюють температуру початку фазових перетворень; збільшують або зменшують стійкість карбідної фази; змінюють швидкість дифузії вуглецю в залізі. Цей вплив по-різному позначається на сталях, що відносяться до різних класів. Карбідоутворюючі легуючі елементи: хром, вольфрам, ванадій - істотно сповільнюють процеси фазових перетворень. Це може бути пов'язано, головним чином, з великою стійкістю карбідів, а також з деяким зменшенням швидкості дифузії вуглецю в залізі [74].

При швидкому нагріванні сталі, легової карбідоутворюючими елементами, перетворення перліту в аустеніт протікає в інтервалі температур. Температура, при якій процес перетворення легового перліту в аустеніт

протікає найбільш інтенсивно, зміщається в область більш високих температур і зазвичай збігається з температурою магнітного перетворення сталі. У деяких випадках при сильному легуванні фазові перетворення починаються вище точки Кюрі (наприклад у сталі X12) [75].

У зв'язку з тим, що перетворення в сталі, легованої карбідотворюючими елементами, йдуть значно повільніше, ніж в вуглецевій сталі, зростає роль вихідної структури.

Вплив хрому на кінетику розчину карбідної фази свідчать про значний вплив швидкості нагріву та повноту фазових перетворень при загартуванні хромистої сталі. При температурі вище 1200 °С починається інтенсивне розчинення карбідів. Зменшення кількості карбідної фази при гартуванні від температур, що перевищують 1260-1270 °С, викликано початком плавлення сталі та появою у структурі сталі, загартованої від цих температур, ділянок ледебуритної евтектики [76].

Одним зі способів пришвидшення ХТО металів є використання струмів високої частоти. Електромагнітне поле використовується як для зменшення часу нагріву виробу, так і для попередньої активізації газового середовища [79].

Крім цього, слід відмітити такі способи інтенсифікації борування, котрі зазначені в літературі: вплив магнітного поля, обробка ультразвуком, обробка у псевдозрідженому середовищі, пропускання струмів через обмазку, використання енергії ендотермічної реакції. Спроба поєднання декількох методів (наприклад обробка СВЧ та ультразвуковими коливаннями) за даними [80, 81, 82, 83, 84, 85] є недоцільними.

У табл. 1.5 приведені данні по боруванню з нагрівом СВЧ за даними [86-88]. З табл. 1.5 видно, що більшість дослідників використовувало індукційний нагрів як альтернативне джерело пічному нагріву з достатньо великою тривалістю нагріву. Так випробувано процес газового борування в середовищі водню й диборану з індукційним нагрівом [79]. Зразки діаметром 20 мм підвішували усередині скляної посудини з подвійними стінками (робочий обсяг 1000 см<sup>3</sup>), охолоджуваного водою. Нагрів СВЧ проводився за допомогою

генератора ЛГ-60 (6 кВт, 150-200 кГц), електричний режим якого вирівнювався регулюванням зворотного зв'язку. Суміш  $B_2H_6 + H_2$  подавали в посудину знизу. Відпрацьований газ ішов через пастки з водою. Результати газового борування при температурі 950 °С, при нагріві СВЧ, протягом 2 годин формується шар товщиною 150 мкм. Боровані шари на сталі 45, отримані в газовому середовищі при нагріві СВЧ, мають мікротвердість 1700-2000 кгс/мм<sup>2</sup>.

Таблиця 1.5 – Борування з використанням СВЧ нагріву

Сталь	t, °С	τ	V <sub>н</sub> , °С/с	h шару	HV, кгс/мм <sup>2</sup>	Мікротвердість, кгс/мм <sup>2</sup>	Спосіб	Зауваження
45	850	2-6 год	-	110-200 мкм	1700-2000	-	Газове, у середовищі $B_2H_6+H_2$	-
	1200	2-3 хв	-	100-125 мкм	1000-1100	1150-1200	Паста: 50% $B_4C+50\% Na_3AlF_6$	-
У8	1100	30 с	-	40 мкм	900-1000	1050-1150	Паста: 50% $B_4C+$ 50% $Na_3AlF_6$	-
	1200	30 - 120 с	50	160-360	900-1000	1050-1150	Паста: 50% $B_4C +$ 50% $Na_3AlF_6$	-
	1300	30 с	-	250	900-1000	1050-1150	Паста: 50% $B_4C+50\% Na_3AlF_6$	Можливе плавлення
У10	1200	2-3 хв	-	100-125	1000-1100	1150-1200	Паста: 50% $B_4C+50\% Na_3AlF_6$	-

Більш просто здійснюється борування в спеціальних пастах. Борування проводили в пасті, що складається з 50 % порошку карбіду бору (розмір часток 240-270 меш.) і 50% кріоліту  $Na_3AlF_6$ . Зв'язуючим матеріалом служив гідролізований етилсилікат. Після просушування пасти (протягом 1 год при 200 °С) на зразках вуглецевих сталей при 1200 °С за 2 - 3 хв. утворювалися боровані шари глибиною 100-125 мкм. Для одержання такої ж глибини шарів при

традиційних методах борування потрібно набагато більше часу. Так, для одержання шарів тієї ж глибини при боруванні з розплавом, що містить 40%  $B_4C$  та 60%  $Na_2B_4O_7$  при 1100 °С, потрібно в 30-40 разів, а при насиченні з порошкових середовищ в 50-60 разів більший час [89].

За даними [87] для борування сталі 45 з нагрівом СВЧ запропонований склад суміші: до 30% аморфного бору, до 20%  $B_4C$ , до 3%  $KBF_4$ , до 3% кріоліту. Процес тривав 2 хвилини при температурі 950 - 1000 °С. Результатом борування, були дифузійні шари глибиною не більше 165 мкм для сталі 20 та 60 мкм для сталі У8. Зносостійкість збільшилась у 5 разів.

У публікації [86] авторами було проведено борування патрубків з використанням нагріву СВЧ. Боруванню піддавалась сталь 38ХНМ з обмазкою  $B_4C$  на полівиниловому спирті (товщина обмазки 0,2-0,3 мм). Процес протікав при температурах 1170 - 1180 °С (температуру контролювали за допомогою фотооптичного пірометра). Так, за 10 - 20 с товщина боридного шару, за даними авторів, досягала 10-50 мкм, а при тривалості процесу 30 с – товщина досягала 200 – 220 мкм. Твердість отриманих шарів була дещо нижче звичайної і становила HV 920-980. Зносостійкість зразків внаслідок борування зросла у 8 разів. За думкою авторів, процес борування забезпечується виділенням з  $B_4C$  за участю кисню повітря вільних атомів бору, які взаємодіють з залізом сталі при температурі 1175 °С та утворюють боридні шари.

Таким чином вказані вище технології борування з нагрівом СВЧ більше нагадують короткотривале пічне борування, ніж принципово нову технологію.

В літературі зустрічається досить обмежена кількість даних щодо структури борованих шарів після нагріву СВЧ. Приводяться, наприклад, результати досліджень морфології борованого шару евтектичного типу, а також структури на границі розділу борований шар – перехідна зона [90].

Боровані шари евтектичної будови зазвичай одержують при насиченні з паст в умовах швидкісного електронагріву до температур, що перевищують температуру плавлення потрійної (Fe-B-C) або подвійної (Fe-B) евтектики [91]. Їх можна одержати також шляхом оплавлення одно- та двофазних боридних

шарів лазерним променем або при нагріві струмами високої частоти (СВЧ) у вакуумі або захисних середовищах, боруванням у порошкових сумішах [92, 93, 94].

При боруванні сталей утворення евтектики починається на границі «боридний шар - перехідна зона», потім вона швидко поширюється як у сторону основного металу, так і до поверхні (рис. 1.4 і 1.5).

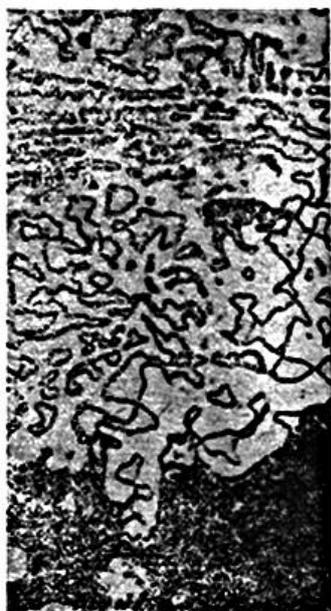


Рисунок 1.4 – Мікроструктура борованого шару евтектичного типу (сталь 45)×800



Рисунок 1.5 – Утворення евтектики на границі розділу борований шар-перехідна зона (сталь 40)×200

Структура шару, що формується, визначається способом борування, температурою процесу, часом витримки, швидкістю охолодження і може бути як чисто евтектичною, так і до- або заевтектичною з різним ступенем дисперсності.

Незважаючи на певні неясності в механізмі формування борованих шарів евтектичного типу й недоробки в технології їхнього одержання, дослідники відзначають їх високі експлуатаційні властивості. Дані шари мають меншу крихкість і схильністю до сколювання [92, 94].

Відомо, що службові властивості борованих виробів залежать, головним чином, від товщини, структури й властивостей боридної зони. Проте істотний

вплив на працездатність борованих деталей здійснює і перехідна зона. Зокрема її товщина, хімічний склад і структура визначають характер розподілу залишкових напруг, міцність зв'язку боридного шару з основним металом, схильність його до сколювання, умови утворення й розвитку втомних тріщин, можливість продавлювання шару. Тому, вплив структури перехідної зони на зазначені властивості варто враховувати при виборі сталей і призначення режиму насичення [90, 92, 93, 94].

Таким чином, детальні дослідження структур борованих шарів після індукційного нагріву відсутні, а уривчаста інформація не дає змогу систематизувати данні щодо впливу на них різних швидкостей нагріву. Питання щодо морфології, особливостей фазового складу та структури борованих з нагрівом СВЧ шарів потребують додаткового вивчення, аналізу і узагальнення.

### **1.8 Ерозійне зношування**

Ерозійне зношування є однією з головних причин, яке стримує подовження безупинної роботи парових турбін та зменшення кількості і тривалості ремонтних простоїв. Для підвищення ерозійної стійкості лопаток парових і газових турбін застосовують методи осадження і дифузійного насичення металами, конденсаційні покриття (азотування, багатокомпонентні покриття), електроіскрове зміцнення робочої поверхні, загартування СВЧ кромки лопаток, припайку захисних пластин, наплавку твердосплавними сталітовими сплавами, термомеханічну обробку поверхні, розробляються нові, складнолеговані сталі ферито-мартенситного класу, жароміцні сплави, застосовується об'ємне та поверхневе модифікування тощо [38, 95 - 98]. Але повністю вирішити проблему ерозійного зносу найбільш відповідального обладнання парової турбіни це не дозволяє.

Початок дії ерозійного впливу починається зі збільшення в металі лопатки густини дислокацій (до  $10^{12}$ - $10^{13}$  см<sup>-2</sup>) під дією джерел зношування та наступного деформування поверхні [99]. Це в подальшому призводить до локального тріщиноутворення в поверхневому шарі ще на етапі “інкубаційного періоду”

зношування, тобто тоді, коли видимого ерозійного руйнування не спостерігається. Зародкові мікротріщини при їх розкритті призводять до локального руйнування.

Опір поверхні лопатки турбіни краплеударному впливу вологого пару саме на початковому етапі є найважливішим. Тому зміцнена поверхня повинна мати не тільки високу твердість, але й хороші зв'язки з матеріалом серцевини. При цьому енергія краплеударного впливу повинна передаватися через тверду, зміцнену поверхню до в'язкої серцевини. Таким чином, при каплеударній дії матеріал повинен мати змогу до релаксації напруги і деформування.

### **1.9 Застосування дифузійних шарів у якості підкладки при реалізації методів фізичного осадження**

Методи вакуумно-катодного і магнетронного розпилення дозволяють отримати тверді, одно- та багат шарові покриття з метою отримання надтвердого стану у тонких поверхнях [100]. На різноманітні підкладки наносять карбіди, нітриди, бориди [101]. Найпопулярнішими є нітриди та їх композиції, в основному TiN, CrN, MoN, ZrN тощо [101, 102]. Практично завжди матеріал виробу має значну різницю по твердості з матеріалом покриття. Наприклад аустенітна сталь має твердість 1,5 ГПа, а твердість покриття TiN може досягати 30 ГПа. Така різниця не сприяє підвищенню адгезійної міцності, особливо в умовах продавлювання [101]. Тому дифузійні шари, отримані шляхом хіміко-термічної обробки можуть слугувати буферною підкладкою, зменшуючи продавлювання при великих контактних навантаженнях. Так відома комбінована обробка, яка полягає в азотуванні сталі з наступним нанесенням вакуумного покриття. При цьому можливі проблеми з адгезією внаслідок виділення крихких нітридів заліза чи м'якого твердого розчину азоту у залізі [100]. Для ефективного «зчеплення» шарів і підкладки ефективним способом є іонне травлення [100, 101].

Боридні шари переважають за твердістю азотовані та мають текстуру росту, тому є перспективними на роль проміжного «буферу» між осадженим покриттям і поверхнею основного матеріалу.

### **Висновки до розділу 1**

В результаті аналізу джерел інформації можна зробити висновки:

1. Насичення поверхневих шарів бором є одним з найефективніших методів підвищення зносостійкості конструкційних сталей. Бориди заліза забезпечують значний рівень мікротвердості, а за товщиною борований шар поступається тільки цементованим шарам. При цьому важливим аспектом є можливість отримання зміцненого шару на значну глибину, рівень якої зменшує ризик продавлювання.

2. Борування з паст дозволяє проводити локальне зміцнення великих за розмірами деталей без застосування складного і дорогого вакуумного або пічного обладнання.

3. Борування з індукційним нагрівом дозволяє здійснювати локальну обробку складних за конфігурацією деталей внепічним способом та скоротити тривалість насичення до декількох секунд або хвилин.

4. Аналіз літератури показав певні переваги борування в порівнянні з іншими методами ХТО та можливість його використання разом з нагрівом СВЧ. В той же час багато питань щодо такого поєднання залишаються відкритими або такими, що на даний час взагалі не досліджувались. Відсутні уявлення і зв'язності щодо впливу головного фактору індукційної обробки – швидкості нагріву – на розвиток дифузійних процесів при боруванні, на особливості фазо- та структуроутворення в умовах швидкісного борування, відсутні дані стосовно аналізу специфічного впливу швидкості нагріву на експлуатаційні властивості борованих виробів.

## РОЗДІЛ 2

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

**2.1 Об'єкти для ХТО та їх обробка**

Для проведення експериментів були обрані сталі, які широко використовуються в машинобудуванні та турбінобудуванні. Використані сталі різних класів і призначення, що дозволило детально вивчити будову дифузійних шарів після різних режимів ХТО, вплив вуглецю і легованих елементів на формування поверхневих шарів при боруванні в залежності від технологічних параметрів поверхневої обробки.

В дослідженнях використовували сталі 40, 40X, 15X11МФ, Х46Cr13 (1.4034), AISI 304, хімічний склад яких наведено у табл. 2.1,

Таблиця 2.1 – Хімічний склад сталей, що борувалися

Марка сталі	Хімічний склад, % ваг.							
	C	Cr	Ni	Cu	Mn	Si	S	P
40	0,41	0,23	0,11	0,11	0,6	0,17	0,023	0,030
40X	0,41	1,1	0,15	0,11	0,7	0,19	0,025	0,030
15X11МФ	0,11	11,1	0,23	0,15	0,65	0,15	0,021	0,029
Х46Cr13	0,46	13,4	0,3	0,04	0,3	0,35	0,027	0,031
AISI 304	0,08	17,7	9,1	0,11	0,3	0,1	0,02	0,027

Сталь 40X відноситься до якісних конструкційних сталей перлітного класу. У рівноважному стані має структуру перліт + ферит. Застосовується для виготовлення плунжерів, штоків, колінчатих та кулачкових валів, шпинделі, рейки та інші деталі підвищеної міцності.

Нержавіюча сталь 15X11МФ широко застосовується у турбінобудуванні. Вона призначена для виготовлення робочих і соплових лопаток парових турбін з робочою температурою 540 - 560 °С. Має високі нержавіючі властивості, високу прогартованість в товстих перетинах, здатна до гартування на повітрі, має

невисокий коефіцієнт термічного розширення. До сталей, які призначені для виготовлення лопаток парових турбін висуваються особливі вимоги у зв'язку зі специфічними умовами експлуатації. Матеріал для лопаток турбін повинен володіти: високою жароміцністю й жаростійкістю, корозійною стійкістю, підвищеним опором тертю [38]. З цих причин, зміцнююча обробка саме цієї сталі представляє найбільшу цікавість. Сталь 15X11MФ відноситься до мартенситного класу та групи корозійно- та жаростійких сталей.

Критична точка  $A_{C3} = 880 \text{ }^\circ\text{C}$ . В окремих джерелах виділяють температуру критичної точки  $A_{C1} = 820 \text{ }^\circ\text{C}$ , однак, якогось вирішального значення для практики ТО дана критична точка немає [103].

Термокінетична діаграма приведена на рис. 2.1 [104].

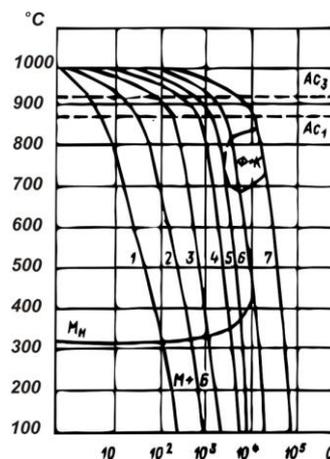


Рисунок 2.1 – Термокінетична діаграма сталі 15X11MФ [104]

Слід зазначити, що на приведеній діаграмі критичні точки мають вищий рівень, ніж приведені у деяких джерелах інформації, крім того, інколи зона утворення карбідних фаз займає більшу площу, ніж приведено на діаграмі. Однак, ці обставини суттєво не позначаються на використаних нами режимах термічної обробки (особливо у випадку застосування швидкісного нагріву, адже перехід  $\alpha \rightarrow \gamma$  буде зміщений до більш високих температур, а розпад карбідів розпочнеться при температурах, вищих за  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Температури борування у всіх випадках знаходилась у зоні існування  $\gamma\text{-Fe}$ .

З термодинамічної діаграми видно, що при дуже повільному охолодженні (вектори швидкості 6-7 на діаграмі) можливе перлітне перетворення з утворенням структур, схожих за морфологією зі структурами, утвореними після гартування та наступного високого відпуску (соорбіту). При відносно повільному охолодженні (зі швидкістю 800-400 град/год) формується ферито-карбідна суміш. При інтенсивному охолодженні, особливо на поверхні, утворюється структури мартенситного (вектор швидкості 1 на діаграмі) або мартенситно-бейнітного типу (вектори швидкості 2-3 на діаграмі). Отримання тих чи інших структур впливає як на умови проведення поверхневої обробки, так і на механічні властивості матеріалу всього виробу.

Для отримання оптимальних механічних властивостей даної сталі використовують гартування з охолодженням у маслі або нормалізацію з температури нагріву 1050 - 1100 °С та наступний відпуск при 680-750 °С з охолодженням на повітрі. При цьому бажано забезпечити більш повне розчинення карбідів та виділення їх у дисперсному вигляді, а також утворення інтерметалідних фаз, що позитивно відображається на механічних властивостях сталі. Пластичні властивості сталі також достатньо високі після нормалізації, гартування та наступного високого відпуску.

Сталь 15X11МФ містить 0,15% вуглецю, який сприяє утворенню карбідів, з міцними міжатомними зв'язками. Леговані елементи зменшують рухомість вуглецю у зв'язку з тим, що вуглець утворює більш міцні зв'язки з Мо, V, Cr, ніж з Fe. Мо підвищує жароміцність та корозійну стійкість залізних сплавів. Він зменшує дифузійну рухомість, тим самим зберігає механічні властивості при підвищених температурах. Мо у сталі 15X11МФ - 0,6%. V також підвищує жароміцність у складі з Мо та С. V у сталі 15X11МФ 0,3%. Головна роль Cr в сталі 15X11МФ – це підвищення корозійної стійкості. Оскільки Cr в складі сталі ~ 11%, то корозійну захищеність сталі можна оцінити як задовільну. Si у дану сталь водять для розкислення. Si зменшує коефіцієнт дифузії С, спонукаючи до більш стабільної структури при відпуску. Однак Si впливає на розмір зерна у сторону його росту, а також зменшує пластичні властивості сталі [103, 104].

Приведені данні є важливими для практики ХТО, оскільки хімічний склад та структура сталі впливають на результат дифузійного насичення. Крім того, потрібно пам'ятати при високі механічні властивості сталі 15X11МФ, оскільки в будь-якому разі технологія зміцнення поверхні не повинна знижувати характеристики міцності та ударної в'язкості основного металу (серцевини).

Сталь X46Cr13, як і 15X11МФ, відноситься до сталей мартенситного класу, однак має значно більший вміст вуглецю, за рахунок чого у структурі даної сталі виявляються карбіди хрому. Тому такі сталі за ступенем легуваності є аналогами, але помітно відрізняються за складом вуглецю, що є важливим при вивченні особливостей фазоутворення у боридних шарах при зміцненні високолегованих сталей.

Швидкість росту зерна в даних сталях невелика до тих пір, поки не досягається температура переходу в область  $\delta$ -фериту ( $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Наявність карбідів, що мають порівняно високу температуру розчинення в аустеніті, затримують ріст зерна. Нагрівання сталі до температур вищих  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$  сприяє виділенню з аустеніту  $\delta$ -фериту, поряд з яким залишається аустеніт (до  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), що сильно сповільнює ріст зерна в порівнянні із чисто феритною фазою [105, 106].

Сталь AISI 304 термічно не зміцнюється, тому представляє практичний інтерес, як об'єкта для поверхневого зміцнення. Окрім цього, як, буде показано нижче, структура аустенітної сталі добре демонструє особливості зернограничного механізму дифузії бору.

Зразки із досліджених сталей виготовлялись із прутків квадратного перетину (для підготовки зразків для випробувань на ударний згин) або із прутків круглого перетину. Значна частина зразків виготовлялась безпосередньо з натурних лопаток турбін із сталі 15X11МФ.

Борування проводилося з використанням паст, які наносились на поверхню зразків та натурних виробів шаром товщиною  $\sim 1\text{ мм}$ .

Для виготовлення паст використовували наступні складові: речовина-постачальник активних атомів бору; активатор; зв'язуюче.

Речовина-постачальник активних атомів бору є основною складовою пасти та забезпечує надходження атомарного бору до поверхні металу, що насичується.

Основними вимогами до компонентів насичуючої пасти є: стійкість до окислення та вологи; низька температура дисоціації; підвищені адгезійні властивості; певна зернистість порошку; бездефіцитність та низька собівартість.

В експериментах в якості речовини-постачальника активних атомів бору використовували технічний карбід бору  $B_4C$  (ГОСТ 5744 – 85) [107] зернистістю 160 мкм, 60 мкм, 50 мкм.  $B_4C$  має гексагональну решітку з параметрами  $a = 5,62 \text{ \AA}$ ,  $c = 12 \text{ \AA}$  [31], мікротвердість  $B_4C$  становить  $4260 \pm 280 \text{ кг}\cdot\text{с}/\text{мм}^2$ , а також має високу температуру плавлення  $T_{пл} = 2350 \text{ }^\circ\text{C}$  і, відповідно, високу температуру дисоціації (1200 - 1300  $^\circ\text{C}$ ) (табл. 2.2).

Таблиця 2.2 – Вагова частка речовин у порошку карбіду бора [107]

Зернистість	Вагова частка компонентів, %		
	$B_4C$ , не менше	$B_2O_3$ , не більше	C, не більше
6	96	0,2	3

Дана речовина має достатньо високу стійкість до окислення, високу вологостійкість та малу тенденцію до спікання (в залежності від зернистості спікання спостерігається при температурі 1000-1100  $^\circ\text{C}$ ).

Крім того, слід відзначити, що теоретична температура дисоціації цієї речовини знижується в присутності поверхні металу. Вихідними продуктами при взаємодії  $B_4C$  з активатором є бор фториди типу  $BF_3$ ,  $BF_2$ ,  $BF$ , а також атомарний бор. Бор має атомний діаметр  $1,78 \text{ \AA}$ , різниця між атомними діаметрами заліза та бору становить  $0,76 \text{ \AA}$  (що найменше у порівнянні з воднем, азотом, вуглецем).

Для зниження температури дисоціації  $B_4C$  необхідно вводити активатори. В якості активатору використовували фтористий натрій ( $NaF$ ). Ця сіль є однією

з ефективніших та доступніших і має порівняно низьку вільну енергію проходження хімічної реакції ( $\Delta G_0 = -543,3$  кДж/моль). Відомо, що застосування активатора в кількості більше 7% є недоцільним у зв'язку з надмірною активністю середовища насичення. При цьому утворення активних атомів бору можливо по наступній реакції:  $B_4C + 4NaF + 2O_2 = 2BF + CO_2 + 2NaO$ ;  $3BF = 2B + BF_3$ .

Передбачається аналогічна реакція за участю аморфного бору. Однак, у присутності кисню при підвищених температурах, бор активно окислюється:  $4B + 3O_2 = 2B_2O_3$  (при  $> 700$  °C).

Слід зазначити, що ряд дослідників припускають протікання реакції за участю аморфного бору по-іншому. У пропонованому ними поясненні, активація процесу відбувається завдяки перетворенню аморфного бору в  $B_2O_3$ ,  $B_2O_2$ , які є основними постачальниками атомарного бору:  $B_2O_3 + B_4C = 4B + B_2O_2 + CO$ .

Дрібнодисперсний порошок  $Al_2O_3$ , як вважають більшість дослідників, потрібно вносити в склад пасти в якості наповнювача, що буде перешкоджати передчасному спіканню обмазки. Однак, слід зазначити, що  $Al_2O_3$  у присутності  $NaF$  і  $KBF_4$  і температурі 950 °C може здобувати значення флюсу. При цьому можливо виділення чистого алюмінію й протікання реакції:  $B_2O_3 + 2Al = 2Al_2O_3 + 2B$ . Оскільки у порошку карбіду бору завжди присутня певна частка  $B_2O_3$ , а також окислення бору. Тому вважається, що  $Al_2O_3$  в присутності відновників сприяє певному захисту від окислення.

Крім того, збільшення вмісту  $Al_2O_3$  у суміші (50 %  $B_4C$  + 43%  $Al_2O_3$  + 4%  $NaCl$  + 3%  $KBF_4$ ) за рахунок зменшення кількості активної речовини і часткової заміни активатора в сильного впливу високотемпературного окисного середовища є можливість протіканню захисних окисно-відновних процесів по реакції:  $8Al + 3Fe_3O_4 = 9Fe + 4Al_2O_3$ .

Таким чином в присутності певної частки алюмінію чи навіть  $Al_2O_3$  в присутності сильних відновників реак насичення може теоретично протікати навіть нанепідготовлену окислену поверхню сталюого виробу.

За іншим даними вважається, що  $\text{KBF}_4$ , внаслідок дії високих температур, розкладається з виділенням активного каталізатора  $\text{BF}_6$  [110].

Оскільки при нагріві інтенсивно відбуваються процеси окислення, то при тривалих пічних процесах зона насичення потребує захисту від зовнішнього середовища. Для здійснення такого захисту було застосовано захисну засипку у вигляді борної кислоти. Практично відразу ж після завантаження у піч, у захисній засипці починає протікати хімічна реакція:  $2\text{H}_3\text{BO}_3 \xrightarrow{t} \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , у результаті якої утвориться борний ангідрид у розплавленому виді. Відомо, що  $\text{B}_2\text{O}_3$  практично не пропускає газоподібні речовини, і продукти виділення із суміші, що насичує. По суті  $\text{B}_2\text{O}_3$  у розплавленому вигляді відіграє роль своєрідного плавикового затвору [25, 27, 108 - 110].

Після пічного борування для виймання зразків з лотка необхідно використовувати здатність  $\text{B}_2\text{O}_3$  розчинятися у воді:  $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{BO}_3$ .

Закріплення на зразках пасти відбувалось завдяки наявності в ній зв'язуючого, а саме, клею типу КМЦ [111]. Консистенція обмазок змінювалась за рахунок розведення водою з наступним просушуванням нанесеної пасти.

## 2.2 Методика борування при пічному і швидкісному нагріванні

Для борування спочатку готувалась суміш, яка складається з порошків  $\text{NaF}$  (25 г) та  $\text{B}_4\text{C}$  (75 г). Після цього суміш змішується з клеєм і, таким чином, отримується паста для борування. Зразки обмазуються сумішшю і при пічному боруванні завантажуються у лоток. Після цього лоток засипається відпрацьованою сумішшю та завантажується у прогріту піч. У випадку пічного борування після нанесення пасти зразки розподілялись по лоткам з наступним засипанням захисною сумішшю. Захисна суміш складалась з дрібнодисперсного порошку, глини та борної кислоти ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) і забезпечувала захист від окиснення при довготривалих процесах у печі. Захисна засипка відігравала роль бар'єру для атмосферного кисню та газоподібних борфторидів.

Борування зразків проводились у печі з окисною атмосферою, з нагріванням до температур в інтервалі 900 - 1200 °С. Витримка при боруванні

складала від 15 хвилин до 3 годин. Охолодження після буровання проводилось на повітрі.

Для нагріву використовувалась "Електропіч СНО 7,2/1300 И4ПР" та програмний вимірювач-регулятор "ТРМ251". Температура печі перевірялась за допомогою безконтактного інфрачервоного дистанційного термометра MS6550В.

Для визначення температури нагріву та встановлення швидкості нагріву зразків використовувались термопари з записом кривої нагріву на комп'ютері через аналогово-цифровий перетворювач (АЦП). АЦП необхідний для переводу аналогового сигналу ТЕДС з термопари у цифровий вид та формування масиву даних. Принципова схема АЦП показана на рис. 2.2.

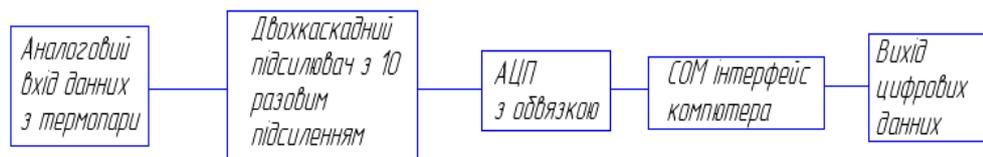


Рисунок 2.2 – Принципова схема АЦП

У роботі використовувався АЦП послідовного наближення, блок-схема якого приведена на рис. 2.3.

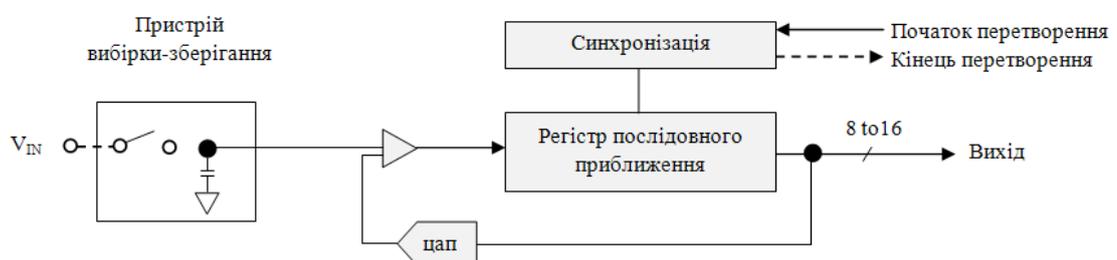


Рисунок 2.3 – Блок-схема АЦП послідовного наближення

У АЦП, який задіяний у вимірюваннях, досягнутий компроміс між результуючими характеристиками та швидкодією. Таким чином, був обраний 10

- розрядний АЦП TLC1549С фірми Texas instruments [112], роздільна здатність якого була підвищена на порядок застосованої у схемі підсилювача LC 1009 фірми Leners instruments. Дані типи АЦП відрізняються доступністю, невеликою вартістю, малим споживанням енергії та простотою у застосуванні. Характеристика АЦП приведена у табл. 2.3.

Таблиця 2.3 – Характеристика АЦП [112]

Параметри	Позначення	min	середнє	max	Одиниці вимірювання
Розрядність			10		Біт
Підтримуюча напруга	$V_{cc}$	4,5	5	5,5	В
Вхідна напруга	$V_1$	0,3	$\pm 20$	+0,3	В
Вихідна напруга	$V_2$	0,3	$\pm 30$	+0,3	В
Опорна напруга	$V_{ref} = V_{cc}$	2,5		$V_{cc}+0,2$	В
Частота внутрішнього генератора				2,1	МГц
Загальний час циклу рахунку даних	$t_c$			21	мкс
Загальна помилка оцифрування			$\pm 1$		LSB*

\*1LSB = 4,8 мВ

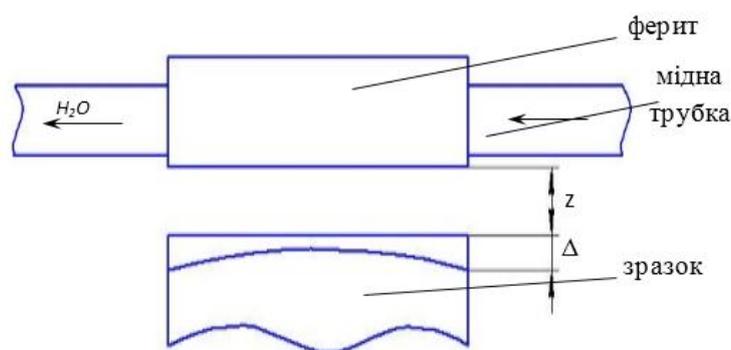
Як видно з таблиці 2.3 послідовний 10 розрядний АЦП дозволяє отримати компроміс між точністю та швидкодією. Приведена розрядність та внутрішня частота генератора дозволяє забезпечити швидкість виміру в кожні 10 мс. Підтримуюча напруга у 5 В дозволяє мати резерв по посиленню сигналу, що і було зроблено операційним підсилювачем. Вцілому сигнал від термопари було посилено у 10 разів, хоча підсилювача LC 1009 може забезпечити і 100 кратне посилення сигналу. Загальна помилка оцифрування показує точність вимірів. Точність зростає при посиленні сигналу. Так при посиленні у 10 разів точність виміру ТЕДС, що генерується термопарою становить 0,48 мВ. Посилення сигналу у 100 разів вносить певну невизначеність помилки, оскільки при посиленні сигналу залежність посилення відхиляється від лінійного ходу.

Драйвер та програма збору даних, а також вивід даних написаний у пакеті Visual Basic. Лістинг програми наведено у додатку А [113, 114].

Структурно програмне забезпечення складається з: вхідних та вихідних установок обміну даними та описом змінних; саме драйверу для АЦП; апарату засобів перерахунку ТЕДС у градуси з урахуванням поправок; програмних засобів виводу масиву даних в окремий файл (Microsoft Excel).

Після запису масиву даних відбувалась побудова графіку залежності від температури та часу з наступною обробкою у пакеті MatLab 7. З цих графіків робились висновки щодо температури та швидкості нагріву.

Швидкісний нагрів СВЧ здійснювався за допомогою генератора струмів високої частоти (з частотою 440000 Гц) із застосуванням індукторів рівного типу. Для отримання високих показників питомої потужності на індукторі прикріплювався феритовий магнітопровід. Зазор між індуктором і зразком знаходився в межах  $1 \div 1,5$  мм, що лімітується головним чином товщиною пасти (рис. 2.4).



$\Delta$  – поверхнева зона, де виділяється основна частина енергії,  $z$  – зазор між індуктором та деталлю

Рисунок 2.4 – Схема індуктор-деталь

Безпосередньо нагрів здійснюється генератором ВЧГ - 60 / 0,44.

Нагрів зразків з нанесеною пастою проводився шляхом безперервно-послідовного переміщення зразка повз індуктор з відносною швидкістю  $10 \div 30$  мм/с.

Температура нагрівання варіювалась від 1050 до 1300 °С, швидкість нагріву від 150 до 1200 °С/с. Швидкісне борування проводилось без витримки при температурі нагрівання з наступним охолодженням на повітрі або в воді.

Для виміру температури при нагріві СВЧ використовували термопари діаметром від 0,4 до 0,05 мм.

Термопара приварювалась у місці нагріву до поверхні зразка, після чого наносилась паста. Для виміру температури, запису кривих нагріву та визначення швидкості нагріву термопара приєднувалась до АЦП який, в свою чергу, підєднувався до комп'ютеру. Швидкість нагріву вираховувалась по відношенню максимально досягнутої температури до часу, за який відбувся нагрів.

Після приварки термопар та нанесення пасти зразки закріплювали у спеціальне обладнання ( рис. 2.5).

Дане обладнання являється аналогом механізму, який використовується на АТ «Турбоатом» для поверхневого протиерозійного зміцнення вхідних кромek лопаток парових турбін в режимі поверхневого гартування з нагрівом СВЧ.

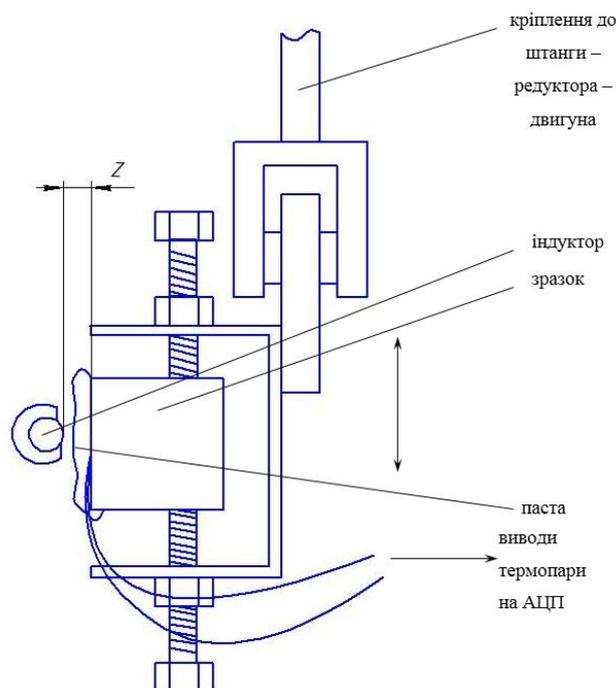


Рисунок 2.5 – Схема розташування підготовленого зразка-деталі на спеціальному обладнанні

Використана методологія дослідження дозволяє застосовувати діюче промислове обладнання практично без конструкційних змін.

### 2.3 Металографічні дослідження

Процес підготовки шарів та їх травлення проводився згідно зі стандартною методикою. Для травлення вуглецевих та низьколегованих сталей застосовувався 10% розчин  $\text{HNO}_3$  у спирті. Для травлення сталі 15X11МФ використовувався реактив: 50%  $\text{HNO}_3$ +30%  $\text{FeCl}_2$  + 20%  $\text{H}_2\text{O}$ . Застосовувалось кольорове травлення при нагріванні до 45 °С у реактиві: 1 %  $\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}(\text{NO}_2)_3$  + 33 %  $\text{NaOH}$  + 66 %  $\text{H}_2\text{O}$ . При цьому борид  $\text{Fe}_2\text{B}$  забарвлюється у коричневий колір, а  $\text{Fe}_2\text{V}$  – у жовтий [115]. Металографічний аналіз проводився за допомогою металографічного мікроскопа ZEISS AXIO Vert.A1 при збільшеннях в 50, 200, 500, 1000 крат.

### 2.4 Виміри мікротвердості та напруження сколювання

Мікротвердість вимірювали на приладі ПМТ–3 при навантаженні 10 – 200 грам, за стандартною методикою [115], як правило, на поперечних мікрошліфах ( рис. 2.6 ). Перед виміром мікротвердості зразків, юстування приладу проводиться шляхом виміру мікротвердості монокристалів  $\text{NaCl}$ , які були попередньо відпалені, при навантаженні 20 грам.

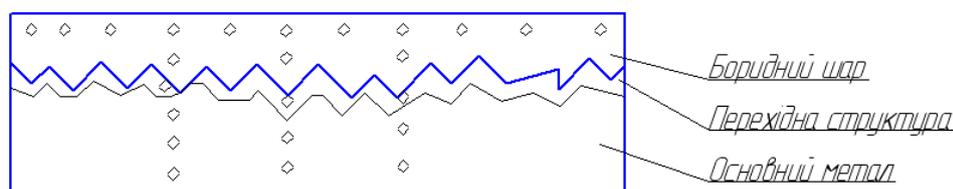


Рисунок 2.6 – Схема виміру мікротвердості на борованих зразках.

В більшості випадків застосовувалось навантаження 200 грам.

Напруження сколювання оцінювались за методикою, описаною у [116]. Суть даної методики полягає у поступовому наблизенні відбитків виміру

мікротвердості до краю шліфа. Виміри з наближенням до краю відбуваються до тих пір, поки кришка фаза не сколюється. Критичну відстань від центру відбитку до краю зразка визначають вимірами, як і діагональ відбитків, і застосовують у розрахунках. Напруження сколювання оцінювалось за формулою:

$$\sigma_{ск}=0,174P/(2L^2+CL) \quad (2.1)$$

де  $P$  – навантаження, гр.;

$L$  – довжина від відбитку до краю шару, при якій невідбувається сколювання середня довжина діагоналей, мкм;

$C$  – діагональ відбитку.

Метод є непридатним до пластичних структур, оскільки на них добитись сколювання практично неможливо. Сповзання індентору з краю шліфа невраховується.

## 2.5 Випробування на ударну в'язкість та зносостійкість

Для випробування на ударну в'язкість використовували маятниковий копер типу 2130 КМ-03. Розміри зразків стандартні з U подібним надрізом. Боровані шари формувались по бокам зразків, як показано на рис. 2.7.

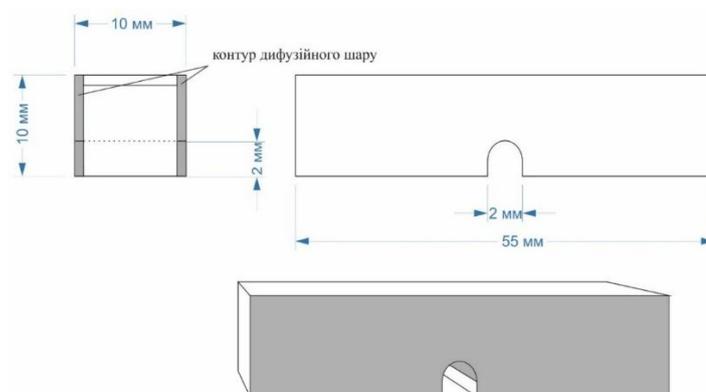


Рисунок 2.7 – Схема розташування борованих шарів на зразку для випробування на ударний згин

Випробування на ерозійне зношування проводилось по прискореній методиці під дією абразивних часток прискорених стислим повітрям на протязі від 1 до 7,5 годин. Контроль зношування проводився зваженням зразків через кожний час випробування на аналітичних важелях з точністю  $\pm 1$  мг. Випробування припинялось при суттєвій зміні геометрії зразка. Випробування проводилось під кутами  $45^\circ$  та  $90^\circ$  (по нормалі) відносно поверхні. Випробування проводилось на стаціонарній піскоструйній машині. Схема випробування представлена на рис. 2.8.

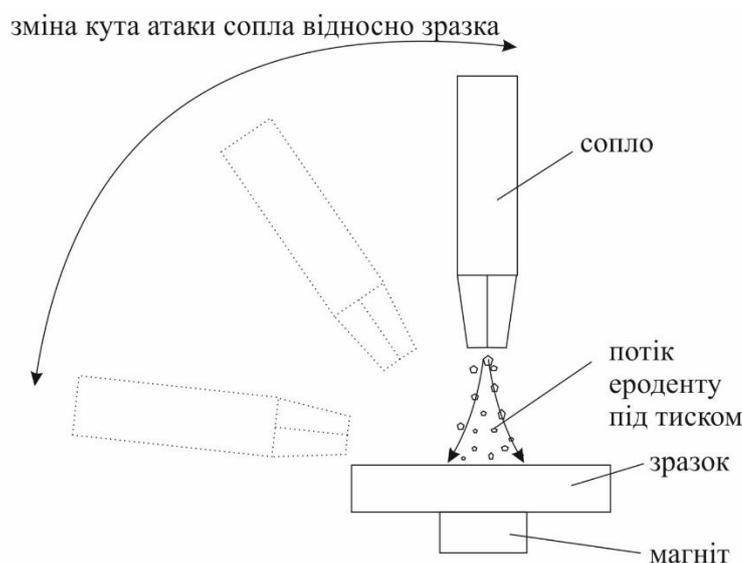


Рисунок 2.8 – Схема випробування на знос

Робочий тиск  $7 \text{ кгс/см}^2$ , розмір часток піску  $100 - 400 \text{ мкм}$ . Орієнтовна швидкість часток  $100 \text{ м/с}$ . Масові витрати ероденту приблизно  $10 \text{ кг/год}$ . В якості ероденту використано пісок дрібних фракцій.

## 2.6 Рентгеноструктурний аналіз та дослідження елементного складу борованих шарів

Для визначення фазового складку було проведено рентгеноструктурний аналіз по глибині борування проводився послідовно, шар за шаром, з контролем глибини по міткам мікротвердості, на дифрактометрі ДРОН-3.

Для дослідження на дифрактометрі ДРОН-3 використовували мідне випромінювання і фільтрацію. Інтенсивність ліній реєстрували з масштабом  $10^3$ , та з масштабом  $10^4$  тих ліній, котрі виходили за межі вимірювання.

Для розшифрування дифрактограм використовувалися таблиці міжнародного центру дифракційних даних (ICDD) [117] з файлами порошкової дифракції (JCPDS) та програми Match3! [118].

Елементний склад борованих поверхонь проводився пошарово методами рентген флуоресцентного аналізу (РФА) на приладів типу СПРУТ за хвильово-дисперсійним і енергодисперсійним принципами роботи. Вміст вуглецю встановлювався за методикою перерахування інтенсивності структурної цементитної лінії на дифракційній ділянці спектру за методикою викладеною у [119]. Суть методу полягає в тому, що окрім флуорисцентної ділянки спектру використана вузька ділянка дифракційного спектру, а саме ділянка де з'являється лінія цементиту. Цементит має строго фіксовану концентрацію вуглецю у своєму складі, яка визначає його стехіометрію. Визначивши концентрацію цементиту у зразку, зробивши поправку на склад вуглецю у ферриті можна доволі точно визначити кількість вуглецю у сталі. Встановлення складу бору проводилось за спеціальною методикою, основою на різниці релєївського і комптонівського розсіювання [120]. Метод заснований на вимірюванні співвідношення інтенсивності піків комптонівського і релєївського розсіювання при різному куті виходу рентгенівського випромінювання з поверхні зразка. Варіювання кута виходу випромінювання при постійному куті розсіювання дозволяє майже на два порядки змінювати глибину проникнення випромінювання в зразок, відповідно, змінювати зону усереднення інформації. Визначення легких елементів можливо по співвідношенню піків комптонівського і релєївського розсіювання. Це співвідношення різко зростає зі зменшенням атомного номера розсіювача і може служити основою методу визначення легких елементів, у тому числі і бору.

Вимірювання інтенсивності піків релєївського і комптонівського розсіювання проводили на WDXRF спектрометрі СЕФ-01-М "СПРУТ" у режимі зйомок калібровок. Рентгенівська трубка з анодом з молібдену через коліматор

освітлює поверхню зразка. Зразок встановлений на гоніометрі і може повертатися за допомогою важеля. Розсіяне випромінювання реєструється WDRF спектрометром. Кут розсіювання  $2\beta = 96^\circ$ . Випромінювання проходить через коліматор Соллера з кутовим розходженням 0,2 градуса, відбивається від монохроматора - високоорієнтованого піролітичного графіту (HOPG) - і через другий коліматор Соллера потрапляє в сцинтиляційний детектор. Вимірювання пікових інтенсивностей релєївського і комптонівського розсіювання, а також фону виробляли шляхом набору імпульсів 4x60 сек в кожній точці вимірювань [120].

## 2.7 Дослідження РЕМ

Морфологію поверхні борованих шарів вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопу РЕММА-101А.

Оскільки отримані боровані шари мали підвищену стійкість до дії травників (різноманітних розчинів кислот, хлоридів) навіть при нагріві, дворазовому травленні та повторному поліруванні, було застосовано спеціальну методику для виявлення особливостей структури шару. Вона полягала в тому, що зразок після дослідження за допомогою оптичної мікроскопії перешліфовувався на дрібнозернистому абразиві під кутом  $\sim 15^\circ$ , полірувався за стандартною методикою, та підлягала травленню послідовно декількома травниками. При цьому час витримки при травленні перевищував стандартне травлення у 10 разів.

Завдяки певному нахилу, який сформувався при багаторазовому шліфуванні під кутом  $\sim 15^\circ$ , створювались умови для покращеного «освітлення» променем мікроскопу поверхні зразка на краю. Крім того, додаткова перешліфовка на дрібнозернистому абразиві оголила певні часточки, присутні в мікроструктурі шару, зберігши їх від викрихкування.

