

На правах рукописи

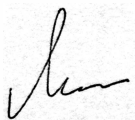
МИШИГДОРЖИЙН Ундрах Лхагвасуренович

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКОГО
БОРОАЛИТИРОВАНИЯ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ**

Специальность 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**



Москва – 2012

Работа выполнена в Восточно-Сибирском государственном
университете технологий и управления.

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор

Сизов Игорь Геннадьевич

Официальные оппоненты:

- Тарасенко Людмила Васильевна – доктор технических наук, профессор
Московского государственного технического университета им. Н.Э.Баумана

- Куркович Марат Григорьевич – доктор технических наук, профессор
Московского государственного университета путей сообщения.

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО Новосибирский государственный
технический университет.

Защита состоится «14» 06 2012 г. в 14³⁰ час.

на заседании диссертационного совета Д212.141.04 в Московском
государственном техническом университете им. Н.Э.Баумана по адресу:
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д.5

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им.
Н. Э.Баумана.

Ваш отзыв на автореферат, заверенный печатью, просим направлять по
указанному адресу.

Автореферат разослан «12» 05 2012 г.

Телефон для справок (499) 267-09-63



Ученый секретарь

диссертационного совета

к.т.н., доцент

В.И.Семенов

ска 9112

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Интенсификация технологий химико-термической обработки (ХТО) представляет практический интерес с позиции дальнейшего улучшения свойств диффузионных слоев. Существуют различные методы интенсификации ХТО, одним из которых является термоциклирование. Термоциклическая обработка (ТЦО) заключается в периодически повторяющихся нагревах и охлаждениях по заданным режимам. Проведение ХТО в режиме термоциклирования позволяет за более короткий период времени по сравнению с изотермической выдержкой получить необходимую концентрацию диффундирующих элементов в поверхностных слоях металлов. Известно положительное влияние термоциклирования на процессы борирования, азотирования, цементации и нитроцементации. В частности, использование ТЦО при борировании приводит к сокращению длительности процесса насыщения и увеличению толщины слоя на 20-25%. Для азотирования, цементации и нитроцементации данные показатели более значительные.

Кроме того, положительное влияние ТЦО сказывается не только на кинетике роста диффузионных слоев, но и на их морфологии и свойствах. Например, термоциклическое борирование в порошковых смесях приводит к образованию более мелких и разветвленных боридов в слое, чем при изотермическом борировании. Имеет место изменение количественного соотношения фаз боридов FeB и Fe_2B в пользу последних. Это приводит к значительному повышению адгезионной прочности и предела выносливости слоя по сравнению с изотермическим процессом.

Достаточно распространенным способом ХТО является бороалитирование, основной целью которого является повышение жаростойкости сталей и сплавов. Дальнейшее повышение жаростойкости бороалитированных слоев возможно за счет формирования на их поверхности более богатых алюминием фаз Fe_2Al_5 и $FeAl_3$. В этом случае термоциклирование может являться одним из эффективных методов решения этой задачи. Однако исследования в этом направлении не проводились. Это обуславливает актуальность данной работы, направленной на разработку технологии термоциклического бороалитирования.

Работа выполнялась в рамках тематического плана МОиН РФ на 2007-2011 гг. «Разработка научных основ и технологии термоциклического бороалитирования железоуглеродистых сплавов» (№ 01.2008.07244). Исследования по теме диссертации поддержаны стипендией Президента Российской Федерации для прохождения научных стажировок за рубежом аспирантов российских вузов в 2010/2011 учебном году (Германия, Технический университет, г.Дрезден).

Автор выражает признательность д-ру техн. наук, проф. Б.Г. Трусову (МГТУ им. Н.Э. Баумана) за консультации и ценные советы при проведении термодинамических расчетов.

1
1.3 F UM HA
b ECTE A

Цели и задачи работы. Цель настоящей работы заключалась в разработке технологии термоциклического бороалитирования с получением на поверхности углеродистых сталей бороалитированных слоев с уникальными структурами и свойствами, позволяющими значительно повысить эксплуатационные свойства деталей машин, оснастки, инструмента и тем самым продлить срок их службы.

Для достижения указанной цели были поставлены и решены следующие научно-технические задачи:

1. Отработка насыщающей смеси для бороалитирования, включая термодинамическое обоснование состава насыщающей смеси для обеспечения диффузионного насыщения поверхностей одновременно бором и алюминием.

2. Исследование теоретических зависимостей между количеством образующихся фаз и температурой процесса бороалитирования.

3. Отработка оптимальных режимов термоциклирования для получения необходимого комплекса свойств посредством регулирования скорости охлаждения и выдержки при температуре насыщения.

4. Изучение механизмов формирования боридных и алюминидных фаз в условиях термоциклического воздействия.

5. Исследование влияния термоциклирования на структуру и свойства бороалитированных слоев.

6. Установление корреляции комплекса механических и теплофизических свойств с особенностями структурного состояния углеродистых сталей после термоциклического бороалитирования.

7. Проведение промышленных испытаний деталей литейной оснастки, обработанных по технологии термоциклического бороалитирования.

Научная новизна. В работе были установлены следующие научные положения и закономерности:

1. Определены параметры термоциклического бороалитирования: верхний и нижний температурные пределы термоциклов, скорости нагрева и охлаждения при термоциклировании.

2. Проведен термодинамический анализ порошковых смесей на основе различных насыщающих компонентов (B_4C , B , B_2O_3 , $FeAl$ и Al). Определены наиболее эффективные компоненты насыщающих смесей и их составы с точки зрения обеспечения оптимального фазового состава бороалитированного слоя и снижения количества термостойких соединений между компонентами насыщающей смеси и их энергоэффективность.

3. Выявлено различие по количественному соотношению фаз в бороалитированном слое и в насыщающей смеси после процесса в зависимости от способа бороалитирования.

4. Доказано повышение жаростойкости бороалитированных слоев на сталях Ст3 и 45 в 1,5-3 раза после термоциклического бороалитирования по сравнению с изотермическим бороалитированием.

5. Экспериментально выявлено, что износостойкость бороалитированных слоев достигает наиболее высоких показателей для сталей Ст3, 45 после изотермического бороалитирования и для сталей У8, У10 после разработанного режима термоциклического бороалитирования.

6. Установлено повышение прочностных свойств углеродистых сталей после термоциклического бороалитирования по сравнению с изотермическим бороалитированием.

Практическая значимость результатов работы

1. Проведены промышленные испытания изделий с бороалитированными слоями. Полученные результаты показали возможность продления срока эксплуатации деталей литейной оснастки в 2,5 раза при использовании технологии термоциклического бороалитирования по сравнению с существующей технологией цианирования.

2. Результаты исследований используются в учебном процессе при чтении курсов «Материаловедение» и «Химико-термическая обработка».

Апробация работы. Основные положения диссертации доложены и обсуждены на международных и всероссийских научно-технических конференциях (Москва, Томск, Улан-Удэ и др.), на научных семинарах и научно-технических конференциях вузов, в том числе: Третьей Всероссийской конференции молодых ученых и специалистов «Будущее машиностроения России» (Москва, 2010), Четвертой Всероссийской конференции молодых ученых и специалистов «Будущее машиностроения России» (Москва, 2011), Conference for technology and innovation «Khurel Togoot – 2010» (Улан-Батор, Монголия, 2010), 15-й Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии СТТ'2009» (Томск, 2009), ежегодной научно-технической конференции преподавателей и сотрудников ВСГТУ (Улан-Удэ, 2007-2011), на научных семинарах кафедр: «Металловедение и ТОМ» ВСГТУ (Улан-Удэ, 2008-2011), «Материаловедение (в машиностроении)» НГТУ (Новосибирск, 2009), «Материаловедение» МТ-8 МГТУ им. Н.Э. Баумана (Москва, 2011), «Werkstofftechnik» TUD (Дрезден, Германия, 2011).

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 13 научных работ: 3 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК, получены один патент РФ на изобретение и одно свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, общих выводов и списка литературных источников из 115 наименований, 125 страниц машинописного текста, 96 рисунков и 28 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и сущность поставленной научно-технической проблемы. Приведены основные результаты ее решения с указанием научной новизны и практической ценности диссертации.