На рис. 2.9 показана схема «освітлення» поверхні на краю зразка.

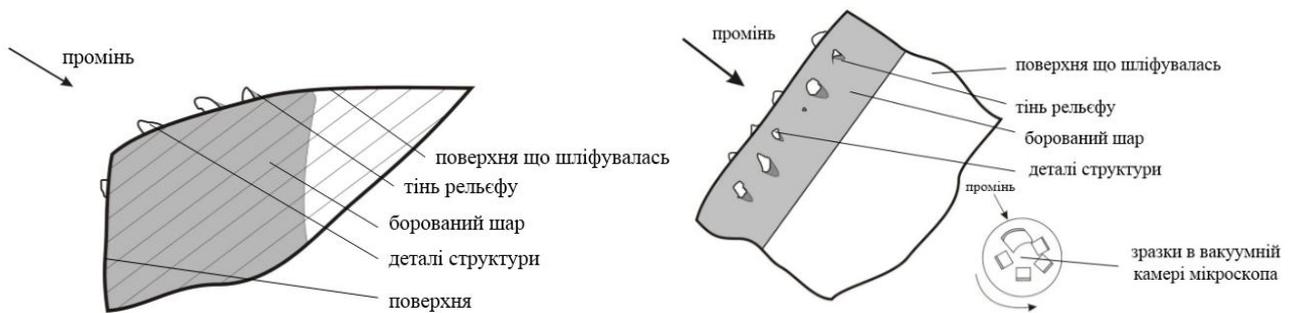


Рисунок 2.9 – Взаємодія променя РЕМ зі спеціально підготовленою поверхнею борованого шару

Підготовлені за приведеною методикою зразки дали можливість отримати чітку та об'ємну картину поверхні шару. Для зйомок використовувались збільшення 300, 500, 1000 та 2000 крат.

Для отримання даних щодо розподілу легуючих елементів в структурних складових використовувався мікроскоп Philips XL 30 ESEM, який забезпечує максимальне збільшення 8000 крат, дозволяє розмістити зразки 100 x 100 мм у камері з вакуумом  $10^{-5}$  мБар.

## 2.8 Методика математичного планування експерименту

Для оптимізації режимів швидкісного борування побудови моделі насичення поверхні бором при високих швидкостях нагріву проводили математичне планування експерименту. Для цього обрана математична модель у вигляді неповного поліному другого ступеню:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_{12}, \quad (2.2)$$

де  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  – коефіцієнти регресії;  $x_1$ ,  $x_2$  – кодове значення факторів (температури та тривалості борування);  $y$  – критерії оптимізації (твердість та розміри борованих шарів).

При виборі меж варіювання основних технологічних факторів виходим з того, що температура традиційного пічного борування становить 950 °С, коли починає найбільш активно протікати дисоціація речовин – основних постачальників бору. Беручи до увагу інформацію про те, що в умовах швидкісного нагріву процеси структурних і фазових перетворень зміщуються у бік більш високих температур щонайменш на 150 °С нижньою границею температур при швидкісному нагріві СВЧ була обрана температура 1100 °С. Верхня межа – це температура евтектики, вище якої спостерігається підплавлення металу, тому з урахуванням впливу швидкісного нагріву верхня межа температур складала 1300 °С.

Час нагріву визначався з кривих нагріву. При великих швидкостях нагріву тривалість нагріву складала щонайменш 1 с, що відповідало швидкості нагрівання не менше 1000 °С/с. При тривалості нагріву більше 8 с втрачаються всі переваги швидкісного нагріву і тому втрачається сенс його застосування.

Параметрами оптимізації служать глибина та твердість борованого шару, які в свою чергу залежать від таких факторів, як температура та час нагріву.

*Кодування факторів* проводилось для переводу натуральних факторів у безрозмірні величини, щоб мати можливість побудувати ортогональну план - матрицю експерименту. Для переводу натуральних перемінних у кодове  $X_i$  заповнюється таблиця кодування перемінних двох рівнів.

Зв'язок між кодовим та натуральним вираженням фактору задається формулою

$$X_i = \frac{X_i - X_{i0}}{\delta_i} \quad (2.4)$$

де  $X_i$  - натуральне значення фактора;

$X_{i0}$  - значення і-го фактору на нульовому рівні;

$\delta_i$  – інтервал варіації і-го фактора.

Для проведення експерименту була складена план – матриця типу  $2^2$  у табл. 2.4.

Таблиця 2.4 - План – матриця експерименту типа  $2^2$

Дослід	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1

*Перевірка відтворення дослідів.* При однаковому числі паралельних дослідів на кожному поєднанні рівнів факторів відтворюваність процесів перевіряється згідно критерію Кохрена

$$G = \frac{S_u^2 \max}{\sum_{u=1}^n S_u^2} \leq G(0,05 : f_n : f_u) \quad (2.3)$$

де  $S_u^2 = \frac{\sum_{p=1}^m (Y_{up} - \bar{Y}_u)^2}{m-1}$  - дисперсія, що характеризує розсіяння результатів дослідів

на  $u$ -м поєднанні рівнів факторів;

$p = 1, 2, \dots;$

$m$  – число паралельних дослідів;

$S_u^2 \max$  – найбільша з дисперсій у строчках плану;

$G(0,05 : f_n : f_u)$  - табличне значення критерію Кохрена при 5 %-ному рівні значимості;

$f_n = n$  – число незалежних оцінок дисперсії;

$f_u = m-1$  – число степенів свободи кожної оцінки.

Процес вважається відтвореним, якщо виконується нерівність (2.3). При цьому дисперсія відтворення (похибка дослідів) визначається за наступною формулою:

$$S_u^2 = \frac{\sum_{u=1}^n S_u^2}{n} \quad (2.4)$$

У випадку відтворюваності процесу, якщо виконується нерівність (2.4), розраховуються коефіцієнти регресії:

$$b_0 = \frac{\sum_{u=1}^n \overline{y_u}}{n} \quad (2.5); \quad b_1 = \frac{\sum_{u=1}^n x_{iy} \overline{y_u}}{n} ; \quad (2.6) \quad b_2 = \frac{\sum_{u=1}^n x_{iy} x_{iu} \overline{y_u}}{n} ; \quad (2.7)$$

*Перевірка адекватності лінійної моделі* виконувалася за допомогою критерію Фішера. Адекватність обґрунтована, якщо виконується наступна нерівність

$$F = \frac{s_{ад}^2}{s_y^2} \leq F_{(0.05; f_{ад}; f_y)} \quad (2.8)$$

де  $s_{ад}^2 = \frac{(\overline{y_u} - y_u)^2}{n-k-1}$ ;  $y_u$  – розрахункове значення відгуку в  $u$ -м досліді;

$F_{(0.05; f_{ад}; f_y)}$  - критерій Фішера при 5%-ному рівні значимості;

$f_{ад} = n-k-1$ - число степенів свободи дисперсії адекватності;

$f_y$  - число степенів свободи дисперсії відтворення.

*Оцінка значимості коефіцієнта регресії* проводилася за допомогою критерію Ст'юдента. Коефіцієнт вважається значимим, якщо виконується наступна нерівність

$$|b_i| \geq \Delta b_i = t_{(0.05; f_y) \frac{s_y}{\sqrt{n}}} \quad (2.9)$$

де  $t_{(0.05; f_y) \frac{s_y}{\sqrt{n}}}$  - 5%-на точка розподілу Ст'юдента з  $f_y$  степенями свободи.

## Висновки до розділу 2

1. У розділі приведені матеріали, які використані для досліджень. Уточнено їх хімічний склад, структура та властивості. Основними речовинами для паст слугує  $B_4C$ , NaF та клей КМЦ.

2. Основними методами дослідження є металографічний аналіз, вимірювання мікротвердості, рентгенівська дифрактометрія і растрова електронна мікроскопія.

3. Вимір температури і швидкості нагріву здійснювали термопарами, під'єднаними до комп'ютеру через аналого-цифровий перетворювач (АЦП) для запису кривих нагріву. Отримання даних по температурі і швидкості нагріву дозволило здійснити експерименти з математичним плануванням і узагальнити вплив температури і часу швидкісного нагріву на мікротвердість і товщину зміцненого шару.

4. Для визначення елементного складу борованих шарів застосовано рентгенофлуорисцентний аналіз (РФА) з задіянням дифракційної ділянки та ділянки спектрів когерентного і некогерентного розсіювання а також мікро енергодисперсійний аналіз при дослідженнях растровою електронною мікроскопією (РЕМ).

### РОЗДІЛ 3

## ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ БОРОВАНИХ ШАРІВ ПІСЛЯ ТРАДИЦІЙНОГО ПІЧНОГО НАГРІВУ

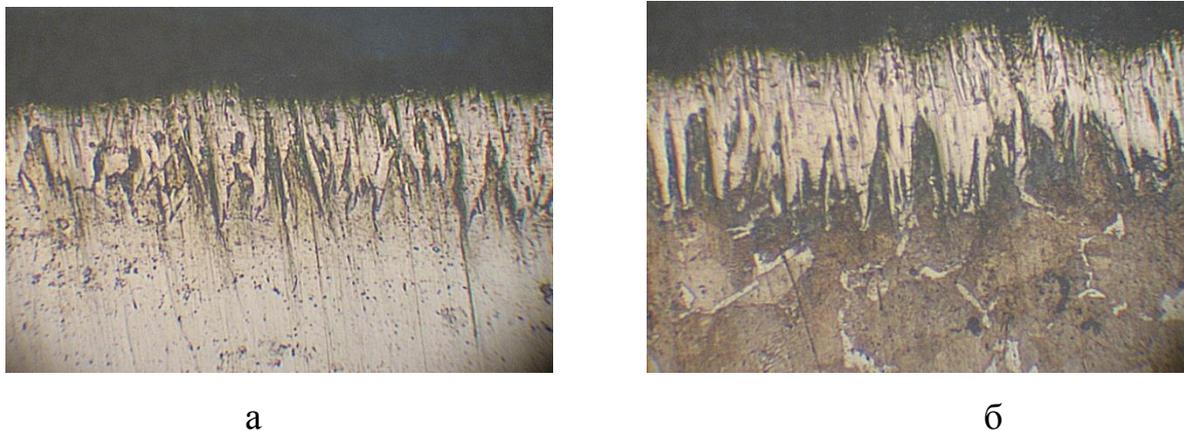
Для порівняння структури та властивостей борованих шарів, отриманих в рівноважних умовах та в умовах швидкісного нагріву СВЧ приведені результати досліджень по пічному боруванню. Розділ присвячено вивченню технології борування з паст та вибору їх складу. Розглянуто можливості скорочення часу при боруванні. Показано морфологію структури поверхневого борованого шару після різних температур пічного борування з різним часом витримки. Крім того у розділі показано вплив температури та тривалості нагріву на процеси збиральної рекристалізації в матричній структурі вуглецевої та низьколегованої сталей. Приведені результати вивчення пошарового розподілу легуючих елементів у борованому шарі різних сталей, отриманому в умовах рівноважного насичення.

### **3.1 Дослідження пічного борування з паст та шляхів його інтенсифікації**

Традиційне (пічне або електролізне) борування зазвичай відбувається протягом 2-8 годин при температурі 950 °С і вище без проникнення кисню, що призводить до формування суцільного шару твердих боридних голок високої щільності, твердості і крихкості [11 - 13].

На рис. 3.1 приведені однофазні шари, які за даними мікротвердості та рентгеноструктурного аналізу, складаються з бориду  $Fe_2B$ . Мікротвердість бориду становить ~ 14000 МПа. Ці значення порівняно високі і можуть забезпечити підвищену зносостійкість. Значна розвиненість границі переходу від шару бориду до основної структури може забезпечити якісне зчеплення. В той же час виходячи з великої мікротвердості, наявності текстурованості боридів (підвищення інтенсивності відповідних ліній на дифрактограмі) та враховуючи дані літератури [37, 42] можна говорити про незадовільну працездатність

однофазних боридних шарів в умовах контактних, втомних та краплеударних навантаженнях. Однак в порівнянні з шарами, котрі мають в своєму складі більш твердий борид  $FeB$ , все ж однофазні шари менш крихкі [18].



а – в сталі 15X11МФ; б – в сталі 40

Рисунок 3.1 – Структура боридних шарів, отриманих традиційним методом борування (в печі) (x 250)

Поряд з дослідженнями борованих шарів вивчався також стан основного (матричного) матеріалу виробів, які можуть боруватися.

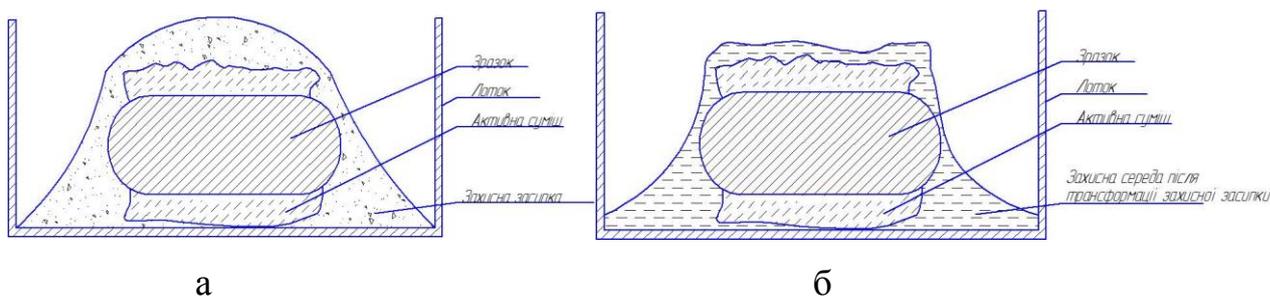
При боруванні вуглецевих конструкційних сталей з температурами  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  і вище внаслідок перегріву характеристики міцності сталі зменшуються а при контактному навантаженні боридний шар може продавлюватися. Ефект продавлювання і відколювання спостерігався в деяких випадках навіть при сильному стисканні зразка з шаром у струбціні під час підготовки шліфа.

При боруванні у печі сталі 15X11МФ при таких же температурах, помітна збиральна рекристалізація серцевини не спостерігається. Однак при цій температурі, як відомо [39], розпочинається повільний розпад карбідів хрому. Значно швидше вони розпадаються, а вуглець розчиняється в твердому розчині, при температурах вище  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При цій же температурі розпочинається розпад карбідів молібдену і ванадію [76]. Вказані зміни структури серцевини сталі 15X11МФ, борованій при температурі  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  і вище, можуть призводити до деякого зниження її твердості та в'язкості металу.

При виборі складу насичуючої суміші пічного борування враховувалось, що літературні джерела [17 – 20] не дають однозначних рекомендацій щодо вибору ефективних сумішей для безконтейнерного борування в окислювальному середовищі. Крім того, пропонуючи ту чи іншу суміш автори не в повній мірі пояснюють роль добавок, які в неї входять, а також не дають однозначної трактовки механізму утворення атомарного бору, що є головною умовою для протікання процесів дифузії.

Досліди з виявленням можливостей по пічному боруванню без використання контейнера проведено на сталі 15X11МФ, яка широко використовується для виготовлення деталей парових турбін. Для відпрацювання методики та порівняння результатів боруванню піддавали також сталь 40Х.

Борування проводили з використанням насичуючої суміші у вигляді обмазки (пасти) з карбїду бору, аморфного бору, активатору та зв'язуючої речовини. В якості зв'язуючої речовини використовувалися клеї КМЦ. Суміш ретельно перемішувалася, після чого наносилася безпосередньо на поверхню зразків. В якості захисної засипки використовувалася суміш глини з борною кислотою. Схематично підготовка зразків для борування показана на рис. 3.2 а,б.



а – борування із захисною засипкою; б – утворення захисного середовища  
Рисунок 3.2 – Схема борування із захисною засипкою та утворення захисного середовища при пічному нагріві

Борування проводили протягом 3-х годин в термічній печі з окисною атмосферою при температурі 950 °С з наступним охолодженням на повітрі.

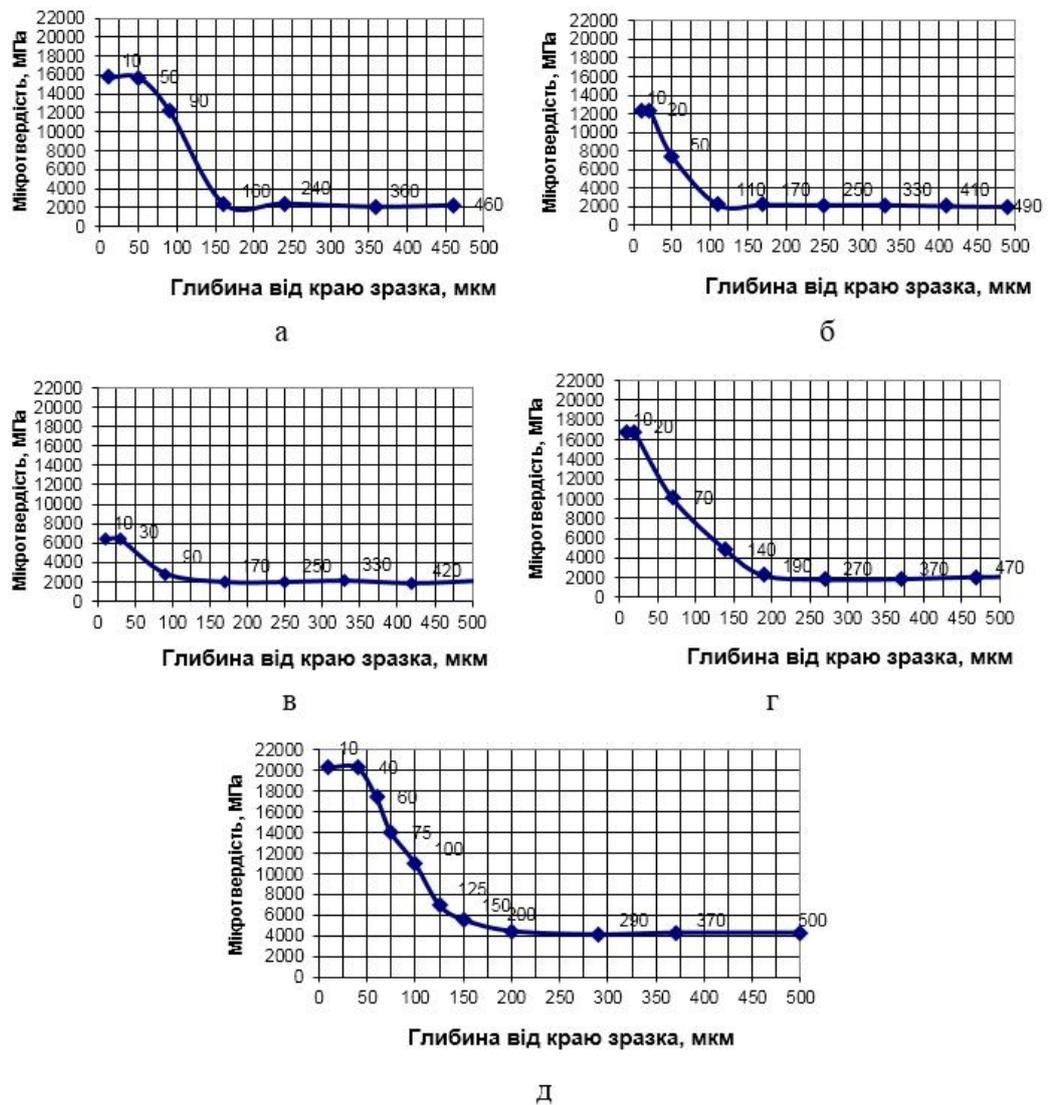
При нагріванні захисна засипка трансформується у в'язке захисне середовище (рис. 1 б), з утворенням  $B_2O_3$  у розплавленому вигляді. Оксид бору практично не пропускає газоподібні речовини і продукти виділення з насичуючої суміші, тобто відіграє роль своєрідного плавкого затвора. Для відокремлення зразків від лотка використовувалась здатність  $B_2O_3$  розчинятися у воді. Таким чином, вплив води протягом приблизно 10 хв. дозволяє досить легко вилучити зразки з лотка, після завершення процесу борування.

В експерименті використовували декілька складів насичуючих паст, підібраних виходячи з можливої ролі кожного компонента у розвитку процесу борування: № 1: 85 %  $B_4C$  + 10 % B + 5% NaF; № 2: 67 %  $B_4C$  + 30 %  $Al_2O_3$  + 3% NaF; № 3: 67 % B + 30%  $Al_2O_3$  + 3 % NaF; № 4: 50 %  $B_4C$  + 43%  $Al_2O_3$  + 4% NaCl + 3%  $KBF_4$ ; № 5: 100 %  $B_4C$ .

За основу була обрана відома [2] суміш № 2 (67%  $B_4C$  + 30%  $Al_2O_3$  + 3% NaF). У суміші № 3 карбід бору  $B_4C$  був замінений аморфним бором з метою порівняння впливу цих речовин на процес борування виходячи з того, що  $B_4C$  і аморфний бор є головними джерелами атомів бору. При цьому, їх вміст повинний бути достатнім для забезпечення процесу дифузії і у той же час не повинен приводити до спікання насичуючого порошку. Виходячи з цього, вміст речовин - джерела атомів бору - повинний перебувати у межах 50 – 85 % [1, 2, 7]. Фтористий натрій (NaF) та тетрафторборат калію ( $KBF_4$ ) відіграють роль активаторів [2, 5 – 7]. Наявність у наведених сумішах активаторів, флюсів і наповнювачів зумовлена їх впливом на активацію механізмів і процесів, пов'язаних з виділенням додаткових атомів бору та його наступної дифузії.

Дифузійні шари були виявлені на всіх зразках зі сталей 40X і 15X11МФ, крім зразків після насичення з пасті № 5. Отриманий дифузійний шар має структуру з характерною для боридів текстурою, перпендикулярною до поверхні насичення. Під шаром боридів спостерігається перехідна зона, збагачена вуглецем, однак значних змін мікротвердості цієї зони не виявлено. Шар, борований з пасті № 1 має товщину ~ 150 мкм, боровані з паст № 2 і № 3 мають товщину ~100 мкм, борований з пасті № 4 ~ 200 мкм.

Дані по розподілу мікротвердості приведені на рис. 3.3.



а, б, в, г – зразки із сталі 40X після борування за допомогою паст: а – № 1, б – № 2, в – № 3, г – № 4; д – зразки із сталі 15X11МФ, борований за допомогою пасті № 1

Рисунок 3.3 – Мікротвердість зразків сталі 40X та 15X11МФ після пічного борування з використанням різних насичуючих паст

Як видно з рис. 3.3, а найменшу мікротвердість (на рівні 6000 МПа) має шар на сталі 40X борованої з пасті № 3. Мікротвердість шару, борованого з пасті № 2 (рис. 3.3, б) майже у два рази вища, та становить ~12000 МПа. Шари,

отримані при борованні з паст № 1 та № 4 мають найвищі показники мікротвердості  $\sim 16000$  МПа, що відповідає мікротвердості бориду  $\text{Fe}_2\text{B}$  [2]. При цьому слід відмітити, що такий рівень мікротвердості зберігається на більшу глибину саме на зразку, борованого з пасті № 1, ніж з пасті № 4. Низькі показники товщини та мікротвердості зміцненого шару на зразках, борованих з паст № 2 та № 3, можна пояснити введенням більш інертного, до процесів активації виділення атомарного бору, компонента  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Можна припустити, що при даній температурі цей компонент в значній мірі не виділяє продуктів, котрі можуть відігравати роль відновника і суттєво зменшують активність насичуючого середовища.

Як видно з графіку (рис. 3.3 в) зменшення кількості активатору та заміна карбиду бору на аморфний бор також позначилось на мікротвердості та глибині зміцненого шару. Це можна пояснити більшою схильністю аморфного бору до окислення та спікання в процесі боровання при послабленому захисті від окислення. Паста № 4 дозволила отримати найвищу мікротвердість на рівні  $\sim 17000$  МПа (рис. 3.3 г). При цьому, вірогідно,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  відіграє у присутності  $\text{NaCl}$  та  $\text{KBF}_4$  більш активну роль, ніж просто наповнювач. Як результат – підвищення мікротвердості, товщини шару, та більш плавне падіння твердості по глибині.

За даними по виміру мікротвердості та металографічного аналізу можна зробити висновок, що боровані шари у всіх випадках складаються головним чином з бориду  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Як відомо з літератури [1, 2, 7], при падінні мікротвердості до  $10000$  МПа, в структурі борованих шарів повинен з'явитися твердий розчин бору у  $\alpha$ -залізі. В нашому випадку, такий тип структури починає домінувати на відстані  $110 - 150$  мкм від краю зразків (рис. 3.3). Мікротвердість зони основного металу, поза межами шару боровання, складає приблизно  $H_{200} = 2000$  МПа.

Таким чином, з результатів дослідження можна зробити висновок, що карбід бору, як джерело атомів бору, за даних умов обробки, переважає аморфний бор. У той же час, відсутність боридних шарів на п'ятому зразку свідчить про необхідність обов'язкової присутності активаторів для даних умов насичення.

Для сталі 15X11МФ якісний борований шар був отриманий лише при боруванні із пасти № 1. На поверхні зразка виявлено білу зону, що щільно зчеплена з основним металом і простягається на глибину приблизно 80 мкм. Мікротвердість цієї ділянки складала  $H_{200} \approx 22500$  МПа (рис. 3.3 д). Борований шар, основу якого складає борид  $Fe_2B$ , містить суміш боридів легованих хромом, і в меншій кількості молібденом [2]. За цим шаром розташована більш темна структура, яка повинна бути збагачена вуглецем та складатися з твердого розчином бору у  $\alpha$ -залізі. Ця структура утворює, так звану перехідну зону, що простягається від 60 до 150 мкм на відстані від краю поверхні зразка. На відстані більше ніж 150 мкм починає домінувати зона основного металу, що має структуру мартенситу. Мікротвердість цієї складової приблизно  $H_{200} = 4000$  МПа (рис. 3.3 д).

На інших зразках зі сталі 15X11МФ, борованих з паст № 2 – 5, боридні шари мали фрагментарний характер.

Сутність борування сталі 15X11МФ з пасти № 1 (85 %  $B_4C$  + 10 % В + 5 % NaF) з максимальним вмістом NaF можна пояснити високою хімічною активністю цього складу, який забезпечує підвищену активність атомів бору, яка компенсує гальмівну дію легуючих елементів сталі. Збереження якісної поверхні на зразках зі сталі 15X11МФ при боруванні з пасти №1 можна пояснити її більшою хімічною стійкістю в порівнянні з зразками зі сталі 40X. При цьому можна також припустити, що роль продукту взаємодії  $Al_2O_3$  з активаторами, як відновника, в даному випадку незначна, оскільки процеси окислення на поверхні сталі 15X11МФ протікають слабо, а можливість супутнього дифундування, у порівнянні з менш легованими сталями, зменшується.

Внаслідок більшої хімічної спорідненості бору з легуючими елементами, ніж з залізом, дифузія бору при пічному боруванні менш швидкоплинна, тому боровані шари на сталі 15X11МФ мають товщину не більше 60 мкм навіть при 4 годинах тривалості процесу.

Представляло інтерес дослідження можливості проведення борування за короткий проміжок часу. Для цього борування проводилось на зразках зі сталі

15X11МФ в інтервалі температур  $t = 950 - 1200$  °С (з нагрівом зразків через кожні 50 °С) протягом коротких проміжків часу (15 хв.). Захист від окислення відбувався за рахунок спеціальної захисної засипки, без герметичного контейнеру (див. рис. 3.2).

Метою дослідів було виявлення впливу тривалості борування на динаміку та особливості формування борованого шару, а також використання результатів даних досліджень для порівняння з борованими шарами, отриманими шляхом швидкісного нагрівання струмами високої частоти.

Основна увага, в дослідіх приділялась вивченню утворення боридного шару при температурах 1150 та 1200 °С, що обумовлена двома причинами: перша – саме при цих температурах може зв'язатися евтектична суміш з двох складових різного характеру і відповідно ризику оплавлення; друга – характерні для швидкісного борування з нагріванням СВЧ підвищені температури інтенсифікують цей процес, а отримані при цих температурах дані можуть слугувати базою для подальших порівняльних досліджень.

Для визначення середніх швидкостей нагріву фіксувались криві нагрівання з допомогою яких були визначені швидкості нагріву для двохтемпературних інтервалів:

— для температури нагріву від 950 до 1050 °С:  $V_{950-1050}^{\text{нагр.}} \approx 4,7$  °С/сек

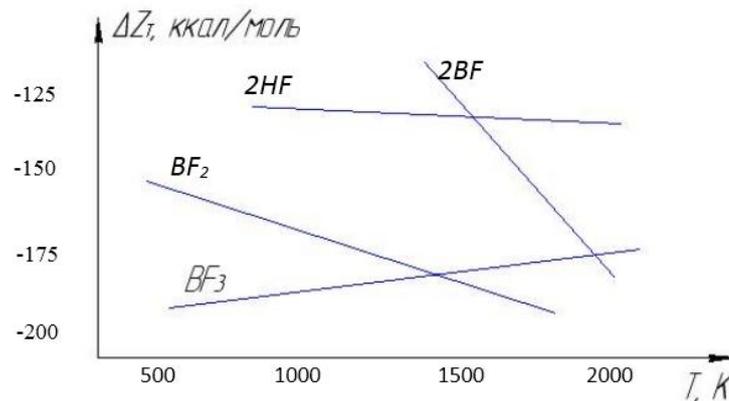
— для температури нагріву від 1150 до 1200 °С:  $V_{1150-1200}^{\text{нагр.}} \approx 10,7$  °С/сек

Ці швидкості нагрівання, умовно поділено на звичайний та прискорений випадки нагрівання. Це зроблено для подальшого аналізу та відокремлення впливу фактору швидкості нагрівання на формування дифузійних шарів.

За результатами аналізу дослідження пічного борування з паст можна зробити висновок про те, що в умовах присутності окислювача джерелом бору має бути карбід бору (досвід борування з пасті №1), а кількість активаторів може бути збільшена з метою збільшення товщини шару (досвід борування з пасті №4).

Для процесу борування зі складу пасти 60%  $B_4C$  та 40%  $NaF$  (яка в подальшому використовувалась і для борування з нагріванням СВЧ), характерні такі реакції:  $B_4C + 4NaF + 2O_2 \rightarrow 2BF + CO_2 + 2Na_2O$ ;  $3BF = 2B + BF_3$ .

Газоподібний борфторид  $BF_3$  є основним постачальником атомів бору до поверхні зразка. Цей висновок можна зробити виходячи з термодинаміки процесу (рис. 3.4) [26 - 27].



$$\Delta Z_T - \text{термодинамічний потенціал } (\Delta Z_T^o = \Delta H_T^o - T\Delta S_T^o)$$

Рисунок 3.4 – Зміна термодинамічного потенціалу в залежності від температури фторидів

Як видно з рис. 3.4 реакція з утворенням  $BF_3$  має найменший термодинамічний потенціал і є більш вірогідною. Але на хід реакції біля поверхні зразка впливає також реагування поверхні металу з бором та окислами, що підвищує вірогідність плинущої основної реакції утворення борфторидів.

Мікроструктури боридних шарів, отриманих на сталі 15X11МФ при різних температурах, представлені на рис. 3.5 – 3.10.

При боруванні з температур 950 – 1000 °С, отримані шари мали слабо виражений характер і складались з перехідних структур твердого розчину бору в залізі, однак були результатом дифузійних процесів і мали товщину 5 - 10 мкм.

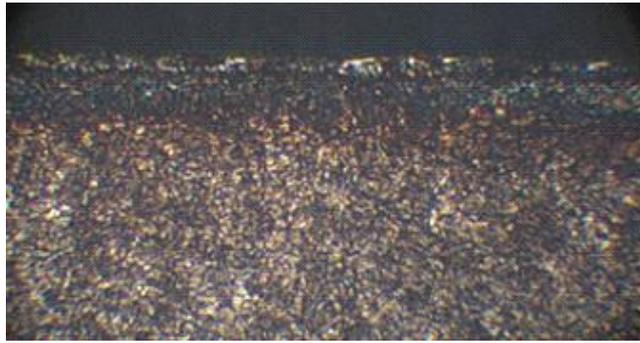


Рисунок 3.5 – Мікроструктура борованого шару в сталі 15X11МФ при  $t = 950 \text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом 15 хвилин (x 250)

При боруванні з температури  $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$  спостерігається утворення суцільного білого шару боридів з товщиною 50 мкм з достатньо рівномірними границями (рис. 3.6).

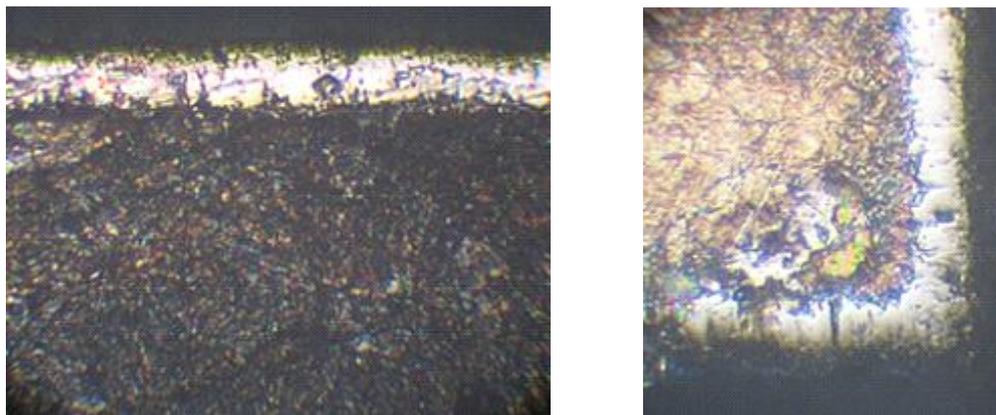


Рисунок 3.6 – Мікроструктура борованого шару в сталі 15X11МФ при  $t = 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом 15 хвилин (x 250)

На рис. 3.6 показана структура борованого шару, яка утворилась на гострій кромці зразка та зберіглася після виготовлення шліфа. Це свідчити про підвищену стійкість даного борованого шару до крихкого руйнування.

При боруванні з температури  $1050 \text{ }^{\circ}\text{C}$  спостерігається утворення білого шару боридів з товщиною 100 мкм. Він не має голчастої структури, а на його периферії виявляються сферичні включення (за припущенням карбобориди) (рис. 3.7).

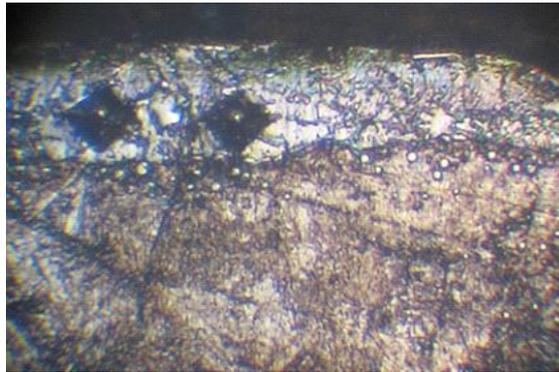


Рисунок 3.7 – Мікроструктура борованого шару в сталі 15X11МФ при  $t = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 15 хвилин (x 250)

На рис. 3.8 показана структура борованого шару після нагрівання до температури  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Вона менша за товщиною - 50 мкм, але з дещо вираженою голчатою структурою та перехідною зоною. Перехідна зона сформована зародками проростів боридної фази.

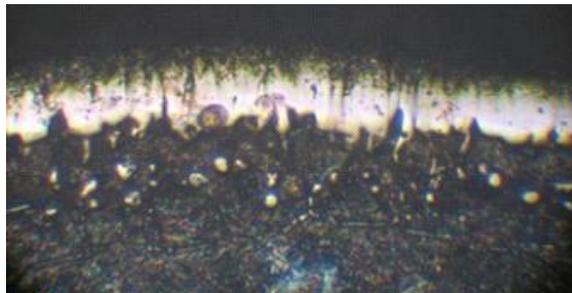


Рисунок 3.8 – Мікроструктура борованого шару в сталі 15X11МФ при  $t = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 15 хвилин (x 250)

Структури, представлені на рис. 3.9 і 3.10 є структурами боридних евтектик, які можуть утворюватись згідно діаграми Fe-B при температурах  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  і  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ . На рис. 3.10 присутня часточка  $\text{B}_4\text{C}$ , яка вплавилась у поверхню борованого шару. Данні структури мають значні товщини, які становлять більше ніж 200 мкм.

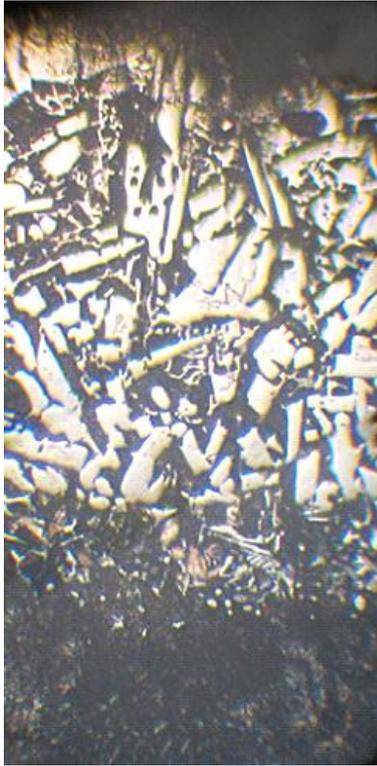


Рисунок 3.9 – Мікроструктура борованого шару сталі 15X11МФ при  $t = 1150 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 15 хвилин (x 250)

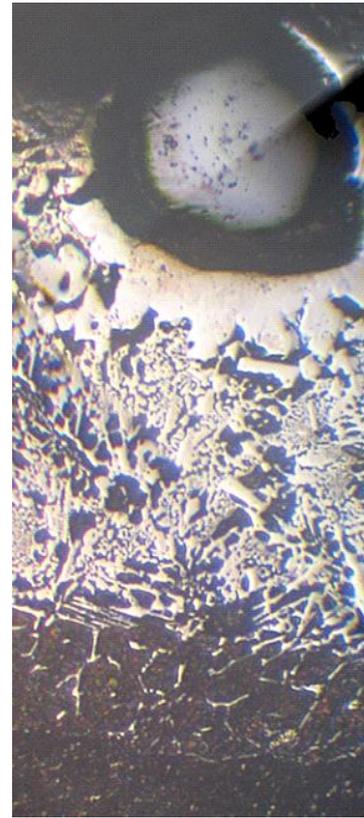


Рисунок 3.10 – Мікроструктура борованого шару сталі 15X11МФ при  $t = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 15 хвилин (x 250)

Виміри мікротвердості доповнюють металографічний аналіз. Мікротвердість при боруванні з температур  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  не перевищують  $6000 \text{ МПа}$ . При боруванні сталі 15X11МФ з температури  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  було отримано високі показники мікротвердості на рівні  $20000 \text{ МПа}$ , що свідчить про формування на поверхні зразка боридів.

Несподіваним став результат виміру мікротвердості зразка борованого при температурі  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ . На рис. 3.7 видно достатньо великі відбитки від індентору з рівнем мікротвердості не більше  $8000 \text{ МПа}$ . Така мікротвердість в цілому нехарактерна для борованого шару з боридами. Пояснити такий результат можна утворенням карбоборидів, котрі “витягли” на себе значну кількість бору, тим самим збіднівши основний дифузійний шар, не даючи сформувати повноцінні

бориди. Зразок зі сталі 15X11МФ, борований при 1150 °С, має мікротвердість на рівні 9000 МПа.

Цікавий результат дав розподіл мікротвердості на сталі 15X11МФ при боруванні з температури 1200 °С. Пік мікротвердості утворився не на поверхні, а дещо глибше і в середньому становить 13000 МПа, хоча розбіжність показників мікротвердості на різних проміжках шару великий (від 10000 до 18000 МПа).

Для уточнення морфології та будови борованих шарів було проведено рентгеноструктурний аналіз. На рентгенограмах присутні лінії боридів, які характерні для пічного борування (рис. 3.11).

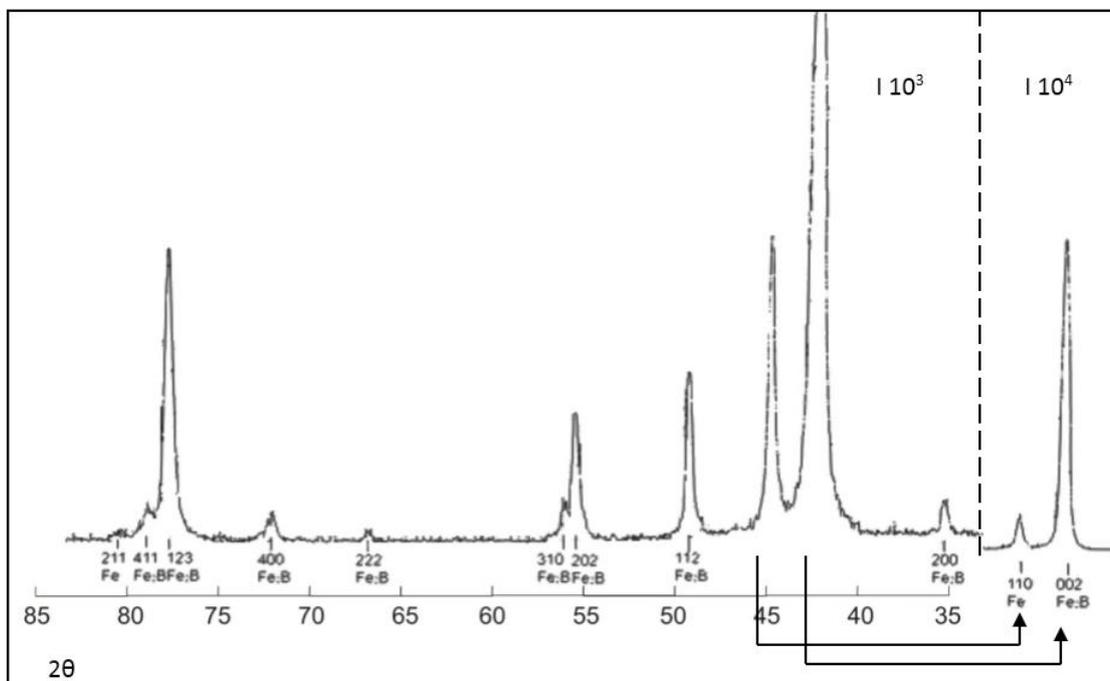


Рисунок 3.11 – Дифрактограма борованого зразка, знята з поверхні, після пічного борування

Таким чином, виходячи з вище приведених даних можна зробити висновок, що боровані шари, отримані шляхом нагріву в печі протягом 15 хвилин, хоча і мають високі показники мікротвердості (до 20000 МПа) однак, виходячи з морфології їх структури, не зможуть в повній мірі протистояти крихкому руйнуванню при локальному контакті бульбашок вологи та пару,

оскільки текстуровано направлені бориди мають різко виражену анізотропію властивостей, велику крихкість внаслідок домінуючих ковалентних зв'язків та слабкий взаємозв'язок між окремими кристалітами боридів. Найприйнятнішим варіантом може бути пришвидшене борування при температурі приблизно 1000 °С, але з дуже лімітованим часом нагрівання. Очевидно, проблему підвищення ерозійної стійкості за рахунок борування можна вирішити шляхом застосування швидкісного нагрівання, наприклад, СВЧ.

### **3.2 Борування високолегованої сталі зі з підвищеним вмістом вуглецю**

Нижче приведені результати по вивченню впливу режимів пічного борування на структуру та властивості сталі X46Cr13. Ця сталь, як і 15X11МФ, відноситься до мартенситного класу, однак має у своєму складі більшу кількість вуглецю. Збільшення у складі кількості вуглецю у високолегованій сталі впливає на процес структуроутворення боридів. Крім того, для високохромистих сталей зі значною кількістю вуглецю, тривала високотемпературна витримка сприяє зменшенню вмісту карбідів хрому у матричній структурі сталі, що позитивно відображається на контактній втомності і ударній в'язкості.

Приведена сталь широко використовується для виготовлення елементів спеціалізованого обладнання, працюючого в агресивному середовищі в умовах зносу (наприклад, вісі елементів паливних насосів), манікюрного інструменту (для якого важлива стійкість ріжучої кромки, корозійна стійкість і механічна міцність в місцях зменшення перетину деталей) тощо. Тому, окрім зміцнення, для цієї марки сталі необхідно вирішити питання покращення матричної структури і властивостей за рахунок розчинення залишкової карбідної фази. Ці два процеси з технологічної і економічної точки зору повинні поєднуватись.

Для здійснення борування сталі X46Cr13 виявилось, що пасти, які ефективно формували шар на сталях 40X та 15X11МФ малопридатні для борування високохромистої сталі зі значним вмістом вуглецю. Тому для дослідів з цією сталлю в умовах борування з підвищеною температурою був врахований досвід експериментів по боруванню з короткочасним нагрівом (15 хв.) при різних

температурах, де застосовувалась паста з підвищеним вмістом активатору. Паста на основі карбїду бору з 40 % активатору NaF в умовах нагрїву до високих температур забезпечує потрібну динаміку дисоціації борскладової речовини і, відповідно, притоку атомарного бору до поверхні металу. При високих температурах розвиваються процеси спікання порошків і паст тому попередній вибір речовин – складових паст хоча і визначив напрям, за якими вони були обрані, однак не враховував фактор спікання.

Температура нагрїву до 1050 °C при якій відбувалось борування на протязі трьох годин вимагає швидкої активізації розпаду борскладової частини паст по всій її товщині. Збільшений вміст активатору ізолює часточки карбїду бору і зменшує ризик спікання при високих температурах. При збільшенні питомої ваги активатору збільшується активаційна здатність середовища, тобто вірогідність протікання реакції дисоціації у кожній точці мікрооб'єму пасті різко збільшується.

Порівняно велика кількість вуглецю для високохромистої сталі призводить до формування порівняно тонких, але більш твердих фаз. Приводом для цього є той факт, що при довгому протіканні процесу формуються щільні бориди, які ускладнюють процес подальшого проникнення атомів бору у глибину металу. Тому доцільніше максимально активізувати процес насичення на початковій стадії, коли ще не сформувалися щільні боридні голки.

Результати борування показані у вигляді поперечних шліфів після травлення. На рис. 3.12 представлені фрагменти зразків, на яких видно достатньо глибокі тріщини, які розташовані по периметру, а також простягаються від краю до центру зразка. Поява тріщин пов'язується з прискореним охолодженням зразків, яке проводилось з метою економії часу. Слід зазначити, що після охолодження по закінченню борування сталей 40, 40X, 15X11МФ, AISI 304 навіть у воді появи мікро- та макротріщин не спостерігалось. Така особливість притаманна тільки для сталі X46Cr13, що пов'язано з підвищеним вмістом вуглецю і наявністю у значній кількості сильного карбїдоутворюючого елемента – хрому.

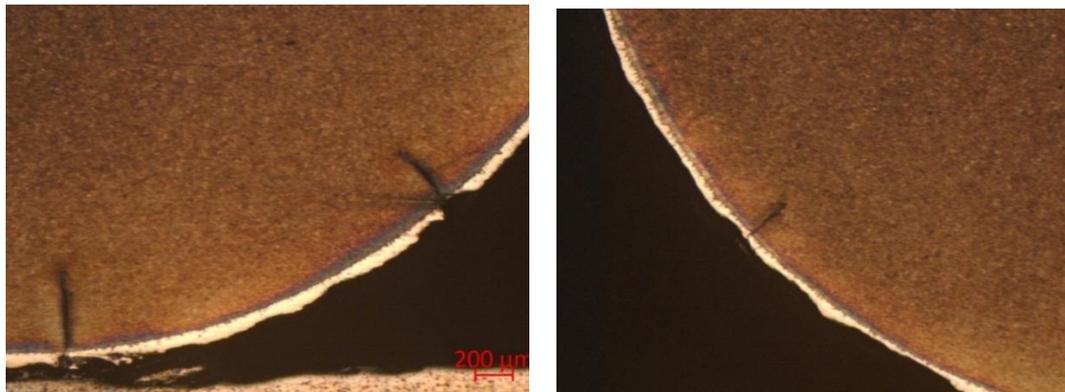
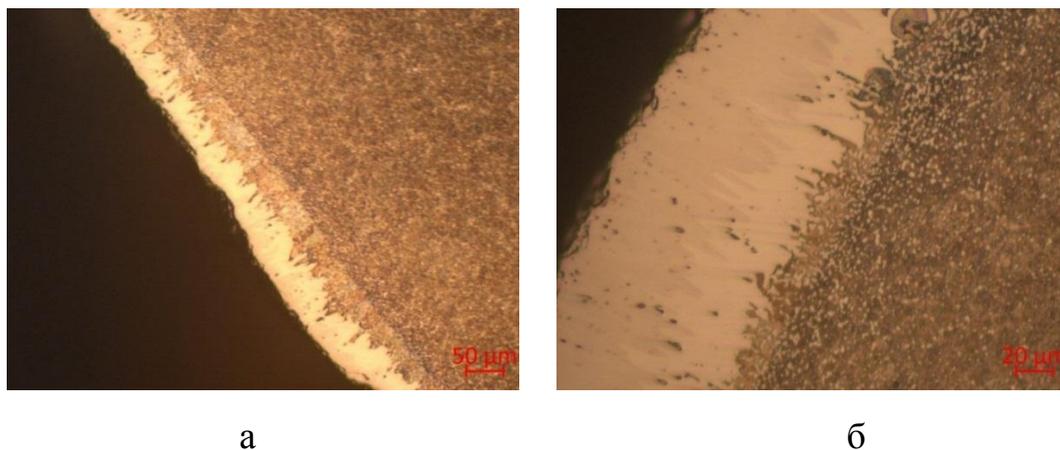


Рисунок 3.12 – Макроструктура зразків із сталі X46Cr13 після пічного борування (x50)

На рис. 3.13 при більших збільшеннях видно, що дифузійний шар складається з зони боридів та зони з відтісненими елементами.



а – x200, б – x1000

Рисунок 3.13 – Двофазний борований шар на сталі X46Cr13

На рис. 3.13, б при максимальному збільшенні у боридному шарі виявлено двофазну структуру. На поверхні утворюється голкоподібний борид  $Fe_3B$ , за яким спостерігаємо наявність бориду  $Fe_2B$ . Тобто борований шар має двофазний характер.

На рис. 3.14 представлено фрагмент борованого шару у місці сколювання. Сколювання відбувається по границі двох боридів.

Матрична структура, представлена на рис. 3.15, у своєму складі має помітні включення карбідів хрому, що пояснюється недостатністю часу для розчинення виділень більшої частини карбідів.

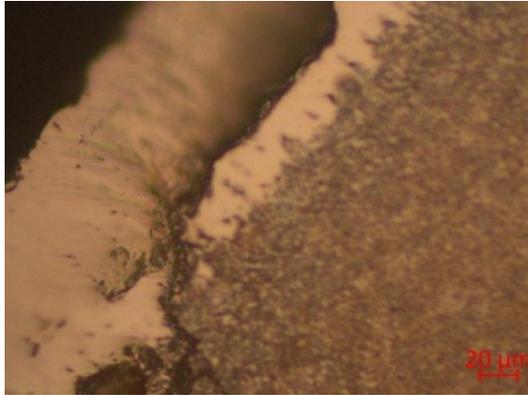


Рисунок 3.14 – Місце сколювання бориду FeB (x1000)

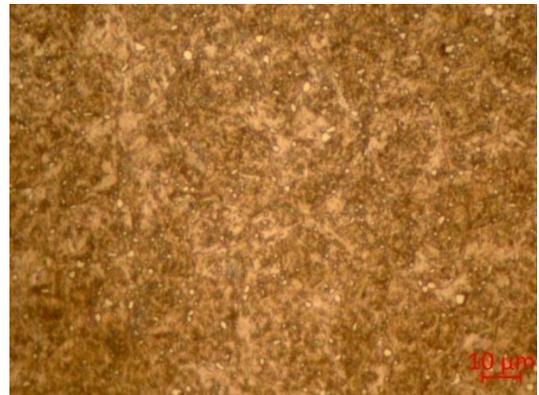


Рисунок 3.15 – Матрична структура сталі X46Cr13 після борування (x1000)

Для усунення появи тріщин було проведено борування за таким же режимом, але охолодження було проведено на повітрі. Як видно з рис. 3.16 тріщини на зразку відсутні, а у матричній структурі присутня незначна кількість карбідів (рис. 3.17).



Рисунок 3.16 – Результати борування з більш повільним охолодженням (x50)



Рисунок 3.17 – Матрична структура сталі після повільного охолодження (x1000)

інтервалі дозволив практично повністю розчинити карбіди хрому у матричній структурі сталі. Цей факт дозволяє припустити підвищення ударної в'язкості та корозійної стійкості в порівнянні з вихідним станом.

На графіку рис. 3.18 представлено розподіл мікротвердості по глибині зразка.

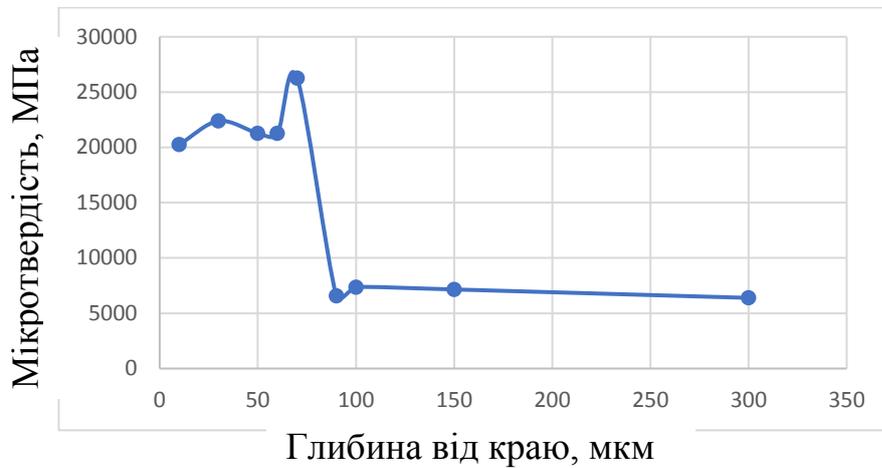


Рисунок 3.18 – Розподіл мікротвердості борваного шару

Підвищення значення мікротвердості у борваному шарі свідчить про легування боридів елементами, що входять до складу сталі.

Панорама шару з відбитками мікротвердості представлена на рис. 3.19. На отриманих фотографіях було проведено виміри боридних шарів. Результати вимірів представлено в табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Кількісні характеристики борваного шару

Назва шару	Кількість вимірів	Середнє значення товщини, мкм	Мінімальна товщина, мкм	Максимальна товщина, мкм
Загальний	10	119,15	44,27	127,62
FeB	10	71,57	44,26	88,34
Fe <sub>2</sub> B	10	53,80	29,55	68,82

Як видно з табл. 3.1 найбільшу товщину має борид FeB. Загальна товщина борваного шару складає ~ 119,2 мкм.

На рис. 3.20 представлено борваний шар з накладеними маркерами для виміру протяжності границь поділу між боридом FeB та боридом Fe<sub>2</sub>B.



Рисунок 3.19 – Панорама борваного шару (x500)

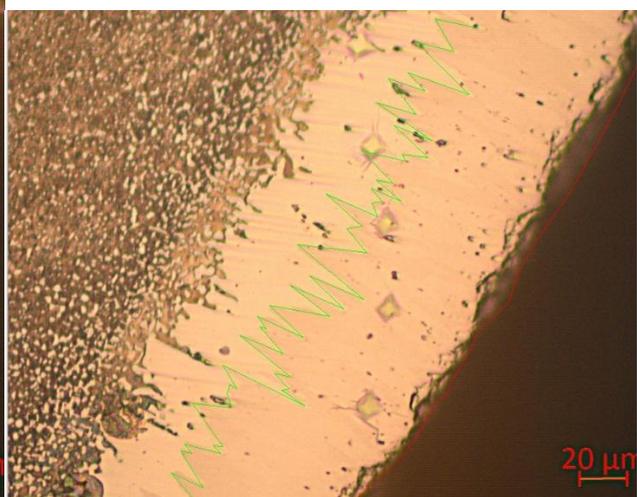


Рисунок 3.20 – Процес виміру протяжності границь поділу (x500)

Вимір проводився в програмі Digimizer [122]. Для цього спочатку інструментом «Unit» задали масштаб, спираючись на маркер в правому нижньому куті, для переведу пікселей у мікрометри. Використовуючи інструмент «Path» (червона лінія) виміряли довжину фрагменту поверхні, а також довжину границі поділу бориду  $Fe_2B$  (зелена крива).

Червона лінія близька до прямолінійного відрізка і становить 246,69 мкм. Зелена лінія (границя поділу між боридами) становить 975,43 мкм. Таким чином, ми бачимо, що границя поділу в 3,9 рази більша за прямолінійний відрізок. Це свідчить про достатньо щільний зв'язок між двома боридами. Сколювання, вочевидь, відбувається за низької релаксаційної здатності бориду  $FeB$ , а не завдяки низької адгезійної стійкості.

На рисунках представлені карбіди Cr в матричній структурі сталі до обробки (рис. 3.21) та після (рис. 3.22).

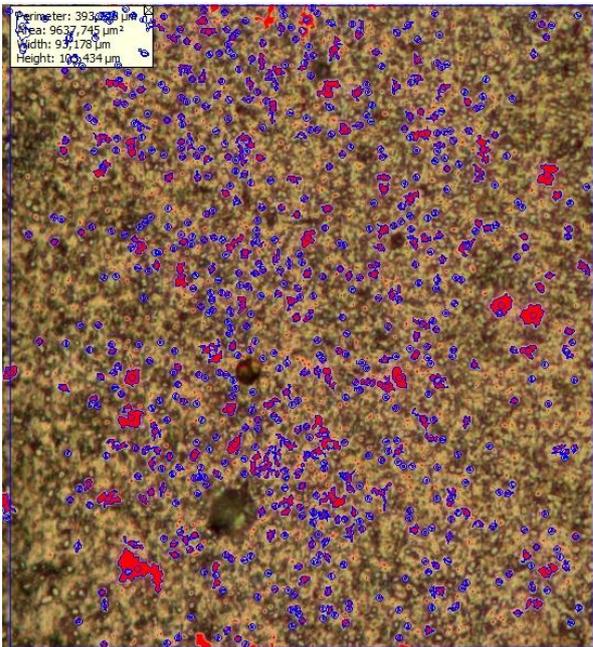


Рисунок 3.21 – Вміст карбідів Cr до обробки (x1000)

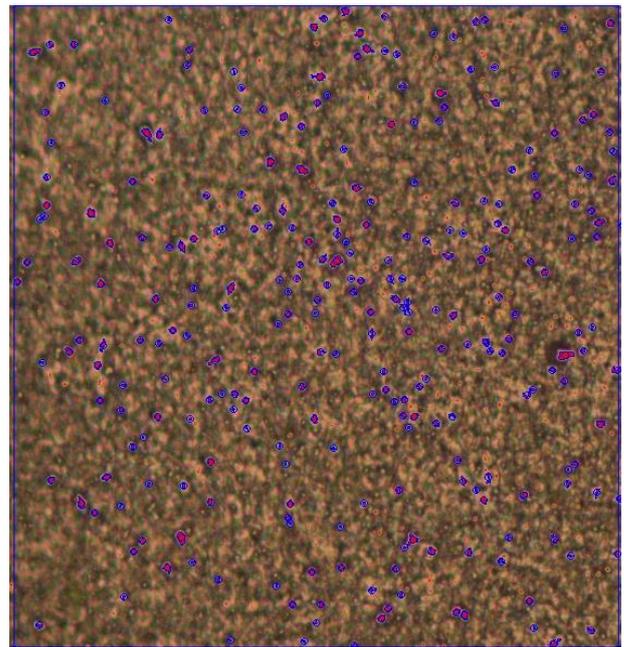


Рисунок 3.22 – Вміст карбідів Cr після обробки (x1000)

Користуючись програмою Digitizer, виявили, що до борування площа карбідів становила 5,61%. Після борування їх площа становила 1,41%. Це дає можливість зробити висновок, що після борування вміст карбідів Cr зменшився майже в 4 рази.

За допомогою металографічного аналізу та виміру мікротвердості виявлено дифузійні шари, які мають двофазну природу. Встановлено позитивний вплив тривалої високотемпературної витримки на зменшення вмісту карбідів Cr у матричній структурі сталі. Встановлено, що на відміну від легованих сталей з малою кількістю вуглецю у сталі X46Cr13 формується при однакових умовах насичення не однофазний, а двофазний шар. Тобто вуглець і хром сприяє утворенню бориду FeB, який має підвищену крихкість, що необхідно враховувати при боруванні високолегованих сталей. За результатами досліджень встановлено режими при яких не утворюються тріщини на прокаті у виді прутків.

Визначено, що склад пасти в залежності від температури борування та сталі дає суттєво різні результати. Застосування пасти з підвищеною кількістю активатору доцільно при зменшених за часом високотемпературних процесах борування.

### **3.3 Пічне борування зі ступеневим нагріванням**

Оскільки на ряду з отриманням поверхневого зміцненого шару важливим є покращення або збереження на належному рівні матричної структури матеріалу важливим є вивчення процесу перетворення основної структури у сталях, які відбуваються при боруванні. Така задача є актуальною саме для вуглецевих та низьколегованих сталях з низькою температурою рекристалізації. Головним фактором, який погіршує комплекс механічних властивостей при цьому є процес укрупнення зернової матричної структури внаслідок збиральної рекристалізації. Тому є актуальним пошук шляхів вирішення задачі з розробки такої технології борування, яка б не призводила до помітної збиральної рекристалізації в основному металі виробу, але дозволила б ефективно проводити насичення поверхні. Виходячі з попередніх дослідів була обрана температура 1000 °С (якої достатньо) для динамічної активізації процесу дисоціації борвмісної речовини у пасти з 15 хвилинною витримкою, що достатньо для прогріву пасти і поверхневого шару металу товщиною приблизно 5 мм.

Проводилось пічне борування за традиційним режимом і за режимом, який передбачав короткочасне перегрівання протягом 15 хвилин з наступним зниженням температури (рис. 3.23).

Після 15 хв. витримки температура у печі зменшувалась до 830 °С. Весь цикл обробки складав не більше 3-х годин. Охолодження у всіх випадках проводилось на повітрі.

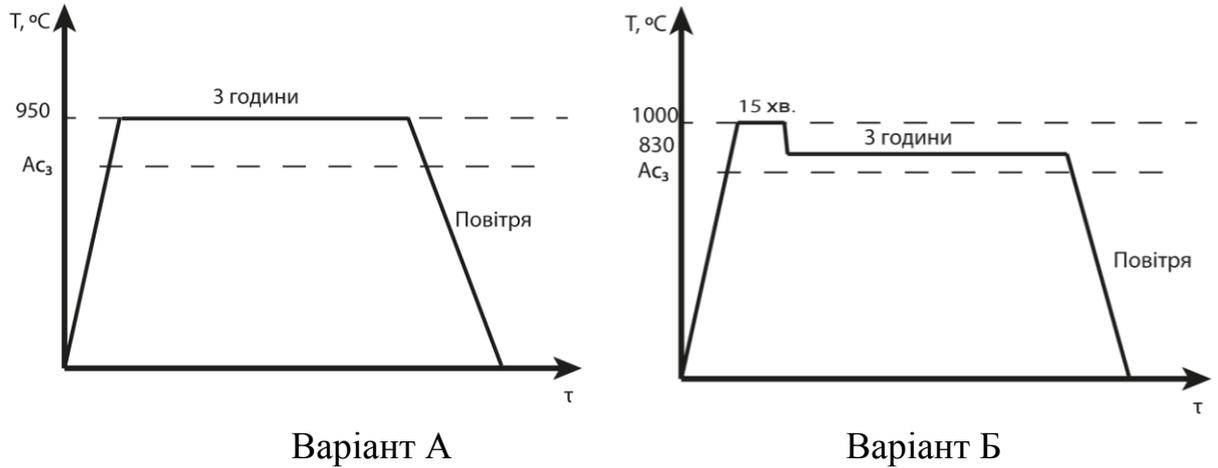


Рисунок 3.23 – Схема борування сталі 40Х за традиційним нагріванням (варіант А) і ступеневим нагріванням (варіант Б)

Металографічний аналіз поперечних шліфів показав, що боровані шари на обох зразках, мали повністю ідентичну структуру.

Як видно з рис. 3.24 морфологія борованого шару має гольчастий вигляд, що характерно для боридів, сформованих на вуглецевих сталях.

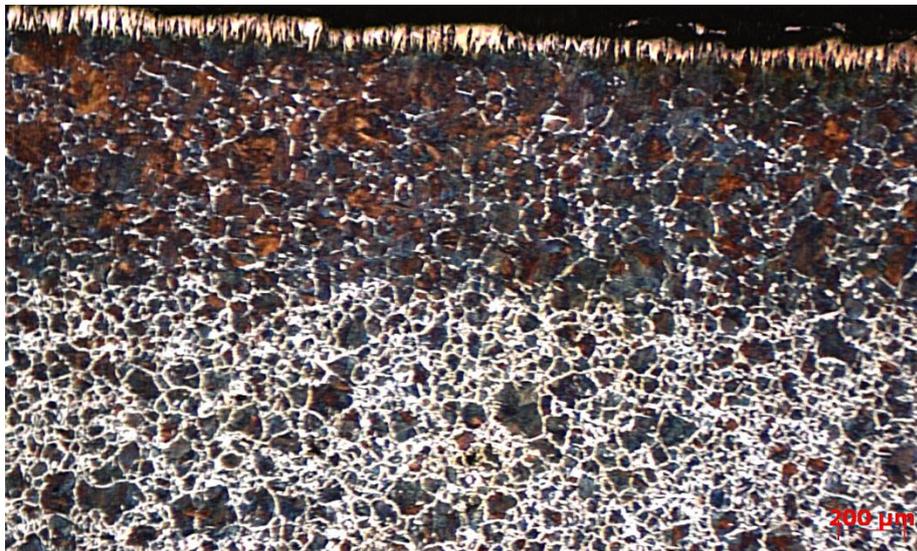


Рисунок 3.24 – Панорама борованого шару на сталі 40Х (варіант обробки Б)  
(x50)

Під шаром боридів за товщиною, спостерігається перехідна зона. Вона складається з суцільного перліту, з деякими проміжками легованого бору фериту. Структура перліту формується за рахунок дифузійного відтиснення вуглецю з поверхні зразка.

Детальне вивчення огляд мікроструктури борованого шару дозволило виявити деякі особливості його побудови. Завдяки різному характеру травлення ми можемо бачити контрастну різницю між деякими голками боридної фази.

Як видно з рис. 3.25 переважно частина голок належить бориду  $Fe_2B$ , який має найвищу хімічну стійкість і, як наслідок, найсвітліше зображення.

Поряд з основною фазою присутні не характерна для рівноважних умов фаза метастабільного бориду  $Fe_3B$ . Він має коричневий відтінок, меншу мікротвердість і формується в нерівноважних умовах дефіциту бору при підвищених температурах.

Найменш помітною борскладовою фазою у дифузійному шарі є легований ферит - твердий розчин бору в залізі ( $\alpha-Fe(B)$ ), який присутній у 3-х варіаціях: у вигляді окремих зерен; у виді проростів у глиб перехідної зони та у вигляді оболонкової структури (рис. 3.26).



Рисунок 3.25 – Мікроструктура борованого шару на сталі 40X (x1000)



Рисунок 3.26 – Оболонкова структура твердого розчину бору навколо боридних голок (x1000)

Відсутність фази монобориду  $FeB$  зменшує твердості шару але робить його менш крихким. Вимір мікротвердості підтверджує характер впливу вище описаних фаз. На рис. 3.27 представлений графік розподілу мікротвердості та

розподілу товщини дифузійного шару. З представлених на графіку даних видно, що зниження температури, до 830 °С на протязі основного періоду часу витримки (варіант – Б) не погіршує характеристики борованого шару у порівнянні з традиційними режимами обробки (варіант – А). Це пояснюється тим, що у перший період нагрівання (15 хв. – 1000 °С), активно ініціюється реакція, що до дисоціації карбїду бора, а потім в основний проміжний час лише підтримується при 830°С. Уповільнене протікання процесу виділення атомарного бору з пасти і його транспортування на поверхню призводить до підтримки рівноваги з процесом дифузійного заглиблення бору у сталь, виключаючи тим самим виникнення концентраційних передумов для утворення монобориду FeB.

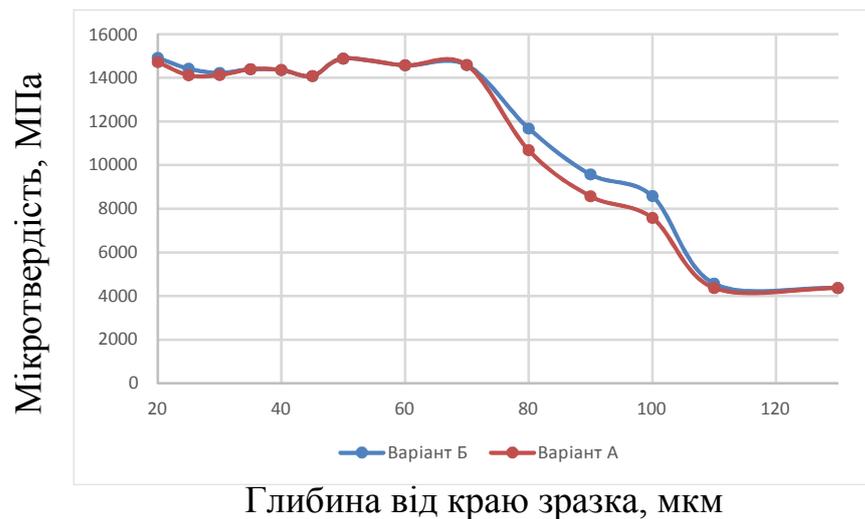


Рисунок 3.27 – Графік розподілу мікротвердості по товщині дифузійного шару після борування сталі 40Х

Цікавим є розподіл хрому у поверхневих шарах після борування за варіантом А і В, який був отриманий при пошаровому знятті поверхневого матеріалу і РФА. Оскільки отримані шари після пічного борування за вказаними режимами були повністю ідентичними на графіку рис. 3.28 представлено середні значення хрому після різних варіантів борування. З представленого розподілу видно, що на певних глибинах чітко фіксуються максимуми та і мінімуми концентрацій хрому у борованому шарі і перехідній зоні. Такий перерозподіл

хрому можна пояснити зустрічною дифузією цього елемента. З зони, яка на фінальній стадії формування шару стає перехідною, очевидно, відбувається відтік хрому на зустріч приповерхневим шарам, де відбувається дифузія бору. На глибині  $\sim 30$  мкм формується локальний максимум, а у перехідній зоні на глибині  $\sim 150$  мкм при відсутності боридів формується порівняно широкий мінімум концентрації хрому. Логічно припустити, що збільшенню розмірів зерен у перехідній зоні сприяє не тільки відтиснення вуглецю з поверхні у перехідну зону, яке описано у літературі [7] але і відтік хрому у приповерхневі шари, що стримує рухомість границь зерен.

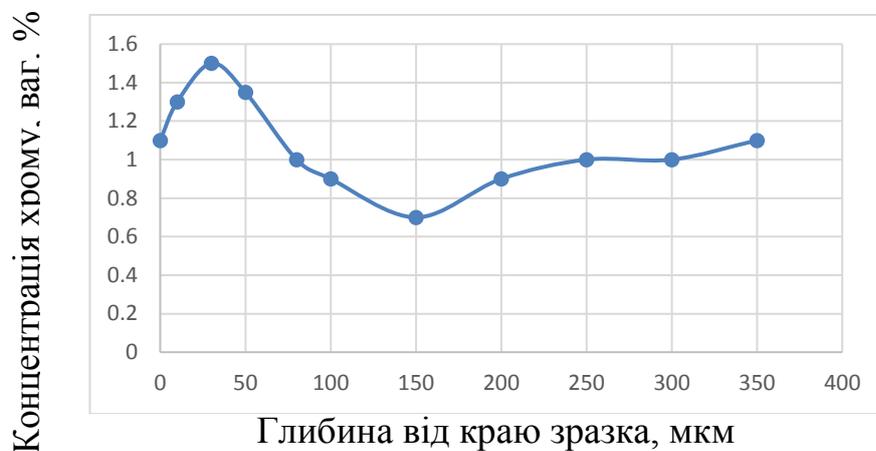


Рисунок 3.28 – Пошаровий розподіл хрому у борованих зразках на сталі 40Х після пічного борування (середні значення для варіантів обробки А і Б)

З представлених вище даних видно, що зниження температури до  $830$  °С, і витримка при цій температурі (варіант Б), не погіршує характеристики борованого шару у порівнянні з традиційними режимами обробки (варіант А).

Це пояснюється тим, що у перший період нагрівання (15 хв. при  $1000$  °С), активно ініціюється реакція щодо дисоціації карбіду бора, яка потім в основний час витримки лише підтримується (при  $830$  °С).

Окрім борованого шару металографічно досліджувалась структура серцевини і порівнювався розмір зерен структура після варіантів обробки А і Б.

З рис. 3.29 видно, що боруванню по варіанту Б дозволяє в певній мірі зберегти дрібну матричну мікроструктуру сталі. Кількісні розрахунки розмірів

зерен показали, що у сталі, яка борувалась за варіантом А, середній лінійний розмір перлиту складає  $\sim 70$  мкм. При використанні обробки схеми Б середній розмір перлиту складає  $\sim 45$  мкм. У вихідному стані (після нормалізації) середній розмір зерна в сталі складає 30 мкм.

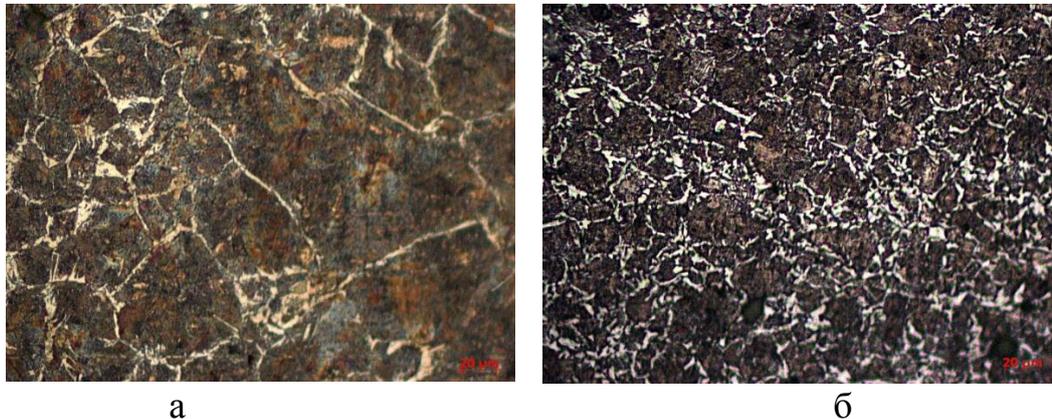


Рисунок 3.29 – Зеренна структура сталі 40X після варіантів обробки А і Б

Цікавим є встановлений факт, що збільшення витримки при  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  з 15 хв. до 30 хв. призводить до суттєвого укрупнення зеренної структури внаслідок збиральної рекристалізації (рис. 3.30).

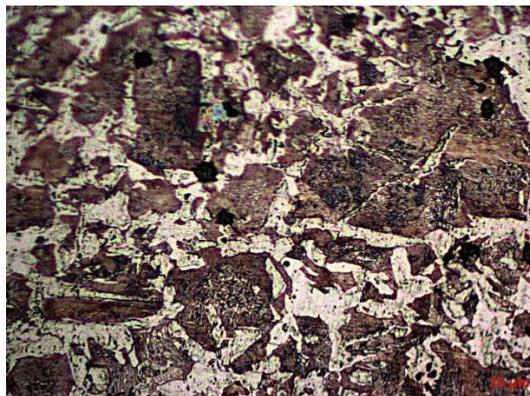


Рисунок 3.30 – Мікроструктура в серцевині зразка із сталі 40X після борування протягом 30 хвилин ( $t_{\text{н}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Таким чином, зміна режиму борування вуглецевих та низьколегованих сталей традиційного на ступеневий дозволяє отримати аналогічні боровані шари,

але, на відміну від традиційного режиму може забезпечити дрібнозернисту структуру основного матеріалу і, тим самим підтвердити можливість скорочення часу високотемпературного борування без погіршення структури та властивостей як дифузійного борованого шару, так і основного металу виробу.

### **3.4 Вивчення перерозподілу легуючих елементів у сталі після пічного борування**

Досліди по боруванню на сталях 40X, X46Cr13 засвідчили можливість скорочення процесу борування з паст при порівняно підвищених температурах процесу. Однак склад пасти та режими суттєво впливають на результат борування. Крім того хімічний склад сталі частково визначає параметри мікротвердості та товщини борованого шару. Оскільки процес борування на сталі 15X11МФ раніше невивчався, а склад сталі має багатоконпонентний характер, важливим є встановлення перерозподілу легуючих компонентів та їх вплив на фазовий склад та мікротвердість.

Для отримання борованого шару на високолегованій сталі 15X11МФ проводився пічний процес з насиченням пастою на основі карбїду бору та підвищеної кількості активатору (40%) NaF. Хоча в підрозділі 3.1 було встановлено порівняно вдалий склад пасти, подальші досліді з високотемпературним боруванням засвідчили необхідність збільшувати кількість активатору у складі пасти. При виході на режим 1000 °С зразки витримувалися при даній температурі протягом 3-х годин, після чого охолоджувались на повітрі.

Оскільки сталь насичена карбїдоутворюючими елементами температура 1000 °С близька до температури (1050 °С) під гартування, при якій максимально розчиняється карбїдна фаза без поточного укрупнення структурних складових. Після охолодження на повітрі структура складається з мартенситна (рис. 3.31). Таким чином, здатність сталі стримувати збиральну рекристалізацію при підвищених температурах дає змогу використовувати високотемпературний процес її обробки.

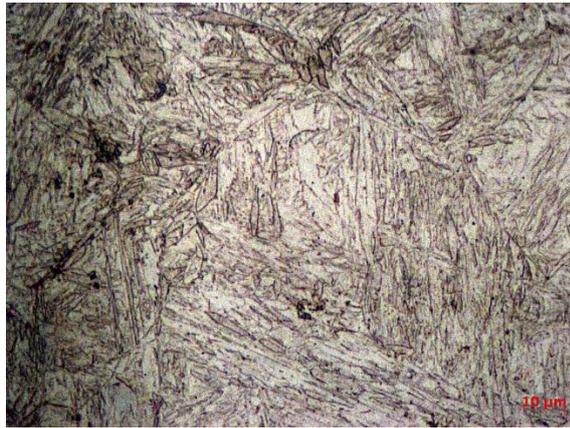


Рисунок 3.31 – Структура серцевини сталі 15X11МФ після борування

На рис. 3.32 представлені приклади проміру товщини борованого шару по фотографіях.

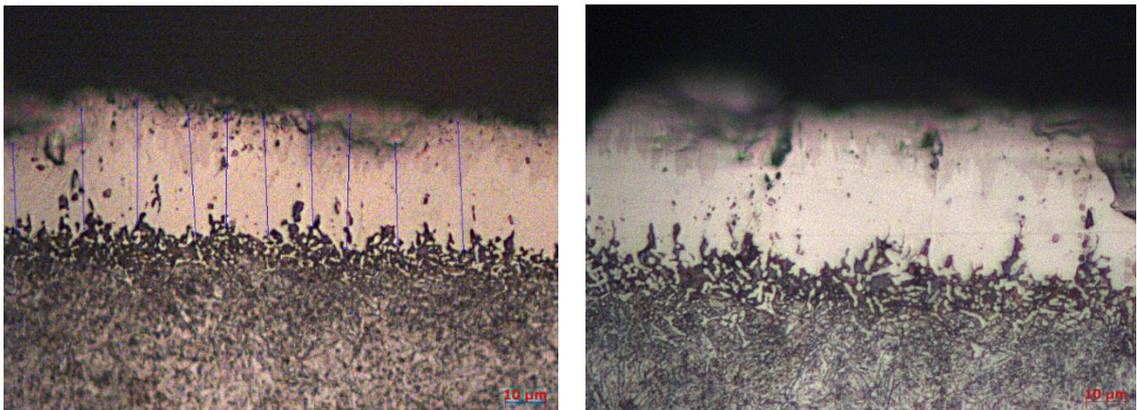


Рисунок 3.32 – Заміри товщини та особливості будови борованого шару на сталі 15X11МФ

Заміри показали, що товщина борованого шару коливається в інтервалі значень від 30 до 60 мкм. Тобто швидкість формування борованого шару  $10 \text{ мкм/год} \div 20 \text{ мкм/год}$ . При детальному розгляді мікроструктури борованого шару (рис. 3.32) помітні три основні зони: 1. У поверхні спостерігається голкоподібна зона боридів  $\text{Fe}_3\text{B}$ . Згідно з замірами мікротвердості його твердість перевищує 20000 МПа. Фаза крихка, адже часто спостерігаються сколи, які утворилися в процесі вимірювання мікротвердості; 2. Основу шару складає борид  $\text{Fe}_2\text{B}$ ; 3. Перехід від шару суцільних боридів до основної структури

частіше відбувається через твердий розчин, що має у своєму складі вуглець, бор, хром, залізо з «проростами» у основний метал. Неметали займають міжвузельні порожнини, а залізо та хром формують решітки за механізмом заміщення. Така перехідна зона збільшує адгезійний зв'язок між боридними шарами та матричними металами, адже має значні дотичні площини на границі розділу.

Оскільки у літературі часто згадується процес відтиснення дифузійними потоками елементів з поверхні сталі, був проведений пошаровий елементний РФА аналіз на предмет розподілу порівняно важких елементів у сталі (рис. 3.33).

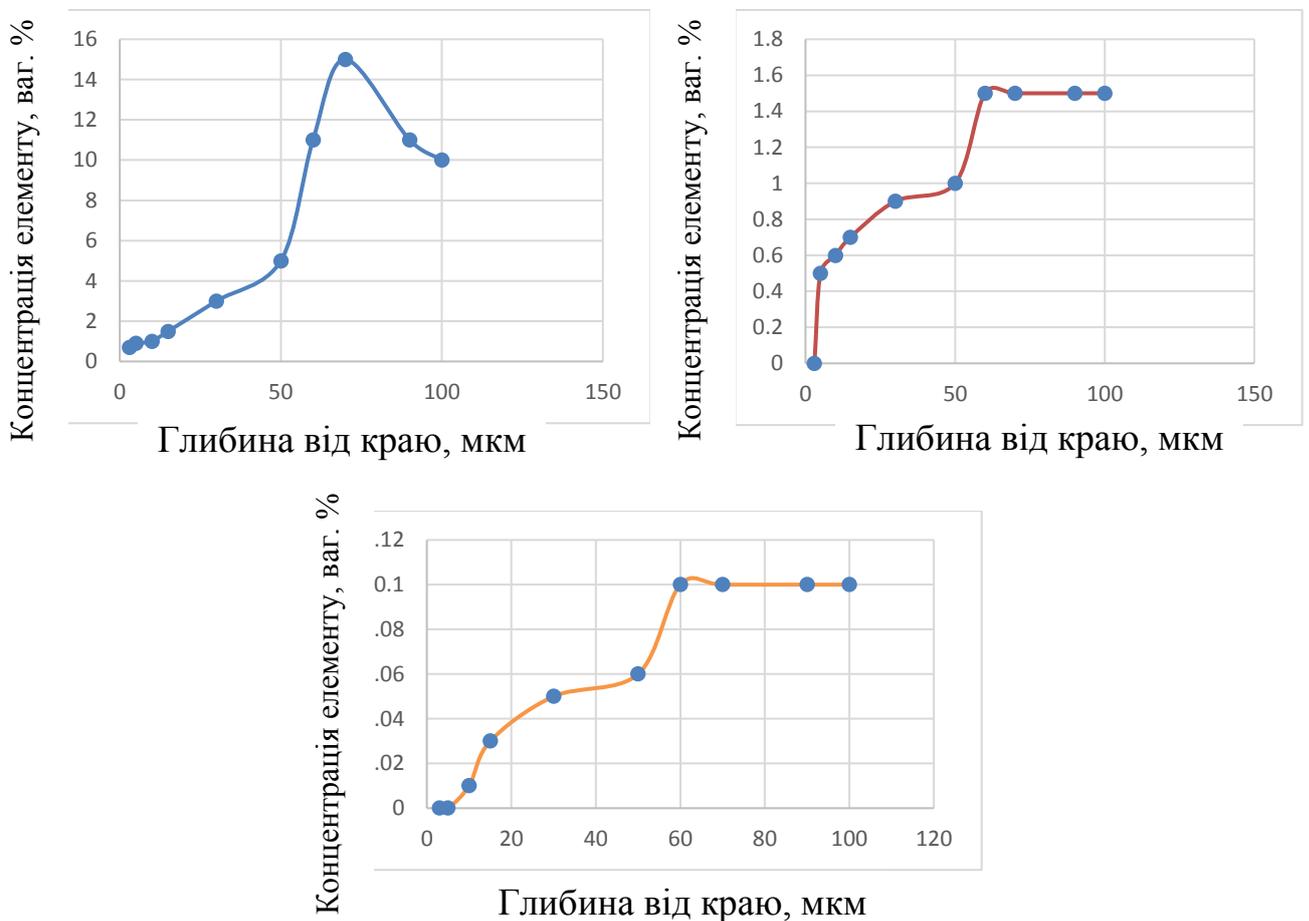


Рисунок 3.33 – Розподіл хрому, молібдену, ванадію відповідно по товщині борованого шару у сталі 15X11МФ

Як видно з графіків на рис. 3.33 всі важкі елементи, якими легована сталь, відтісняються з поверхні дифузійним потокам. Хоча хром сильно відтиснутий з

поверхні, його присутність помітна навіть на поверхні зразка. Це свідчить про те, що хром приймає участь і забирає свої порції у шарі боридів.

Дійсно, порівнюючи дані по мікротвердості отримані в ході роботи і дані з літератури бачимо (табл. 3.2), що мікротвердість боридних фаз близька до мікротвердості шарів, отриманих при одночасному насиченні хромом та бором.

Таблиця 3.2 – Мікротвердість боридних фаз

Борид	Мікротвердість, МПа		
	Боркування вуглецевої сталі	Борхромовання	Боркування 15X11МФ
FeB	18500	22500	22000
Fe <sub>2</sub> B	15500	18500	18000

Молибден та ванадій діє схоже з хромом, тим паче, що молибден активно дифундує при 1000 °С, ванадій слабо.

Для встановлення кількості бору у шарі запропоновано метод аналізу розподілу елементів з малим атомним номером  $Z < 9$  по глибині підкладки. Метод заснований на вимірюванні відношення інтенсивності піків комптонівського і релєївського розсіювання при різному куті виходу рентгенівського випромінювання з поверхні зразка. Варіювання кута виходу випромінювання при постійному куті розсіювання дозволяє майже на два порядки змінювати глибину проникнення випромінювання в зразок, відповідно, змінювати зону отримання інформації. Атестація реальних покриттів проведена за допомогою металографії поперечного зразка (рис. 3.32), а також рентгенофазового аналізу в Cu-K $\alpha$  випромінюванні. Вимірювання інтенсивності піків релєївського і комптонівського розсіювання проводили на WDXRF спектрометрі СЕФ-01-М "СПРУТ" в режимі зйомки калибровок. Підгонка інтенсивностей піків комптонівського і релєївського розсіювання призводить до вирішення  $C_0 = 84$  % ат. (на поверхні) і  $x_0 = 8$  мкм 50% ат. Це означає, що крім FeB з  $C_0 = 50$  % ат., на поверхні є тонкий шар з високим вмістом бору. Можливо, він обумовлений припеканням часток пасти. Для видалення верхнього шару завтовшки 3-5 мкм була проведена шліфування поверхні. Після шліфування на

XRD залишаються тільки відображення основної фази FeB, а аморфне гало і сторонні відображення не спостерігаються. Це означає, що артефактний шар з високим вмістом бору був видалений. Після шліфування залежність співвідношення піків від кута виходу випромінювання якісно змінилася. Величина співвідношення значно зменшилася і практично не змінюється зі збільшенням глибини проникнення. Це означає, що після шліфування на поверхні залишився досить товстий шар боридів з постійною концентрацією. Ці дані добре узгоджуються з результатами металографії поперечного зрізу (рис. 3.32). На поверхні знаходиться порівняно пористий шар товщиною 1-5 мкм, а під ним щільний шар товщиною 25-30 мкм.

Таким чином, борування сталі 15X11МФ дає рівнозначний результат, як і борхромовання. Основною причиною ускладнення дифузійного формування на високолегованій сталі слід вважати необхідність відтиснення таких елементів, як хром, молібден і ванадій. Відсутність у поверхневому шарі сторонніх легуючих елементів дозволяє застосувати рентгенівський метод визначення легких елементів, а саме бору. Легкість контролю утворених фаз за допомогою металографічного та рентгеноструктурного аналізу дозволяє знайти залежність концентрації бору з відношенням інтенсивностей комптонівського і релеевського розсіювання для визначення вмісту бору. На відміну від сталі X46Cr13 у сталі 15X11МФ при боруванні у високотемпературній області з однієї й тієї ж пасти майже не формується крихкого бориду FeB, а більшість шару складається з бориду Fe<sub>2</sub>B, який внаслідок легування має підвищену мікротвердість в порівнянні з боридом, який формується на вуглецевій чи низьколегованій сталі. Тобто борування сталі 15X11МФ дозволяє отримати більш твердий шар зі зменшеною крихкістю, що позитивно впливає на зносостійкість.

### **Висновки до розділу 3**

1. Шляхом експериментів встановлено, що карбід бору, як джерело атомів бору за умов високої вірогідності протікання окисних процесів при боруванні з

паст має перевагу перед аморфним бором. Для вуглецевих, низько- та високолегованих сталей оптимальним при боруванні нижче 1000 °C є склад пасти: 85 %  $B_4C$  + 10 % B + 5% NaF; для борування високолегованих сталей оптимальним при боруванні вище 1000 °C є склад пасти: 60 %  $B_4C$  + 40 % NaF.

2. Короткочасне борування з великим вмістом активатору (40 %) на протязі 15 хвилин при відносно високих температурах 1050 – 1150 °C призводить до формування борованого шару товщиною до 50 мкм. При температурі 1150 °C утворюється груба нерегулярна евтектика зі значною товщиною. При 1200 °C можливе впікання частинок карбіду бору.

3. Застосування суміші на основі  $B_4C$  та NaF для борування вуглецевих і високолегованих сталей з Mo і V призводить до формування борованого шару з бориду  $Fe_2B$ , який менше за крихкістю ніж борид FeB. Застосування таких же умов насичення для сталі X46Cr13 призводить до формування двофазного стану і, як наслідок, підвищенням крихкості. При боруванні сталей у структурі яких присутні карбіди хрому слід застосовувати підвищені температури борування (1000 – 1100 °C) для найбільш повного розчинення карбідів.

4. Борування високолегованих сталей мартенситного класу з застосуванням високих температур не призводить до погіршення мікроструктури (на протязі 3-ьох годиного нагріву). Для вуглецевих та низьколегованих сталей слід застосовувати ступеневий нагрів, який полягає у нагріві до 1000 – 1050 °C, витримки 15 хв. з метою активації процесу насичення з наступним зниженням температури до 830 °C і витримки протягом 3 годин, якої достатньо для підтримки процесу насичення і зменшення ефекту росту зерен внаслідок збиральної рекристалізації.

5. При пічному боруванні у борованому шарі відбувається перерозподіл елементів. Cr, Mo, V відтиснуються у глиб шару, при чому деяка кількість хрому залишається на поверхні і легує боридну фазу, що призводить до збільшення мікротвердості бориду.

## РОЗДІЛ 4

### ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ БОРОВАНИХ ШАРІВ, ОТРИМАНИХ В УМОВАХ ШВИДКІСНОГО НАГРІВАННЯ СВЧ

Поєднання борування з швидкісним нагрівом СВЧ дозволить вирішити важливу технічну проблему - термічно обробляти великогабаритні деталі, не застосовуючи дороге і громізьке обладнання, економити енергоресурси за рахунок локалізації нагріву і виділенням енергії у поверхневому шарі деталі не витрачаючи теплову енергію на прогрів футеровки печі і всього масиву деталі. Але головна перевага такого поєднання у наступному: швидкісний нагрів дозволяє створити нерівноважні умови формування зміцнюючого шару, що разом з специфічною поведінкою бору на границях розділу фаз створює передумови отримання відмінних за морфологією (в порівнянні з пічним боруванням) нових структур, які забезпечили підвищені властивості; крім того, поверхнєве зміцнення з нагрівом СВЧ дає змогу утворити локальний зміцнений шар на поверхні і, таким чином, зберігти без змін матричну структуру, так як збиральна рекристалізація стає неможливою внаслідок відсутності повного прогріву виробу та короткочасності процесу. Локалізація обробки досягається нанесенням пасти тільки на ту ділянку деталі, котру необхідно зміцнити, а також розмірами індуктору.

У розділі приведено результати експериментального та теоретичного дослідження можливості отримання ефективних борованих шарів з швидкісним нагріванням СВЧ з метою оптимізації технологічних параметрів зміцнення. Надана класифікація особливостей структурної будови та морфологічні відзнаки борованих шарів; дослідження впливу борування на зносостійкість, ударну в'язкість та мікрокрихкості борованих шарах. Представлено теоретичні розрахунки та експериментальні підтвердження моделі дифузійного процесу в умовах швидкісного нагріву, за рахунок процесів зернограничної (ЗГ) дифузії.

#### 4.1. Порівняння і дослідження борованих шарів після пічного та СВЧ-борування

Враховуючи підвищену активності насичуючого середовища при динамічному нагріві було проведено ряд дослідів, метою яких є встановити ефективність складу насичуючої пасти в специфічних умовах швидкісного короткочасного борування з нагрівом СВЧ. За основу були взяті пасти з підвищеним вмістом активатора.

Використовувались наступні пасти на основі карбїду бору: 1) 100%  $B_4C$ ; 2) 80%  $B_4C$  + 20%  $NaF$ ; 3) 60%  $B_4C$  + 40%  $NaF$ ; 4) 40%  $B_4C$  + 60%  $NaF$ ; 5) 20%  $B_4C$  + 80%  $NaF$  та аморфного бору: 6) 100%  $B$ ; 7) 80%  $B$  + 20%  $NaF$ ; 8) 60%  $B$  + 40%  $NaF$ ; 9) 40%  $B$  + 60%  $NaF$ ; 10) 20%  $B$  + 80%  $NaF$ .

В результаті борування з нагріванням СВЧ отримані дифузійні шари різні за глибиною та мікротвердістю. Найбільші розміри шарів були отримані за допомогою пасти, у складі яких знаходився карбїд бору ( $B_4C$ ); до складу входять від 80% до 60%  $B_4C$  та від 20% - 40%  $NaF$ . Помітно менша товщина шару була на зразках, отриманих з паст 40%  $B_4C$  + 60%  $NaF$  та 100%  $C$ . Найменша товщина борованого шару отримана за допомогою пасти складу 20%  $B_4C$  + 80%  $NaF$ . Пасти, до складу яких виходив аморфний бор, дали незначні за розмірами боровані шари. Такі результати можна пояснити тим, що в одному випадку була порівняно недостатня кількість  $B_4C$  (склад № 5), а в іншому випадку відсутність активатора (склад № 1). Слід зазначити, що при традиційному боруванні з використанням пічного нагрівання кількість активатора у складі насичуючої суміш, як правило не перевищує 5%. Найбільш придатним для використання можна вважати пасту зі складом № 3 (60%  $B_4C$  + 40%  $NaF$ ), оскільки вона містить менше порівняно коштовного  $B_4C$ , тобто є більш економічно вигідніша.

Найбільші шари мали глибину до 240 мкм (отримані із паст № 2 та № 3); шар, отриманий зі складу № 4 мав товщину приблизно 60 мкм; шар, отриманий із пасти № 1 – приблизно 58 мкм і найменший шар, отриманий із пасти №5 мав товщину 25 мкм. Отримані структури у всіх випадках мали схожу морфологію.

По всьому об'єму дифузійного шару спостерігається матрична структура з характерним коричневим відтінком, властивим для твердого розчину бору.

Ключові відмінності борованих шарів, отриманих після пічного борування та борування з нагрівом СВЧ, полягають в корінній відмінності морфології структури, розмірі зміцнених шарів (рис. 4.1) та їх фазовому складі (таблиця 4.1).