В первой главе «Термоциклическая обработка как эффективный метод интенсификации процессов ХТО и повышения эксплуатационных свойств деталей литейной оснастки» проведен аналитический обзор отечественной и зарубежной литературы по процессам интенсификации процессов диффузионного насыщения при химико-термической обработке. Приведены обоснования использования термоциклической обработки (ТЦО) в процессах ХТО. Приведены результаты анализа литературных данных об основных причинах образования дефектов в процессе эксплуатации, приводящих к выходу из строя пресс-формы для литья под давлением. На основе этого сформулированы цель и задачи исследований.

Во второй главе «Материалы и методы исследования» приведены методики проведения экспериментов и исследований. В качестве исследуемых материалов были выбраны стали марок: Ст3, 45, У8, У10 и С30 (Германия). Бороалитирование стальных образцов проводили в насыщающей порошковой смеси $[98\%(70\%Al_2O_3 + 10\%B_2O_3 + 20\%Al) + 2\%NaF]$ в тиглях с плавким затвором в течение 4 ч по изотермическому способу при 950 °С и термоциклическому способу в интервале температур 650-950 °С.

Исследование микроструктуры проводили на оптических микроскопах «Neophot-21» и «Leitz Metallux-3».

Микротвердость определяли на автоматическом микротвердомере «Instron Wolpert Wilson Instruments 402MVD».

Химический анализ проводили на растровом электронном микроскопе «JEOL JSM 6510LV» с микроанализатором «INCA Energy 350».

Идентификация фаз осуществлялась путем рентгеноструктурного анализа на рентгеновском дифрактометре «Bruker D8» с детектором «Vantec 2000» в медном K_α - излучении.

Жаростойкость определяли путем выдержки образцов в печи при температуре 1000 °С в течение 50 ч, весовым методом по увеличению массы образца (ГОСТ 6130-71). Изменение массы образцов регистрировали периодически через каждые 5 ч на аналитических весах.

Износостойкость определяли после нагружения образцов на машине трения СМЦ-2 в течение заданного времени, весовым методом по уменьшению массы образца. Для определения износостойкости применяли схему кольцо-вкладыш, моделирующую процесс изнашивания при сухом трении. Контактное давление в паре трения обеспечивали усилием, создаваемым механизмом нагружения в интервале 0-5 кН, скорость скольжения – 1 м/с, нагрузка – 70 кг/см², контртело – закаленный диск из стали Р18. Изменение массы образцов регистрировали периодически (через каждые 10 мин) на аналитических весах.

Испытания на растяжение проводили на разрывной машине «Zwick/Materialprüfung 1474».

В третьей главе «Термодинамическое моделирование процессов диффузионного насыщения» обосновывается выбранный метод расчета сложных многокомпонентных гетерогенных систем при диффузионном насыщении. Дается описание соединений, образующихся в системах Al-B-Fe и Al-B-O. Приводятся термодинамические расчеты по выбору состава насыщающей смеси, выбора источника бора и алюминия для обеспечения одновременного насыщения поверхности стали данными элементами и снижения количества образующихся термостойких соединений между компонентами смеси. Проведена оценка энергозатратности для насыщающих смесей.

Термодинамические расчеты, моделирующие процессы бороалитирования в различных насыщающих смесях и температурных условиях осуществляли с применением программного комплекса «Тетра». Для расчета были приняты следующие исходные параметры: температурный интервал 273-1323 К, давление 0,1 МПа. Расчеты проводились для следующих типов смесей (в зависимости от источников насыщающих компонентов): 1 – m(84%B₄C + 16%Na₂B₄O₇) + n(97%FeAl + 3% NH₄Cl); 2 – 97%(m%B₄C + n%Al) + 3%NaF; 3 – 50%(m%B + n%FeAl) + 45%Al₂O₃ + 5%NH₄Cl; 4 – 29%(m%B₂O₃ + n%Al) + 69%Al₂O₃ + 2%NaF.