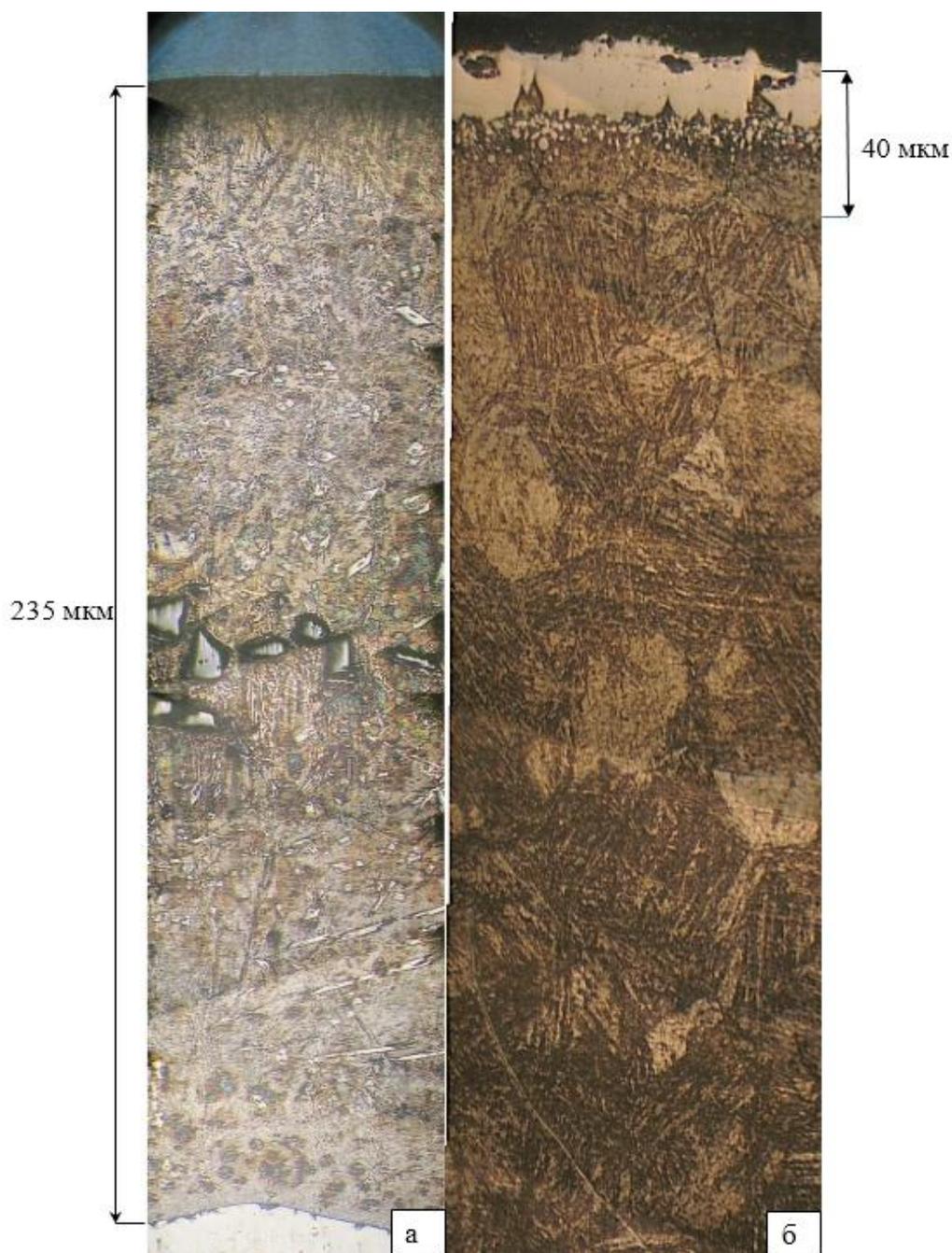


Рисунок 4.1 – Боровані шари, отримані за допомогою пасті складу 60% В<sub>4</sub>С + 40% NaF після борування з швидкісним нагрівом СВЧ (а) та пічного борування (б) (x 200)

Таблиця 4.1 – Якісний фазовий склад боридних шарів після різних видів обробки

Спосіб та швидкість нагріву	Фазовий склад				
	Твердий розчин бору в залізі	Карбобориди	Борид суцільний	Борид ізольований	Евтектика
Пічний нагрів $V_H = 0,2$ °C/c	-	-	+	-	Тільки при 1200 °C
Нагрів СВЧ, $V_H = 150 - 350$ °C/c	-	-	-	-	-
Нагрів СВЧ, $V_H = 500 - 1000$ °C/c	+	+	-	+	+

Так у борваному шарі отриманому з швидкісним нагрівом відсутня суцільна боридна фаза, а самі бориди ізольовані один від одного. В даній матричній структурі спостерігається наявність більш твердих включень різноманітної дисперсності, так спостерігається наявність дуже дрібних скупчень (за припущенням карбоборидів), світлих включень ромбовидної форми та променевих структур, які за морфологією нагадують фази бориду  $Fe_2B$ . Такий висновок базується на формі кристалітів, оскільки бориди мають ромбічну решітку. Променеві структури відносяться також до боридів типу  $Fe_2B$ , однак, розташовані повздовж площини шліфа. Нарешті, на всіх зразках у дифузійному шарі спостерігається наявність порівняно крупних часток на твердій фазі  $B_4C$  (рис. 4.1 а). Ця фаза, як правило, знаходиться на поверхні дифузійного шару, однак, у випадках борування з паст № 2 і № 3 опинились у глибині дифузійного шару.

На рис. 4.2 представлений характерний розподіл мікротвердості на борованих зразках після пічного борування та борування з швидкісним нагрівом СВЧ.

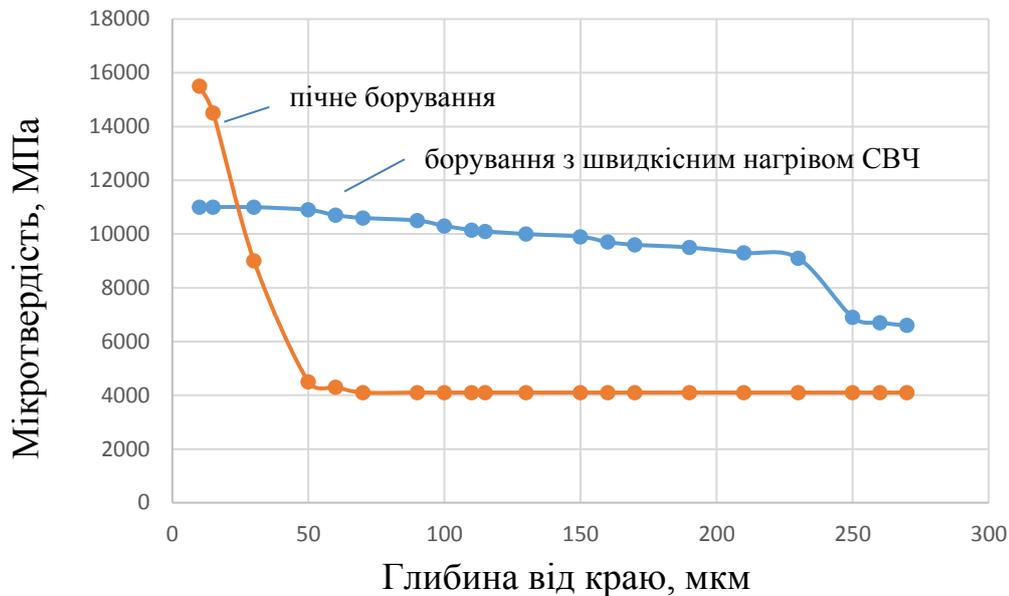


Рисунок 4.2 – Розподіл мікротвердості борованих шарів, отриманих різним способом з пасти складу 40%  $B_4C$  + 60%  $NaF$  на сталі 15X11МФ

Як видно з рис. 4.1, на відміну від борованого бару після пічного борування борований шар після нагріву СВЧ складається не з суцільної боридної зони на поверхні а з багатьох високодисперсних часток бориду та карбоборидів, які знаходяться у порівняно пластичному твердому розчині (таблиця 4.1). Така відмінність обумовлена, перш за все, різними механізмами і динамікою дифузійних процесів. Так, борований шар при пічному нагріві розпочинає формуватись з утворення твердого розчину бору у залізі та легуючих елементів. Внаслідок малої розчинності бору у кристалічній решітці заліза майже одразу з формуванням твердого розчину бору починає формуватись боридна фаза типу  $Me_2B$ . Внаслідок слабого дифузійного відтоку бору, яке проходить в основному по тілу зерна, при пічному боруванні на поверхні всі зародки боридної фази зникаються і утворюють суцільний боридний шар. При цьому слід зазначити, що сформований боридний шар є дуже щільним і виступає своєрідним бар'єром для подальшого дифузійного переміщення нових атомів бору, що поступають з поверхневого джерела (пасти). Подальше зростання, концентрації бору і

труднощі, пов'язані з проникненням бору у глибину створюють концентраційні умови до формування більш високобористої фази типу MeB.

В той же час короткочасність нагріву СВЧ не дозволяє сформувати суцільний борований шар. В таких умовах бориди і карбобориди залишаються відносно ізольованими. Карбоборидна фаза нехарактерна для пічних шарів. Вона утворюється в умовах дефіциту бору та недостатності часу для дифузійного відтиснення вуглецю. Таким чином бор, вуглець, залізо та, можливо, деякі легуючі елементи при високих швидкостях нагріву формують карбоборидну фазу.

Швидкий дифузійний відтік бору у глибину при швидкісному нагріві СВЧ призводить до формування структур з порівняно малою концентрацією бору. Це позначається і на плавному зниженні мікротвердості (рис. 4.2, синя крива), що пояснюється поступовим зменшенням кількості твердих боридів та карбоборидів і збільшенням кількості пластичного твердого розчину бору в залізі. Механізмом, який призводить до збільшення дифузійної рухомості бору при швидкісному нагріві, слід вважати механізм зернограничної дифузії, розвитку якому сприяє нерівномірність фазової перекристалізації окремих мікрооб'єктів та горофільність бору (до моменту утворення боридів). Швидкісний нагрів стимулює ефект фазового наклепу, коли окремі мікрооб'єкти перекристалізуються неодноразово. Це в свою чергу створює значні напруження, оскільки різні фази (рекристалізована (аустеніт) та нерікристалізована (ферит або мартенсит)) мають різні коефіцієнти термічного розширення, що призводить до подрібнення зерен і утворенню нових границь поділу. Такі границі поділу є енергетично привабливими місцями стоку горофільного бору і становляться магістралями для його дифузії. Таким чином при формуванні борованого шару з швидкісним нагрівом СВЧ фактично формується композит, який представляє собою з відносно рівномірне розтошування твердих зміцнюючих фаз у пластичній матриці. Навпроти цього, при пічному боруванні формується порівняно тонка і тверда кірка боридів, якій притаманне сколювання і крихке руйнування.

Особливістю борування при швидкій індукційній обробці, є також те, що перехід від дифузійного шару до основної структури відбувається через структуру гартування, яка була сформована під дією поверхневого нагрівання СВЧ. Візуально, при кольоровому травленні, виявляється достатньо чітка границя переходу від дифузійного шару до гартованого, однак, при додатковому протравленні виявляється більш складна побудова границі розділу зерен, яка представлена на рис. 4.3, і обумовлена взаємним проникненням структур матричного матеріалу та матеріалу дифузійного шару.



Рисунок 4.3 – Мікроструктура границі переходу від дифузійного до гартованого шару (x 500)

Дрібні зерна матричного матеріалу, які спостерігаються на границі поділу, утворюються внаслідок активного проникнення атомів бору по границям субструктури і формуванням нових границь структури. Утворена границя поділу між дифузійним і гартованими шарами сприяє більшій міцності дифузійного шару з основним металом за рахунок взаємного проникнення структурних складових та ідентичністю кристалічних решіток твердих розчинів, котрі їх утворюють.

#### **4.2 Дослідження особливостей фазового складу та структури борованих шарів, отриманих в умовах швидкісного нагрівання СВЧ**

Як свідчать результати досліджень в залежності від умов формування дифузійного шару ( в першу чергу температури і швидкості нагрівання ) у

нерівноважних структурах, отриманих при боруванні з паст з нагріванням СВЧ, можуть формуватися такі морфологічні особливості побудови:

1. На вуглецевих конструкційних сталях при високій температурі (1300 °C і вище) часто формується структура евтектики і боридів з заокругленими гранями, які при порівняно низьких швидкостях нагрівання (100 – 350 °C/c ) утворюють дендритний скелет (рис. 4.4).

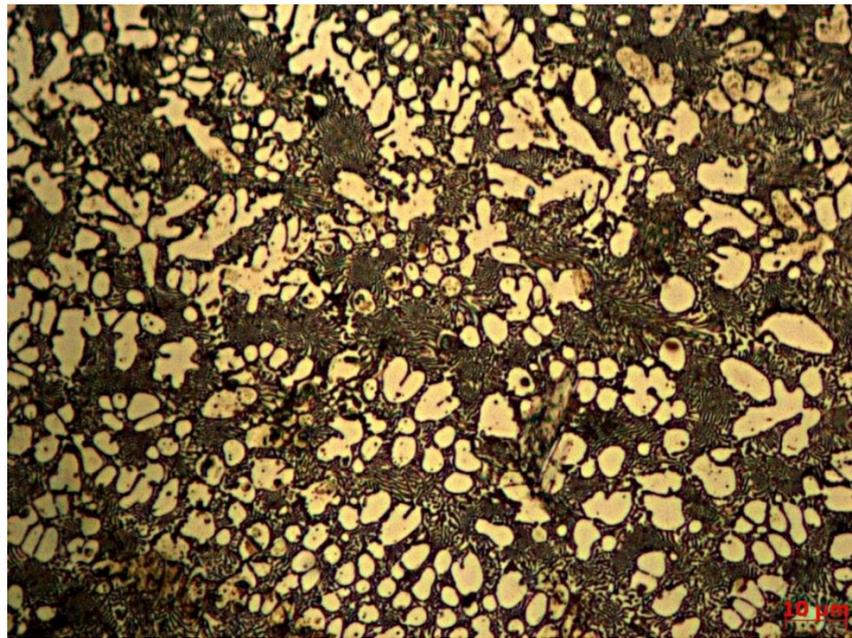


Рисунок 4.4 – Мікроструктура евтектики і боридів в сталі 40 після борування (  $V_H = 100 - 350 \text{ }^\circ\text{C/c}$  ) (  $\times 1000$  )

2. При більш нерівноважних умовах (500 – 1000 °C/c) в борованому шарі, на високолегованих сталях мартенситного класу формується структура ізольованих боридів типу  $\text{Fe}_2\text{B}$  з правильними прямолінійними гранями, високодисперсними карбоборидами та твердим розчином бору в залізі в якості матриці (рис. 4.5).

3. При зменшенні концентрації бору кількість карбоборидів в шарі може помітно зменшуватись, що очевидно призведе до збільшення властивостей пластичності металу (рис. 4.6).

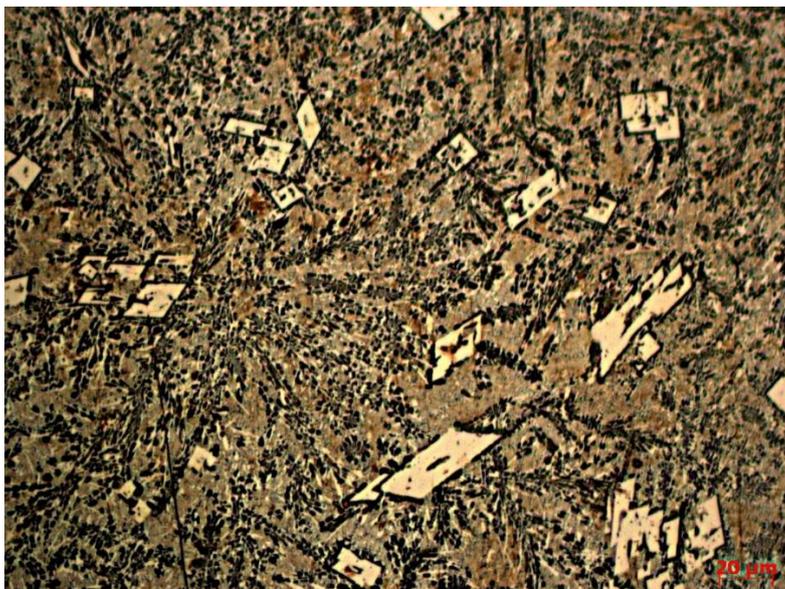


Рисунок 4.5 – Мікроструктура бориду, карбоборидів та твердого розчину в сталі 15X11МФ після борування (  $V_H = 500 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$  ) (  $\times 500$  )



Рисунок 4.6 – Мікроструктура бориду, карбоборидів та твердого розчину в сталі 15X11МФ при зменшенні концентрації бору (  $\times 500$  )

В залежності від збільшення швидкості тепловідведення, сферично-дендритна морфологія може трансформуватися у ромбічну. Підтвердження цьому є ділянка мікроструктури на рис. 4.7.

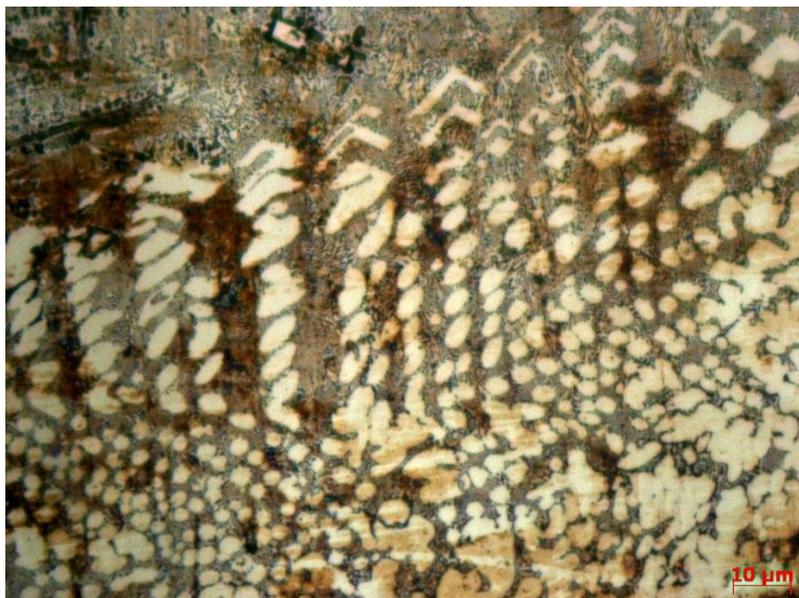


Рисунок 4.7 – Трансформація кулясто-дендритної морфології бориду у ромбічну в борованому шарі сталі 15X11МФ при зміні швидкості тепловідведення ( x 1000 )

В умовах термоциклювання спостерігається збільшення кількості та укрупнення карбоборидної фази. Самі карбобориди формують ланцюги у напрямку від великих боридів (рис. 4.8).



Рисунок 4.8 – Збільшення та утворення ланцюгів карбоборидної фази в умовах термоциклювання на сталі 15X11МФ

Скоріше за все, в таких умовах великі бориди є донорами бору, а вуглець виділяється з твердого розчину.

В окремих випадках, коли наприклад, використовується паста з великими за розмірами часточками карбіду бору (160 – 90 мкм) та при порівняно великих температурах нагрівання (вище 1350 °С), спостерігається проникнення у боридний шар часточок порошку карбіду бору (рис. 4.9). При цьому, як правило, навколо часточок карбіду бору створюється оболонка боридної фази, а від неї відходять бориди променевої морфології.

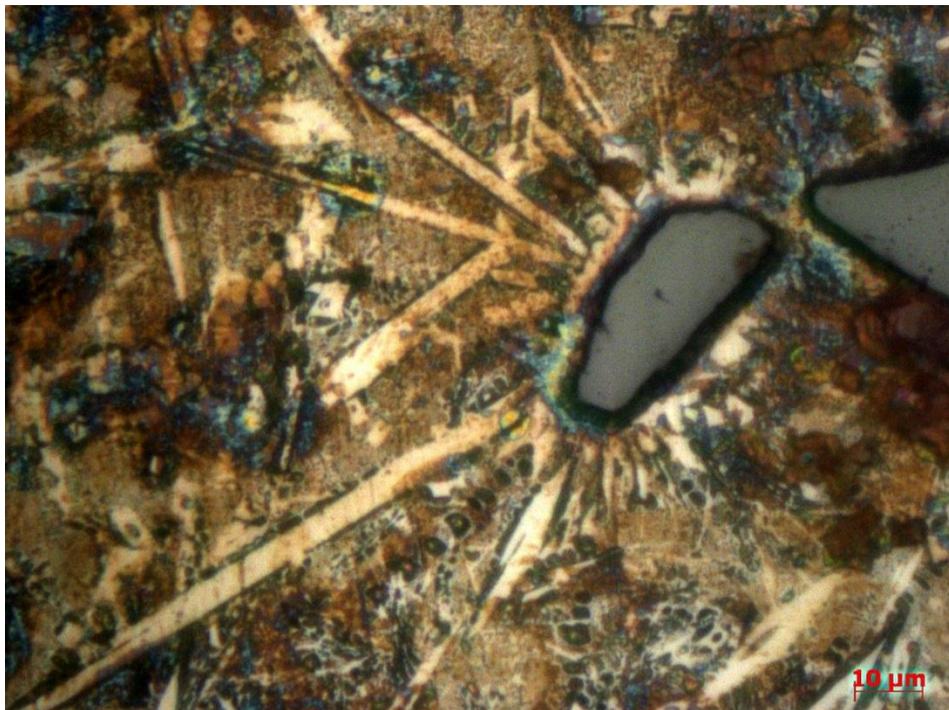


Рисунок 4.9 – Часточки порошку карбіду бору в борованому шарі в сталі 15X11МФ ( х 1000 )

При збільшенні швидкості тепловідведення, наприклад, в умовах охолодження водою зі спреєра поверхні, протилежній поверхні насичення, у зоні твердого розчину, яка, як правило, прилягає ближче до границі поділу поверхневого шару та основного металу чи шару гартування, спостерігається витягнутість зерен та евтектичних колоній у напрямку дифузійного росту та тепловідводу (рис. 4.10). Розмір зерен, як правило, не перевищує 10 мкм, а на

границях спостерігаються сегрегації нерівноважних карбоборидів. Наявність сегрегацій пояснюється горофільністю бору, який концентрується переважно на границях, утворюючи нові фази боридів і карбоборидів.

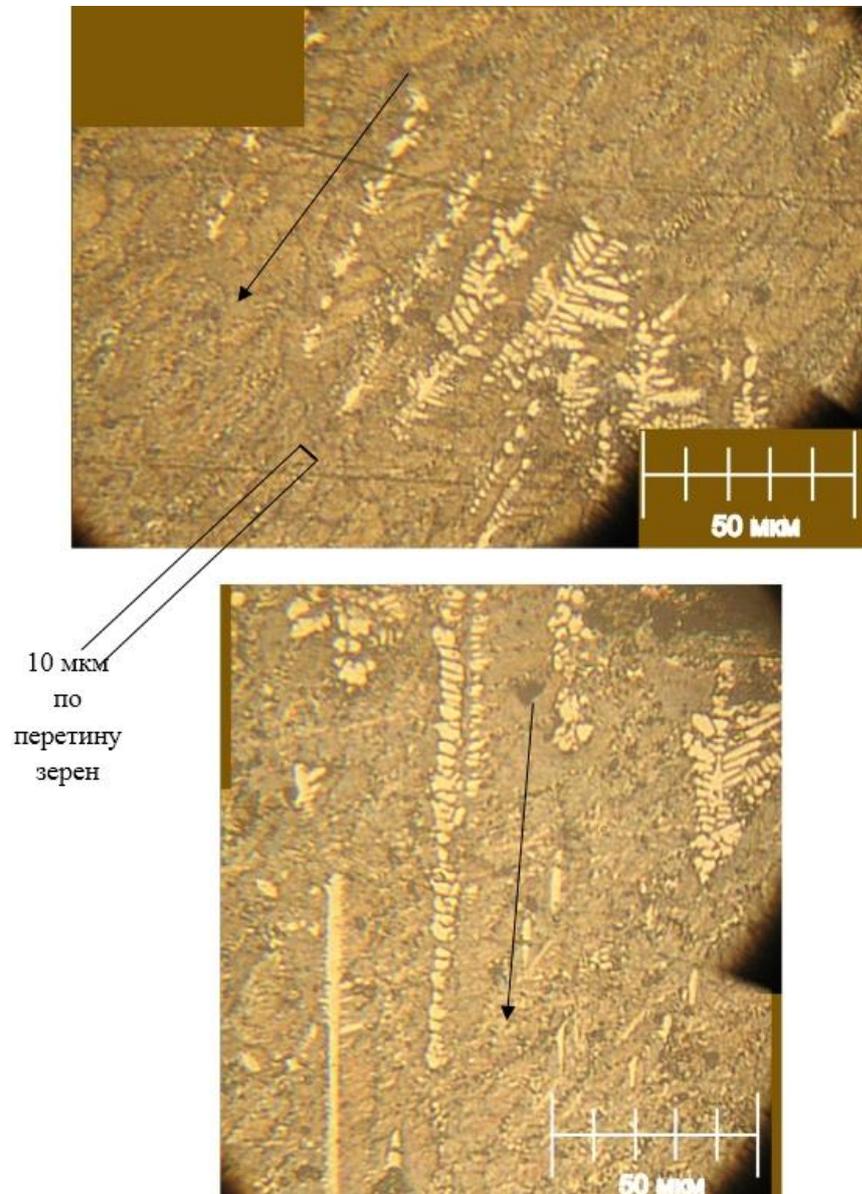


Рисунок 4.10 – Мікроструктура дифузійного шару борування в сталі 15X11МФ при охолодженні водою (стрілками показано напрям дифузійного росту) (x 200)

У приведеній на рис. 4.10 структурі чітко прослідковується залежність напрямку формування структур з напрямком тепловідведення. В умовах

швидкого нагріву та тепловідведення відбувається значне подрібнення зерної мікроструктури, що призводить до збільшення границь поділу і, відповідно до збільшення шляхів дифузії бору.

На рис. 4.11 представлено фрагменти структур, яка суттєво відрізняється від структури на рис. 4.10 з наявними, як мінімум трьома фазами. Дані структури були виявлені завдяки подвійному травленню. Ромбовидні часточки є боридами, оскільки кристалографічно успадковують ромбовидну решітку бориду, при травленні проявляють хімічну стійкість і в решті решт, мають мікротвердість бориду.

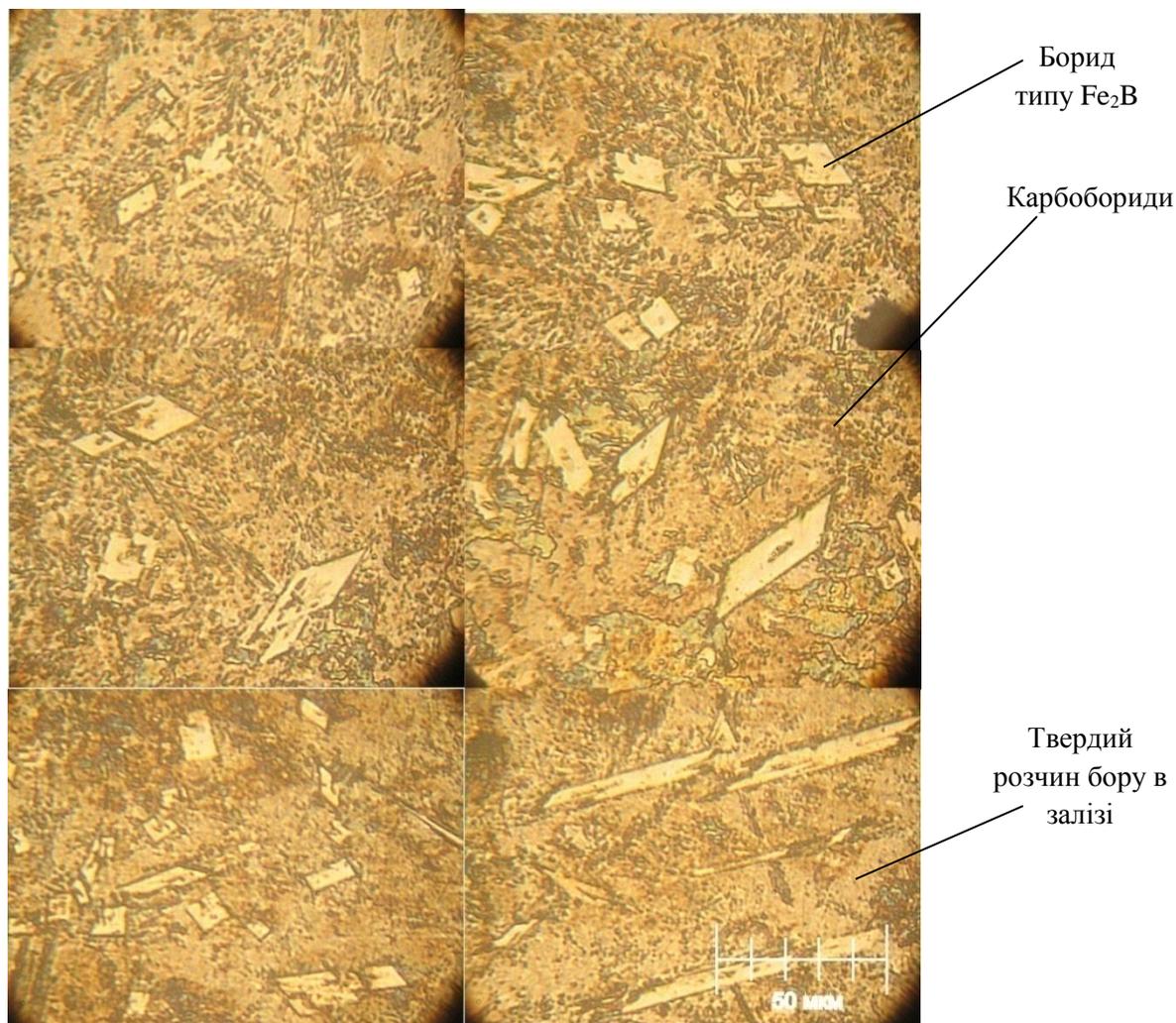


Рисунок 4.11 – Дифузійний шар з боридами, карбоборидами

На рис. 4.11 чітко видно, як в залежності від орієнтації боридного кристаліту у площині шліфа міняється його конфігурація. Тому можна ототожнювати ромбовидні і променеві структури, які були приведені на попередніх фотографіях.

Для встановлення фаз і структурних складових було проведено рентгеноструктурний аналіз, результати якого приведені на рис. 4.12. Видно, що основними складовими в борованому шарі сталі 15X11МФ після швидкісного нагріву СВЧ є: твердий розчин на основі заліза, невелика кількість бориди типу  $\text{Fe}_2\text{B}$ , борид типу  $\text{Fe}_2\text{B}$ , карбоборид  $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ .

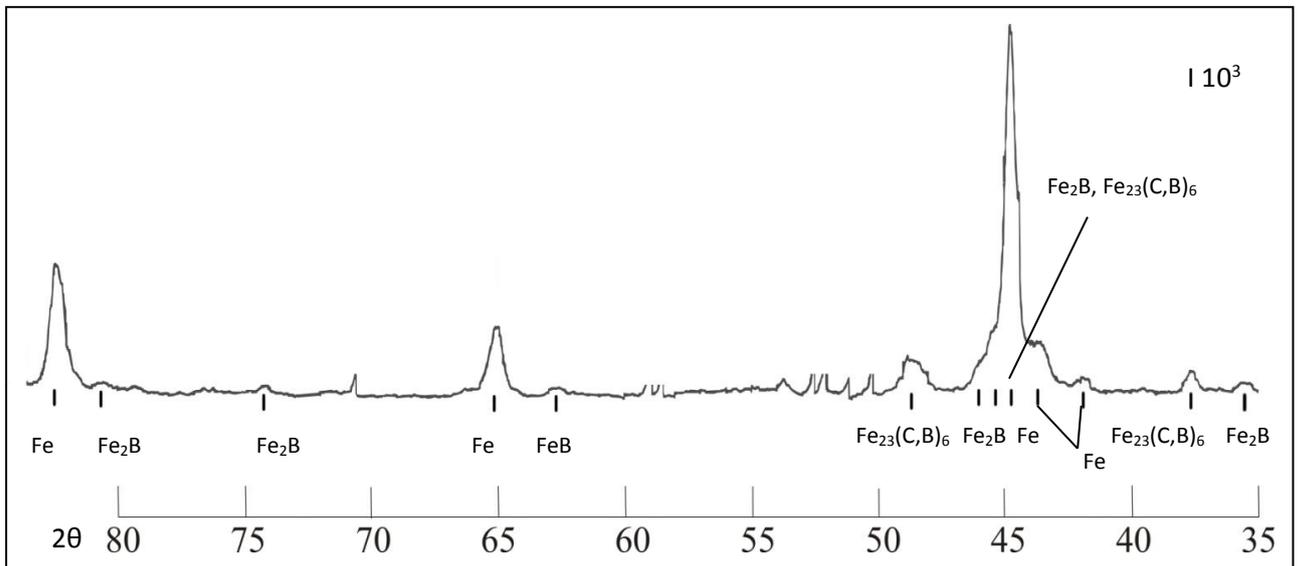


Рисунок 4.12 – Дифрактограма борованого шару отриманого шляхом нагрівом СВЧ в сталі 15X11МФ

Борований шар, отриманий при індукційному нагріві, має гетерогенну структуру, матриця якої - твердий розчин бору в залізі, має мікротвердість 4000 МПа, мікротвердість скупчень  $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$  досягає 7000 МПа, мікротвердість  $\text{Fe}_2\text{B}$  досягає 14000 МПа.

При формуванні борованих шарів з паст, які забезпечують малу концентрацію активного бору, можуть утворюватися евтектичні структури

коміркового типу. Загальний вигляд шару, отриманий в таких умовах, представлено на рис. 4.13, більш детально структура шару на рис. 4.14.

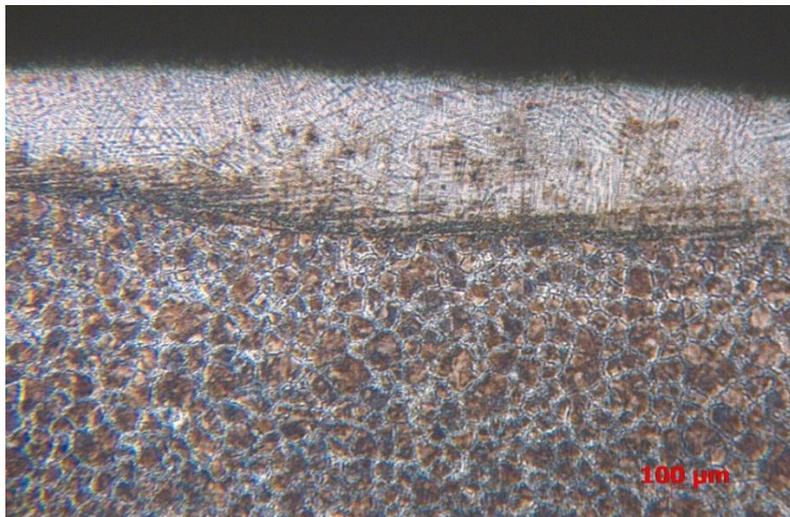


Рисунок 4.13 – Мікроструктура борованого шару, отриманого при швидкісному нагріві СВЧ на сталі 40X (x 50)

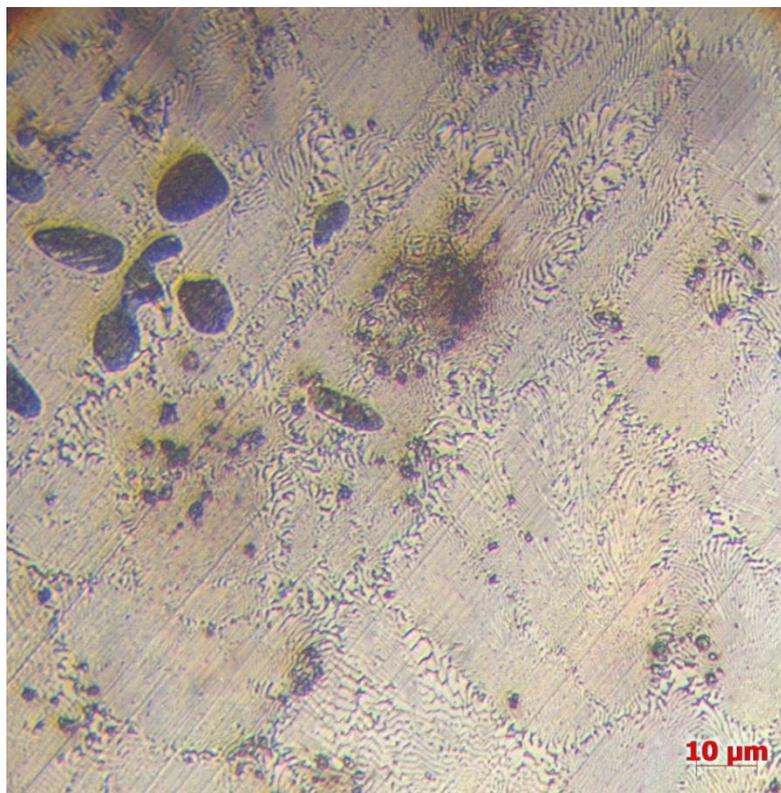


Рисунок 4.14 – Особливості мікроструктури борованого шару, отриманого при швидкісному нагріванні СВЧ на сталі 40X (x 1000)

Дрібні пластинки евтектики на рис. 4.14, до фазового складу якої входить твердий розчин буде забезпечувати більш високу пластичність в порівнянні з боридною структурою чи структурою грубих евтектик. Мікротвердість такої структури становить 8000 МПа.

Приведені результати структурних досліджень та фазового аналізу дозволяють зробити висновок, що структура борованого шару отримана шляхом швидкісного борування з нагрівом СВЧ потенційно має більший ресурс пластичності, ніж борований шар з великою кількістю суцільного бориду  $Fe_2B$ , отриманого при боруванні в печі.

Дослідження за допомогою оптичної мікроскопії та рентгенівської дифрактометрії були доповнені аналізом стану поверхні борованих шарів за допомогою РЕМ.

Представляє цікавість дослідження поверхні борованих шарів при різних температурах та швидкостях нагріву, а також наявність і взаємозв'язок при цьому таких важливих складових шару, як боридів, карбоборидів та карбиду бору.

На рис. 4.15 представлені фотографії поверхні сталі 40Х, борованої з нагріванням СВЧ.

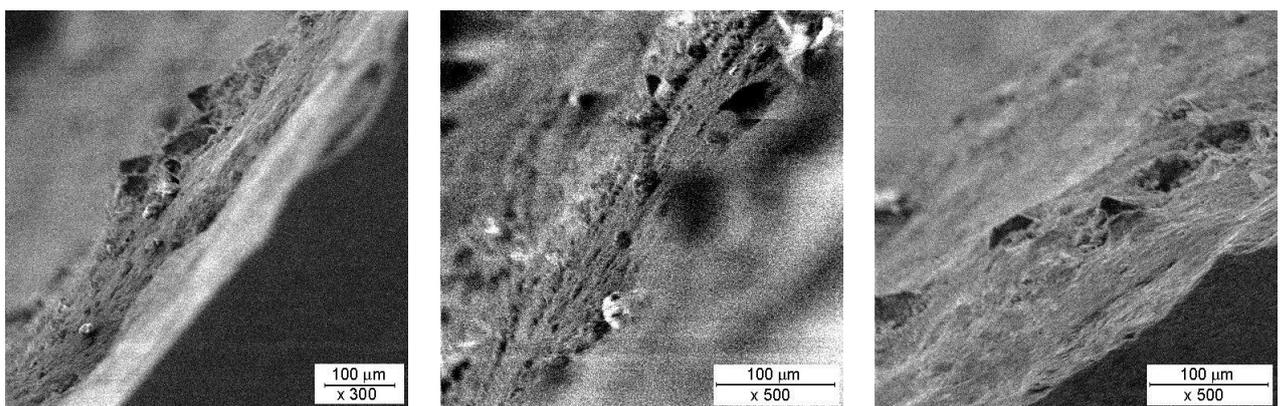


Рисунок 4.15 – Структура поверхні борованих шарів на сталі 40Х, отримані шляхом швидкісного нагрівання СВЧ до 1100 °С

Шари, отримані при швидкісному нагріві до температур 1100 °С, мають розвинену поверхню. На самій поверхні спостерігаються часточки розміром  $\approx 10$  мкм з гострими гранями, завдяки чому можна припустити їх приналежність до дрібних включень карбіду бору ( $B_4C$ ). Такий вид поверхні характерний саме для температур нижчого інтервалу борування СВЧ (що корелює з даними металографічного аналізу).

Більш розвиненою є поверхня шару, отриманого при швидкісному нагріванні до температури 1200 °С (рис. 4.16). Тут не спостерігається включення з гострою формою граней, однак в більшій мірі наявні кулясті частинки, котрі присутні і на попередніх зразках (дивись рис. 4.15). Їх розміри менші (до 5 мкм), і згідно з теорією про фазовий склад та рентгеноструктурний аналіз подібних шарів, можна стверджувати про карбоборидну природу цих часток.

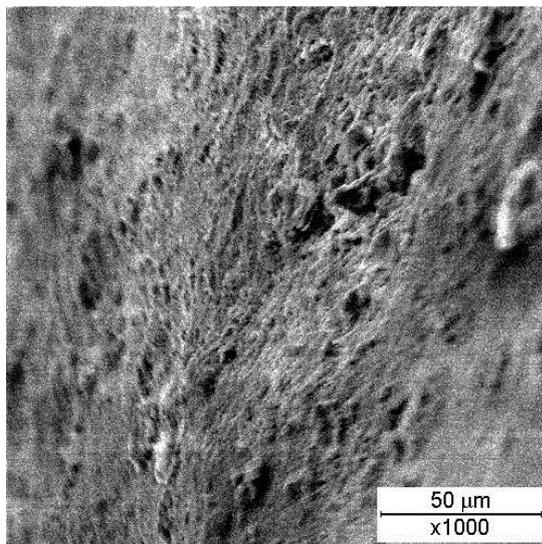


Рисунок 4.16 – Структура поверхні борованого шару на сталі 40Х, отримана шляхом швидкісного нагрівя СВЧ до 1200 °С

Структура зразків з борованими шарами, отриманими при нагріванні СВЧ на сталі 15Х11МФ, представлені на рис. 4.17.

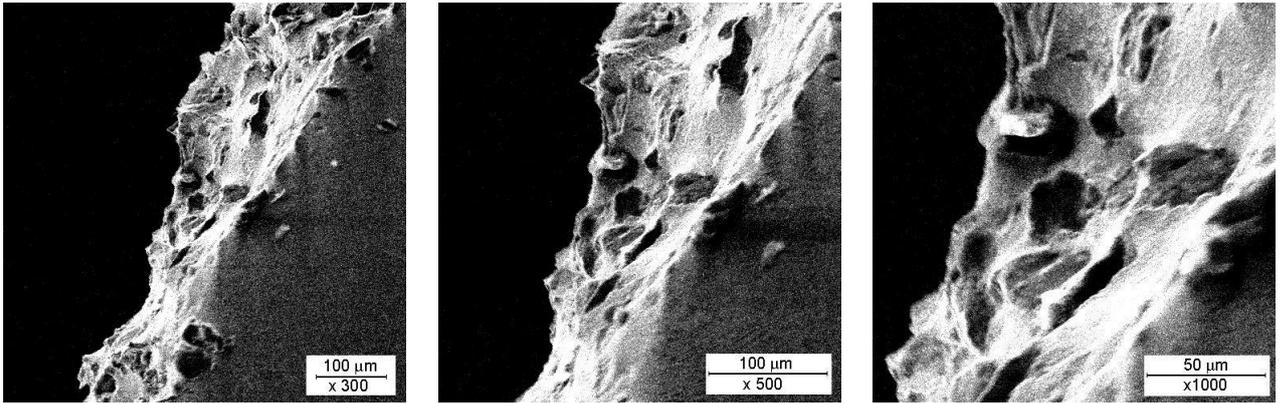


Рисунок 4.17 – Структура поверхні борованого шару на сталі 15X11МФ, отримана шляхом нагрівання СВЧ до 1200 °С

На шарах, отриманих при нагріванні до температури 1200 °С, як і в попередніх зразках, спостерігається розвинена поверхня. На поверхні виявляються оголені, після руйнування зразка при випробуваннях на ударний згин і виготовлення мікрошліфа, включення. У глибині шару спостерігаються порівняно великі часточки з темнішим відтінком, котрі мають явно виражену кутовату форму. Такі включення можна інтерпретувати як карбід бору, оскільки вони також виявляються оптичною мікроскопією, а їх мікротвердість та форма характерна саме для  $B_4C$ .

На рис. 4.18 представлений фрагмент поверхні шару на сталі 15X11МФ, на

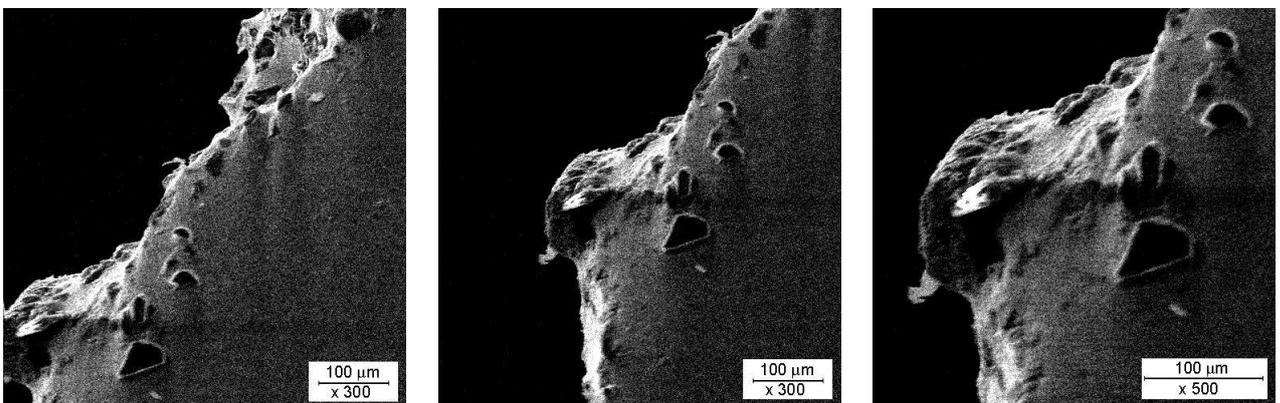


Рисунок 4.18 – Фрагмент структури поверхні з включеннями  $B_4C$  та боридною часткою борованого шару на сталі 15X11МФ після борування з швидкісним нагрівом СВЧ

якому спостерігається велика конгломерація  $\text{W}_4\text{C}$ , яка, очевидно, зберіглась після процесу насичення за рахунок коалесценції та взаємодії з розвиненою поверхнею зразка.

На фоні цієї конгломерації також спостерігається яскрава частинка (рис. 4.19), від якої на всіх зображеннях тягнеться слід розгортки. Така картина характерна для керамік, опромінених електронним променем. Частинка веде себе як діелектрик, заряджаючись від електронного променя і залишає слід на зображеннях. Це нашттовхує на думку, що яскрава частинка – борид, котрий починає ріст від конгломерату  $\text{W}_4\text{C}$ .

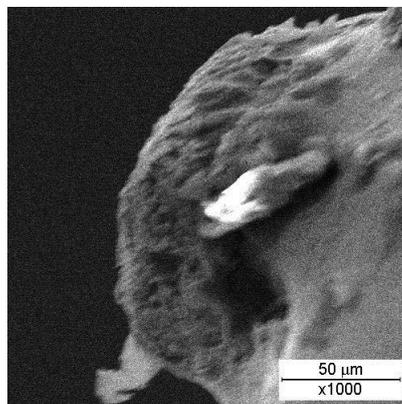


Рисунок 4.19 – Боридна частка на фоні конгломерату  $\text{W}_4\text{C}$

Більш характерною для всього шару є структура, представлена на рис. 4.20.

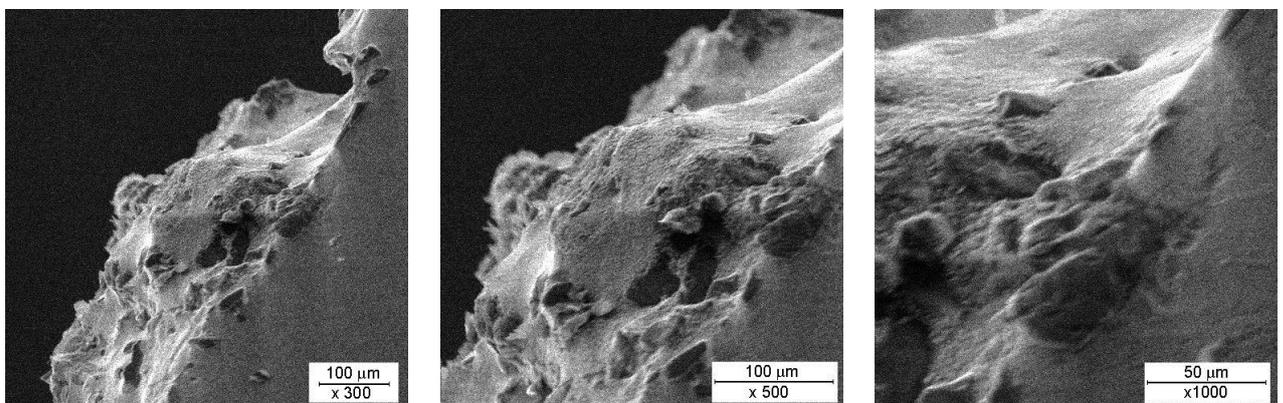


Рисунок 4.20 – Фрагмент структури борованого шару на сталі 15X11МФ після борування з швидкісним нагрівом СВЧ до температури 1100 °С

Як видно з рис. 4.20 у шарі присутні більш дрібні і розрізнені включення  $B_4C$ , а на самій поверхні – дрібні конгломерації, очевидно, карбоборидів, які більш дисперсні, ніж частинки  $B_4C$ . Найбільшу цікавість представляє часточка  $B_4C$ , яка спостерігається на рис. 4.21. Тут спостерігається включення  $B_4C$  середнього розміру, у якому зафіксувався ріст іншої фази, за припущенням – бориду. Це додатково підтверджує теорію і результати попередніх спостережень за допомогою оптичної мікроскопії, згідно яких, часточки  $B_4C$ , які мають підвищену локальну концентрацію бору, є джерелами росту продовгуватих боридних включень (спостерігаються в металографічний мікроскоп після спеціального травлення у виді променевих структур).

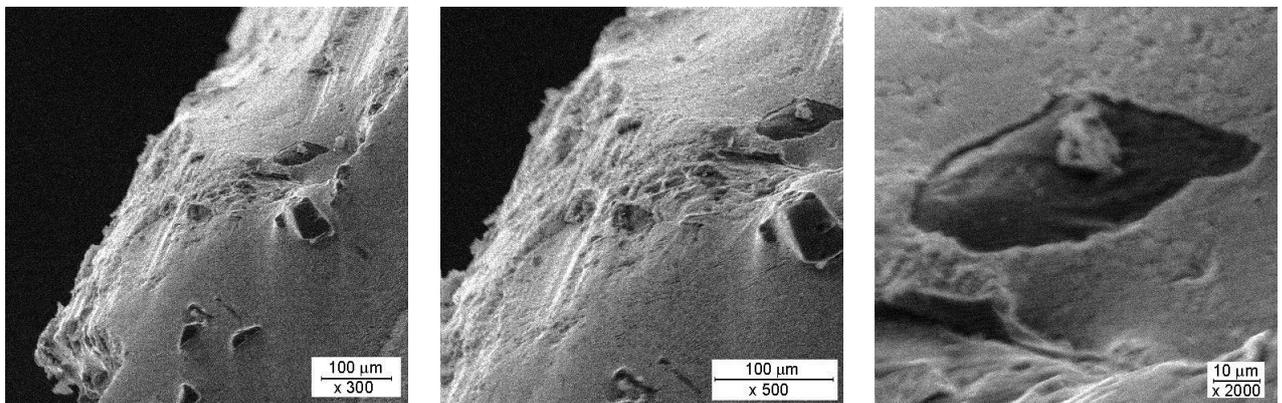


Рисунок 4.21 – Фрагмент структури борованого шару на сталі 15X11МФ після борування з швидкісним нагрівом СВЧ до температур 1150 °С

Отримані зображення структур поверхонь за допомогою на РЕМ дозволили виділити деякі морфологічні особливості структури поверхні шару після борування з швидкісним нагрівом СВЧ, а саме:

- поверхні мають значну розвиненість та дрібних конгломерацій, топографічні особливості яких зростають з ростом температури нагрівання, що пояснюється активністю атомів бору на поверхні насичення;
- спостерігаються включення карбиду бору, різних за розміром, як у шарі, так і на поверхні;

- виявлено, що включення карбіду бору на поверхні шару мають різну дисперсність та природу їх появи. Деяка частина карбіду бору може впікатись в поверхню де джерелом слугують залишки пасти після насичення, дисперсні частки карбіду бору можуть формуватись у глибині дифузійного шару внаслідок локального перенасичення бором та вуглецем, що відтісняється з поверхні;
- присутні також боридні та карбоборидні часточки, що чітко ідентифікуються на рентгенограмах;
- отримане додаткове підтвердження факту можливого росту фази бориду від окремих часточок карбіду бору завдяки підвищеній локальній концентрації бору в них.

Більш детальні дослідження мікроструктур борованого шару, отриманого шляхом швидкісного нагрівання СВЧ, здійснювалось на РЕМ Philips XL 30 ESEM з встановленням елементного складу на максимально протравлених шліфах. Для визначення складу бору у структурних складових були використані еталонні зразки після пічного борування, на поверхні одного з яких присутня фаза FeB, а на поверхні іншого фаза Fe<sub>2</sub>B. Бориди мають чітку стехіометрію і чітко фіксований склад бору, тому можуть слугувати еталонами для побудови калібровочної лінії, яка закладалась у програмне забезпечення комп'ютеру, що керує мікроскопом.

На рис. 4.22 представлена евтектична морфологія з закругленою фазою, елементний склад яких представлено у табл. 4.2. Порівняно низька швидкість нагріву і, відповідно, більш тривалі процеси забезпечують протікання процесів зменшення поверхневої енергії і сприяють утворенню більш рівноважних структур як, наприклад, заокруглених боридів. Дослідження елементного складу, за допомогою РЕМ, підтверджує приналежність досліджених ділянок боридній фазі типу Me<sub>2</sub>B та наявність евтектики в якості матричної структури при отриманні борованих шарів з порівняно низькою швидкістю нагріву.

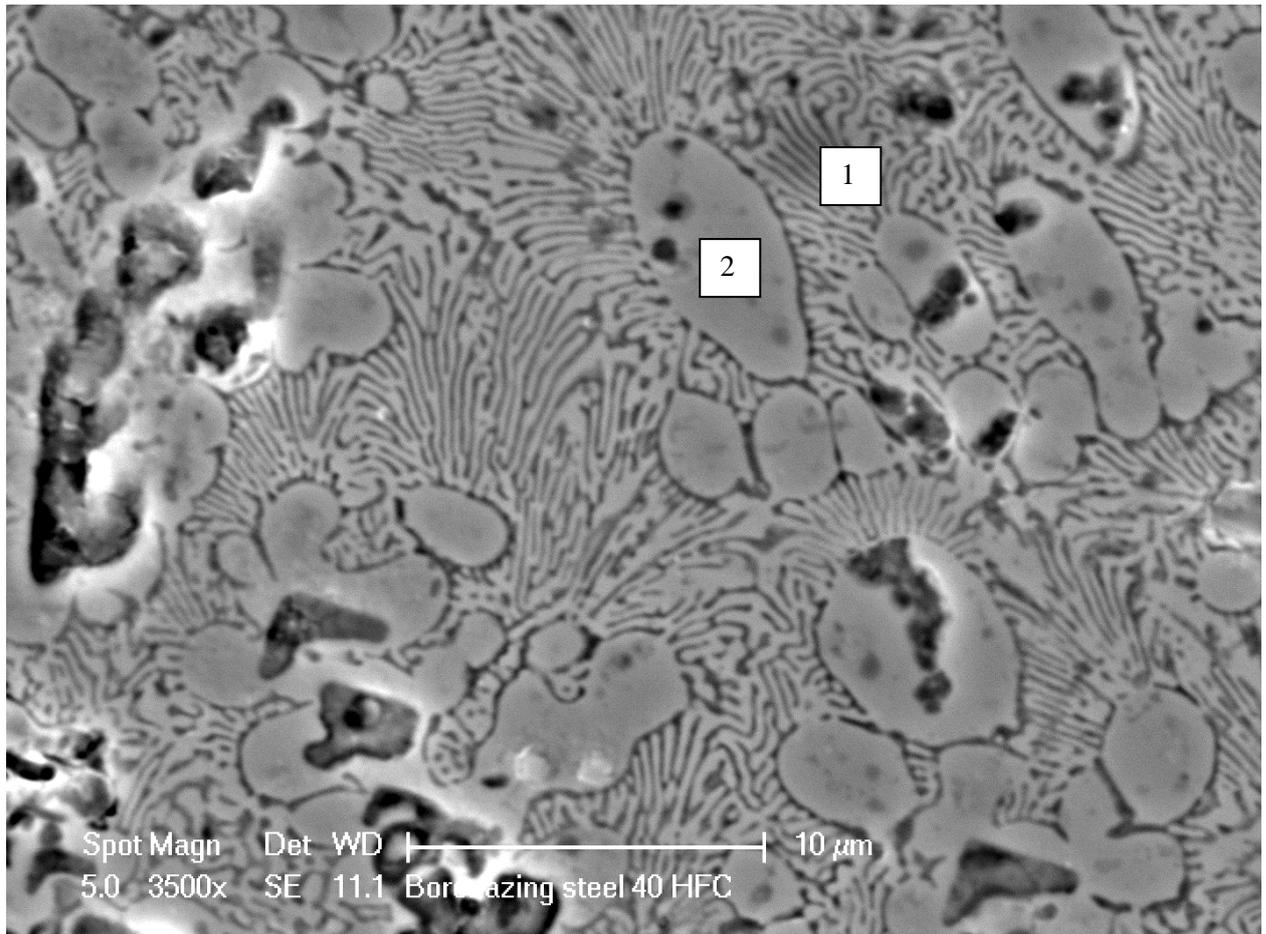


Рисунок 4.22 – Мікроструктура борованого шару в сталі 40Х, отриманого при нагріві СВЧ з підвищеною швидкістю ( $V_n = 150 \text{ }^\circ\text{C/c}$ )

Таблиця 4.2 – Елементний склад структурних складових в борованому шарі сталі 40Х ( $V_n = 150 \text{ }^\circ\text{C/c}$  і  $t_n = 1250 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Точки дослідження (з рис. 4.22)	Елементний склад, ваг. %				
	Fe	Cr	Mn	B	C
1	94,35	0,5	0,6	3,8	0,24
Розбіжність значень у подібних структурах	(90 – 94,5)	(0,3 – 0,6)	(0,59 – 0,61)	(3 – 3,9)	(0,2 – 0,25)
2	89,1	1,95	0,04	8,1	-
Розбіжність значень у подібних структурах	(89 - 90)	(1,9 – 1,15)	(0,03 – 0,05)	(8 – 8,9)	-

Як показали металографічні дослідження розміри боридної фази не перевищують 5 мкм, товщина пластин не перевищує 0,5 мкм, що відповідає ультрадисперстному стану структурних складових. Слід зазначити, що у евтектичній структурі присутній вуглець, який відтісняється у глиб шару. В той же час у бориді вуглець відсутній. Підвищена кількість хрому у складі бориду і його помітно менша концентрація у евтектиці свідчить про наявність локальної зустрічної дифузії у сторону боридів. Тобто, твердий розчин у евтектиці виступає донором атомів хрому які концентруються у боридній фазі.

Евтектика у границі поділу «шар – основний метал» на рис. 4.23 та результат елементного аналізу у табл. 4.3.

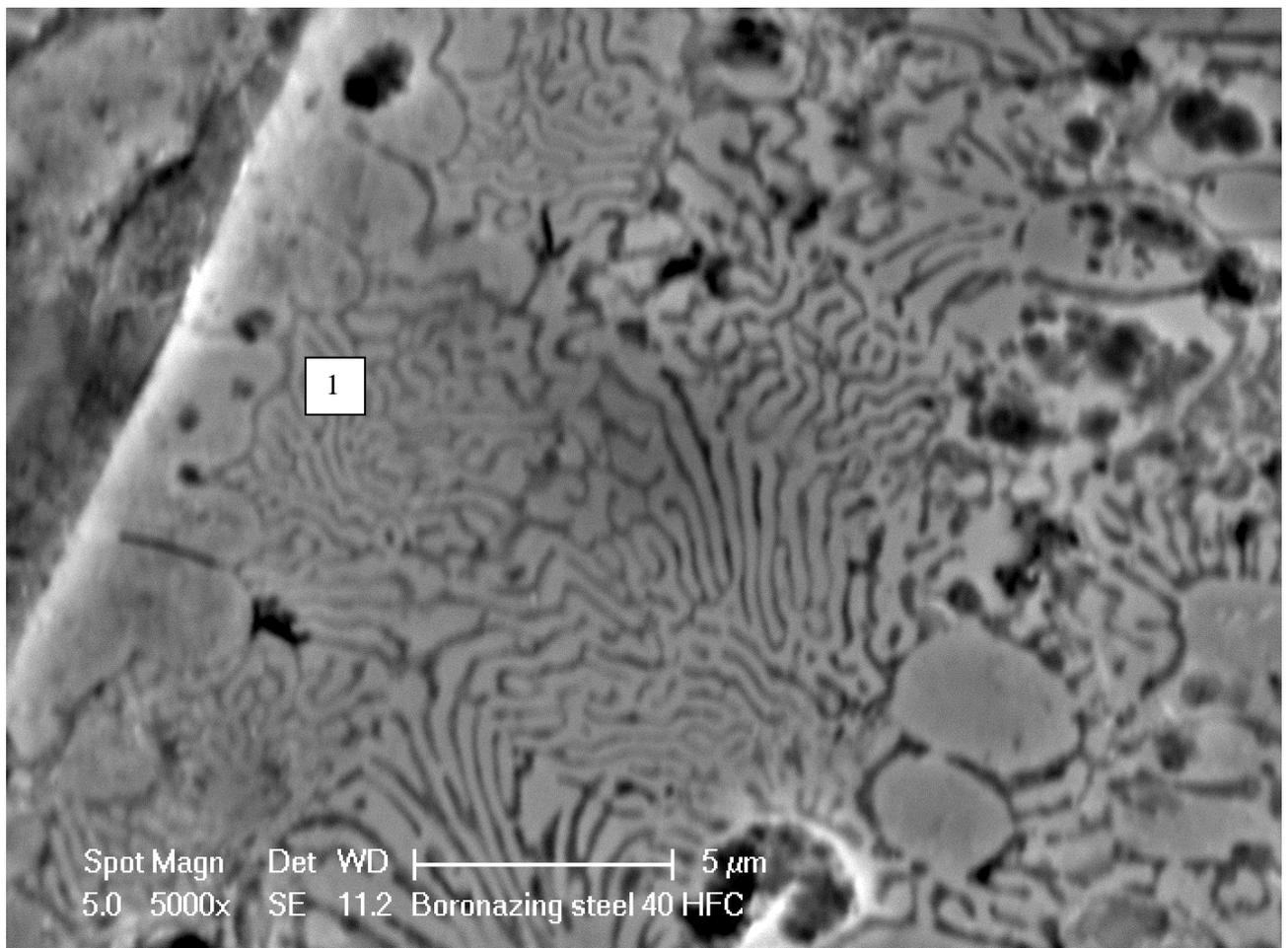


Рисунок 4.23 – Мікроструктура борованого шару поблизу межі поділу шар - сталь 40X отриманого при нагріві СВЧ з підвищеною швидкістю ( $V_H = 150 \text{ }^\circ\text{C/c}$ )

Таблиця 4.3 – Елементний склад структурних складових в сталі 40Х поблизу границі поділу борований шар – основний метал ( $V_n = 150 \text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$  і  $t_n = 1250 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Точки дослідження (з рис. 4.23)	Елементний склад, ваг. %				
	Fe	Cr	Mn	B	C
1	93,73	1,53	0,74	3,7	0,31
Розбіжність значень у подібних структурах	(91 – 94)	(1,5 – 1,7)	(0,57 – 0,75)	(3 – 3,9)	(0,2 – 0,35)

Евтектична структура яка межує з границею поділу основний метал – борований шар, має у своєму складі більш високий вміст хрому, ніж ділянки евтектики, котрі розташовані далі від границі поділу. Це можна пояснити тим, що поряд з точкою аналізу відсутні бориди, а основний метал є донором хрому внаслідок зустрічної дифузії, яка ще можлива при приведених параметрах нагріву. Подібні тенденції зберігаються навіть при швидкостях нагріву до  $500 \text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$ . Часто на зображеннях спостерігаються перемички зростання між боридами та боридами і пластинками боридної фази, яка входить до складу евтектики. Це свідчить про відсутність повної ізольованості боридної фази. Виходячі з отриманих даних можна прогнозувати, що хоча крихкість шару з боридно-евтектичною морфологією буде меншою, ніж крихкість суцільного шару боридів, однак наявність зрощування боридів свідчить про існування потенційних шляхів розвитку мікротріщини від борида до бориду, що збільшує енергію розвитку тріщини, але не усуває «легкі» шляхи її розвитку.

Результати елементного мікроаналізу структурних складових борованого шару при збільшенні швидкості нагрівання до  $500 \text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$  представлені на рис. 4.24 та табл. 4.4 ( $t_n = 1250 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

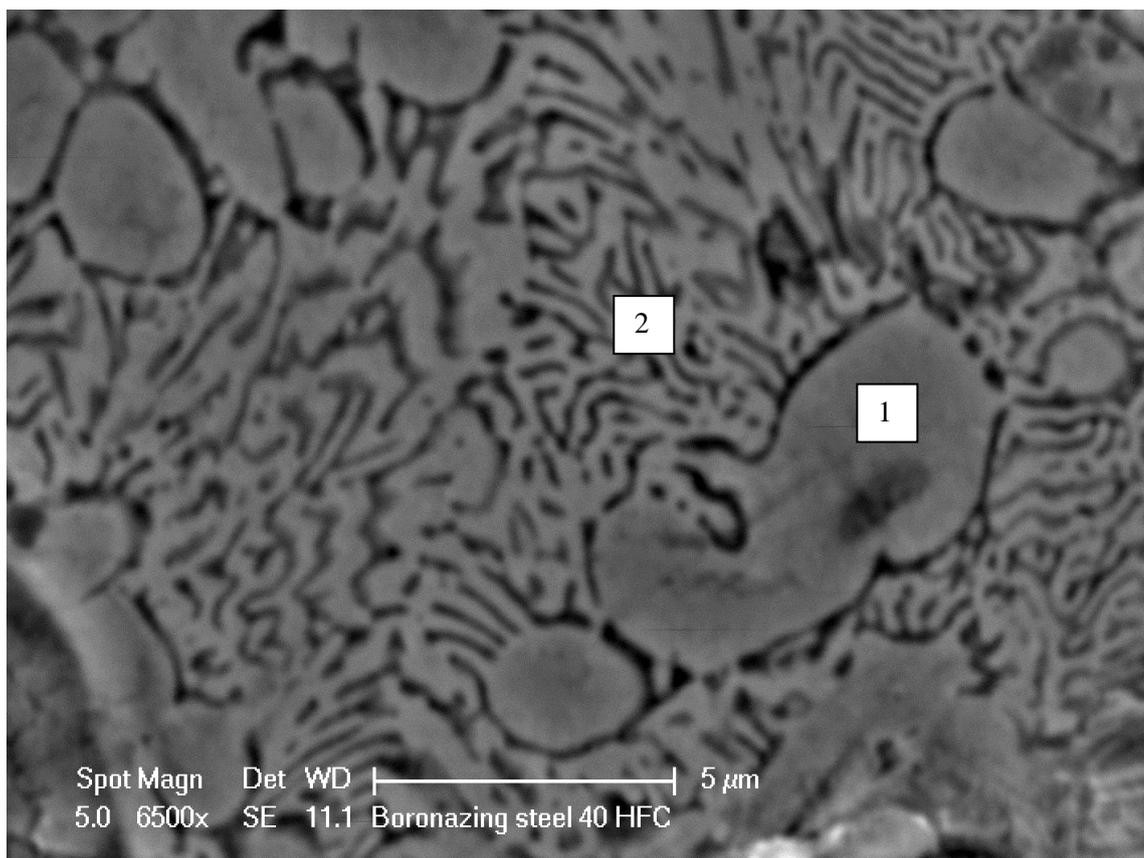


Рисунок 4.24 – Мікроструктура борованого шару в сталі 40Х, отриманого при нагріві СВЧ зі швидкістю ( $V_H = 500 \text{ }^\circ\text{C/c}$ )

Таблиця 4.4 – Елементний склад структурних складових в борованому шарі сталі 40Х ( $V_H = 500 \text{ }^\circ\text{C/c}$  і  $t_H = 1250 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Точки дослідження (з рис. 4.24)	Елементний склад, ваг. %				
	Fe	Cr	Mn	B	C
1	90,3	0,13	0,09	9,1	-
Розбіжність значень у подібних структурах	(90 - 91)	(0,1 – 0,15)	(0,03 – 0,1)	(8 – 8,9)	-
2	94,1	1,9	0,3	3,9	0,35
Розбіжність значень у подібних структурах	(91 – 94,5)	(1,5 – 1,9)	(0,1 – 0,35)	(3 – 3,9)	(0,2 – 0,35)

Виходячі з отриманих даних можна говорити про те, що збільшення швидкості нагріву уповільнює перерозподіл хрому у локальних мікрооб'ємах. Розвиненість границь поділу між боридом і евтектикою збільшується, також збільшується кривизна пластин фаз, які входять до складу евтектики ( дивись рис. 4.24 ). Концентрація бору при порівняно широкому варіюванні швидкості нагріву залишається в стабільних межахі забезпечує чітко встановлену стехіометрію бориду  $Fe_2B$ .

Результати елементного мікроаналізу структурних складових борованого шару при збільшенні швидкості нагрівання до  $1000\text{ }^\circ\text{C/s}$  представлені на рис. 4.25 і у табл. 4.5.

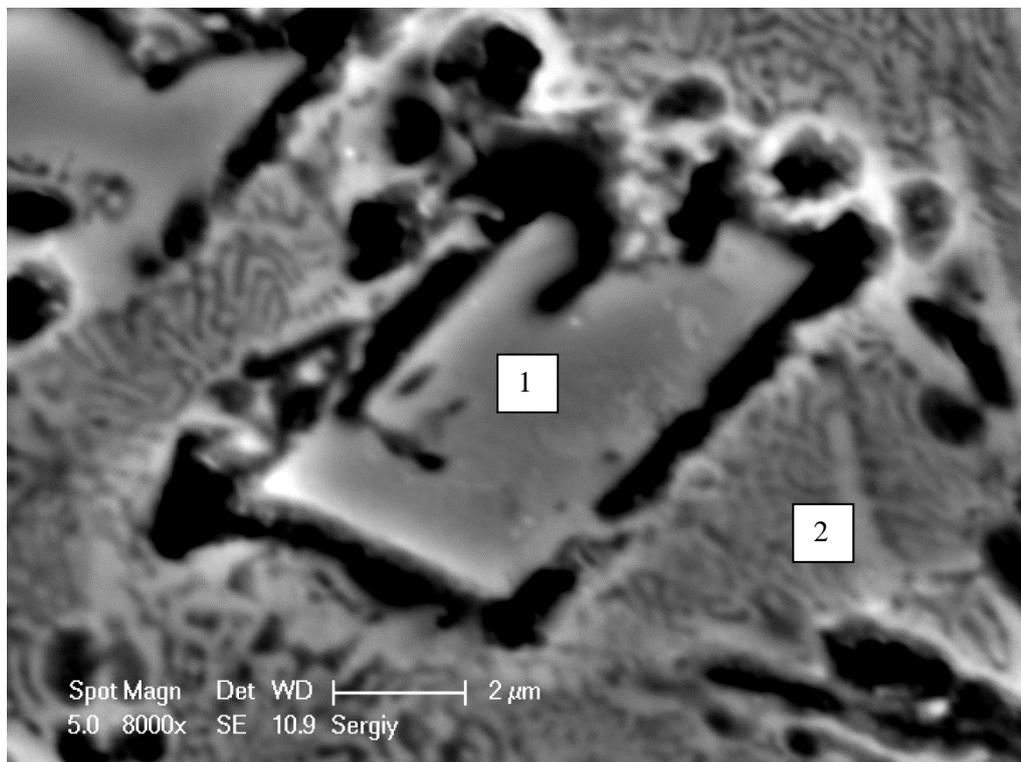


Рисунок 4.25 – Мікроструктура борованого шару в сталі 40Х, отриманого при нагріванні СВЧ з швидкістю  $1000\text{ }^\circ\text{C/s}$

Утворені бориди чітко наслідують тетрагональну гартку, і в об'ємі мають своє продовження. На рис. 4.25 чітко видно ступіньку пошарового росту бориду, яке відбувається по евольвенті навколо вісі росту бориду.

Таблиця 4.5 – Елементний склад структурних складових в борваному шарі в сталі 40X (  $V_n = 1000 \text{ }^\circ\text{C}/\text{c}$  і  $t_n = 1250 \text{ }^\circ\text{C}$  )

Точки дослідження (з рис. 4.25)	Елементний склад, ваг. %				
	Fe	Cr	Mn	B	C
1	91,3	0,10	0,07	8,9	-
Розбіжність значень у подібних структурах	(89,5 – 93,5)	(0,1 – 0,15)	(0,03 – 0,1)	(8 – 8,9)	-
2	94,6	1,5	0,6	3,1	0,35
Розбіжність значень у подібних структурах	(93 – 95,5)	(1,5 – 1,9)	(0,1 – 0,35)	(3 – 3,9)	(0,2 – 0,35)

На рис. 4.26 представлено фрагмент мікроструктури борваного шару, отриманого при швидкості нагрівання  $1000 \text{ }^\circ\text{C}/\text{c}$  на сталі 15X11МФ, де точка 1 – твердий розчин, 2 – зона карбоборидів, 3 – борид.

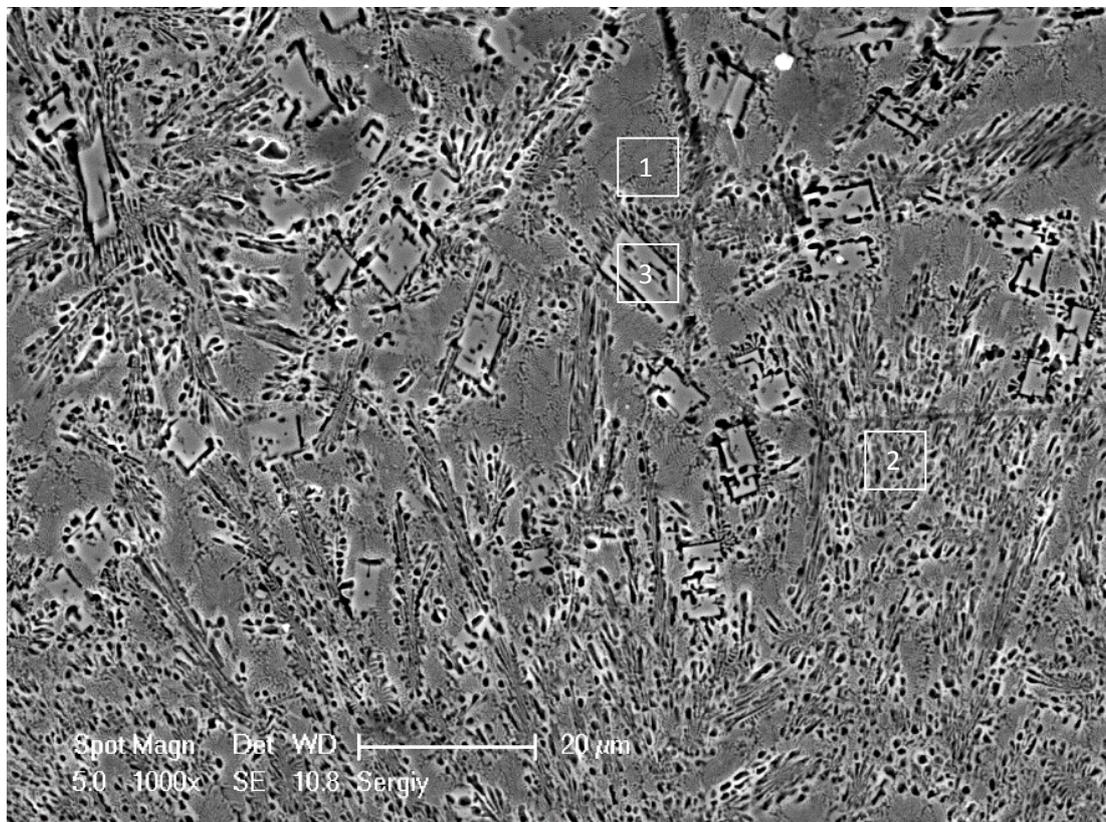


Рисунок 4.26 – Мікроструктура у борваному шарі на сталі 15X11МФ, отриманого при нагріві СВЧ зі швидкістю  $1000 \text{ }^\circ\text{C}/\text{c}$

Результати елементного аналізу приведені у табл. 4.6.

Таблиця 4.6 – Елементний склад структурних складових в борваному шарі в сталі 15X11MФ (  $V_H = 1000$  °C/c і  $t_H = 1250$  °C )

Точки дослідження (з рис. 4.26)	Елементний склад, ваг. %						
	Fe	Cr	Mo	V	Si	B	C
1	86,16	10,67	1,49	0,57	0,17	сліди	0,03
Розбіжність значень у подібних структурах	(83,5 – 86,5)	(10,5 – 10,9)	(1,1 – 1,55)	(0 – 0,6)	(0,15 – 0,2)	-	0,03 – 0,07
2	80,07	11,99	0,6	0,41	-	6	0,91
Розбіжність значень у подібних структурах	(80 – 85,1)	(11,5 – 12)	(0,1 – 0,35)	(0,1 – 0,5)	(0,2 – 0,35)	5,7 – 6,3	0,79 – 1,01
3	78,35	12,02	-	0,62	-	8,3	-
Розбіжність значень у подібних структурах	(77,5 – 80,5)	(11,1 – 12,15)	(0 – 0,05)	(0,1 – 0,7)	-	8 – 8,5	-

Збільшення швидкості нагріву сприяє утворенню боридної фази з чіткою стехіометрією і формування карбоборидів з порівняно високим містом вуглецю (дивись рис. 4.26 та табл. 4.6). Колонії карбоборидів формуються ланцюгами і концентрують навколо себе карбідоутворюючі елементи – ванадій, молібден, хром.

Наявність великої кількості хрому у боридній фазі сприяє рісту мікротвердості у борованих шарах саме на сталі 15X11МФ в порівнянні зі сталю 40Х.

Таким чином розподіл елементів по структурі засвідчив підвищену концентрацію хрому у борованих шарах, особливо у сталі 40Х. При порівняно малих швидкостях нагрівання внаслідок зустрічної дифузії хрому, його концентрація локально збільшується. У боридній фазі відсутній вуглець та молібден, але присутні інші елементи: хром, марганець, ванадій. Склад твердого розчину досить стабільний і наближається до середнього складу, окрім показників вуглецю. Карбобориди мають у своєму складі підвищену концентрацію вуглецю, який дифундував з твердого розчину, а отримане співвідношення елементів підтвердило карбоборидну природу темних дисперсних включень.

З метою вивчення особливостей зернограничної дифузії проводились дослідження по боруванню аустенітної сталі AISI 304. Як виявилось, борований шар на аустенітній сталі є гарною моделлю, яка розкриває механізм зернограничної дифузії бору.

На рис. 4.27 приведені результати дослідження борованого шару на сталі аустенітного класу AISI 304 після борування з паст 60% карбїду бору + 30% NaF + 10% CaF<sub>2</sub> (зв'язуючи рідке скло). Як видно з рисунка під суцільним дифузійним шаром присутня виражена зона, в якій відбувалася дифузія бору по границях зерен аустеніту.

Особливості такої структури полягають в тому, що чим ближче до поверхні, тим більш широкими стають канали дифузії на границях зерен, і границі є товстішими, і, навпаки, чим ближче до підшарку твердого розчину, тим вони стають більш тонкими.

Умовно вказану зону можна розділити на дві ділянки: пригранична ділянка з дрібними зернами і ділянка з великими зернами. Результати підрахунку розміру зерен на вказаних ділянках приведені у табл. 4.7. Для порівняння було

встановлено середнє значення розміру зерна у вихідному прутку, яке становило 60 мкм.

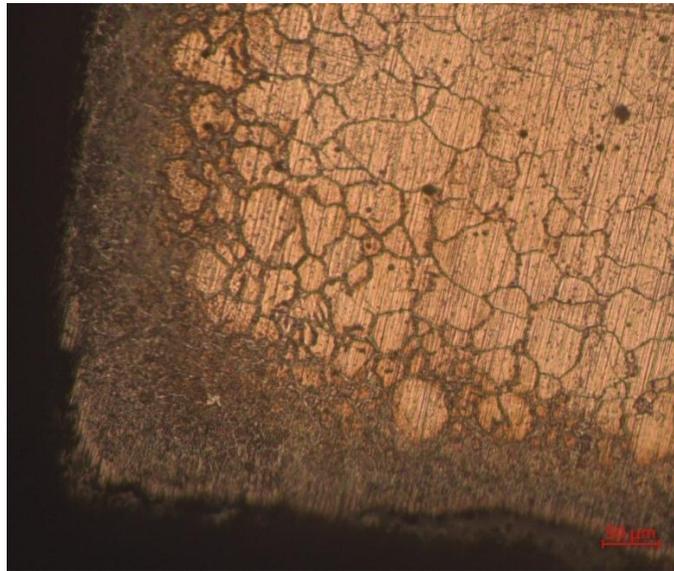


Рисунок 4.27 – Мікроструктура борованого шару в сталі AISI 304 після борування СВЧ з швидкістю 500 °C/c ( x 200 )

Таблиця 4.7 – Статистика по зеренній структурі у дифузійному шарі

Ділянка	Середнє значення розміру зерна, мкм	Мінімальне значення розміру зерна, мкм	Максимальне значення розміру зерна, мкм
Дрібнозерниста	29,08	13,44	60,21
Великозерниста	53,09	29,89	92,44

Отримані дані свідчать про подрібнюючу дію бору, що дифундує. Механізм такого впливу полягає в наступному: при рекристалізації аустеніту внаслідок нагрівання бор потрапляє до границь зерен і субзерен, утворюючи нові висококутові границі і, таким чином стримує збиральну рекристалізацію.

Для порівняння структур, отриманих при нагріванні з різними швидкостями, було проведено борування аустенітної сталі з нагрівом СВЧ і пічне борування (Рис. 4.28).

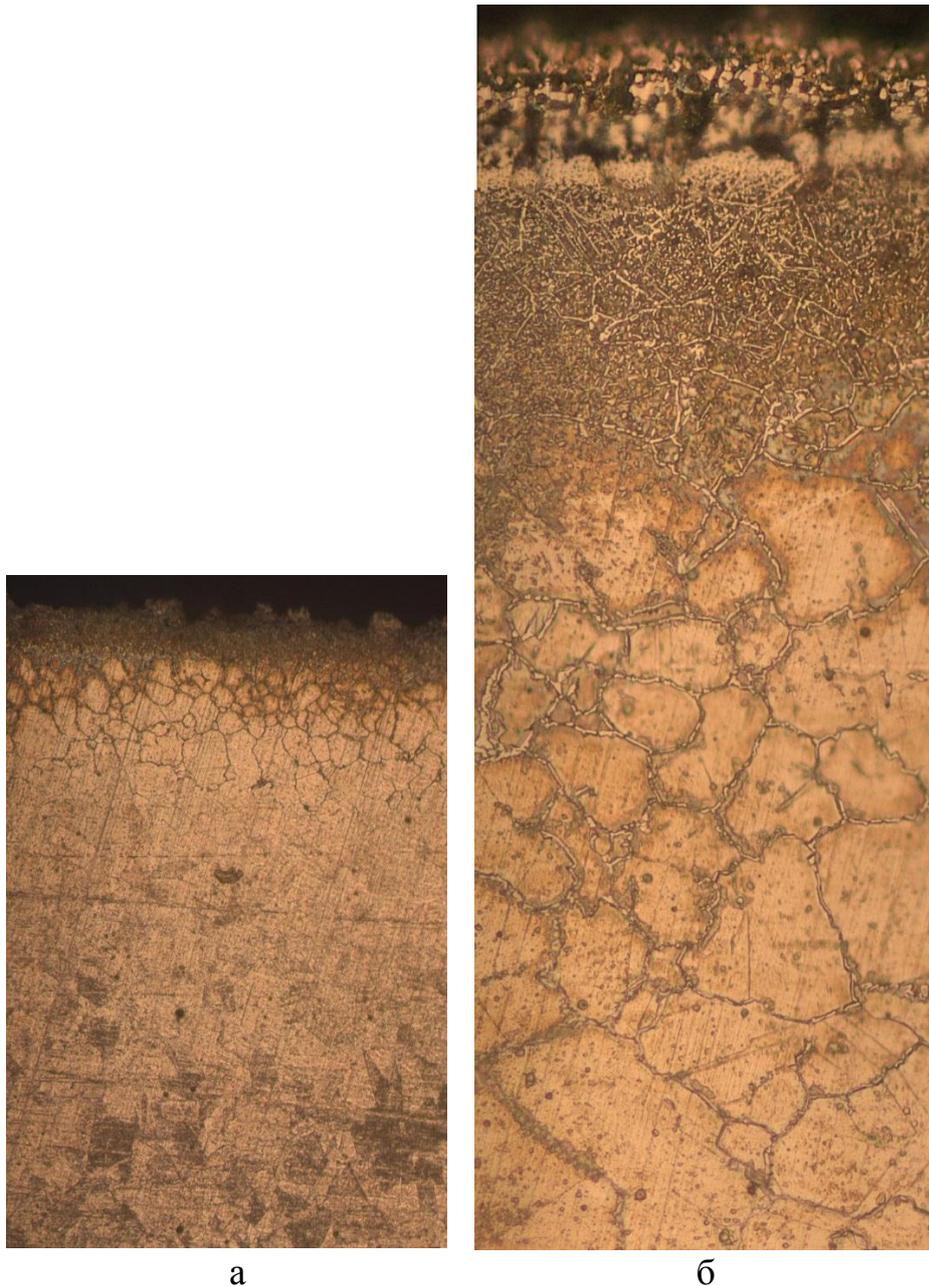


Рисунок 4.28 – Мікроструктура борованих шарів в аустенітній сталі AISI 304 після борування з швидкісним нагрівом СВЧ (а) і пічного борування (б) (x 200)

Як видно з рис. 4.28б після пічного борування (3 години при 1000 °С) борований шар складається з боридів і великої кількості пор, які утворилися у зв'язку з надмірною активністю середовища, що насичує (пасти). Далі по глибині йде прошарок бориду зі значно меншою пористістю. Таким чином борований шар, що сформувався при пічному боруванні на аустенітній сталі є дуже крихким і пористим.

При боруванні з нагрівом СВЧ суцільного шару боридів не утворюється, на відміну від пічного борування, внаслідок якого формується крихкий пористий боридний шар з сіткою боридів по границям зерен у глибині дифузійної зони. Випробування на ударний згин засвідчує, що ударна в'язкість сталі у вихідному стані становить у середньому  $105,59 \text{ Дж/см}^2$ . Після пічного борування ударна в'язкість зменшується і становить  $90,51 \text{ Дж/см}^2$ . В результаті борування з нагрівом СВЧ ударна в'язкість сталі навіть дещо збільшилась до  $163,71 \text{ Дж/см}^2$ . Таке зростання ударної в'язкості відбулося внаслідок посилення зязків на границях зерен і їх подрібнення. Різниця у морфологіях структури зміцненого шару призводить до збільшення ударної в'язкості зразку, який був борований з нагрівом СВЧ і зменшенню ударної в'язкості зразку після пічного борування у порівнянні зі зразками, які не проходили ХТО.

Слід зазначити, що борування аустенітної сталі не тільки демонструє механізм дифузії бору в умовах швидкісного нагрівання, але і має важливе практичне значення.

Як відомо аустенітні сталі не зміцнюються традиційною термічною обробкою, тому представлені вище результати досліджень розширяють практичний арсенал для здійснення зміцнюючої обробки цих сталей. Борування тонких листів (від 1,5 мм і менше) відкриває перспективи створення нових композиційних матеріалів з високими властивостями зносостійкості, пластичності, хлостійкості та радіаційної стійкості. Саме боридні шари у складі таких композиту забезпечуватимуть міцність та радіаційну стійкість відповідальних виробів.

#### **4.3 Вплив борування з використанням швидкісного нагріву СВЧ на властивості зміцненої сталі**

Метою дослідження було виявлення впливу борованого шару на показники ударної в'язкості і взаємозв'язок між макро-, мікроструктурою та механічними властивостями сталі 15X11МФ, а також порівняти результати пічного борування

з результатами борування з швидкісним нагріванням СВЧ і виявити придатність методу зміцнення до вимог, матеріалу лопатки парової турбіни.

Борування зразків проводилось з використанням двох методів нагрівання: швидкісного нагріву СВЧ ( $V_n = 1100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{c}$  і  $t_n = 1100\dots1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) та повільного нагріву в печі  $V_n = 0,2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{c}$  в інтервалі температур  $t = 1000\dots1100 \text{ }^\circ\text{C}$  з витримкою протягом 3-х годин. Насичуюче середовище представляє собою пасту, яка в свою чергу, складається з 60% порошку карбіду бору та 40% активатору NaF. Цей порошок замішувався на зв'язуючому, який складався з водного розчину клею КМЦ. При пічному боруванні зразки охолоджувались на повітрі, при боруванні з швидкісним нагрівом було реалізоване охолодження як на повітрі так і за допомогою водяного душу ( по аналогії з умовами охолодження при боруванні натурних лопаток турбін ).

Кодове позначення зразків та умови борування наведені у табл. 4.8.

Таблиця 4.8 – Кодове позначення зразків та умови борування

Кодове позначення зразків	Умови борування		
	t, °C	$V_n$ , °C/c	Середовище охолодження
П1.1, П1.2	1000	0,2	Повітря
П2.1, П2.2	1050		
П3.1, П3.2	1100		
T1.1 <sub>повітря</sub>	1100	1100	
T1.2 <sub>повітря</sub>	1100		
T2.1 <sub>повітря</sub>	1200		
T2.2 <sub>повітря</sub>	1200		
T3.1 <sub>душ</sub>	1100		Вода
T3.2 <sub>душ</sub>	1100		

Як видно з рис. 4.29 на всіх зразках після пічного борування було отримано достатньо рівномірний борований шар з однаковою морфологією. Самі шари відрізняються за товщиною. Борування при 1000 °C призводить до формування шару товщиною 30 мкм; 1050 °C – 50 мкм; 1100 °C – 100 мкм.

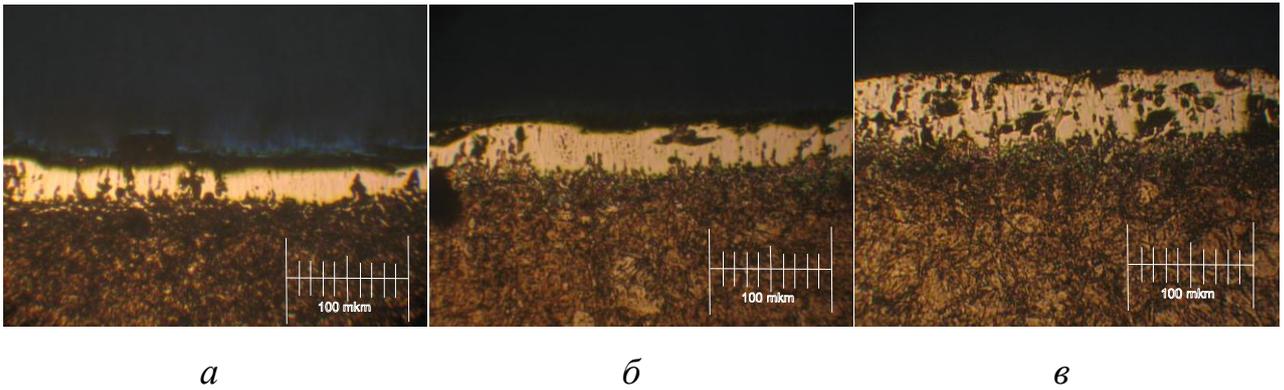


Рисунок 4.29 – Мікроструктура борованого шару на сталі 15X11МФ після пічного борування при різних температурах ( а - 1000, б - 1050 та в - 1100 °С )

На рис. 4.30 представлена діаграма, яка показує значення ударної в'язкості зразків зі сталі 15X11МФ з U подібним надрізом (випробування при 20 °С).

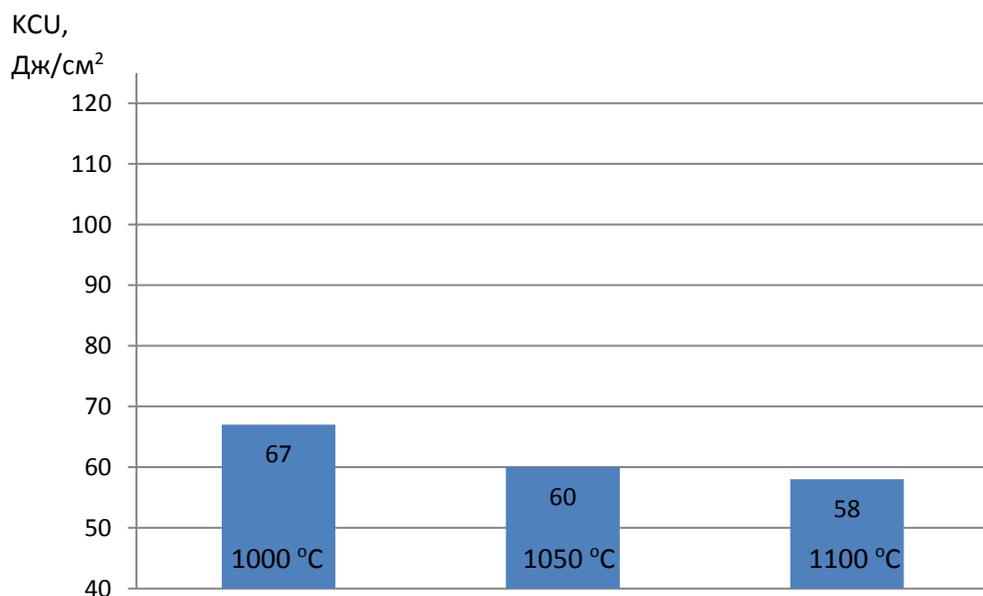


Рисунок 4.30 – Ударна в'язкість зразків після борування у печі при різних температурах

Як видно з рис. 4.30 збільшення температури при боруванні протягом 3-х годин закономірно призводить до зменшення ударної в'язкості внаслідок збільшення структурних складових (розміру мартенситних голок).

Для встановлення взаємозв'язку між режимом обробки, макроструктурою та ударною в'язкістю проведено докладний аналіз макроструктур зламів. Такий аналіз можливий через опис характерних зон руйнування, однак більш повну картину можна отримати після оцінки відносної кількості площини зони від загальної площини зламу.

Границі зон визначалися візуально за чітко вираженою границею зміни морфології руйнування. Значення площин визначалось автоматично, у пікселях і перераховувалось у відсотки, що дозволяє знехтувати точністю збільшення при макрозйомці. Результати аналізу відносних площин зон приведені в табл. 4.9 (колонки 2-4).

На рис. 4.31 - 4.33 показано макроструктури зламів ударних зразків з виділеними трьома макрозонами. 1 – ділянка борування та поверхневого термічного впливу (як правило дрібнозерниста, без перепадів по рельєфу); 2 – ділянка зародження і розвитку тріщини; 3 – ділянка серцевини.