Расчеты показали, что наиболее полное формирование боридов и алюминидов железа наблюдается в системах с насыщающими смесями 3 и 4. При этом выявлено, что насыщающая смесь 3 приводит к образованию наибольшего количества соединений между компонентами насыщающих смесей, в частности алюмоборида AlB₂, по сравнению с остальными смесями.

Для насыщающей смеси 4 оптимальное соотношение компонентов, обеспечивающее наиболее полное формирование боридов и алюминидов железа, следующее: 98%(24%B₂O₃ + 6%Al + 70%Al₂O₃) + 2%NaF (рис. 1).

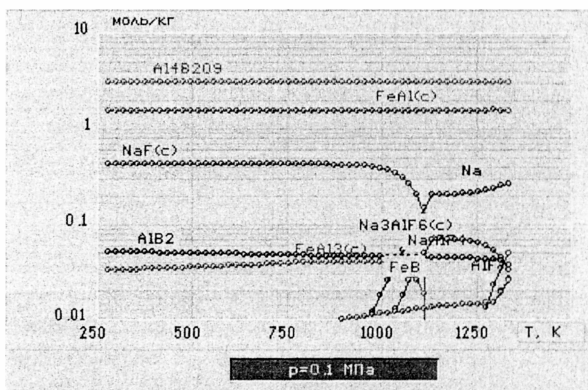
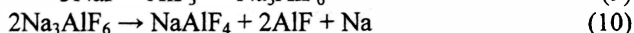
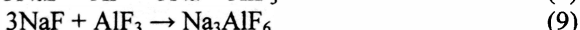
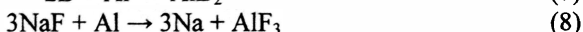
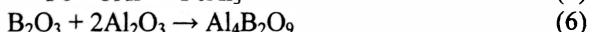
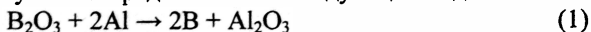


Рис. 1. Зависимость концентраций основных компонентов от температуры для системы 90%[98%(24%B₂O₃+6%Al+70%Al₂O₃)+2%NaF] + 10%Fe

Возможные реакции могут быть представлены в следующем виде:



Бор восстанавливается алюминием из борного ангидрида B_2O_3 в результате алюмотермической реакции. Термодинамические расчеты, показали, что NaF начинал активно реагировать с Al в температурном интервале 880-950 °С, образуя фторид алюминия AlF_3 и далее криолит Na_3AlF_6 . При температуре более 1000 °С в системе образовывался фторид AlF .

Так как процесс порошкового бороалитирования в тигле с плавким затвором происходит при постоянном объеме, то количество теплоты, необходимое для нагревания насыщающей смеси, равно разнице внутренних энергий:

$$Q = U_i - U_0, \quad (11)$$

где U_i – внутренняя энергия при температуре процесса;

U_0 – внутренняя энергия при температуре 273 К.

Расчеты значений внутренней энергии показали, что синтез боридов и алюминидов железа протекает с минимальными энергозатратами при насыщении из смесей 3 и 4, при этом энергозатраты для смесей 1 и 2 на порядок выше, чем для смесей 3 и 4. Наибольшие энергозатраты наблюдаются для смеси с участием карбида бора B_4C и порошка алюминия (табл. 1).

Таблица 1.

Результаты расчетов количества теплоты, необходимой для нагревания 1 кг смеси от 0 °С до температуры Т °С

Т, °С	Количество теплоты, кДж/кг			
	Смесь 1	Смесь 2	Смесь 3	Смесь 4
800	670	900	80	90
950	830	1130	100	110
1050	950	1320	110	130

В четвертой главе «Оптимизация параметров термоциклического бороалитирования» описаны отработка насыщающих смесей для порошкового бороалитирования и оптимизация параметров термоциклического бороалитирования: верхний и нижний температурные пределы, скорости нагрева и охлаждения, длительность выдержки при

верхнем температурном пределе и количество циклов. Исследовано формирование бороалитированного слоя в условиях термоциклирования.

С целью оптимизации состава насыщающей смеси и получения на поверхности стали бороалитированного слоя с необходимым фазовым составом были отработаны составы с различным соотношением оксида бора и алюминия $98\%(70\%Al_2O_3 + x\%B_2O_3 + y\%Al) + 2\%NaF$.

Исследования показали, что с позиции достижения оптимальной толщины слоя и соотношения в нем боридной и алитированной зон, для твердофазного бороалитирования может быть рекомендован состав №6 – $98\%(70\%Al_2O_3 + 10\%B_2O_3 + 20\%Al) + 2\%NaF$, обеспечивающий формирование преимущественно алитированного слоя (табл. 2).

Известно, что «поставка» насыщающих элементов к поверхности основы из объема смеси обеспечивается галогенидами. Термодинамические расчеты показали, что в результате активации насыщающей смеси фторидом натрия образуются фториды алюминия (AlF_3 и AlF) в температурном интервале 880-1050 °С. С этой позиции порошковое бороалитирование следует проводить при 900-1050 °С. При этом выдержка в указанном температурном интервале может составлять 4 ч. Более длительная выдержка не приведет к значительному приросту слоя, так как продолжительность процесса влияет на прирост толщины бороалитированного слоя в меньшей степени, нежели температура процесса.

Таблица 2.

Влияние различных составов насыщающих смесей на глубину и фазовый состав бороалитированного слоя на стали 45

№ состава	Содержание компонентов в смеси, вес. %		Толщина бороалитированного слоя, мкм			Фазовый состав
			Толщина боридной зоны	Толщина алитированной зоны	Общая толщина слоя	
	B ₂ O ₃	Al				
1	24	6	150	0	150	FeB, Fe ₂ B, FeAl твердые растворы В и Al α-Fe
2	20	10	140	0	140	То же
3	17	13	10	40	50	FeAl, Fe ₂ B, твердые растворы В и Al α-Fe
4	15	15	100	30	130	FeB, Fe ₂ B, твердые растворы В и Al α-Fe
5	13	17	60	80	140	FeAl, Fe ₂ B, Fe ₃ (B,C), твердые растворы В и Al α-Fe
6	10	20	45	100	145	То же
7	5	25	10	140	150	FeAl, твердые растворы В и Al α-Fe

Верхний и нижний температурные пределы определялись на основе следующих факторов:

1. Необходимость достижения полного $\alpha \leftrightarrow \gamma$ перехода при термоциклировании для исследуемых сталей согласно диаграмме Fe – Fe₃C. Максимальное и минимальное значения критических точек Ac₃ (850 °C) и Ag₁ (680 °C) соответствовали стали Ст3.

2. Создание температурных условий для диффузионного насыщения с целью достижения необходимой толщины слоя.

Нижний температурный предел определялся на основе первого фактора и отвечал условию: $T = Ag_1 - (30-50)^\circ\text{C}$. Было выбрано среднее значение 650 °C, которое отвечало данному условию и было применимо ко всем исследуемым сталям.

Верхний температурный предел определялся на основе второго фактора – температурой процесса ХТО. Оптимальная температура проведения изотермического бороалитирования составляет 950-1050 °C. С точки зрения достижения максимальной толщины слоя, следовало выбрать температуру 1050 °C. Однако термодинамические расчеты показали, что образование в системе алюминидов FeAl₃ при термоциклировании возможно только в интервале 650-820 °C. С этой позиции термоциклирование в интервале 650-950 °C является более предпочтительным, чем 650-1050 °C, так как это приведет к расширению области образования алюминидов FeAl₃ по отношению ко всему температурному интервалу термоциклирования. Кроме того, снижение верхнего температурного предела до 950 °C позволит провести большее количество термоциклов из-за уменьшения времени на нагрев и охлаждение, а также избежать перегрева.

Для определения температуры образцов внутри тигля была изготовлена следующая конструкция. В кварцевую трубку, находящуюся внутри тигля и прикрепленную к стальной скобе на крышке тигля, опускалась хромель-алюмелевая термопара, которая в свою очередь подключалась к милливольтметру. Это позволило определить скорость нагрева образцов внутри тигля в печи, нагретой до 950 °C ($V_{\text{нагр}} = 0,2$ град/с) и скорость охлаждения образцов внутри тигля при охлаждении тигля вне печи на спокойном воздухе ($V_{\text{охл}} = 0,7$ град/с).