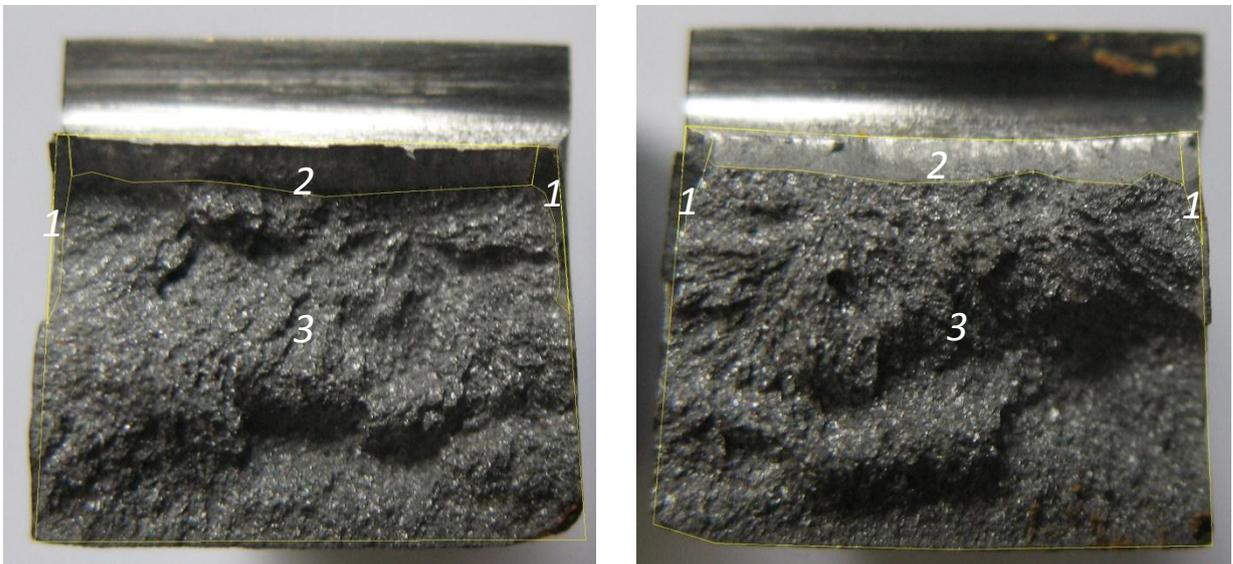


Рисунок 4.31 – Макроструктура зламів зразків П1.1, П1.2 борованих у печі при 1000 °С з максимальною ударною в'язкістю ( х 7 )

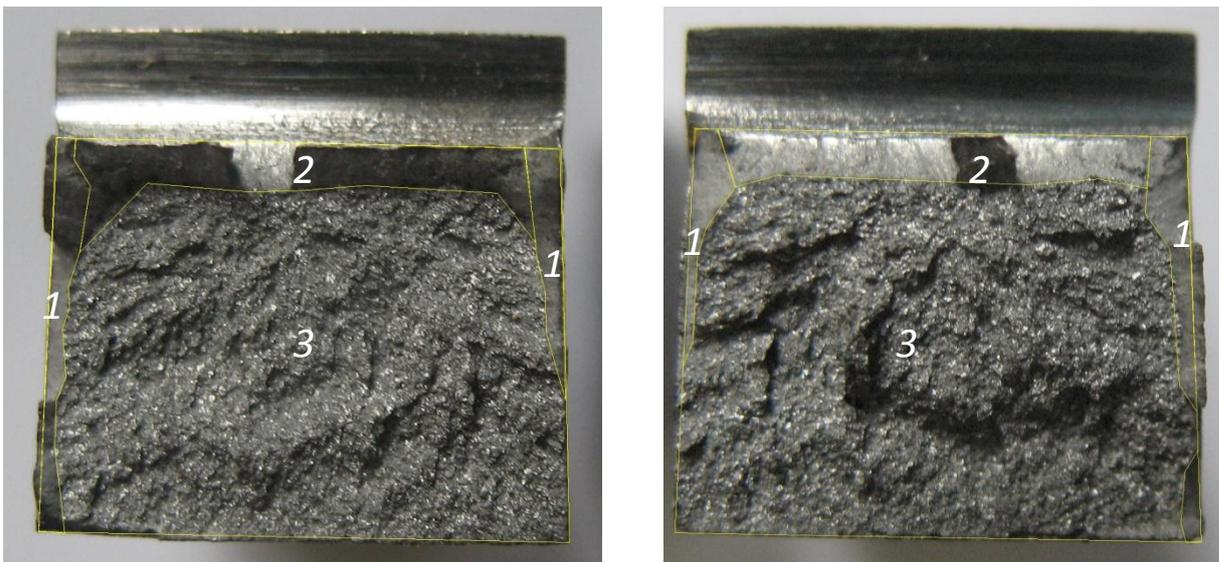


Рисунок 4.32 – Макроструктура зламів зразків П2.1, П2.2 борованих у печі при 1050 °С ( х 7 )

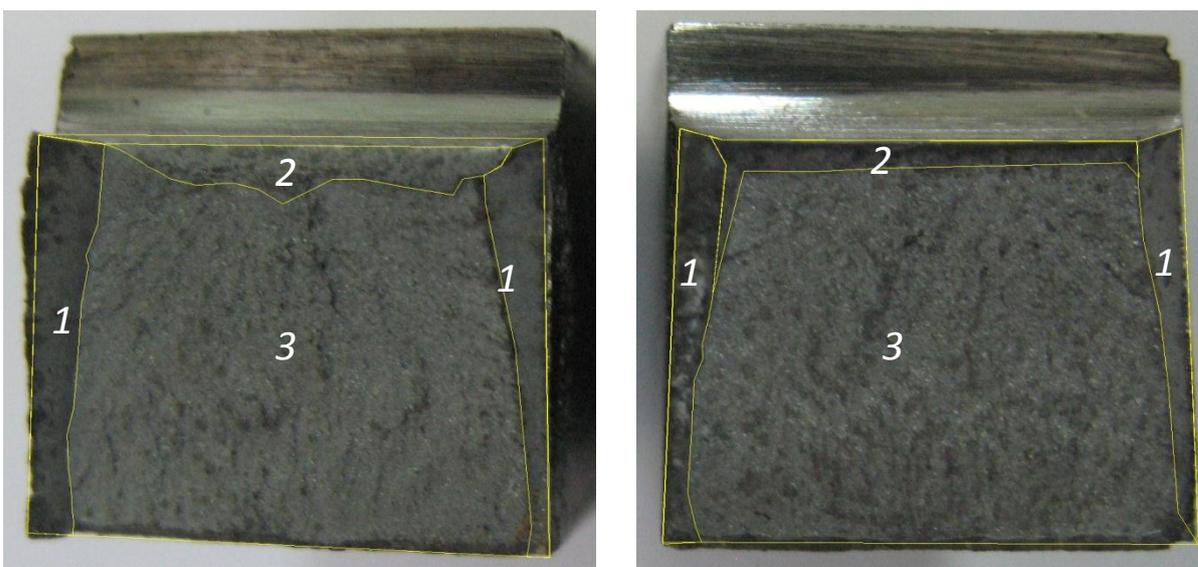


Рисунок 4.33 – Макроструктура зламів зразків П3.1, П3.2 борованих у печі при 1100 °С з мінімально отриманою ударною в'язкістю ( х 7 )

Порівнюючи макрофотографії на рис. 4.31 – 4.33 можна бачити різку зміну характеру зламу. Зона руйнування у зразку з мінімально отриманою ударною в'язкістю є якісним переходом від пластичного до крихкого руйнування.

Результати розрахунків відносної кількості площин приведені у табл. 4.9.

Таблиця 4.9 – Сукупні характеристики аналізу зламів в порівнянні з показниками ударної в'язкості на зразках зі сталі 15X11МФ, борованих у печі

Код зразка	Площа ділянки 1, %	Площа ділянки 2, %	Площа ділянки 3, %	КСУ, Дж/см <sup>2</sup>
П1.1	2,07	10,16	87,77	66
П1.2	2,46	8,8	89,74	66
П2.1	6,77	11,24	81,99	60
П2.2	4,21	9,9	85,89	60
П3.1	16,15	6,83	77,02	58
П3.2	12,51	5,98	81,51	58

Як видно з таблиці 4.9 найкраще корелює з показниками ударної в'язкості відносні показники площі ділянки 1 та ділянки 2. Хоча основний вплив забезпечує структура основи, яка і визначає величину ділянки зародження і розвитку первісної тріщини при руйнуванні, легко прослідкувати з табл. 4.9, що зі збільшенням ділянки 1, де присутній зміцнений шар також зменшується ударна в'язкість.

Таким чином, при традиційному пічному боруванні внаслідок інтенсивної дифузії бору, або довготривалості процесу борування, формується щільний дифузійний шар. Основним лімітуючим фактором, який впливає на показники ударної в'язкості є дисперсність структури серцевини. Вона залежить від температури борування і загрублюється при її збільшенні від 1000 до 1100 °С. До температури 1050 °С, що принаймні протягом 3-х годин зберігається порівняно в'язка серцевина матеріалу, однак вже при 1100 °С характер рельєфу зламу змінюється і ударна в'язкість падає. Така зміна мікроструктури відображається у виді зламу і обумовлює зміну рельєфності поверхні зламу.

Важливими результатами роботи є значення ударної в'язкості на зразках з борованим шаром, отриманих зі швидкісним нагріванням СВЧ при безперервно-поступальному русі зразка повз індуктор та вивчення макроструктура зламів. Декілька зразків було оброблено з наступним охолодження водняним душем,

чотири зразки – з наступним охолодженням на повітрі (табл. 4.8). Зразки з індексами  $T1.1_{\text{повітря}}$ ,  $T1.2_{\text{повітря}}$ , нагрівались з питомою потужністю  $0,5 \text{ кВт/мм}^2$   $T2.1_{\text{повітря}}$ ,  $T2.2_{\text{повітря}}$ , нагрівались з питомою потужністю  $0,6 \text{ кВт/мм}^2$  були охолоджені за однакових умов на повітрі, однак внаслідок різної питомої потужності, другі два зразки нагрівались при більш жорсткому режимі, що призвело до більшого прогріву серцевини зразків, ніж у випадку другої пари. При охолодженні водяним душем прогрів серцевини придушується інтенсивним тепловідводом.

На рис. 4.34 представлена діаграма, яка показує значення ударної в'язкості зразків зі сталі 15X11МФ з U подібним надрізом (випробування при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ), де позначення колонки  $T1_{\text{повітря}}$  відповідає усередненим значенням показників ударної в'язкості зразків  $T1.1_{\text{повітря}}$ ,  $T1.2_{\text{повітря}}$ ;  $T3_{\text{душ}}$  відповідає усередненим значенням показників ударної в'язкості зразків  $T3.1_{\text{душ}}$ ,  $T3.2_{\text{душ}}$ .

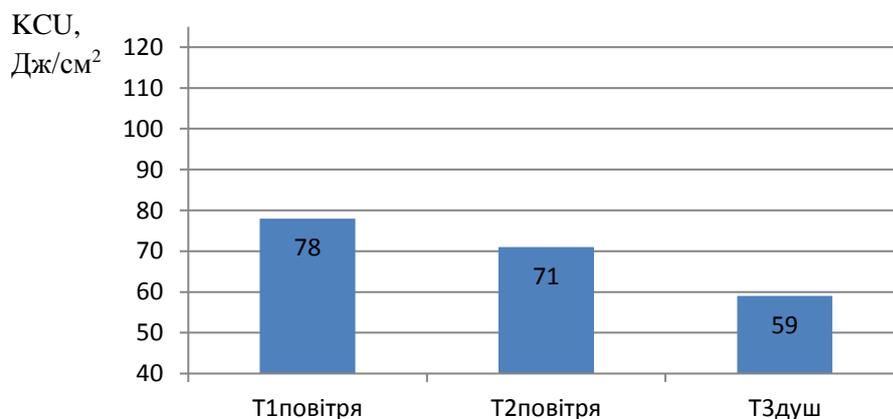


Рисунок 4.34 – Ударна в'язкість зразків після борування зі швидкісним нагріванням СВЧі отриманих при різних умовах нагріву та охолодження

Докладний аналіз макроструктур зламів можливий через опис характерних зон руйнування.

На рис. 4.35 - 4.37 показано макроструктури зламів ударних зразків з виділеними трьома ділянками. Результати аналізу відносних площин зон приведені в табл. 4.10 (колонки 2-4).

Як видно з рис. 4.35 – 4.37 характер макроструктури ділянки серцевини матеріалу залишається майже однаковим, тим паче відсутній характерний вид зламу, який спостерігався на рис. 4.33 після пічного боровання.

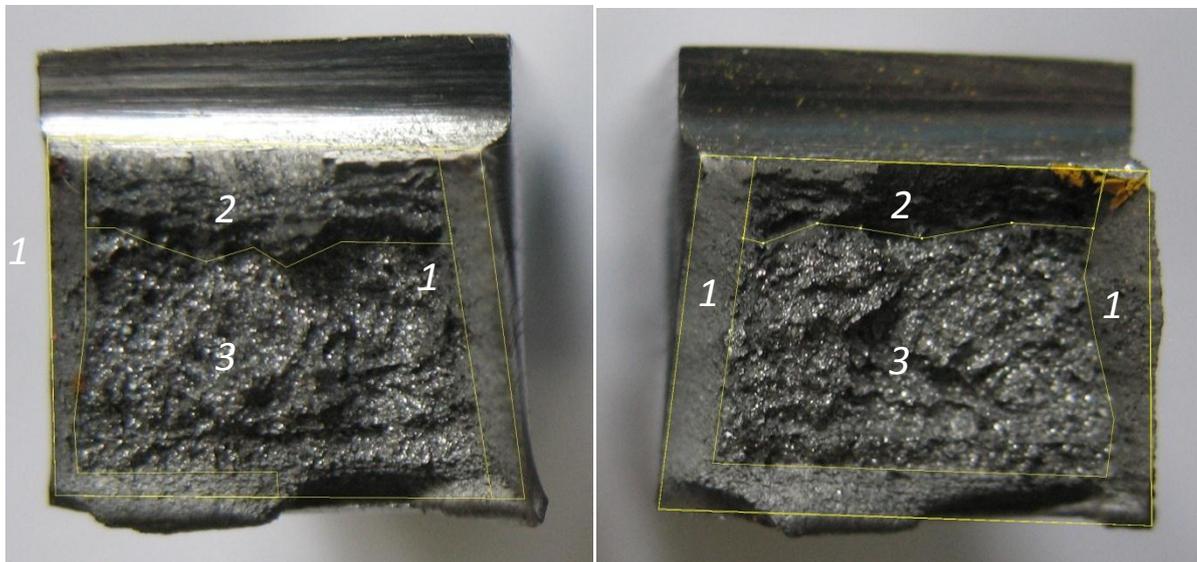


Рисунок 4.35 – Макроструктура зламів зразків T1.1<sub>повітря</sub>, T1.2<sub>повітря</sub> борованих при використанні швидкісного нагрівання СВЧ з наступним охолодженням на повітрі з максимальною ударною в'язкістю ( x 7 )

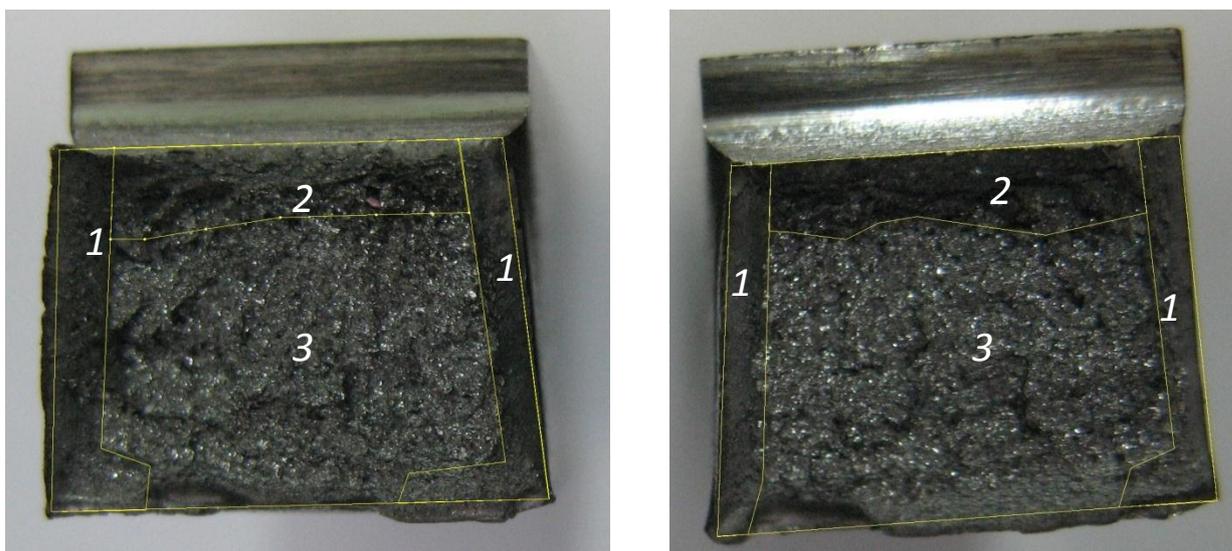


Рисунок 4.36 – Макроструктура зламів зразків T2.1<sub>повітря</sub>, T2.2<sub>повітря</sub> борованих при використанні швидкісного нагрівання СВЧ з наступним охолодженням на повітрі з використанням меншої питомій потужності ( x 7 )

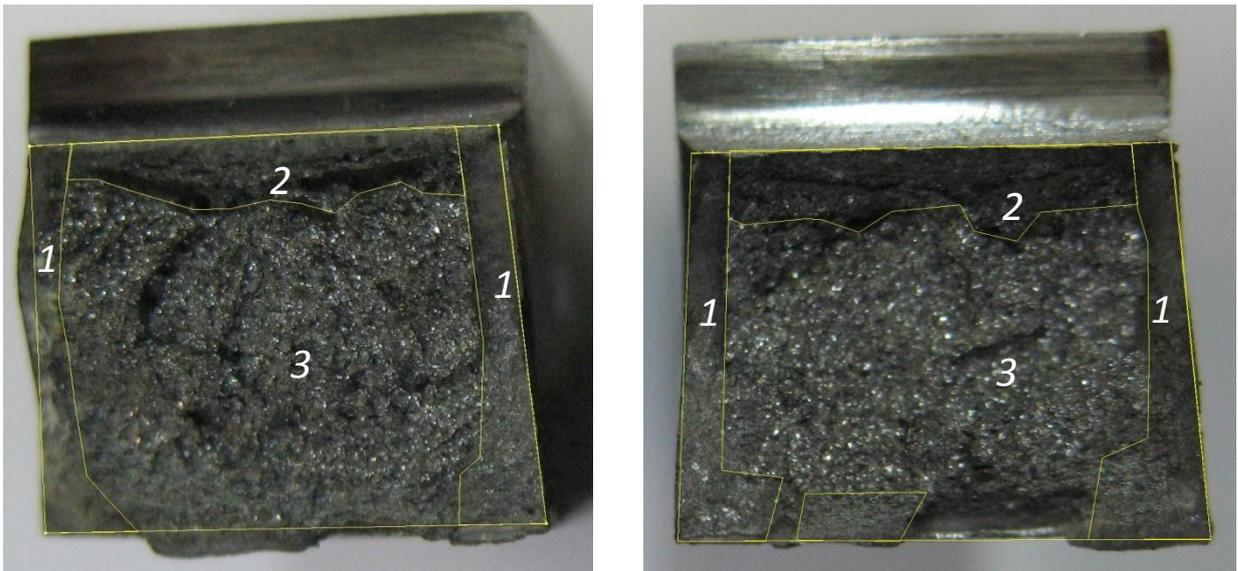


Рисунок 4.37 – Макроструктура зламів зразків Т3.1<sub>душ</sub>, Т3.2<sub>душ</sub> борованих при використанні швидкісного нагрівання СВЧ з наступним охолодженням водяним душем з мінімально отриманою ударною в'язкістю ( х 7 )

Таблиця 4.10 – Результати аналізу зламів у порівнянні з показниками ударної в'язкості на зразках зі сталі 15Х11МФ, борованих з нагріванням СВЧ

Код зразка	Площа ділянки 1, %	Площа ділянки 2, %	Площа ділянки 3, %	КСУ, Дж/см <sup>2</sup>
Т1.1 <sub>повітря</sub>	18,32	23,3	58,38	78,35
Т1.2 <sub>повітря</sub>	32,7	13,97	53,33	77
Т2.1 <sub>повітря</sub>	23,06	16,27	60,67	71
Т2.2 <sub>повітря</sub>	18,26	16,24	65,5	72
Т3.1 <sub>душ</sub>	18,05	12,79	69,16	59
Т3.2 <sub>душ</sub>	23,78	14,43	61,79	58

Дані з таблиці 4.10 засвідчили, що у випадку з боруванням при швидкісному нагріві СВЧ збільшення ділянки 1 у зоні зміцнення не призводить до зменшення ударної в'язкості, як це спостерігалось для пічного борування. Це

говорить про достатньо високу пластичність самого борованого шару, отриманого при швидкісному нагріві СВЧ.

Таким чином завдяки збереженню в'язкої серцевини зразки з підвищеною ударною в'язкістю мають розвинену макроструктуру рельєфу зламу котра відрізняється від зламів після об'ємного нагрівання при пічному боруванні. Відповідні характеристики лімітуються лише мікроструктурою, а рельєфність зламів є наслідком прояву її властивостей при руйнуванні. При боруванні з нагріванням СВЧ сам борований шар не знижує, показники ударної в'язкості та не погіршує рельєф зламу.

Аналіз отриманих мікроструктур зразків отриманих при боруванні з швидкісним нагрівом СВЧ на зламах після руйнування показав декілька різновидів морфології. У зразках з найбільшою ударною в'язкістю по всьому об'єму дифузійного шару спостерігається матрична структура твердого розчину бору. В даній матричній структурі спостерігається наявність світлих включень ромбовидної форми та променевих структур, які є боридом  $Fe_2B$ . Променеві структури відносяться також до боридів типу  $Fe_2B$ , однак, розташовані повздовж площини шліфа.

На рис. 4.38 та 4.39 представлені мікрофотографії зони руйнування боридних шарів, отриманих при швидкісному нагріві.

Мікроструктура представлена на рис. 4.38 за морфологією відповідала структурам борованих шарів з максимальним рівнем ударної в'язкості. Структура борованого шару не тільки сприяє підвищенню зносостійкості, однак і забезпечує підвищений рівень ударної в'язкості, оскільки пластична матриця твердого бору в залізі здатна до деформування.

Мікроструктура представлена на рис. 4.39 мала евтектичну морфологію, оскільки була отримана при вищих температурах (  $\sim 1200$  °C ). Руйнування боридного шару з евтектичною структурою відбувається з більшим розвитком тріщин.

Тріщини, що йдуть по всьому шару на рис. 4.39, прокладали свій шлях по границям дендритноподібних включень, які заповнені менш міцним, ніж борид,

твердим розчином бору в залізі. Легкість проходження тріщин забезпечується також тим фактом, що дендритноподібні включення мають витягнутий характер. Це забезпечує магістральний прохід тріщин.



Рисунок 4.38 – Мікроструктура борованого шару, отриманого в умовах швидкісного нагрівання СВЧ у зразку з максимальною ударною в'язкістю (x200)

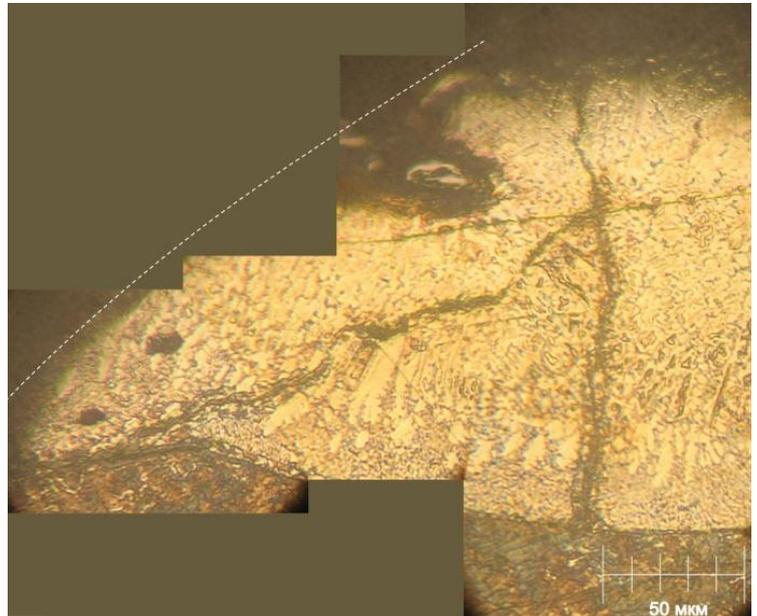


Рисунок 4.39 – Панорама борованого шару з розвиненими тріщинами після руйнування зразка з евтектичною морфологією. Пунктиром позначено лінію сколу шару, (x660)

В той же час на структурах отриманих нами додаткових тріщин не виявлено (рис. 4.38). Це свідчить про більш вдале структурне поєднання боридів і твердого розчину бору в залізі, ніж структури евтектичного типу. Щільність і хаотичність розташування боридних включень у структурі на рис. 4.38 забезпечує підвищену міцність шару і не дає можливості до утворенню розтріскування при значних навантаженнях. З цих причин можна рекомендувати отримання структур з морфологією характерною для шару на рис. 4.38, що забезпечується менш високотемпературним режимом нагріву СВЧ, приведеним вище. У всіх випадках борований шар зберігався до самого краю зламу, на

відміну від шарів, отриманих при пічному боруванні, які сколюються на значних відстанях від краю зламу внаслідок великої крихкості.

Більші показники ударної в'язкості зразках з боруванням при швидкісному нагріві СВЧ, в порівнянні зі зразками після пічного борування, пояснюються значно меншим впливом термічної дії на серцевину зразків, а також різницею у морфології борованого шару. Різна поведінка борованих шарів при ударному руйнуванні засвідчується сколюванням борованого шару, отриманого при пічному боруванні з поверхні по значній довжині. Боровані шари, отримані традиційним способом, не витримують значних ударних навантажень.

Отримані вище дані щодо різної поведінки борованих шарів, отриманих за різними технологіями нагріву при встановленні показників ударної в'язкості, спонукало до вивчення показників мікрокрихкості різних борованих шарів. Якісний і кількісний характер мікрокрихкості шарів вивчався шляхом ініціювання сколювання при індентуванні на мікротвердомірі та індентуванням за Роквеллом (шкала А). Оскільки двофазний борований шар має підвищену крихкість (рис. 4.40), сколюється на високолегованих сталях навіть і при охолодженні в кінці процесу ХТО, тому для здійснення зміцнення при пічному боруванні ставилась мета, отримати однофазний шар з бориду  $Fe_2B$ .



Рисунок 4.40 – Сколювання бориду  $Fe_2B$  на високолегованій сталі мартенситного класу при мікроіндентуванні ( x 500 )

Однак індентування і однофазного шару при навантаженнях 60 кілограмів гарантовано призводить до розтріскування поверхні, що говорить про збереження підвищеної крихкості. Тому, в умовах високих контактних навантаженнях, такі шари не можуть бути використані (рис. 4.41).

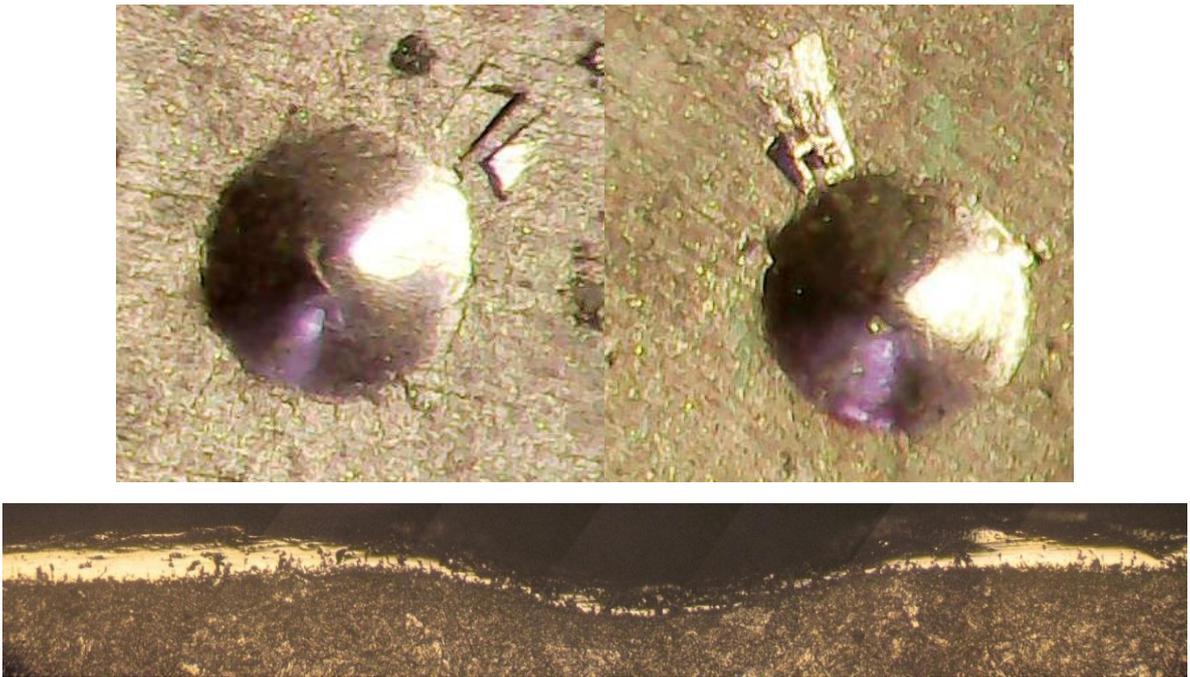


Рисунок 4.41 – Сколювання бориду  $Fe_2B$  при індентуванні. Нижче показана панорама поперечного розрізу місця індентування ( x 30 )

Таке сколювання сприятиме підвищенні зношування при мікроударній, кавітаційній дії технологічного середовища на поверхню відповідальних деталей. Таким чином високі значення мікротвердості не завжди є вирішальними у питаннях підвищення зносостійкості, особливо у специфічних умовах роботи контактуючої поверхні.

В той же час індентування боридного шару після борування з СВЧ нагріванням не призводить до сколювання і утворення тріщин (рис. 4.42).

Рівень напруження сколу встановлювався при мікроіндентуванні в залежності від відстані відбитку зі сколом та краю шару. Показники для різних

шарів підраховані за формулою 2.1, що наведена у розділі 2.4 «Виміри мікротвердості та напруження сколювання» і приведені у таблиці 4.11:



Рисунок 4.42 – Відсутність сколів на поверхні борованого шару отриманого з нагріванням СВЧ ( x 30 )

Таблиця 4.11 – Показники напруження сколювання різних фаз отриманих в умовах пічного борування та борування з швидкісним нагрівом СВЧ

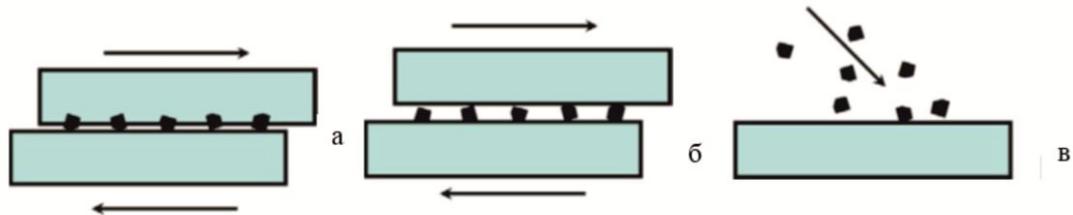
Фаза	$\sigma_{ск}$ , МПа
FeB (на сталі мартенситного класу)	172
Fe <sub>2</sub> B (на сталі мартенситного класу)	347
Fe <sub>2</sub> B (на сталі 40X)	503
Карбобориди, бориди, твердий розчин після борування СВЧ	791

Як видно з таблиці 4.11 найменшу стійкість до сколювання має борид FeB, що як вказано у розділі 3 суцільним шаром формується у високолегованих сталях мартенситного класу при пічному боруванні. Більш стійким до сколювання є суцільний борид Fe<sub>2</sub>B, особливо на низьколегованій сталі, оскільки при пічному боруванні існує тенденція утворення саме однофазного шару. Нарешті найбільшу стійкість до сколювання має борований шар, отриманий при

швидкісному нагріві СВЧ. Така підвищена стійкість до сколювання забезпечується наявністю твердого розчину бору у залізі, що слугує матричною фазою в отриманих при борованні з швидкісним нагрівом СВЧ.

Таким чином борований шар, отриманий з застосуванням швидкісного нагріву має підвищену стійкість до сколювання при локалізованих у малому об'ємі контактних навантаженнях.

Ерозійні випробування наближені до умов реального зношування вимагають багато часу. Відомо [95], що дія абразивних часток може розглядатись як ерозійне зношування [123 - 125], тому в сучасній практиці для скорочення часу ерозійні випробування в основному проводять під дією пришвидшених незакріплених абразивних часточок при змінах кутів атаки відносно поверхні (рис. 4.43) [124 - 127].



а – абразивне зношування з участю двох тіл з закріпленням абразивом; б - абразивне зношування з вільним абразивом; в – ерозія.

Рисунок 4.43 – Ілюстрація відмінностей між абразивним зношуванням та ерозією [126]

В наших дослідах для перевірки експлуатаційних властивостей отриманих шляхом боровання з швидкісним нагрівом СВЧ зміцнених шарів проводилися випробування в умовах ерозійного зношування абразивними частинками під кутом  $45^\circ$  та  $90^\circ$  прискореними стисненим повітрям.

Як засвідчили результати випробувань при дотичній дії абразивних часток помітного зношування поверхні борованих шарів на всіх зразках, зміцнених в умовах швидкісного нагріву СВЧ не відбувалося. Зразки відпрацювали декілька

тижнів (з переривами), при дії абразивних часток, які вдарялися об поверхню під кутом  $45^\circ$  з втратою маси на межі визначення. При дії часток по нормалі, зразки після пічного борування, витримували лише 2 дні, після чого відбувалось повне пробиття зміцненого шару та катастрофічна зміна форми.

Зважування після кожної години випробування показали, що зразок отриманий з боруванням СВЧ при  $1300^\circ\text{C}$ , мав показники втрати маси на рівні  $0,03$  г/год і зношувався поступово. Перше фіксування зміни маси було здійснено після 5 годин випробувань. Зразок отриманий з боруванням СВЧ при  $1150^\circ\text{C}$ , також зношувався поступово і мав показник втрати маси на рівні  $0,01$  г/год. Перше фіксування зміни маси було здійснено після 7,5 годин випробувань. Загальний час напрацювання при цьому становив декілька діб. Для порівняння випробувались зразки після термічної обробки – поліпшення, відпрацювавши 10 годин, мали показники втрати маси  $0,3$  г/год (перше фіксування помітної втрати маси вже після 1,5 години випробувань); у відпаленому стані через 1 годину мали показники  $3$  г/год. Стан поверхні представлено на рис. 4.44.



Рисунок 4.44 – Поверхня борованого зразка отриманого на сталі 15X11MФ при швидкісному нагріві СВЧ після випробувань на зношування (а), поверхня сталі 15X11MФ після покращення і дії абразивних часток (б)

Для порівняння отриманих даних з даними по ерозійному зношуванню матеріалів, які приведені у сучасній літературі [125, 126] ерозії у втрати маси матеріалу що зношується на одиницю ероденту:  $0,01$  г/год  $\approx 10^{-6}$ ;  $0,03$  г/год  $\approx$

$3 \cdot 10^{-6}$ ;  $0,3 \text{ г/год} \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ г/год} \approx 3 \cdot 10^{-4}$ . Для порівняння сталь 45:  $2 \cdot 10^{-3}$  при швидкості часток приблизно 66 м/с і 4 годинах випробування за даними [125], та нержавіюча сталь 1.4305:  $5 \cdot 10^{-4}$  при швидкості часток 5 м/с протягом 4 годин випробування [126]. Таким чином отримані дані по ерозійному зношуванню під дією абразивних часток співвідносяться з даними по ерозійному зношенню сталей, що випробувались різними авторами.

Таким чином структура борованого шару, отриманого після борування з швидкісним нагрівом СВЧ, сприяє підвищенню зносостійкості, оскільки матрична структура такого шару а саме, твердий розчин бору в залізі, має підвищену пластичність в порівнянні з суцільним шаром боридів після пічного борування. В той же час, наявність твердих часток боридів і карбоборидів зміцнює матричний матеріал що, безумовно, сприяє підвищенню зносостійкості. Наявність надтвердої фази  $\text{V}_4\text{C}$  небажана, оскільки жорсткі ковалентні зв'язки у цьому хімічному з'єднанні не дозволяють йому деформуватись в умовах локального абразивного чи кавітаційного навантаження. Наявність евтектичної морфології у борованих шарах призводить до розвитку сітки мікротріщин та деякого зниження показників ударної в'язкості при динамічних навантаженнях. Тому при реалізації борування з швидкісним нагрівом СВЧ слід уникати режимів нагріву, які призводять до досягнення температур  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  та вище. Приведені результати випробувань свідчать про те, що борований шар, отриманий при швидкісному нагріві СВЧ ефективно зміцнює поверхню при дії абразивних часток. В іншому випадку, відбувається сколювання мікрооб'ємів боридної фази і вимивання матеріалу.

#### **4.4 Теоретичні розрахунки та обґрунтування моделі дифузії в умовах дії високих швидкостей нагрівання. Оптимізація процесу швидкісного борування за допомогою математичного планування експерименту**

Проблема створення фізико-математичної моделі дифузії бору в поверхневі шари сталі у дрібнозернисту структуру, що формується в нерівноважних умовах швидкісного нагріву є актуальною задачею. При її

вирішенні було використано відомі базові передумови та застосоване комп'ютерне моделювання.

Атом бору, як і інші атоми неметалів, має малий атомний радіус, утворює з залізом тверді розчини проникнення. В порівнянні з воднем, азотом, вуглецем бор має найменшу різницю у атомному діаметрі з залізом, яка складає всього 0,76 Å. Тому бор має достатньо низьку розчинність у кристалічній решітці заліза, яка у рівноважних умовах становить лише 0,001 та 0,13% відповідно у  $\alpha$ -Fe та  $\gamma$ -Fe. Основним механізмом дифузії бору у рівноважних умовах є міжвузельний механізм, при якому бор займає частину октаедричних міжвузлів. У випадку великих концентрацій вакансій (в загартованих чи опромінених матеріалах) розглядають можливість утворення пар атом-вакансія та участі цих точкових дефектів у процесах дифузії.

Для атомів проникнення характерна закономірність: чим менший розмір атомів, тим менша деформація решітки заліза, яка необхідна для перескоку від одного міжвузла до іншого, а, значить, і нижча енергія активації. Тому енергія активації лінійно залежить від атомних радіусів. Окрім атомних радіусів важливим для процесів дифузії є термодинамічний параметр – температура, умови і механізми дифузії, спорідненість дифундуючих атомів з атомами легуючих елементів. Таким чином вихідними даними для побудови моделі дифузії елементу, що насичує повинні бути використані наступні параметри: 1. енергія активації процесу; 2. початковий коефіцієнт дифузії у монокристалі; 3. температура процесу.

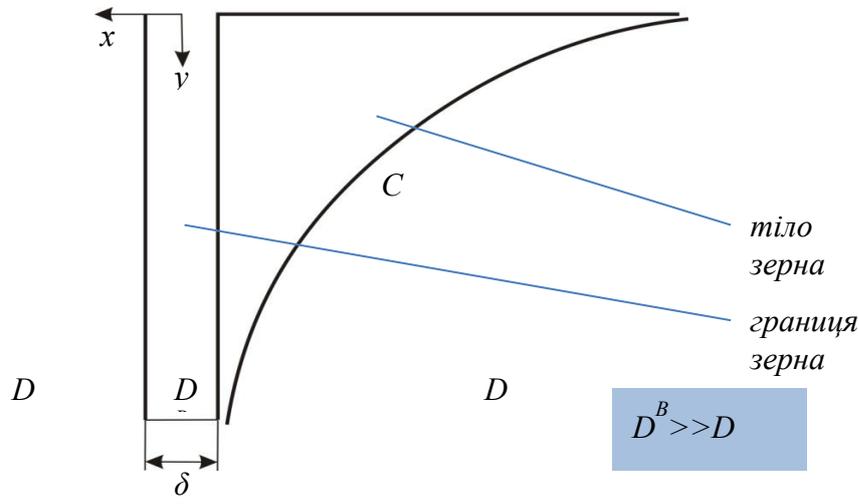
Виходячи з небагатьох літературних джерел по дифузії бору у сталь надійними можна вважати дані приведені у табл. 4.12 [ 5, 6, 33 ]. Відомі звичайні моделі об'ємної дифузії справедливі тільки для стаціонарних умов нагрівання, де кількість дефектів порівняно невелика і, дифундуючи, атоми мають малу вірогідність знаходження поблизу дефектних ділянок структури, тому їх роль незначна. До дефектних ділянок, які грають помітну роль, можна віднести границі зерен і субструктуру дислокаційної природи. Тому коефіцієнт дифузії буде залежати від розмірів зерен, блоків, фрагментів. При збільшенні границь

зерен і субструктури збільшується кількість і протяжність шляхів для дифузії. Збільшується вірогідність попадання дифундуючих атомів на границі. Енергетично процес переходу дифундуючих атомів на границі простимульовано підвищенням запасу вільної енергії, яку система звичайно намагається позбутися за рахунок міжзеренних сегрегацій та утворенням бормістких фаз.

Таблиця 4.12 – Вихідні данні щодо дифузії бору [ 5, 6, 33 ]

Матричний матеріал	Початковий коефіцієнт дифузії у монокристал відповідного матеріалу $D_0$ , $\text{см}^2/\text{с}$	Енергія активації процесу $Q$ , Дж/г·атом (кал/г·атом)
$\alpha$ -Fe	$1,2 \cdot 10^{-2}$	85000 (20300)
$\gamma$ -Fe	$2 \cdot 10^{-3}$	87800 (21000)

Експериментальне визначення коефіцієнту міжзеренної дифузії вперше був проведений Фішером. На рис. 4.45 представлено графічна модель Фішера.



$D$  – коефіцієнт дифузії у зерні (монокристалі);  $D^B$  - коефіцієнт дифузії по границі зерна (чи субструктури);  $\delta^B$  – геометричний параметр границі;

$C$  – крива зміни концентрації дифундуючого елементу

Рисунок 4.45 – Графічна інтерпретація моделі Фішера

Вираз, отриманий Фішером, потребує точних концентраційних залежностей в кожній точці моделі. Крім того, співвідношення Фішера має низку

припущень. Ле Клер спростив вираз Фішера і ввів величину кута  $\psi$ , під котрим крива постійного складу зустрічається з границею зерна в геометричній інтерпретації моделі Фішера. Наступними дослідниками відмічено, що незважаючи на спрощення виразу, Ле Клер зняв головне допущення попередньої моделі, про те, що значна частина дифундуючого елемента, який переміщується вздовж границі, неминуче буде відходити в зерно, внаслідок наявності суттєвого градієнта концентрації [ 5, 6 ].

Не заглиблюючись в математичні операції, відмітимо, що вираз Фішера трансформується у спрощений вид:

$$\frac{\delta^B D^B}{D_0} = \frac{2(\pi D_0 t)^{1/2}}{C t g^2 \psi} \quad (4.1)$$

де  $t$  – температура процесу;

$D_0$  – коефіцієнт дифузії у зерні (монокристалі);

$D^B$  – коефіцієнт дифузії по границі зерна (чи субструктури);

$\delta^B$  – геометричний параметр границі;

$\psi$  – кут нахилу дотичної кривої концентрації, який залежить від різниці перепаду концентрації елемента у тілі зерна та на його периферії (границі).

Для попередніх розрахунків маємо  $D_0$  бора у залізі,  $\delta_B \approx 3d_{Fe}$ ;  $d_{Fe}=2,54 \text{ \AA}$  (виходячи з загально прийнятих моделей і уявлень про границю розділу). При розрахунках проблема може виникнути внаслідок відсутності значень кута  $\psi$ . Його можна визначити побудувавши геометричну інтерпретацію моделі Фішера. Для її побудови все ж таки бажано знати концентрації у двох точках: середня концентрація у твердому розчині бору в залізі  $C_0 = 0,004\%$  та  $C_1 = 0,15-0,02\%$  - концентрація, при якій утворюються бориди. Значення  $0,15\%$  - для рівноважних умов формування фаз (пічний нагрів); значення  $0,02\%$  - виділення ультрадисперсних боридів на границях зернової структури в певних умовах (наприклад, швидкісний нестационарний нагрів) (рис. 4.46).

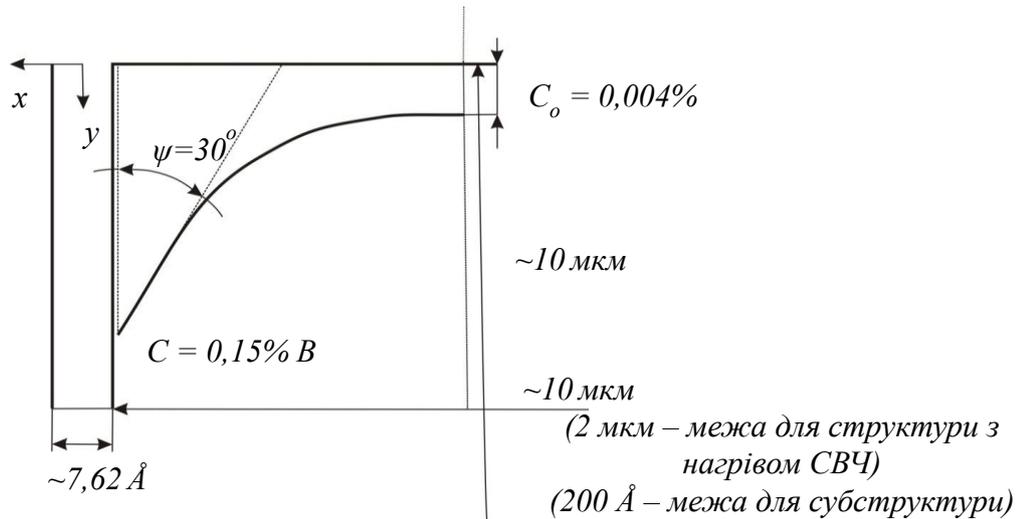


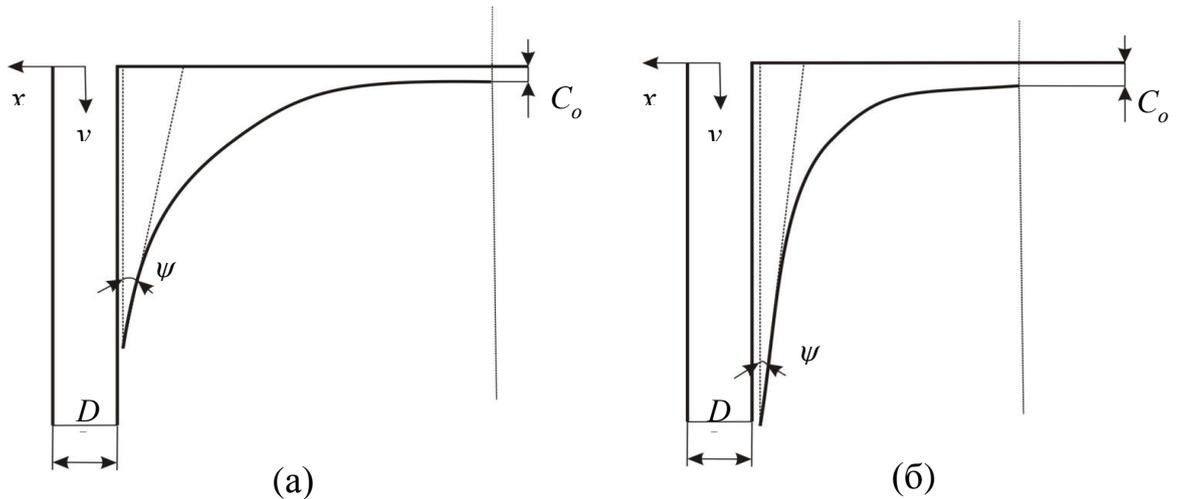
Рисунок 4.46 – Запропонована графічна Ммодель дифузійних процесів з параметрами структури з урахуванням ролі границь зерен при швидкісному нагріванні СВЧ

Основною метою попередніх розрахунків є визначення  $D_o^B$ . Визначення  $\text{Stg}^2\psi$  полегшується тим, що суттєві зміни у розрахунках буде при зміні фіксованих кутів  $30^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $60^\circ$ . Тоді значення  $\text{Stg}^2\psi$  відповідно буде дорівнювати 3, 1, 0,333. На рис. 4.47 представлена графічна модель дифузії бору в сталь 15X11МФ для рівноважних умов (пічний нагрів) і нерівноважних умов (швидкісний нагрів СВЧ).

З допомогою моделей на рис. 4.47 можна визначити, що при дрібнозернистій структурі, котра утворюється при швидкісному нагріванні, кут  $\psi$  буде дорівнювати  $30^\circ$ , при пічному нагріванні чи дифузії у монокристал він буде дорівнювати  $60^\circ$ . Тобто кут  $\psi$  виступає в якості зв'язуючої ланки між характеристиками дифузії і структурними параметрами.

Підставивши всі приведені данні у вираз (4.1) знаходимо значення зернограничного (ЗГ) коефіцієнту дифузії для двох випадків:

- $D^{B1}_O = 0,18346 \text{ см}^2/\text{с}$  - для дрібнозернистої структури матриці (при швидкісному нагріванні, враховуючи розмір зерна не більше 10-20 мкм);
- $D^{B2}_O = 0,02036 \text{ см}^2/\text{с}$  - для пічного нагрівання.



$$\psi_1 > \psi_2 ; \quad \text{Ctg}^2 \psi_1 < \text{Ctg}^2 \psi_2 ; \quad D^{B_1} < D^{B_2}$$

а) структура з “великим” зерном (пічний нагрів); б) структура з “дрібним” зерном (нагрів СВЧ);

Рисунок 4.47 – Графічні моделі дифузійних процесів для різних способів борування ( а – в умовах повільного нагрівання; б – в умовах швидкісного нагрівання ) з урахуванням ролі границь зерен

Традиційно, для розрахунків борваного шару приймають  $D_0 = 0,025078619 \text{ см}^2/\text{с}$ . Ця величина підтверджує правильність наших розрахунків. Похибка для моделі становить приблизно 19%, що для нестационарних процесів з важко встановлювальними параметрами, є гарним результатом.

Вважаючи ЗГ дифузію домінуючою в процесах формування дифузійного шару при швидкісних процесах нагрівання, отримані значення  $D_0^{B_1}$  та  $D_0^{B_2}$  можна використати для моделювання розвитку процесу дифузії за допомогою підрозділу інструментів PDEtools програми MATLAB 7.