На основе полученных данных было отработано 7 режимов термоциклирования. Термоциклирование осуществляли в интервале температур 950-650 °C. Общая длительность процесса составляла 4 ч, при этом отсчет времени фиксировали с момента достижения температуры 950 °C в рабочей камере печи и до окончания выдержки при 950 °C в последнем термоцикле (рис. 2). Насыщение проводили из смеси состава №6 – 98%(70%Al₂O₃+10%B₂O₃+20%Al)+2%NaF. Для сопоставления результатов исследований проводили порошковое бороалитирование по изотермическому способу при 950 °C в течение 4 ч в том же составе.

Исследование микроструктуры после обработки по режимам №1-2 не выявило значительных морфологических изменений в структуре слоев по

сравнению с изотермическим бороалитированием. После обработки по режиму №3 значительные изменения претерпела алитированная область слоя, особенно на сталях Ст3 и 45, обработка по режиму №7 привела к значительным изменениям в переходной зоне на сталях У8 и У10 по сравнению с изотермическим бороалитированием. Микроструктуры бороалитированных слоев, полученных после обработки по режимам №4-6, носили промежуточный характер между упомянутыми слоями после режимов №3 и 7. Общая толщина бороалитированного слоя снижается по мере уменьшения выдержки при 950 °С (табл. 3). Исходя из этого, нуждающимися в более детальном исследовании были признаны режимы №3 и 7 (рис. 2).

Таблица 3.

Режимы термоциклического бороалитирования

Параметры процесса и толщина слоя		Изотермическое бороалитирование	№ режима термоциклического бороалитирования						
			1	2	3	4	5	6	7
Кол-во термоциклов		1	2	3	4	5	6	7	8
Выдержка при 950 °С, мин		240	208	176	144	112	80	48	16
Толщина бороалитированного слоя на сталях, мкм	Ст3	200	190	190	200	180	160	130	120
	45	200	190	180	180	170	160	150	135
	У8	200	180	180	180	180	170	150	140
	У10	180	180	190	200	180	160	150	150

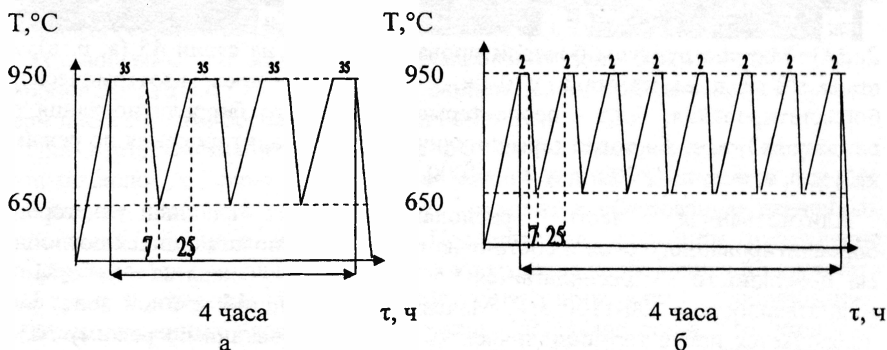


Рис. 2. Схема термоциклического бороалитирования: а - по режиму №3, б - по режиму №7

Бороалитированные слои после изотермического и термоциклического бороалитирования по режимам №3 и 7 состоят из двух основных зон: верхней сплошной зоны (алитированная часть слоя) и зоны кристаллов на границе слой – основа (борированная часть слоя) (рис. 3).