Сутність комп’ютерного моделювання полягає у наступному: у робочому вікні будується геометрія зразка, подібна до зразків, які використані у досліді по боруванню (рис. 4.48). Далі обираються граничні умови, рівняння дифузійного процесу, будується сітка кінцевих елементів потрібної точності

(рис. 4.49) в результаті чого, будуються концентраційні поля розподілу бору (рис. 4.50).

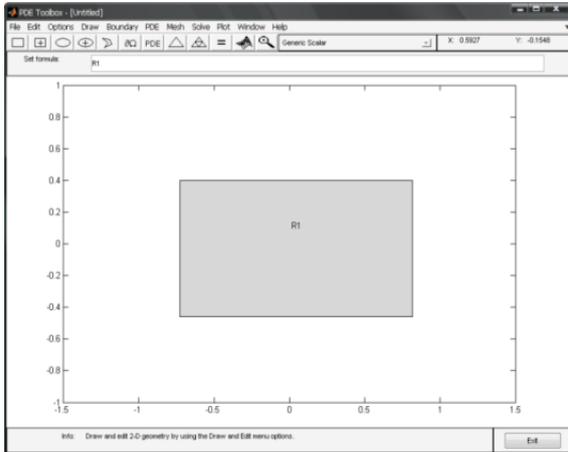


Рисунок 4.48 – Задання геометрії концентраційних полів в програмі MATLAB 7

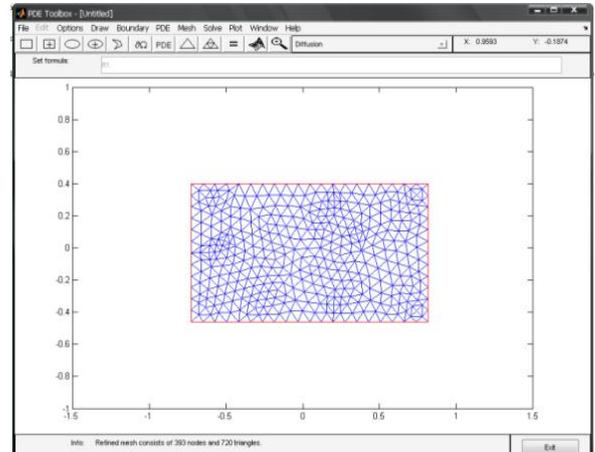


Рисунок 4.49 – Задання сітки кінцевих елементів при моделюванні концентраційних полів в програмі MATLAB 7

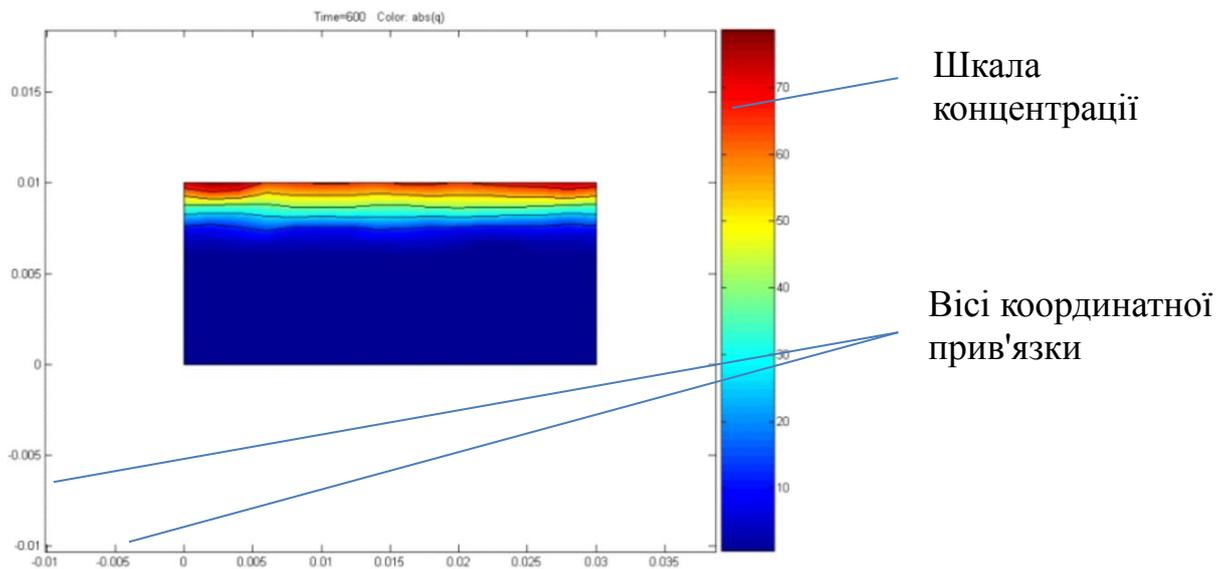


Рисунок 4.50 – Результат комп'ютерного моделювання концентраційних полів бору в програмі MATLAB 7 для умов швидкісного нагріву СВЧ

При моделюванні процесів тривалого пічного борування було отримано результати розподілу бору (рис. 4.51).

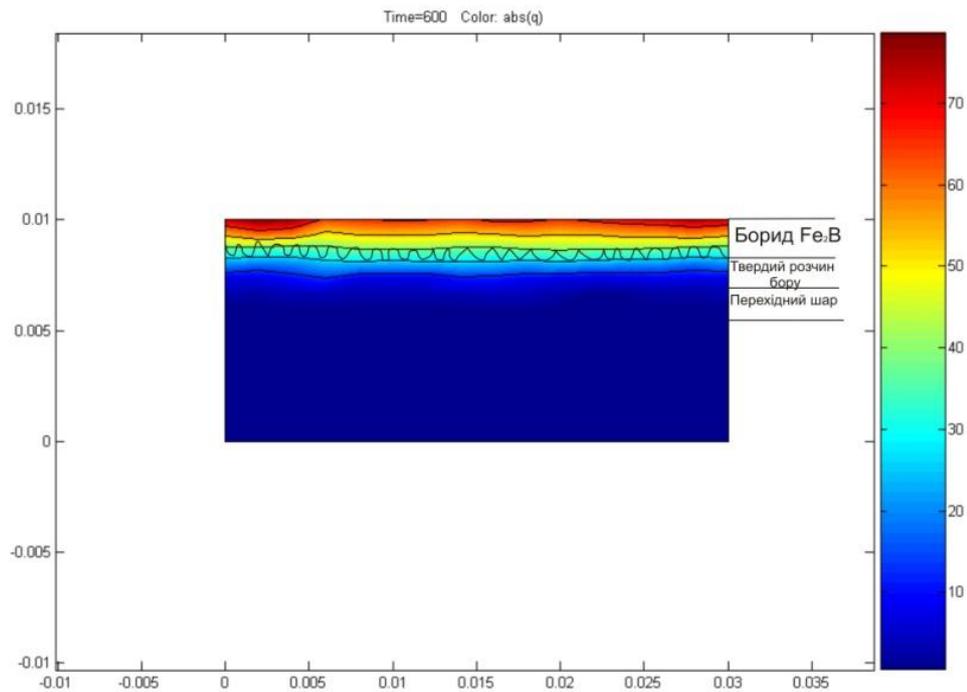


Рисунок 4.51 – Результат комп’ютерного моделювання концентраційних полів бору в програмі MATLAB 7 для тривалого часу борування (пічне нагрівання)

Як видно з рис. 4.51 концентраційний розподіл по товщині шару характерний для пічного борування, у якому на поверхні формуються бориди з рівноважною концентрацією 35 – 50 % (ат.) (10 – 20% по масі), а глибше – твердий розчин бору в залізі.

Подробиці структури та фазовий склад отриманого боридного шару, використаного для порівняння з моделлю на рис. 4.52, розглянуто вище у підрозділі 4.1. Однак, вже за даними по концентраційному розподілу можна говорити про товщину зони з твердим розчином бору в залізі і зону з більшою концентрацією бору.

Використовуючи концентраційний розподіл і маючи відомості про концентрацію бору в окремих фазах можна спрогнозувати отримання борованого шару з урахуванням часу процесу (рис. 4.52).

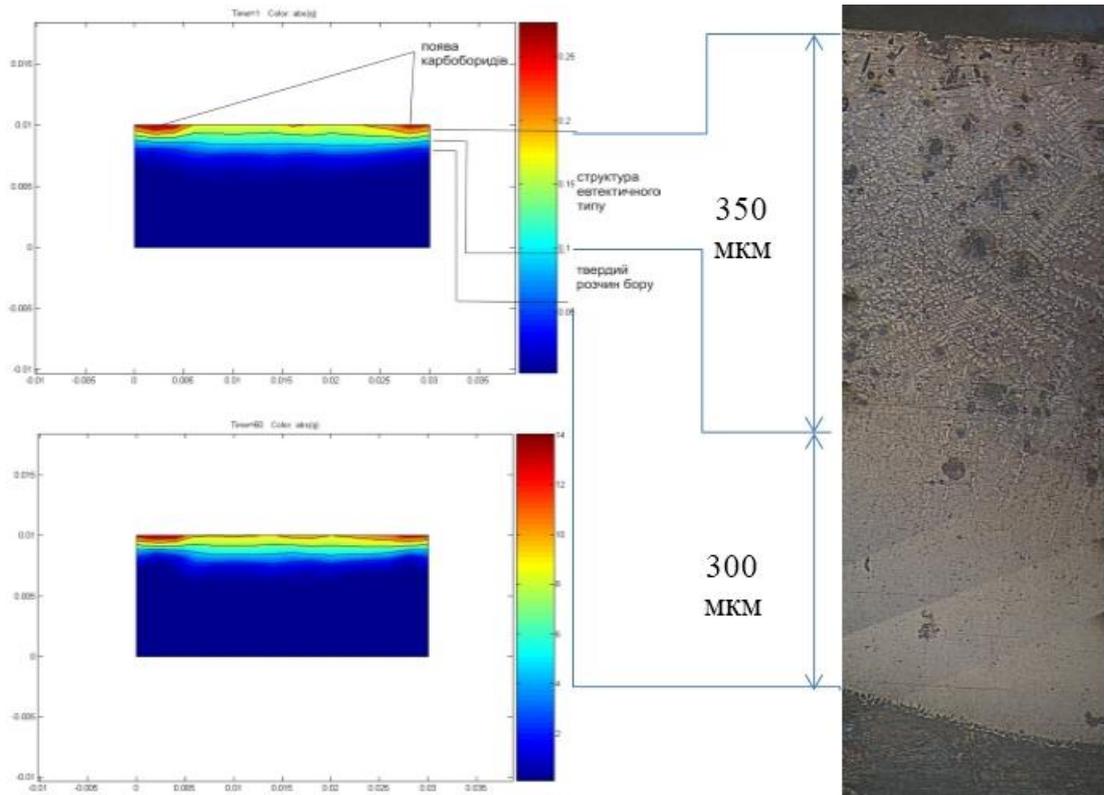


Рисунок 4.52 – Результат комп’ютерного моделювання концентраційних полів бору та його порівняння з експериментальним результатом для умов швидкісного нагріву СВЧ через 1 с та через 60 с

Як видно з розподілу концентраційних полів вже після першої секунди дії швидкісного нагріву концентрація бору підвищується до 0,01 – 0,25 % у товщині декілька сот мікрометрів. При таких концентраціях основою мікроструктури складатиме твердий розчин бору у залізі з осередками зародження боридної та карбоборидних фаз. Цікавим є те, що моделювання вкрай нестационарних процесів протікання дифузії показує появу локальних максимумів концентрації бору, що в реальних умовах насичення якраз і призводить до формування конгломератів карбоборидів і ізольованих боридів. Такі фази повинні формуватись при концентраціях вищих ніж 0,1 % бору (глибина залягання 0,35 мм), що чітко корелює з даними металографічного аналізу (рис. 4.52). Через 60 с дифузійного процесу згідно з концентраційного розподілу концентрація бору зростатиме до 14 %, однак на практиці реалізація такого нагріву в умовах високих швидкостей без застосування термоцеклювання є нереальною.



дифундуємого елементу завжди приймається за однакову величину, адже в них не розглядається зміна потужності джерела атомів на поверхні. Однак розподіл по глибині фіксованої кількості атомів при розгляданні різних механізмів дифузії, чи зміні моделі буде неоднаковим, як і показано на рис. 4.53. Цим пояснюється деяка невідповідність моделі концентраційного розподілу з даними металографічного аналізу (в моделі шар більше, тому концентрація зміщена зверху і до низу). Тому для тривалих процесів нагрівання слід не враховувати 3Г дифузію.

З метою оптимізації процесу отримання якісних борованих шарів використано методику математичного планування експериментів, сутність якої полягає в переборі отриманих в процесі експериментів технологічних параметрів (факторів) і встановленні залежності від них показників зміцнення через коефіцієнти у математичних рівняннях.

В якості критеріїв оптимізації були вибрані глибина дифузійного борованого шару і його мікротвердість. Факторами, які впливають на дані критерії є температура та швидкість нагрівання (остання визначається температурою і часом нагріву).

Дані по кодуванню факторів, інтервали їх варіювання та план-матриця повнофакторного експерименту приведені в табл. 4.13 і 4.14.

Таблиця 4.13 – Кодування факторів експерименту

Інтервал змінення та рівень факторів	Температура $t, ^\circ\text{C}$	Час нагрівання $\tau$ , сек.
Нульовий рівень $X_i = 0$	1200	5
Інтервал змінення	100	1,5
Нижній рівень $X_i = - 1$	1100	3,5
Верхній рівень $X_i = + 1$	1300	6,5
Нижній рівень $X_i = - 2$	-	2
Верхній рівень $X_i = + 2$	-	8
Кодове позначення	$X_1$	$X_2$

Таблиця 4.14 – План-матриця повнофакторного експерименту

Дослід	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	t, °C	τ, сек.	Швидкість нагріву, °C/c
1	-1	-1	1100	3,5	945
2	+1	-1	1300	3,5	1110
3	-1	+1	1100	6,5	510
4	+1	+1	1300	6,5	600
5	-1	-2	1100	2	1100
6	-1	+2	1100	8	415
7	+1	-2	1300	2	1200
8	+1	+2	1300	8	480

В таблиці 4.15 приведені результати повнофакторного експерименту по визначенню глибини h борованих шарів.

Таблиця 4.15 – Умови та реалізація досліду для глибини борованого шару

Дослід	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>h1</sub> , мкм	Y <sub>h2</sub> , мкм	$\bar{Y}_h = \frac{Y_{h1} + Y_{h2}}{2}$ , мкм
1	-1	-1	125,75	130	127,9
2	+1	-1	114,76	149,35	132,1
3	-1	+1	67,85	79	73,4
4	+1	+1	215,5	190	202,8
5	-1	-2	114,2	78,07	96,1
6	-1	+2	82,31	103,94	93,1
7	+1	-2	129	160	144,5
8	+1	+2	134,35	100,4	117,4

Шляхом розрахунку отримано рівняння залежності глибини шару від температури та часу нагрівання:

$$Y_h = 123 + 26 \cdot X_1 - 2 \cdot X_2 - 0,005 \cdot X_{12} \quad (4.2)$$

Значення коефіцієнту X<sub>12</sub> не має значної ваги, тому для спрощення виразу його значенням можна знехтувати.

Виходячи з отриманої лінійної моделі рівняння маємо можливість Після переведення кодових значень факторів у натуральні отримана математична залежність глибини борування від основних технологічних параметрів процесу борування.

$$Y_h = -182,3 + 0,26t - 1,3\tau \quad (4.3)$$

Аналіз отриманих рівнянь свідчить про те, що збільшення температури і зменшення часу нагрівання буде призводити до збільшення глибини борваного шару. Одночасне збільшення температури і зменшення часу нагріву сприяє росту швидкості нагріву, що в свою чергу, визначає активізацію зернограничної дифузії, що і забезпечує більшу дифузійну проникненість бору.

Перевірка адекватності лінійної моделі показала відповідність нерівності критерію Фішера та значимості коефіцієнтів за критерієм Ст'юдента. Проведені досліді відповідають критерію Кохрена щодо відтворюваності результатів.

В табл. 4.16 представлені результати повнофакторного експерименту по визначенню мікротвердості борваного шару.

Таблиця 4.16 – Умови та результати дослідів по визначенню мікротвердості борваного шару

Дослід	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>HV1</sub> , МПа	Y <sub>HV2</sub> , МПа	$\overline{Y_{HV}} = \frac{Y_{h1} + Y_{h2}}{2}$ , МПа
1	-1	-1	12293,1	14381,88	13337,5
2	+1	-1	14392,56	8164,43	11278,5
3	-1	+1	16919,22	14742,9	15831,1
4	+1	+1	8566,71	10609,8	9588,3
5	-1	-2	11547,97	13045,76	12296,9
6	-1	+2	8250,18	8049,62	8149,9
7	+1	-2	17263	15022,68	16142,8
8	+1	+2	8996,59	8164,43	8580,5

Розрахунковим шляхом отримано рівняння залежності твердості шару від температури та часу нагрівання:

$$Y_{HV} = 11901 - 503 \cdot X_1 - 1363 \cdot X_2 - 0,035 \cdot X_{12} \quad (4.4)$$

Значення коефіцієнту  $X_{12}$  не має значної ваги, тому для спрощення виразу його значенням можна знехтувати.

Після переведення кодових значень факторів у натуральні отримані математична залежність мікротвердості борованих шарів від основних технологічних параметрів процесу борування:

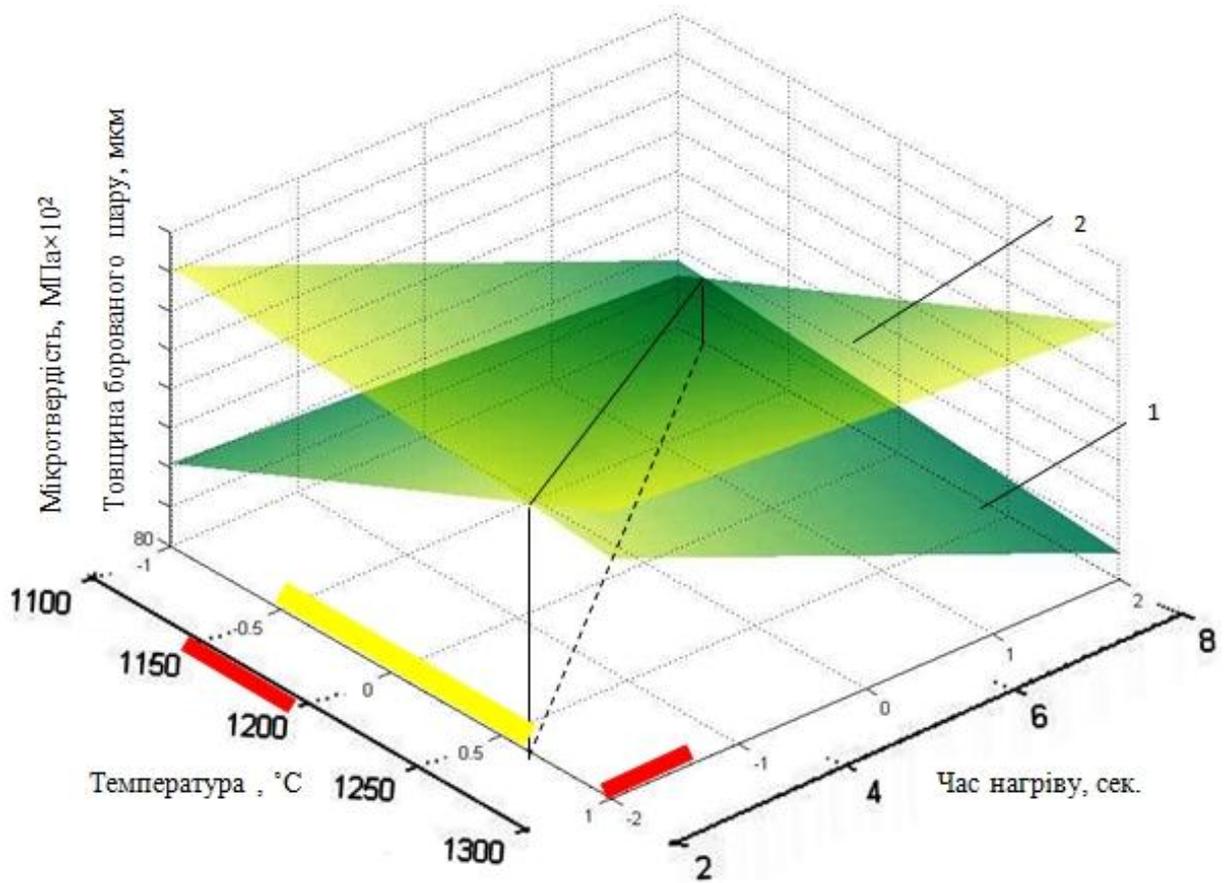
$$Y_{HV} = 22480 - 5,03t - 909\tau \quad (4.5)$$

Аналіз отриманих рівнянь свідчить про те, що зменшення температури та часу нагрівання буде сприяти збільшенню мікротвердості борованого шару, головним фактором при цьому завдяки більшому значенню коефіцієнта при  $X_2$  (фактору часу) є зменшення часу нагріву, тобто, збільшення швидкості нагрівання.

Таким чином, з отриманих залежностей можна зробити висновки, що головним фактором отримання більш твердих та більших за глибиною борованих шарів є зменшення часу нагріву, тобто, збільшення швидкості нагрівання. Величина коефіцієнтів рівнянь свідчить про те, що збільшення швидкості нагріву саме через зменшення часу, а не через підвищення температури дає значно більш ефективніший результат.

На базі отриманих результатів по математичному плануванні експерименту погудована геометрична модель у вигляді гіперплощини у тривимірному просторі (рис. 4.54) за допомогою якої були визначені оптимальні режими борування для отримання найбільш ефективних шарів з використанням швидкісного нагріву СВЧ. Для сталі 15X11МФ найкраще поєднання твердості і

глибини борваного шару може бути отримано при нагріванні до температури 1150 – 1250 °С зі швидкістю в межах 1000 – 1100 °С/с.



1 - зміна мікротвердості; 2 - зміна товщини.

Рисунок 4.54 - Геометрична оптимізація результатів експерименту з виділеними зонами оптимальних режимів нагрівання

З графіку залежності мікротвердості від часу нагрівання (дивись рис. 4.54) видно, що при нагріванні до температури 1100 °С, більш помітна деяка тенденція на збільшення мікротвердості, однак при збільшенні часу нагрівання до 6 - 8 с спостерігається різке зниження мікротвердості. У випадку нагрівання до температури 1300 °С спостерігається постійне зниження мікротвердості зі збільшенням часу нагрівання.

Слід зазначити, що спостерігається тісний взаємозв'язок між мікротвердістю та глибиною борованого шару, що можна пов'язати з перерозподілом атомів бору ( дивись рис. 4.54 ). При незначних товщинах борованого шару атоми бору локалізовані у незначних об'ємах і утворюють більш тверді структури, і навпаки, при меншій локалізації атомів бору у дифузійному шарі спостерігається утворення менш твердих шарів.

#### **Висновки до розділу 4**

1. Встановлено, що використовуючи швидкісний нагрів СВЧ і пасту з великим вмістом активатора (20 – 40 %) можна отримати боровані шари значної товщини (до 240 мкм) в порівнянні з борованими шарами після пічного борування (до 40 мкм). При формуванні зміцненого шару на сталі 15X11МФ під шаром борування формується гартований прошарок, який збільшує сумарну товщину зміцненого шару більше ніж у 2 рази.

2. Розподіл мікротвердості по глибині борованих шарів, отриманих з нагрівом СВЧ, більш плавний і на поверхні має менші значення, ніж борований шарів після пічного борування.

3. Встановлено, що змінюючи швидкість нагріву можна змінювати морфологію структури борованих шарів. У нерівноважних умовах швидкісного нагріву СВЧ можливе формування твердих розчинів бору, боридів сферичної та ромбічної морфології, евтектики, карбоборидів. Наявність даних структур підтверджено мікроскопічними, рентгеноструктурними дослідженнями та мікроаналізом елементного складу.

4. Характер розподілу елементів у борованому шарі, отриманому при швидкісному нагріві, відрізняється від характеру розподілу елементів у борованому шарі, сформованому при пічному боруванні. У борованих шарах, отриманих у нерівноважних умовах швидкісного нагріву, спостерігається підвищений вміст хрому за рахунок зустрічної дифузії елементу з глибини металу. Особливо явно цей ефект спостерігається у низьколегованій сталі при

швидкості нагріву  $150\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ , в меншій мірі у високолегованій сталі при збільшенні швидкості нагріву до  $950\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ .

5. Показники ударної вязкості вищі на зразках, борованих з швидкісним нагрівом СВЧ і становлять  $71 - 78\text{ Дж}/\text{см}^2$  (КСУ). При цьому структури борованих шарів з евтектикою при руйнуванні утворюють більше тріщин, ніж в структурі шарів з ізольованими боридами у твердому розчині.

6. Ерозійне зношування і мікрокрихкість борованих шарів, отриманих з нагрівом СВЧ вища, ніж борованих у печі.

7. Показано, що бор у сталях дифундує переважно по границях зерен, що підтверджують дані по боруванню сталі аустенітного класу. Внаслідок горофільності бору та атомних розмірів основною магістраллю дифузії є границя зерен, на якій виділяються сегригації бору та зароджуються нові фази – бориди та карбобориди ( як правило, в нерівноважних умовах ). Збільшуючи щільність границь зерен шляхом подрібнення внаслідок фазового наклепу при швидкісному нагріві можна суттєво прискорити дифузійні процеси і таким чином отримати значні за товщиною та твердістю боридні шари.

8. Дослідження, проведені з використанням математичного планування експерименту показали, що шляхом зміни параметрів нагріву можна регулювати параметри шару у широких межах. Зі збільшенням температури нагріву при боруванні з застосуванням СВЧ збільшується товщина шару, але зменшується мікротвердість; зі збільшенням часу нагріву зменшується мікротвердість та збільшується товщина шару. Встановлені оптимальні параметри процесу борування: температура нагріву  $1150 - 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  (для високолегованих сталей до  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), час нагріву 1 - 2 секунди, що відповідає швидкості нагріву  $1000 - 1100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ .

## РОЗДІЛ 5

### ПРАКТИЧНА РЕАЛІЗАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЇ ЛОКАЛЬНОГО БОРУВАННЯ З ШВИДКІСНИМ НАГРІВОМ СВЧ НА ДЕТАЛЯХ, ЯКІ ЕКСПЛУАТУЮТЬСЯ В УМОВАХ ІНТЕНСИВНОГО ЗНОШУВАННЯ

В розділі розглянуто приклади реалізації борування з СВЧ - нагрівом на конкретних деталях, а саме: робочих лопаток парової турбіни останнього ступеню конструкції АТ «Турбоатом», борування поверхонь дробеметних лопаток, тонких вісей для спеціального обладнання паливної апаратури, косметичного інструменту. Приведені результати практичного використання боруваних шарів у якості дифузійного прошарку, для наступного напилення на них нітридних шарів з метою підвищення адгезійної міцності і зменшення ризику сколювання надтвердих напилених шарів при високих контактних навантаженнях і продавлюванні.

#### 5.1 Борування кромки лопаток парової турбіни

Ерозія – один з основних видів зношування у теплоенергетичних установках, зокрема, у лопатках парових турбін (рис. 5.1).



Рисунок 5.1 – Ерозійне зношування входної кромки лопатки парової турбіни після 100 тис. годин напрацювання

В даний час в АТ «Турбоатом», яке є єдиним виробником турбін в Україні, для підвищення ерозійної стійкості використовується технологія поверхневого

гартування з нагрівом СВЧ, яка була розроблена на кафедрі матеріалознавства НТУ «ХП» разом зі спеціалістами ЦЗЛ Харківського турбінного заводу.

Впровадження цієї технології дозволило значно подовжити ресурс експлуатації лопаток, однак, в умовах зростаючих потужностей турбінних агрегатів потребує подальшого удосконалення. Тому актуальним є вивчення можливості ефективного зміцнення вхідної кромки лопатки шляхом поєднання в одному технологічному циклі швидкісного нагріву СВЧ і ХТО шляхом насичення поверхні хімічними елементами наприклад, бором, з використанням спеціальних паст.

Дослідження проводилися на реальних лопатках турбіни К-300/500 виробництва АТ «Турбоатом», з яких після зміцнення кромки виготовлялись шліфи для металографічного і дюрOMETричного аналізів, а також зразки для випробування на зносостійкість в умовах дії абразивних часток під тиском повітря.

Борування здійснювалось з використанням насичуючої пасту, яка представляла собою суміш карбиду бору  $B_4C$ , активатора – фтористого натрію  $NaF$  та зв'язуючого рідкого скла у пропорції 55 – 35 – 10 %. Паста наносилась на поверхню лопатки в тій частині, яка під час експлуатації найбільше потерпає від ерозійного впливу, тобто, на ділянку шириною 35 мм від вхідної кромки лопатки на довжині 450 мм від верхнього торця лопатки. Товщина шару складала в середньому 0,5 мм, паста наносилася пензлем. Для поверхневого нагріву використовувався генератор струму високої частоти ВЧГ6-60/0,44, який дозволяє реалізувати високу швидкість нагріву до 1000 °C/с.

Для здійснення даного режиму борування була проведена оптимізація основних технологічних параметрів індукційного нагріву: умовної потужності генератора, зазору між поверхнею лопатки і індуктором, а також температури нагрівання, які, в свою чергу, повинні були забезпечити необхідні властивості борованого шару, а саме – максимальну твердість і ефективну глибину борування.

Зазор між поверхнею виробу і індуктором для всіх варіантів обробки був вибраний постійним і становив  $\sim 0,1$  мм. Така величина зазору є технологічно вигідною з урахуванням товщини шару пасти (0,5 мм). Крім того, при варіюванні потужності відпадає необхідність варіювати зазор, оскільки вплив даних параметрів вважається ідентичним та описується експонентними функціями.

Потужність змінювалась шляхом регулювання електричних параметрів генератора, а орієнтовне значення фіксувалось по індикатору генераторної установки з урахуванням втрат при передачі енергії в тому числі калориметричних. Температура вимірювалась за допомогою термопар, приварених по периметру кромки лопатки.

На рис. 5.2 і 5.3 приведені результати оптимізації головних технологічних факторів швидкісного нагріву СВЧ для отримання оптимальних властивостей борованого шару на вхідних кромках лопаток турбін.

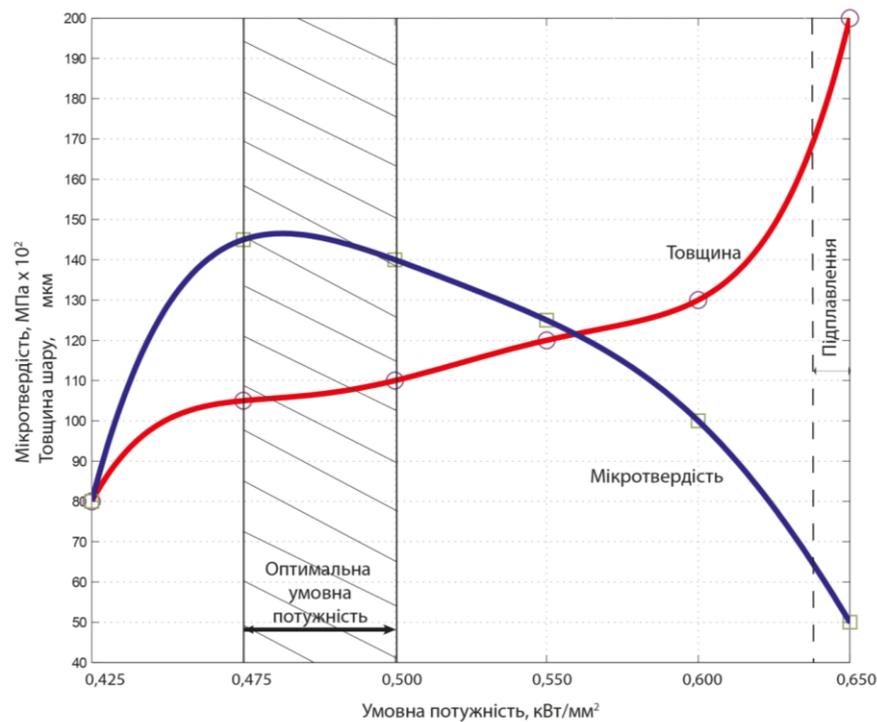


Рисунок 5.2 – Залежність властивостей борованого шару від умовної потужності індукційного нагріву СВЧ

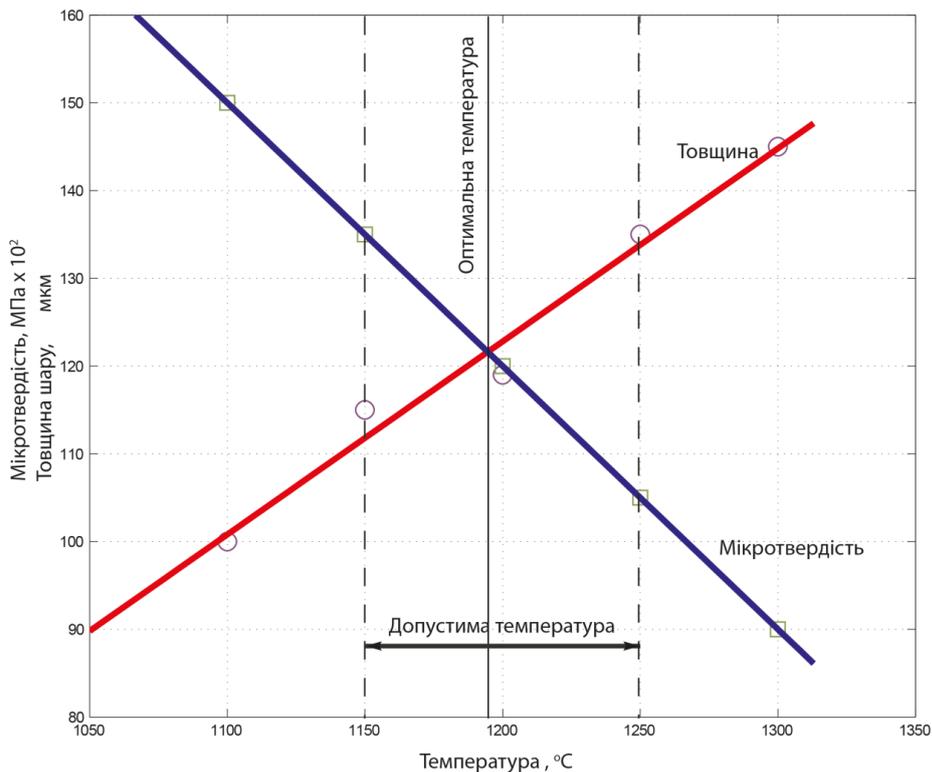


Рисунок 5.3 – Залежність властивостей борованого шару від температури швидкісного нагріву СВЧ

Як видно з рис. 5.2, ефективний борований шар формується при умовній потужності індукційного нагріву від  $0,475$  до  $0,500$  кВт/мм<sup>2</sup>, оскільки саме в цьому інтервалі досягається оптимальне поєднання мікротвердості та товщини борованого шару і забезпечується досить висока стабільність даних параметрів.

При застосуванні умовної потужності  $0,625$  кВт/мм<sup>2</sup> і вище з'являється загроза підплавлення поверхні металу.

Загальна тенденція впливу потужності нагріву на параметри борованого шару полягає в наступному: чим більше потужність, тим більше товщина шару і менша мікротвердість. Така взаємозалежність пояснюється тим, що при збільшенні потужності (і, відповідно температури) дифузійна проникливість бору збільшується, але питома концентрація бору в більшому об'ємі металу зменшується, тому відповідно збільшується товщина борованого шару, що призводить до зменшення рівня його мікротвердості.

Як свідчать результати дослідження (дивись рис. 5.3) оптимальною температурою індукційного нагріву можна вважати температуру, близькою до значення 1200 °С (по перетину значень мікротвердості та товщини шару). Отримані значення мікротвердості та товщини шару добре апроксимуються у лінійні залежності.

Охолодження при боруванні з нагрівом СВЧ може відбуватись самодовільно на повітрі, або з застосуванням спреєра для охолодження водою. Спосіб охолодження не впливає на структуру та властивості власне борованого шару, але впливає на глибину зміцнення вцілому. При охолодженні водою застосовується така ж схема охолодження як і при загартуванні СВЧ, тобто зі зворотної сторони від сторони нагріву та нанесеної пасти (рисунок 5.4).

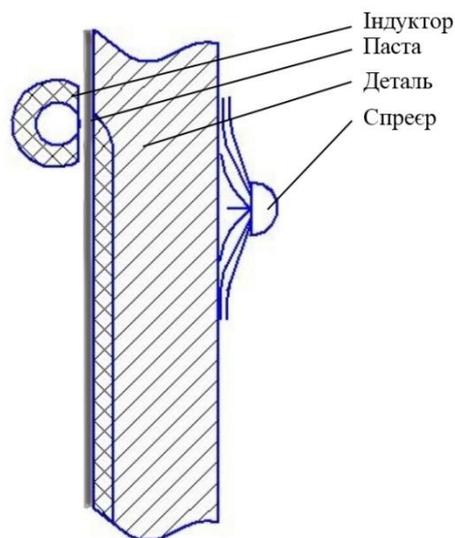
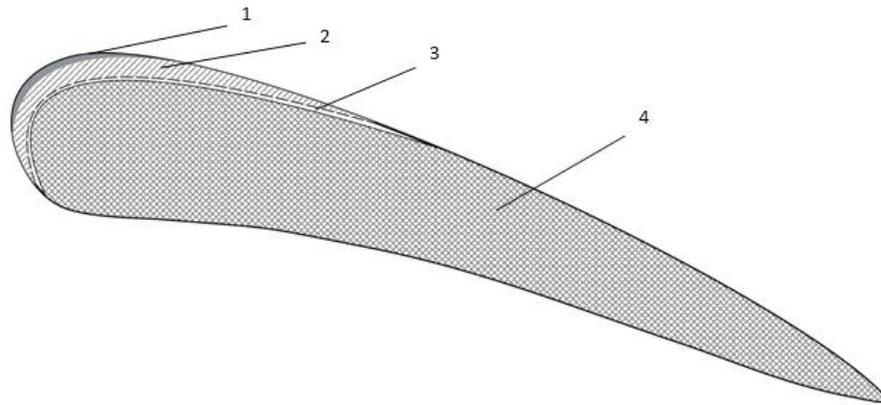


Рисунок 5.4 – Схема охолодження спреєром при боруванні

Важливим є той факт, що охолодження водою дає можливість отримувати під шаром борування додатковий гартований шар безструктурного мартенситу, що буде сприяти збільшенню ресурсу стійкості матеріалу вхідної кромки лопатки в умовах ерозійного зношування.

Загальна схема розташування структур на зміцненій вхідній кромці лопатки представлено на рис. 5.5.



1 - борований шар; 2 - загартований шар; 3 - перехідна зона; 4 - основний матеріал лопатки.

Рисунок 5.5 – Схема формування захисного ерозійностійкого шару на входній кромці лопатки турбіни в процесі борування з використанням швидкісного нагріву СВЧ

Після борування СВЧ захисний протиерозійний шар являє собою багатошарову композицію, основними складовими якої є: борований шар, загартований шар та перехідна зона з дещо зниженою твердістю, сформованою в наслідок відпускових процесів (незавжди присутня) (рис. 5.6).

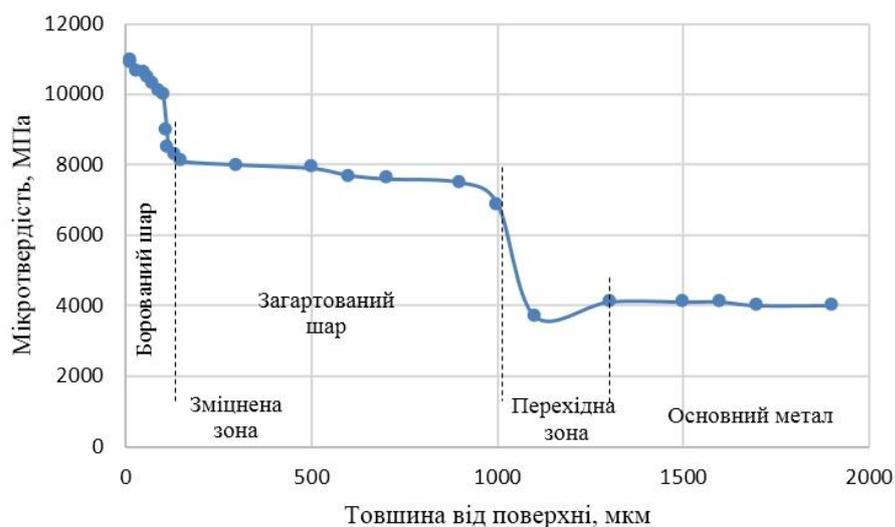


Рисунок 5.6 – Розподіл мікротвердості по перетину лопатки в місці зміцнення

Така структура зміцненої поверхні буде сприяти ефективному підвищенню ерозійної стійкості, оскільки порівняно пластична матриця твердого розчину бору в залізі здатна до поглинання енергії кавітаційних мікроударів, в той час як тверді дисперсні частки боридів та карбоборидів ефективно зміцнюють матричну фазу та надійно екранують поширення руйнівної дії кавітації вглиб матеріалу. Цьому сприяє і наявність додаткового шару з мартенситною структурою, який забезпечує підвищену твердість на глибинах 100 – 1000 мкм.

Експериментальні дослідження показали, що зносостійкість сталі 15X11МФ після зміцнення з застосуванням розробленої технології збільшується у 1,5 рази.

## **5.2 Борування дробеметних лопаток**

Технологія зміцнення натурних лопаток із сталі 40Х дробеметних пристроїв здійснювалось шляхом борування дробеметних лопаток з використанням паст (60 % карбід бору та 40 % NaF, зв'язуюче - рідке скло) і поверхневого нагріву СВЧ. Пасту наносили половою вздовж центральної осі лопатки де відбувається найбільш інтенсивна дія часток, що пошкоджують лопатку. Борування здійснювалось по обидві сторони лопатки.

Для порівняння використовувались також лопатки, оброблені по традиційній технології (після гартування і низького відпуску). За результатами випробувань встановлено, що після борування з нагрівом СВЧ твердість на поверхні деталей зросла від 300 HV до 900 HV. Ресурс роботи до заміни лопатки збільшився від одного робочого тижня до одного робочого місяця, тобто, в 3 – 4 рази.

З рис. 5.7 - 5.9 видно, що характер зношування поверхні лопаток в залежності від способу обробки різний.

У випадку зношування борованої лопатки відбувається часткове вимивання металу з поверхні зі збереженням високої чистоти поверхні навіть по глибині (за рахунок наявності прогартованого підшарку).



а

б

а – зношена лопатка після бурювання; б – зношена лопатка після гартування і відпуску

Рисунок 5.7 – Зміна геометрії зношених дробеметних лопаток після різних технологій обробки

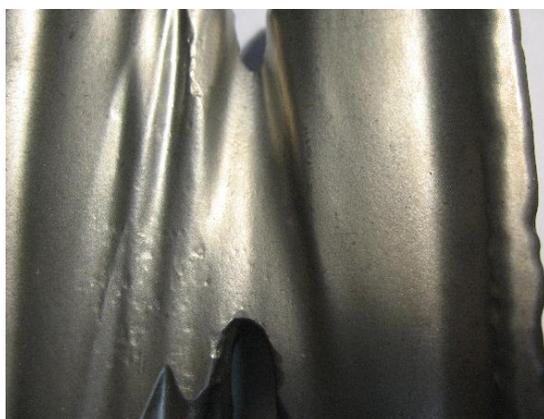


Рисунок 5.8 – Стан поверхні зношеної лопатка після бурювання з нагрівом СВЧ



Рисунок 5.9 – Стан поверхні дробеметної зношеної лопатка після загартування і відпуску

При зношуванні гартованої і відпущеної в печі відбувається швидке відколювання мікрооб'ємів металу внаслідок його високої крихкості. При цьому формується розвинута поверхня з мікрократерами і кавернами, що сприяє погіршенню конструкційної міцності таких лопаток вцілому.

### 5.3 Використання борованого шару в якості дифузійної підкладки для напилення

Для підвищення зносостійкості деталей машин і оснастки застосовується вакуумно-дугового метод нанесення зносостійких покриттів на основі тугоплавких металів, зокрема, титану, цирконію, хрому, молібдену тощо [128]. З метою збільшення ефективності захисного покриття перед його нанесенням бажано створити на поверхні виробу перехідний дифузний шар для поліпшення адгезії покриття до підкладки. Відомо, що бомбардування іонами матеріалом, який випаровується при негативному потенціалі на підкладці і наступне нанесення зносостійкого покриття забезпечує взаємне проникнення атомів металів покриття і підкладки, з формуванням необхідного дифузного шару [128].

Металографічна картина поверхні шару після комбінованої обробки (борування з нагрівом СВЧ і вакуумно-дугового покриття) представлена на рис. 5.9.

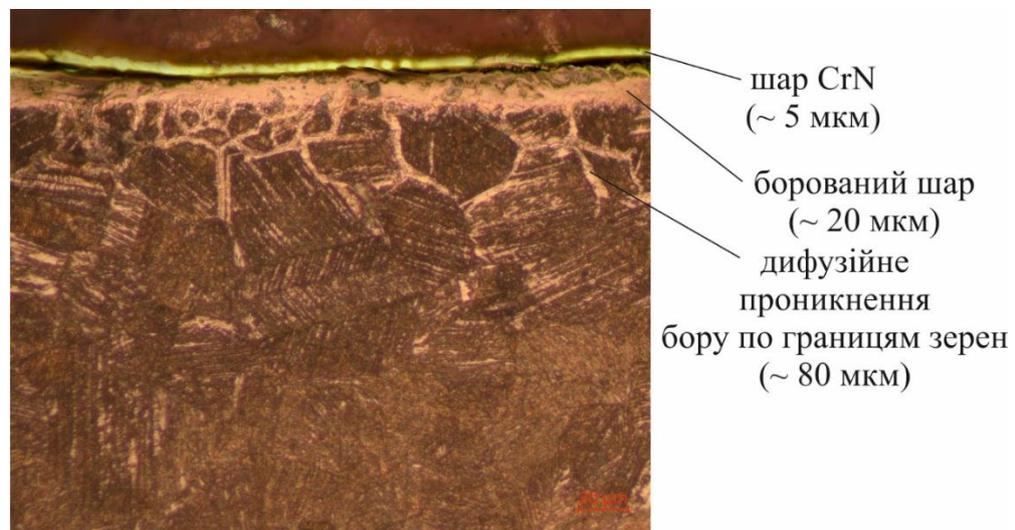


Рисунок 5.9 – Мікроструктура поверхневого зміцненого шару після комбінованої обробки

Експерименти проводилися з використанням вакуумно-дугової установки «Булат-6». Матеріали що розпилювались - хром марки ВХ-2К, і ніобій

марки Нб. Підкладки  $18 \times 18$  мм з товщиною 3 мм виготовлені з нержавіючої сталі 12Х18Н10Т. Перед нанесенням покриття CrN, сталь піддавали боруванню з нагрівом СВЧ. Після механічної очистки проводили іонне травлення поверхні іонами ніобію з метою поліпшення якості поверхні при високих потенціалах зсуву. Основне захисне покриття наносили у іонізованому середовищі азоту при менших потенціалах (від -70 до -200 В).

З рис. 5.9 видно, що в результаті обробки на поверхні сталі сформувався шар нітриду хрому товщиною  $\sim 5$  мкм. Борований прошарок товщиною є перехідною структурою між дуже твердим нітридом хрому і м'якою підкладкою, що зменшує продавлювання при великих контактних навантаженнях зменшує вірогідність сколювання поверхневого шару з нітриду хрому. Крім того дифузійне проникнення бору по границям зерен у вигляді «проростів» боридної фази збільшує зчеплювання поверхневих шарів з матричним металом.

#### **5.4 Економічна доцільність застосування борування з швидкісним нагрівом СВЧ**

Борування є ефективною технологією зміцнення. Однак як і будь яка ХТО потребує додаткових витрат в першу чергу на хімічні речовини, які забезпечують процес насичення.

Серед реагентів найбільш вартісним є карбід бору. Тому використання пасти зі збільшеним вмістом більш дешевої речовини – активатору є не тільки раціональним кроком до підвищення ефективності борування, але і є економічно доцільним заходом.