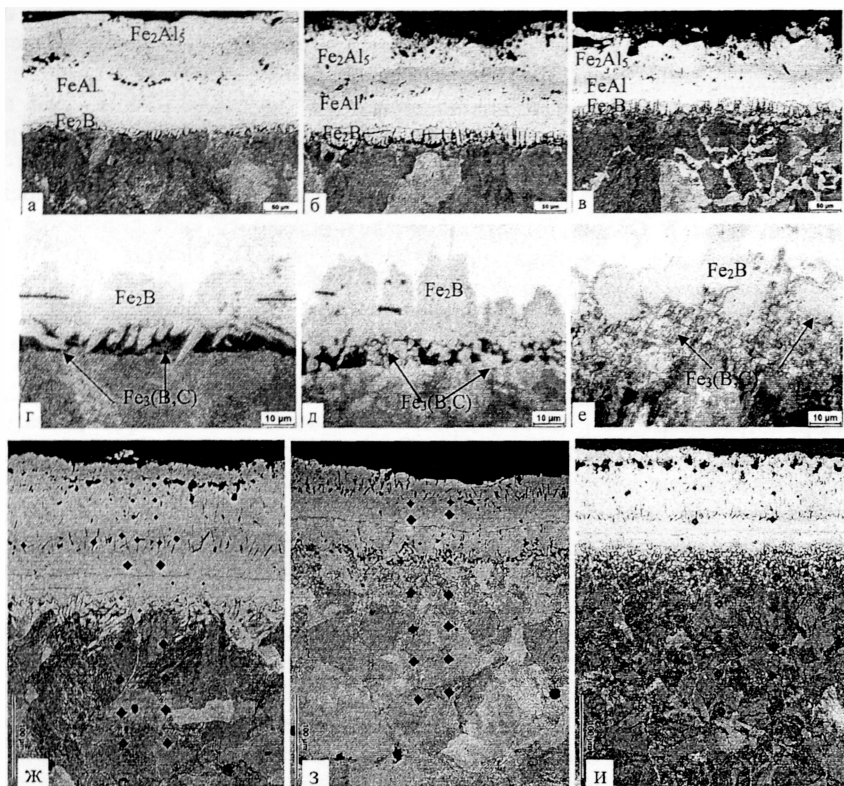


Рис. 3. Микроструктуры бороалитированных слоев на стали 45 (а, б, в), на стали У8 (г, д, е), на стали У10 (ж, з, и); а, г, ж – после изотермического бороалитирования; б, д, з - после термоциклического бороалитирования по режиму №3; в, е, и - после термоциклического бороалитирования по режиму №7; а, б, в, ж, з, и – $\times 200$; г, д, е – $\times 1000$

Алитированная часть располагается с внешней стороны бороалитированного слоя и состоит из трех фаз, располагающихся послойно. На поверхности располагается алюминид железа Fe_2Al_5 , с микротвердостью 800-1100 НВ. Максимальная толщина данной зоны слоя наблюдается после термоциклического бороалитирования по режиму №3 и составляет 50-100 мкм, после термоциклического бороалитирования по режиму №7 – 50-70 мкм, после изотермического бороалитирования – 30-70 мкм. Причем на сталях Ст3 и 45 толщина зоны алюминида Fe_2Al_5 после термоциклического бороалитирования в 2-5 раз превосходит аналогичную зону после изотермического бороалитирования (рис. 3 а-в).

Следом располагается зона твердых растворов. Рентгеноспектральный микроанализ в данной зоне показал, что содержание алюминия в слое снижалось по направлению к основному металлу с 31 до 8% (ат.). На границе

с алюминидом железа Fe_2Al_5 располагается фаза FeAl , являющаяся упорядоченным α_2 твердым раствором. Концентрация алюминия данной фазы лежит в пределах 22-32,57% (ат.). Далее за FeAl следует зона твердого раствора алюминия в αFe . Зона твердых растворов характеризуется снижением микротвердости с 800 до 300 HV .

Боридная часть слоя преимущественно состоит из Fe_2B . На стали Ст3 и 45 бориды Fe_2B располагаются на границе с основой в виде цепочки вытянутых кристаллов (рис. 3 а-в). Микротвердость в данной зоне достигает 1800 HV . На сталях У8 и У10 под кристаллами Fe_2B располагается зона карбидов. Судя по микротвердости и микроструктуре данная зона состоит из карбоборида железа («борный цементит») $\text{Fe}_3(\text{B},\text{C})$. На стали У8 они располагаются в виде мелких (длиной до 10 мкм) зубчатых кристаллов (рис. 3 г). На стали У10 после изотермического бороалитирования зона карбоборидов представлена разнонаправленными мелкими кристаллами в виде игл, располагающихся преимущественно по границам зерен основного металла (рис. 3 ж).