Економічна доцільність застосування борування з нагрівом СВЧ підтверджується наступними розрахунками. Для оброблення 1 дробеметної лопатки необхідно витратити 0,6 кг карбіду бору та 0,4 кг NaF. Роздрібна ціна на карбід бору становить 300 грн/кг дисперсної фракції ціна на NaF становить 40 грн/кг. Таким чином для пасти необхідно  $0,6 \cdot 300 + 0,4 \cdot 40 = 196$  грн. Витрати на електроенергію приблизно рівноцінні. Так для здійснення звичайної ТО 1 деталі

необхідно  $1,68 \text{ грн/кВт} * 5 \text{ год.} * 1,2 \text{ кВт} = 10,08 \text{ грн.}$  Для обробки СВЧ  $1,68 \text{ грн/кВт} * 0,1 \text{ год.} * 60 \text{ кВт} = 10,08 \text{ грн.}$

Ресурс роботи борованої дробеметної лопатки у 4 рази довший ніж лопатки після стандартної ТО. Собівартість 1 дробеметної лопатки становить приблизно 1500 грн. За місячний цикл одна борована лопатка вартістю 1700 грн. замінює 4 звичайні лопатки загальною вартістю 6000 грн. Різниця у 4300 грн. становить економію, яка дає впровадження борованих лопаток з нагрівом СВЧ і використанням паст. Слід зазначити, що для заміни технології звичайної ТО на борування з швидкісним нагрівом СВЧ необхідно придбати генератор СВЧ вартістю 500 тис. грн., який окупиться після оброблення 120 дробеметних лопаток.

Іншим прикладом є заміна загартування СВЧ кромок лопаток парових турбін на технологію борування з швидкісним нагрівом. Для заміни технологій додаткових капіталовкладень у обладнання непотрібно, оскільки борування здійснюється на тому ж обладненні, що і поверхневе гартування, яке в даний час використовується в АТ «Турбоатом».

Збільшення ресурсу лопатки досягається формуванням поверхневого борованого шару, під яким залягає шар гартування. Стійкість до зношування оцінюється по показникам абразивного зношування та приросту мікротвердості. За попередніми оцінками ресурс лопатки повинен збільшитись у 1,5 рази. При собівартості однієї лопатки на рівні 50000 грн. строком експлуатації 10 років при заміні технології зміцнення економія складає 25000 грн. на кожній лопатці не враховуючи зменшення міжремонтних простоїв.

### **Висновки до розділу 5**

Таким чином, виходячи з результатів проведених досліджень можна зробити наступні основні висновки:

1. Показана можливість протиерозійного зміцнення вхідних кромок робочих лопаток парових турбін за рахунок поєднання процесів борування і поверхневого загартування з нагрівом СВЧ. Використання для борування

насичуючих паст, яка може наноситись локально на вхідну кромку лопатки дозволяє поєднати борування і поверхневе загартування в одну технологічну операцію нагріву СВЧ на режимах, які застосовуються на АТ „Турбоатом” в даний час для поверхневого загартування лопаток.

2. Встановлено, що застосування при боруванні швидкісного нагріву струмами високої частоти замість довготривалого пічного нагріву з оптимізованими параметрами потужності, температури нагріву, товщини пасти з певною пропорцією та мінімально можливим з технічної точки зору зазором між поверхнею та індуктором дозволяє отримати ефективно зміцнену поверхню.

4. Перевага борування з нагрівом СВЧ в порівнянні з поверхневим загартуванням СВЧ полягає, вперш за все, в тому, що твердість і розміри зміцнених шарів при такій обробці значно перевершують відповідні характеристики загартованих шарів при несуттєвому зменшенні ударної в'язкості, що є вкрай позитивним для збільшення ресурсу ерозійної стійкості лопаток турбін.

5. Використання борованих шарів у якості дифузійного прошарку які піддавались послідовному іонному травленню з наступним напиленням нітридних шарів з метою підвищення адгезійної міцності і зменшення ризику сколювання надтвердих шарів при високих контактних навантажень і продавлювання принципово можливе і призводить до збереження градієнтної структури навіть після виготовлення поперечного шліфа за стандартною технологією.

6. Економічний ефект борування з нагрівом СВЧ полягає у тому, що при незначному ускладненні технології зміцнення, підвищення зносостійкості збільшує ресурс деталей у 3 - 4 рази в порівнянні з традиційною термічною обробкою та у 1,5 рази в порівнянні з загартуванням СВЧ.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі представлені науково обґрунтовані результати досліджень, які забезпечують вирішення актуальної науково-технічної задачі – підвищення зносостійкості деталей машин шляхом дифузійного насичення бором в умовах швидкісного нагрівання за рахунок комплексного використання локальної хіміко-термічної обробки і нагріву струмами високої частоти. Отримані результати дозволили сформулювати основні теоретичні та науково-практичні висновки:

1. На основі аналізу джерел інформації отримано уявлення про ступінь вивчення процесів борування, які традиційно використовуються для зміцнення деталей машин, і встановлена недостатність існуючих технологій борування, котрі б давали можливість активізувати процеси формування більш ефективних дифузійних шарів з високою зносостійкістю. Виявлена відсутність теоретичних моделей процесів насичення бором в умовах високих швидкостей нагріву, відомі методи борування з індукційним нагрівом малоефективні і не мають теоретичного обґрунтування. Проведений аналіз надав початкову інформацію щодо базових режимів борування та показав актуальність подальших теоретичних досліджень і експериментальних розробок в даній галузі;

2. Експериментально встановлено, що насичуючий елемент – бор, в умовах швидкісного нагріву, може дифундувати на значну глибину - до 350 – 600 мкм від поверхні у вуглецевій та високолегованій сталі, що суттєво перевищує можливості традиційних методів борування. На основі результатів аналізу особливостей структуро- та фазоутворення встановлено, що природа такого впливу швидкості нагріву на дифузійні процеси при боруванні полягає у створенні сприятливих структурних факторів збільшення кількості границь розділу при фазовій перекристалізації, що разом з горофільною природою бору визначає зернограничний механізм дифузії в якості домінантного, зі збільшеною інтенсивністю насичення, в порівнянні з традиційним процесом борування;

3. Теоретично обґрунтована та запропонована модель отримання дифузійного борованого шару при підвищенні швидкості нагрівання до 1000 і більше градусів Цельсія за секунду. Встановлено взаємозв'язок між швидкістю нагріву, структурними параметрами сталі, глибиною проникнення бору, параметрами дифузії та концентраційним розподілом дифундуючого елемента, що дозволяє прогнозувати структурний стан борованого шару і, відповідно, основні показники його якості (товщину, мікротвердість, напруження сколювання, зносостійкість);

4. На підставі результатів металографічного, рентгеноструктурного аналізів, дослідження РЕМ, виявлені особливості структури і фазового складу борованих шарів, отриманих зі швидкісним нагрівом СВЧ. Встановлено, що склад борованого шару, в цьому випадку, суттєво відрізняється від традиційного наявністю твердого розчину бору в залізі у вигляді фонові фази, або у вигляді окремих зон з витягнутою по дифузійному потоку зеренною структурою, карбоборидів підвищеної дисперсності та додаткових фаз: карбиду бору, імпортованого з насичуючої пасти чи сформованого в глибині шару, борцементиту, ізольованих один від одного боридів типу  $Me_2B$ , евтектичних композицій твердого розчину та бориду;

5. Встановлено, що боридні шари, отримані шляхом швидкісного нагріву СВЧ, на відміну від традиційного нагрівання, не мають негативного впливу на ударну в'язкість сталей, що досліджувались. В окремих випадках, наприклад, при боруванні з нагрівом СВЧ аустенітної сталі, ударна в'язкість навіть збільшується, за рахунок стримання, в умовах високих швидкостей нагріву, процесів збиральної рекристалізації та зміцнення границь зерен бором;

6. Встановлено, що напруга сколювання борованого шару, отриманого за допомогою швидкісного нагріву СВЧ, в декілька разів більша, ніж борованого шару, отриманого традиційними методами борування у печі чи електролітично, що свідчить про його більшу пластичність і здатність протистояти мікроударному та абразивному зношуванню;

7. Розроблено та оптимізовано технологію отримання суцільного борованого шару на виробках із вуглецевої і високолегованої сталі із застосуванням швидкісного нагріву СВЧ та безперервно-послідовним переміщенням деталі по відношенню до індуктора. Встановлено, що для реалізації ефективного процесу борування необхідно підтримувати температуру процесу в межах від 1100 °С до 1350 °С з питомою потужністю індукційного генератора СВЧ від 0,45 до 0,6 кВт/мм<sup>2</sup>, що забезпечить середню швидкість нагріву в поверхневих шарах виробу не менше 1000 °С/с; швидкість переміщення деталі повз індуктор не повинна перевищувати 11 мм/с, з дотриманням зазору між індуктором і поверхнею приблизно 1 мм; необхідно використовувати обладнання для індукційного нагріву з частотою не меншою за 440000 Гц, що забезпечує виділення необхідної енергії у поверхневому шарі (скін-шарі), який по товщині буде співпадати з теоретичною глибиною проникнення бору при швидкісному нагріві;

8. Запропонований, досліджений та рекомендований для борування, з метою підвищення зносостійкості, новий склад насичуючої пасти, який відрізняється від традиційних тим, що для активації процесу дисоціації борвмісної речовини у складі значно збільшено кількість активатора NaF до 40 %. З метою додаткового захисту від окислення в якості борскладової речовини обрано карбід бору. В якості зв'язуючої добре зарекомендували себе водні розчини клею КМЦ або рідкого скла з загальною часткою не більше 10 % від загального складу пасти;

9. Встановлено і експериментально підтверджено параметри зернограничної дифузії для різних варіантів нагріву:  $D^{B^1}_O = 0,18346 \text{ см}^2/\text{с}$  - для швидкісного нагрівання СВЧ;  $D^{B^2}_O = 0,02036 \text{ см}^2/\text{с}$  - для пічного нагрівання. Отримані коефіцієнти є ключовими для моделювання концентраційного розподілу бору в умовах нерівноважного формування дифузійного шару і, відповідно, для прогнозування фазового складу, структури та властивостей борованих поверхонь при високих швидкостях їх нагрівання.

10. Досліджена можливість використання комплексного борування насичуючою пастою в поєднанні зі швидкісним локальним нагрівом СВЧ для

реальних деталей (лопаток турбін, дробеметних лопаток, косметичного інструменту тощо). Для вказаних виробів досягнуто підвищення зносостійкості у 1,5 – 4 рази. Очікувальний економічний ефект при зміцненні однієї лопатки парових турбін складає 25 тис. грн. При зміцненні 120 дробеметних лопаток економічний ефект складає 500 тис. грн.

## СПИСОК ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. Лахтин Ю. М., Рахштадт А. Г. Термическая обработка в машиностроении : справочник. М.: Машиностроение, 1980. 783 с.
2. Ляхович Л.С. Химико – термическая обработка металлов и сплавов : справочник. М.: – Металлургия, 1981. 423 с.
3. Минкевич А. Н. Химико-термическая обработка. М.: Машиностроение, 1977. 432 с.
4. Уманский В. Г., Маняк Л. К. Новые способы упрочнения деталей машин: справочное пособие. Д.: Донбас, 1990. 100 с.
5. Криштал М. А. Механизмы диффузии в железных сплавах. М.: Металлургия, 1977. 399 с.
6. Ларииков Л. И., Исайчев В. И. Диффузия в металлах и сплавах : справочник. К.: Наукова думка, 1987. 510 с.
7. Борисенок Г. В., Васильев Л. А., Ворошнин Л. Г. и др. Химико-термическая обработка металлов и сплавов : справочник. М.: «Металлургия», 1981. 424 с.
8. Криштал М. А. Диффузионные процессы в железных сплавах. М.: Металлургия, 1963. 278 с.
9. ДСТУ 2494-94. Метали. Оброблення зміцненням. Терміни та визначення (ГОСТ 20495-75)
10. Арзамасов Б. Н., Сидорин И.И., Косолапов Г.Ф. Материаловедение. М.: Машиностроение, 1986. 384 с.
11. Лахтин Ю. М., Арзамасов Б. Н. Химико-термическая обработка металлов. М.: Машиностроение, 1985. 256 с.
12. Райцес В. Б. Технология химико-термической обработки на машиностроительных заводах. М.: Машиностроение, 1965. 277 с.
13. Смольников Е. А. Термическая и химико-термическая обработка инструментов в соляных ваннах. М.: Машиностроение, 1989. 312 с.

14. Дубинин Г. Н. Диффузионное хромирование сплавов. М.: Машиностроение, 1964. 450 с.
15. Бельский Е. И., Ситкевич М. В., Рогов В. А. и др. Химико-термическая обработка штампового инструмента. *МИТОМ*. 1980. №6. С. 17–19.
16. Бураковский Т., Сенаторский Я., Тациковски Я. Состояние и перспективы применения диффузионных слоев с высокой износостойкостью. *МИТОМ*. 1984. №3. С. 11–14.
17. Ворошнин Л. Г. Борирование промышленных сталей и чугунов : Справочное пособие. М.: Беларусь, 1981. 205 с.
18. Глухов В. П. Боридные покрытия на железе и сталях. К.: Наукова думка, 1970. 210 с.
19. Ворошнин Л. Г., Ляхович Л. С. Борирование стали. М: Metallurgy, 1978. 160 с.
20. Соркин Л. М. Упрочнение деталей борированием. М.: Машиностроение, 1972. 64 с.
21. Щербаков А.Ф., Левин В.И. Упрочнение рабочих поверхностей изделий электролизным борированием // *Передовой научн.-технич. И производственный опыт*. М. - 1968. -№ 14. - С. 282-289.
22. Кулешов Ю. С., Смирнов А. В., Нефедов В. Г., Сергиенко Р. И., Тофимов В. В. Газовое борирование сталей, покрытых гальваническим никелем. Защитные покрытия на металлах. *Республиканский межведомственный сборник*. 1978. Вып. 12. С. 33–34.
23. Райцес В. Б., Литвин В. М. Химико-термическая обработка деталей. К.: Техніка, 1980. 152 с.
24. Самсонова Г. В. Свойства элементов : справочник. 2-е изд. М: Metallurgy, 1976. 600 с.
25. Дриц М. Е. Свойства элементов : справочник. М.: Metallurgy, 1985. 672 с.
26. Немодрук А. А., Карлова З. К. Аналитическая химия бора. М.: Наука, 1964, 283 с.

27. Кнунянц И. Л. Химическая энциклопедия. М. : Сов. энциклопедия, 1988. 632 с.
28. Гольдштейн Я. Е. Микролегирование стали и чугуна. МАШГИЗ. М., Свердловск, 1959. 197 с.
29. Винарова С. М. Бор, кальций, ниобий и цирконий в стали и чугуне. М.: Металлургиздат, 1961. 459 с.
30. Архаров В.И., Вангенгейм С.Д. Влияние внутренней адсорбции на результаты прецизионных измерений постоянных решетки поликристаллических тел. *Заводская лаборатория*, 1961, №6, с.683-685.
31. Самсонов Г. В., Серебрякова Т. И., Неронов В. А. Бориды. М.: Атомиздат, 1975. 376 с.
32. Винаров С. М. Свойства конструкционной стали с бором. *Труды МАИ*. 1955. № 48. С. 7–10.
33. Гринберг Е. М., Чиркова Ф. В. Особенности распределения бора в сплавах на основе железа. Защитные покрытия на металлах. *Республиканский межведомственный сборник*. 1978. Вып. 12. С. 37–39.
34. Глухов В. П. Борирование сталей. К.: Наукова думка, 1979. 100 с.
35. Гринберг Е. М., Чиркова Ф. В. Дислокационная структура диффузионных слоев бора в железе. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1988. № 1. С. 20–23.
36. Криштал М. А., Иванов Л. И., Гринберг Е. М. Распределение бора в микроструктуре металла. *МиТОМ*, 1970. №8. С. 74–78.
37. Пятакова Л. Л., Виноградов В. Е., Пчелинцев В. А. Влияние бора на механические свойства и тонкую структуру среднеуглеродистой стали. *МиТОМ*. 1978. № 10. С. 57–58.
38. Богуслаев В. А., Муравченко Ф. М., Жеманюк П. Д. Технологическое обеспечение эксплуатационных характеристик деталей ГТД. З.: ОАО «Мотор Сич». 2007. 496 с.
39. Морозов Ю. А., Сидельковский М. П., Розенберг В. М. О жаропрочности хромоникельмолибденовых сталей с бором. *МиТОМ*. 1973. №6. С. 2–4.

40. Kulka M. Current Trends in Boriding. Techniques, 2019. 282 p.
41. Matuschka A. Boronizing. Hanser, 1980. 97 p.
42. Протасевич В. Ф., Кухарева Н. Г., Сурков В. В. Разработка порошковых смесей для процесса однофазного борирования и исследование свойств однофазных боридных слоев. *Наука и техника*. 2007. № 2. С. 20–26.
43. Bektes M., Calik A., Ucar N., Keddam M. Pack-boriding of Fe-Mn binary alloys: Characterization and kinetics of the boride layers. *Materials Characterization*. 2010. Vol. 61, № 2. P. 233–239.
44. Жлуктенко Е. И., Ракитская Р. Г., Марицкий Е. С., Чельцов В. Я. Влияние диффузионной выдержки на структуру борированного слоя. *MuTOM*. 1977. №1. С. 7–11.
45. Спиридонова И. М. Структура и свойства железоборуглеродистых сплавов. *MuTOM*. 1984. №2. С. 58 – 61.
46. Keddam M., Kulka M., Makuch N., Pertek A., Małdziński L. A kinetic model for estimating the boron activation energies in the FeB and Fe<sub>2</sub>B layers during the gas-boriding of Armco iron: Effect of boride incubation times. *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 298. P. 155–163.
47. Masumoto H., Asada A., Hasuyama H., Nishio K., Kato M., Mukae S. Diffusion bonding of tantalum and stainless. *Welding International*. 1997. № 11 (2). P. 110–120.
48. Фесенко А. Г. Методи поверхневого зміцнення у процесі виготовлення деталей машин. Д.: РВВ ДНУ, 2015. 104 с.
49. Айпик Р., Сельжук Б., Карамиш М. Б. Исследование трения и износа цементованных, нитроцементованных и борированных сталей AISI 1020 и 5115. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2001. № 7. С. 29–34.
50. Веропаха Н. В., Веропаха Д. Н., Скориков А. В. и др. Влияние жидкостного борирования на износо- и коррозионную стойкость длинномерных изделий. *Известие вузов. Сев.-Кавк. регион. техн. наук. Спец. Вып. Актуальные проблемы машиностроения*. 2006. С. 20–21.

51. Алиев А. А., Булгаков В. П., Приходько Б. С. Диффузионное борирование стали и шероховатость поверхности. *Вестник Астраханского государственного технического университета*. 2005. № 2. С. 91–94.
52. Pischov M. N., Belskiy S. E., Andreykovets E. P., Zhishkevich M. M. Effect of complex borating on the characteristics of hardening gears in bench tests. *Casting and Metallurgy*. 2015. № 3. P. 107–112.
53. Козечко В. А. Комплексная химико-термическая обработка конструкционных сталей. *Scientific Journal «ScienceRise»*. 2015. №4/2 (9). P. 59–63.
54. Чепига М. В., Кузьма Ю. Б. Равновесие фаз в системе железо-бор-хром. *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 1970. №3. С. 127–130.
55. Kaneko H., Nishizawa T., Chiba A. Borides in stainless steel. *Journal of the Japan Institute of Metals*. 1966. Vol. 30. Is. 2. P. 157–163.
56. Iizumi K., Kudaka K., Odaka S. Synthesis of chromium borides by solid-state reaction between chromium oxide (III) and amorphous boron powders. *J. of the Cer. Soc. of Japan*. 1998. Vol. 106, Is. 1237, P. 931–934.
57. Ivanov R. Two-Component Diffusive Steel Saturation. *Materials and Manufacturing Processes*. 2009. Vol. 24. P. 894–897.
58. Rybkovskiy D. V., Kvashnin A. G., Kvashnina Yu. A., Oganov A. R. Structure, Stability, and Mechanical Properties of Boron-Rich Mo–B Phases: A Computational Study. *Journal Physical Chemistry Letter*. 2020. Vol. 11, P. 2393–2401.
59. Guriev A. M., Shunqi M., Ivanov S., Guriev A. M., Lygdenov B. D. Complex saturation of corrosion resistant steels AISI430 and AISI303 with boron and carbon. *Materials Science and Engineering*. 2019. Vol. 684. P. 012009.
60. Kayali Y. Investigation of the diffusion kinetics of borided stainless steels. *Phys. Metals Metallogr*. 2013, Vol. 114. P. 1061–1065.
61. Ivanov S., Garmaeva I., Guriev M., Guriev A., Starostenkov M. Features of multicomponent saturation alloyed by steels. *Lecture Notes in Mechanical Engineering*

*ed A Evgrafov (Cham: Springer) chapter Advances in Mechanical Engineering*. 2015. P. 49–53.

62. Dybkov V. Boriding of chromium steel. *Powder Metall. Met. Ceramics*. 2017. Vol. 55. P. 650–640.

63. Chernega S., Poliakov I., Grinenko E., Krasovskiy M. Properties diffusion boride layers obtained in different physical - chemical environments. *The conference «University science»*. 2016. P. 146–149.

64. Кидин И. Н., Андрюшечкин В. И., Волков В. А.. Электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов. М.: Металлургия. 1978. 320 с.

65. Лахтин Ю. М., Коган Я. Д. Прогрессивные методы термической и химико-термической обработки. М.: Машиностроение. 1972. 184 с.

66. Алиев А. А, Ворошин Л. Г. Борирование углеродистых сталей из активных паст. М.: Машиностроение. 1969. 345с.

67. Алиев А. А. Борирование из паст на основе карбида бора. *МиТОМ*. 1978 № 10. С. 62–63

68. Митрохович Н. Н., Фетисов В. П., Липчин Н. Н. Совершенствование технологии борирования из паст. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1982. № 6. С. 34–35.

69. Бельский Е. И., Ситкевич М. В., Рогов В. А. Химико-термическая обработка штампового инструмента. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1980. № 6. С. 17–19.

70. Бабат Г. И. Индукционный нагрев металлов и его промышленное применение. М.-Л.: Энергия. 1965. 552 с.

71. Григорьянц А. Г., Сафонов А. Н. Основы лазерного термоупрочнения сплавов. М: Высшая школа. 1988. 159 с.

72. Иванцовский В. В., Батаев В. А. Упрочнение поверхностных слоев деталей машин с использованием высокоэнергетического нагрева токами высокой частоты. *Ползуновский вестник*. 2005. №2 (ч. 2). С. 104–112.

73. Головин Г. Ф., Замятин М. М. Высокочастотная термическая обработка. Л.: Вопросы металловедения и технологии. 1990. 239 с.

74. Гриднев В. Н., Мешков Ю. А., Ошкадеров С. П., Трефилов В. И. Физические основы электротермического упрочнения стали. К.: Наукова думка. 1973. 335 с.
75. Фридман Я. Б. Механические свойства металлов. Т. 2. М.: Машиностроение. 1974. 368 с.
76. Солнцев Ю. П., Пряхин Е. И. Материаловедение. СПб.: ХИМИЗДАТ. 2007. 781 с.
77. Головин Г. Ф., Зимин Н. В. Технология термической обработки металлов с применением индукционного нагрева. Л.: Машиностроение. 1990. 87 с.
78. Лахтин Ю. М. Металловедение и термическая обработка металлов. М.: Металлургия, 1969. 440 с.
79. Андрюшечкин В. И., Башнин А. Ю. Борирование стали 38ХНМ с применением нагрева ТВЧ. *МИТОМ*. 1981. №4. С. 23–25.
80. Сазонов Б. Г. Экстремальная диффузионная активность в стали в состоянии предпревращения. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1990. № 7. С. 13–15.
81. Коган Я. Д., Середа Б. П., Костогоров Е. П. Получение борированных покрытий в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1996. № 1. С. 19–20.
82. Баландин Ю. А. Упрочнение поверхности штамповых сталей диффузионным борированием, бормеднением и борхромированием в псевдооживленном слое. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2005. № 3. С. 27–30.
83. Григорьянец А. Г. Основы лазерной обработки материалов. М.: машиностроение. 1989. 304 с.
84. Mikołajczak D., Kulka M., Makuch N., Dziarski P. Laser borided composite layer produced on austenitic 316L steel. *Arch. Mech. Tech. Mater.* 2016. № 36. P. 35–39.

85. Kusahara T., Morimoto J., Abe N., Tsukamoto M. Laser boronizing of stainless steel with direct diode laser. *Journal of High Temperature Society*. 2010. № 36 (6). P. 295–299.

86. Ляхович Л. С., Розенберг С. Э., Терехов В. К. и др. Влияние условий насыщения на структуру и химический состав боридного слоя стали 38ХС. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1985. № 1. С. 7–8.

87. А. С. 1775174 СССР, кл. С23 С8/68. Обмазка для диффузионного борирования / Ю. Н. Пресман, И. А. Калиниченко, Т. Ю. Максимова, Н. И. Афанасьев (СССР). - № 4837849/02; заявл. 27.04.90; опубл. 15.08.92, Бюл. № 30.

88. Поляков Б. Н. Особенности механизма кислородной активации процесса борирования при скоростном нагреве ТВЧ. *МИТОМ*. 1982. №5. с. 47–49.

89. Иванайский В., Ишков А., Кривочуров Н., Максимов А., Мишустин Н. Влияние природы борирующего агента, флюсов и активаторов на характеристики покрытий, полученных при скоростном борировании легированных сталей. *Ползуновский вестник*. 2010. № 3. С. 201–203.

90. Лабунец В. Ф., Ворошнин Л. Г., Киндрачук М. В. Износостойкие боридные покрытия. К.: Техніка. 1989. 158 с.

91. Лякишев Н. П., Банных О. А., Рохлин Л. Л. и др. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник: В 3 т. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.

92. Тарасов С. Ю., Трусова Г. В., А. В. Колубаев и др. Структурные особенности боридных покрытий триботехнического назначения. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1995. № 6. С. 35–38.

93. Гальченко Н. К., Белюк С. И., Колесникова К. А. и др. Структура и триботехнические свойства боридных покрытий, полученных электронно-лучевой наплавкой. *Физическая мезомеханика*. 2005. Т. 8. Специальный выпуск. С. 133–136.

94. Денисова Ю. А., Иванов Ю. Ф., Иванова О. В. и др. Эволюция структуры поверхностного слоя стали, подвергнутой электронно-ионно-плазменным методам обработки. Т.: НТЛ. 2016. 304 с.

95. Фадеев И. П. Эрозия влажно-паровых турбин. Л.: Машиностроение. 1974. 206 с.
96. Богуслаев В. А., Яценко В. К., Жеманюк П. Д. и др. Отделочно-упрочняющая обработка деталей ГТД. З.: ОАО «Мотор Сич». 2005. 559 с.
97. Бураковский Т., Сенаторский Я., Тациковский Я. Состояние и перспективы применения диффузионных слоев с высокой износостойкостью. МИТОМ. 1984. №3. С. 11–15.
98. Дурягіна З. А., Тепла Т. Л. Використання методів радіаційно-променевих технологій для деталей машин енергетичного обладнання. *Іван Феценко–Чопівський: вчений і патріот. Секція № 2 : Наукова діяльність Івана Феценка–Чопівського та сучасні проблеми матеріалознавства : міжнародна наукова конференція, Львів, 28-29 жовтня 2009 р. : наукові праці конференції / Національний університет "Львівська політехніка".* Л.: Видавництво Національного університету "Львівська політехніка". 2009. С. 19–21.
99. Дейч М. Е., Филипов Г. А. Двухфазные течения в элементах теплоэнергетического оборудования. М.: Энергоатомиздат. 1987. 328 с.
100. Андреев А. А., Саблев Л. П., Григорьев С. Н. Вакуумно-дуговые покрытия. Х.: ННЦ ХФТИ. 2010. 317 с.
101. Mayrhofer P. H., Mitterer C., Hultman L., Clemens H. Microstructural design of hard coatings. *Progress in Materials Science*. 2006. Vol. 51, № 8. P. 1032–1114.
102. Андреев А. А., Григорьев С. Н. Износостойкие вакуумно-плазменные покрытия на основе титана в инструментальном производстве. *Станки и инструмент*. 2006. № 2. С. 19–24.
103. Драгунов Ю. Г., Зубченко А. С., Каширский Ю. В. и др. Марочник сталей и сплавов. 4-е изд., переработ. и доп. М.: Машиностроение. 2014. 1216 с.
104. Кириченко Е. П., Иванова М. И., Удалова Е. И. Исследование кинетики превращения аустенита в сталях 12Х13 и 15Х11МФ. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1978. №6. С. 60–63.

105. Химушин Ф. Ф. Нержавеющие стали. М.: Металлургия. 1967. 800 с.
106. Масленков С. Б. Жаропрочные стали и сплавы : справочное издание. М.: Металлургия. 1983. 192 с.
107. Материалы шлифовальные из карбида бора. Технические условия: ГОСТ 5744-85. - [Действительный с 1987-01-01]. – М.: ИПК Издательство стандартов.
108. Петров М. М., Михилев Л. А., Кукушкин Ю. Н. Неорганическая химия. Л.: Химия. 1976. 480 с.
109. Хомченко И. Г. Общая химия. М.: Химия. 1987. 464 с.
110. Брауер Г. Руководство по препаративной неорганической химии. М.: Издательство иностранной литературы. 1956. 895 с.
111. Раскатова В. М. Машиностроительные материалы. Краткий справочник. М. 1980. 511 с.
112. Документація на АЦП: веб-сайт URL: [https://www.ti.com/lit/ds/symlink/tlc1549.pdf?ts=1612453768606&ref\\_url=https%253A%252F%252Fwww.ti.com%252Fproduct%252FTLC1549](https://www.ti.com/lit/ds/symlink/tlc1549.pdf?ts=1612453768606&ref_url=https%253A%252F%252Fwww.ti.com%252Fproduct%252FTLC1549) (дата звернення 04.02.2021)
113. Гель П. Как превратить компьютер в измерительный комплекс / Гель П. М.: ДМК «Пресс». 2001. 144 с.
114. Ивѐн Б., Берс Д. Visual Basic. NET. Библия пользователя. М.: «Вильямс», 2002. 1044 с.
115. Панченко Е. В., Скаков Ю. А., Кример Б. И. Лаборатория металлографии. М.: Металлургия. 1965. 440 с.
116. Сизов И. Г. Оценка хрупкости боридных слоев после электронно-лучевого борирования. *Современные наукоемкие технологии*. 2005. № 11. С. 77–78.
117. База дифракційних даних: веб-сайт URL: <http://www.icdd.com> (дата звернення 2017-2020)
118. Офійна програма Match: веб-сайт URL: <https://www.crystalimpact.com/match/download.htm> (дата звернення 20.01.2021)

119. Михайлов И. Ф., Батурин А. А., Михайлов А. И. Рентгеновские методы анализа состава материалов : Монография. Харьков : Підручник НТУ «ХПІ», 2015. 204 с.
120. Mikhailov I. F. Baturin A. A. Mikhailov A. I. Knyazev S. A. Light element depth distribution by the intensity ratio of incoherent and coherent scattering. *X-Ray Spectrometry*. 2019. Vol. 48, Is. 6. P. 604–610.
121. Ординарцева Н. П. Планирование эксперимента в измерениях. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2013. № 03, (79). С. 72–76.
122. Офіційна сторінка програми Digimizer: веб-сайт URL: <https://www.digimizer.com> (дата звернення 2017-2021)
123. Крагельский И.В., Добычин М.Н., Комбалов В.С. Основы расчетов на трение и износ. М., «Машиностроение». 1977. 526 с.
124. Hutchings I.M. A model for the erosion of metals by spherical particles at normal incidence *Wear*. 1981. Vol. 70. P. 269–281.
125. Azimian M., Bart H.J. Erosion investigations by means of a centrifugal accelerator erosion tester. *Wear*. 2015. Vol. 328–329. P. 249–256.
126. Hutchings, I., & Shipway, P. *Wear by hard particles*. Tribology. 2017, P. 165–236.
127. Berger, L.-M. Coatings by Thermal Spray. *Comprehensive Hard Materials*, 2014. P. 471–506.
128. Андреев А. А., Кунченко В. В., Шулаев В. М., Китаевский К. М., Челомбитько А. Н. О повышении износостойкости изделий из стали с низкой температурой отпуска. *Вопросы атомной науки и техники. Сер. «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (13)»*.– 2003.– №5.– С. 136–138.

## ДОДАТОК А

Лістинг програми для 10 – розрядного АЦП швидкісного збору даних при вимірюванні температури термопарою типу ТХА:

```
Private Sub From_Load()  
MSComm1.DTREnable = True  
Timer1.Interval = 100  
Timer2.Interval = 1  
MSComm1.Settings = "1200,N,1"  
MSComm1.CommPort = 1  
MSComm1.PortOpen = True  
End Sub  
  
Private Sub Timer1_Timer()  
MSComm1.DTREnable = False  
Label2.Caption = ""  
MSComm1.RTSEnable = True  
If MSComm1.CDHolding = True Then b1 = 1 Else b1 = 0  
MSComm1.RTSEnable = False  
MSComm1.RTSEnable = True  
If MSComm1.CDHolding = True Then b2 = 1 Else b2 = 0  
MSComm1.RTSEnable = False  
MSComm1.RTSEnable = True  
If MSComm1.CDHolding = True Then b3 = 1 Else b3 = 0  
MSComm1.RTSEnable = False  
MSComm1.RTSEnable = True  
If MSComm1.CDHolding = True Then b4 = 1 Else b4 = 0  
MSComm1.RTSEnable = False  
MSComm1.RTSEnable = True  
If MSComm1.CDHolding = True Then b5 = 1 Else b5 = 0
```

```

MSComm1.RTSEnable = False
MSComm1.RTSEnable = True
If MSComm1.CD Holding = True Then b6 = 1 Else b6 = 0
MSComm1.RTSEnable = False
MSComm1.RTSEnable = True
If MSComm1.CD Holding = True Then b7 = 1 Else b7 = 0
MSComm1.RTSEnable = False
MSComm1.RTSEnable = True
If MSComm1.CD Holding = True Then b8 = 1 Else b8 = 0
MSComm1.RTSEnable = False
MSComm1.RTSEnable = True
If MSComm1.CD Holding = True Then b9 = 1 Else b9 = 0
MSComm1.RTSEnable = False
MSComm1.RTSEnable = True
If MSComm1.CD Holding = True Then b10 = 1 Else b10 = 0
MSComm1.RTSEnable = False
MSComm1.DTREnable = True
MSComm1.RTSEnable = False
sum = (b1*2^9) + (b2*2^8) + (b3*2^7)+(b4*2^6)+(b5*2^5)+(b6*2^4)+(b7*2^3) +
(b8*2^2) + (b9*2^1) + (b10*2^0)
Ud = Format(sum*5.083 / 1024, "##0.000")
t = (Ud - 0.003)*24300 'для роботи з 10 – кратним підсилювачем t = ((Ud / 10) -
0.003)*24300
Label1. Caption = CSt(t)& "°C"
End Sub

Private Sub Timer2_Timer()
MSComm1.Output = Chr(0) & Chr(0)
End Sub

```

## ДОДАТОК Б



ЗАТВЕРДЖУЮ:

Проректор з науково-педагогічної роботи  
 Національного технічного університету  
 «Харківський політехнічний інститут»

*[Signature]*  
 Руслан МИГУЩЕНКО

« 22 » 02 2021 р.

## АКТ

про впровадження результатів дисертаційної роботи  
 Князева Сергія Анатолійовича  
 на тему: «Підвищення експлуатаційних властивостей деталей машин  
 боруванням із швидкісним нагрівом СВЧ»  
 Спеціальність 05.02.01 «Матеріалознавство»

Комісія у складі: доцента, к.т.н., Субботіної В.В. (голова комісії), доцента кафедри «Матеріалознавство» к.ф.-м.н. Колупаєва І.М., професора кафедри «Матеріалознавство» к.т.н. Білозерова В.В., склала цей акт про те, що результати науково-дослідної дисертаційної роботи Князева С.А. на тему: «Підвищення експлуатаційних властивостей деталей машин боруванням із швидкісним нагрівом СВЧ» впроваджені в навчальний процес кафедри «Матеріалознавство» Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» і використовуються при читанні лекцій, проведенні лабораторних та практичних занять по курсам «Автоматизація виробничих процесів», «Хіміко-термічна обробка матеріалів», «Структури та функціональні властивості матеріалів».

Голова комісії

*[Signature]*

Валерія СУББОТІНА

Члени комісії:

*[Signature]*

Ігор КОЛУПАЄВ

*[Signature]*

Валерій БІЛОЗЕРОВ



**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Проректор з наукової роботи  
 Національного технічного університету  
 «Харківський політехнічний інститут»  
 Андрій МАРЧЕНКО

«02» 2021 р.

**АКТ**

про використання результатів дисертаційної роботи на тему: «Підвищення експлуатаційних властивостей деталей машин боруванням із швидкісним нагрівом СВЧ» здобувача кафедри «Матеріалознавство» Князева Сергія Анатолійовича, представленої на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 «Матеріалознавство», при виконанні науково-дослідних робіт Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

Комісія у складі: завідувач науково-дослідної частини НТУ «ХПІ», проф., к.т.н. Лісачук Г.В. (голова комісії) та члени комісії: к.т.н. Захаров А.В. та доц., к.т.н. Субботіна В.В. цим актом підтверджуємо, що результати дисертаційного дослідження здобувача кафедри «Матеріалознавство» Князева С.А. використано під час виконання наступних науково-дослідних робіт:

- «Вдосконалення технології зміцнення вхідних кромок лопаток парових турбін шляхом нагріву СВЧ» (№ 20016, 2010-2012 рр.);
- «Дослідження структури і властивостей після термічної та хіміко-термічної обробки конструкційних сталей на модельних зразках виробів для спеціального машинобудування» (№20604, 2016 р.);
- «Дослідження технологічних параметрів сульфидування конструкційних та нержавіючих сталей, режимів при сульфидуванні з попередньою цементацією та азотуванням та розробка шляхів його вдосконалення» (№ 20679, 2017 – 2018 рр.);
- «Підвищення характеристик виробів військового призначення шляхом аналізу та синтезу властивостей матеріалів на основі мікроструктурних досліджень» (ДР 0117U004970, 2018 р.).

Голова комісії

Георгій ЛІСАЧУК

Члени комісії:

Артем ЗАХАРОВ

Валерія СУББОТІНА

**ВИКОНАВЕЦЬ:**

НТУ "ХПІ"  
61002 м. Харків, вул. Фрунзе, 21.  
Р/рахунок 31253272210324  
Банк ГУДКУ в Харківськ. обл.  
МФО 851011  
Код – 02071180  
ПІН 020711820397  
свідоцтво № 30008120

**ЗАМОВНИК: ВАТ „Турбоатом”**

61037, Харків, пр. Московський, 199  
р/р 260052371  
у ПАТ „Мегабанк”  
МФО 351629, ЄДРПОУ 05762269  
Свід. плат. НДС № 30007672  
ПІН 057622620394

**АКТ здачі-приймання № 3**

за договором № 20016 від “01 лютого” 2010р.

„Вдосконалення технології зміцнення вхідних кромок лопаток парових турбін шляхом нагріву СВЧ”

Складено “12” 12. 2011р.

Ми, що нижче підписалися, представник Виконавця проректор з наукової роботи НТУ „ХПІ” А. П. Марченко, з одного боку, і представник Замовника головний інженер ВАТ „Турбоатом” Г. І. Іщенко, з іншого боку, склали цей акт про те, що згідно з календарним планом за договором № 20016 Виконавцем з 01 лютого 2011 р. по 30 листопада 2011 р. виконані роботи по третьому етапу на суму 25000 грн.

Представлена науково-технічна продукція задовольняє умовам договору і належним чином оформлена.

Вартість робіт 25000 (двадцять п'ять тисяч) гривень в т. ч. ПДВ.

Зараховано авансу –

Належить до перерахування 25000 (двадцять п'ять тисяч) гривень в т. ч. ПДВ.

Від ВИКОНАВЦЯ

А. П. Марченко

М.П.



Від ЗАМОВНИКА

Г. І. Іщенко



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Заст. ген. директора

АО «Турбоатом»

Ільїнський С.С.

«22» 06 2020 р.

**АКТ АПРОБАЦІЇ**

Цей Акт складено у тому, що протягом березня – квітня 2012 року на підприємстві ВАТ «Турбоатом» було апробовано метод борування з паст, як засіб зміцнення сталей з метою подовжити термін роботи виробів в рамках Госпдоговірної теми № 20016 “Вдосконалення технології зміцнення вхідних кромок лопаток парових турбін шляхом нагріву СВЧ” між ВАТ «Турбоатом» та каф. «Матеріалознавство» НТУ «ХП».

При використанні методів борування, запропонованих Погрібним М.А. (проф. каф. «Матеріалознавство» НТУ «ХП») та Князевим С.А. (аспірант каф. «Матеріалознавство» НТУ «ХП»), для обробки деталей, зносостійкість на сталях мартенситного класу зросла у 2,5 рази.

Примітка: цей Акт не є підставою для виплати авторської нагороди дисертанту Князеву С. А.

Начальник



Артёмова С.В.

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Виконавчий директор  
підприємства ФOPДенисов Д. І.  
«10» березня 2020 р.

## АКТ

про впровадження результатів дисертаційної роботи

Князева Сергія Анатолійовича

на тему: «Підвищення працездатності деталей машин за допомогою хіміко-  
термічної обробки з використанням нагріву струмом високої частоти»

Спеціальність: 05.02.01

Цим підтверджуємо, що нами прийнято для впровадження у виробництво технологічний процес, запропонований Князевим Сергієм Анатолійовичем, формування боридного покриття на сталях деталей машин, які піддаються ерозійному зношуванню з метою збільшення безремонтного ресурсу.

Випробування проводили на натурних зразках після короткочасного борування. За результатами випробувань встановлено, що при збільшенні поверхневої макротвердості у 4 рази в порівнянні зі стандартною термічною обробкою (гартування, середній відпуск) термін експлуатації деталей збільшився у середньому на 30 %.

Керівник робіт



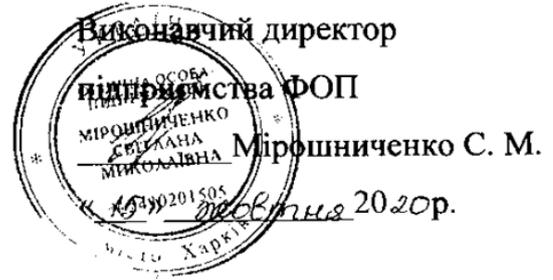
Петро ІГНАТОВ

Технік I категорії



Володимир КЛИМЕНКО

ЗАТВЕРДЖУЮ:



## АКТ

про впровадження результатів дисертаційної роботи

Князева Сергія Анатолійовича

на тему: «Підвищення працездатності деталей машин за допомогою хіміко-термічної обробки з використанням нагріву струмом високої частоти»

Спеціальність: 05.02.01

Цим підтверджуємо, що нами прийнято для впровадження у виробництво технологічний процес, запропонований Князевим Сергієм Анатолійовичем, формування борскладового дифузійного покриття на сталених поверхнях деталей машин з метою збільшення твердості і зносостійкості.

Вимір твердості і зносостійкості проводили на деталях після прискореного режиму борування. За результатами випробувань встановлено, що твердість деталей була збільшена від 250 HV до 1400 HV. Абразивна зносостійкість збільшена від 2 годин безперервної дії абразиву до 20 годин до моменту критичної формозміни деталі.

Керівник робіт

Петро ІГНАТОВ

Технік I категорії

Володимир КЛИМЕНКО

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Директор

ТОВ "НАУКОВО-ТЕХНІЧНА І  
ФІНАНСОВО-ПРОМИСЛОВА  
КОМПАНІЯ "ВГІК"

Якубенко О.Г.

  
«09» липня 2020р.

## АКТ

про впровадження результатів дисертаційної роботи  
Князєва Сергія Анатолійовича  
на тему: «Підвищення працездатності деталей машин за допомогою  
хіміко-термічної обробки з використанням нагріву струмом високої частоти»  
Спеціальність: 05.02.01

Цим документом підтверджуємо, що нами апробовано та прийнято для впровадження у виробництво технологічний процес, запропонований Князєвим Сергієм Анатолійовичем, формування зносостійкого борваного шару на сталєних та чавунних поверхнях дробеметних лопаток де з метою збільшення ресурсу їх роботи.

Вимір твердості проводили на дробеметних лопатках після борування з нагрівом СВЧ. За результатами випробувань встановлено, що твердість деталей була збільшена від 300 (180 для чавуну) HV до 9000 HV. Ресурс роботи до заміни лопатки збільшився від 1 робочого тижня (5 робочих днів по 2 зміни, по 8 годин кожна) до 1 – ого робочого місяця.





Малюга В.В.

Москаленко А.Г.

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Перший проректор  
Сергій ЛЕОНОВ  
«    » «    » 2021 р.



**АКТ**  
**про впровадження результатів дисертаційної роботи**  
**Князева Сергія Анатолійовича**  
**на тему: «Підвищення експлуатаційних властивостей деталей машин**  
**бурованням із швидкісним нагрівом СВЧ»,**  
**спеціальність 05.02.01 «Матеріалознавство»**  
**у навчальний процес кафедри прикладного матеріалознавства і технології**  
**конструкційних матеріалів Сумського державного університету**

Комісія у складі:

Голова комісії: завідувач кафедри прикладного матеріалознавства та технології конструкційних матеріалів, к.т.н., доц. Гапонова О.П.

Члени комісії: доцент кафедри прикладного матеріалознавства та технології конструкційних матеріалів, к.т.н., доц. Марченко С.В.  
доцент кафедри прикладного матеріалознавства та технології конструкційних матеріалів, к.ф.-м.н., доц. Говорун Т.П.

Комісія у складі: к.т.н. доц. Гапонової О.П. (голова комісії), к.т.н., доц. Марченко С.В., к.ф.-м.н., доц. Говорун Т.П., склала цей акт про те, що результати науково-дослідної дисертаційної роботи Князева С.А. на тему: «Підвищення експлуатаційних властивостей деталей машин бурованням із швидкісним нагрівом СВЧ» впроваджені в навчальний процес кафедри прикладного матеріалознавства і технології конструкційних матеріалів Сумського державного університету і використовуються при викладанні дисциплін «Технологія конструкційних матеріалів та матеріалознавство», «Металознавство та основи термічної обробки», «Технологія виробництва та обробки матеріалів», а також при виконанні курсових та кваліфікаційних робіт.

Голова комісії:



Оксана ГАПОНОВА

Члени комісії:



Станіслав МАРЧЕНКО



Тетяна ГОВОРУН

**ТОВ «ГА Проект»**

61023, м. Харків, вул. Алчевських, 58, кв.17.

ЄДРПОУ 41934886

IBAN UA903253650000026008011102705

Харківське відділення

ЦФ ПАТ «КредоБанк» МФО 325365

Тел/факс: (050) 300-26-36



ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ТОВ «ГА Проект»

В.І. Аносов

2020 р.

**АКТ**

про впровадження результатів дисертаційної роботи  
здобувача наукового ступеня кандидата технічних наук  
Князева Сергія Анатолійовича

Комісія ТОВ «ГА Проект» у складі:

Голова комісії:

Директор – В.І. Аносов

Члени комісії:

Керівник проекту – І.В. Яловол

Заступник керівника проекту – С.О. Шуба

провела роботу по визначенню фактичного використання на ТОВ «ГА Проект» розробок здобувача наукового ступеня кандидата технічних наук Князева Сергія Анатолійовича та встановила, що нами апробовано і прийнято для впровадження у дослідне виробництво технологічний процес формування борованого шару поверхневого зміцнення деталей машин зі сталей.

Впроваджене пічне борування за скороченою по тривалості технологією, яка полягає у короткочасному нагріві при 1000°C з наступним зниженням температури до 830°C на протязі трьох годин для малогабаритних відповідальних деталей. Борування здійснювалось з нагрівом СВЧ для зміцнення шліцьових кромки валу з метою зміцнення і недопущення деформування і поводок. Вимір твердості засвідчив зростання в порівнянні з термічно зміцненою деталлю від 325 HV<sub>5</sub> до 950 HV<sub>5</sub>.

Голова комісії:

Директор ТОВ «ГА Проект»

В.І. Аносов

Члени комісії:

Керівник проекту

І.В. Яловол

Заступник керівника проекту

С.О. Шуба

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Директор

ТОВ Науково-технічний та  
виробничий комплекс

«ЕНЕРГОСТАЛЬ»

Д.М. Безпечний

«17» \_\_\_\_\_ 2020 р.



### АКТ

#### про впровадження результатів дисертаційної роботи

**Князева Сергія Анатолійовича**

на тему: «Підвищення експлуатаційних властивостей деталей машин  
боруванням із швидкісним нагрівом СВЧ»

Наступним актом підтверджуємо, що нами апробовано і прийнято для впровадження технологічний процес, запропонований Князевим Сергієм Анатолійовичем, формування борованого шару поверхневого зміцнення валу з а допомогою хіміко-термічної обробки в поєднанні індукційним нагрівом.

Борування за скороченою по тривалості технологією, яка полягає у короткочасному нагріві при 1100 - 1200 °С з наступним охолодженням душем для відповідальних деталей типу вал. Борування з нагрівом СВЧ для великогабаритного валу з метою зміцнення і недопущення деформування. Вимір твердості засвідчив зростання, в порівнянні з термічно зміцненою деталлю, від 390 HV<sub>5</sub> до 930 HV<sub>5</sub>.

Головний конструктор

А.В. Аліпов