После термоциклического бороалитирования кристаллы $\text{Fe}_3(\text{B},\text{C})$ имеют совершенно отличную структуру. Зона карбидов представлена в виде мелких сферических кристаллов, плотность расположения которых уменьшается по мере удаления от поверхности. Толщина данной зоны достигает 70-80 мкм (рис. 3 д, е, з, и).

Микроструктура основного металла в переходной зоне различается по величине зерна в зависимости от обработки. Установлено, что после изотермического и термоциклического бороалитирования по режиму №3 размеры зерен сопоставимы и соответствуют 3-4 баллам (рис. 3 ж, з). После термоциклического бороалитирования по режиму №7 размер зерна составляет 6-7 баллов (рис. 3 и).

Установлено, что механизмы формирования зоны алюминида Fe_2Al_5 и карборида $\text{Fe}_3(\text{B},\text{C})$ в бороалитированном слое при изотермическом и термоциклическом бороалитировании различны.

При изотермической выдержке в результате самодиффузии железа по направлению к слою на границе слой – основа достигается предел насыщения аустенита углеродом, что приводит к образованию первичных кристаллов «борного цементита». Последующее медленное охлаждение сопровождается направленным ростом кристаллов карбоборида в результате диффузии углерода из аустенита. Это приводит к образованию разнонаправленных игольчатых кристаллов. В случае стали У10, имеющей более развитую зону карбоборидов, имеет место их преимущественный рост по границам зерен и блоков.

После термоциклического бороалитирования кристаллы $\text{Fe}_3(\text{B},\text{C})$ имеют сферическую форму. Это связано с тем, что при ТЦО вследствие быстрого охлаждения диффузионное формирование карбоборидов затруднено. В каждом цикле при охлаждении происходят образование и рост кристаллов «борного цементита», при этом количество возникающих центров и дисперсность частиц возрастают с увеличением количества термоциклов.

Установлено, что количество Fe_2Al_5 после термоциклического бороалитирования значительно выше, чем после изотермического. Термодинамические расчеты показали, что алюминиды с высоким содержанием алюминия образуются ниже 830°C . При более высоких температурах под воздействием активатора образуется FeAl . Многократное термоциклирование в интервале $650\text{--}950^\circ\text{C}$ позволяет расширить область образования алюминидов Fe_2Al_5 , что повышает их концентрацию в бороалитированном слое. При изотермическом же бороалитировании образование данных фаз возможно только в процессе нагрева до 830°C и охлаждения ниже указанной температуры, т.е. в начале и в конце процесса.

В пятой главе «Влияние термоциклического бороалитирования на жаростойкость, механические и эксплуатационные свойства углеродистых сталей» проводилась оценка свойств бороалитированных сталей при испытаниях на растяжение, жаро- и износостойкость. Даны технологические рекомендации по выбору оптимальных параметров термоциклического бороалитирования. Представлены результаты промышленных испытаний деталей после различных способов бороалитирования.

Испытания на жаростойкость (выдержка при 1000°C в течение 50 ч) показали, что после термоциклического бороалитирования по сравнению с изотермическим значительно повышается стойкость стали Ст3 и 45 к воздействию высокотемпературной коррозии (рис. 4 а, б). После изотермического бороалитирования относительный набор массы в 3 раза больше, чем после термоциклического бороалитирования по режиму №3, и в 1,5 раза по сравнению с термоциклическим бороалитированием по режиму №7.

Полученные данные коррелируют с количественным распределением фаз в бороалитированных слоях. Повышение жаростойкости сталей Ст3 и 45 после термоциклического бороалитирования связано с повышенным содержанием Fe_2Al_5 , являющееся результатом ТЦО.

Жаростойкость сталей У8 и У10 сопоставима после обоих способов бороалитирования (рис. 4 в, г).

Установлено, что в результате испытаний на жаростойкость на стали У10 концентрация алюминия на поверхности уменьшается, толщина диффузионного слоя возрастает в 2 раза и на поверхности слоя образуются термические трещины, ориентированные вглубь образца (рис. 5 а-в). Причем их количество и глубина максимальны для образцов, обработанных по изотермическому способу бороалитирования.

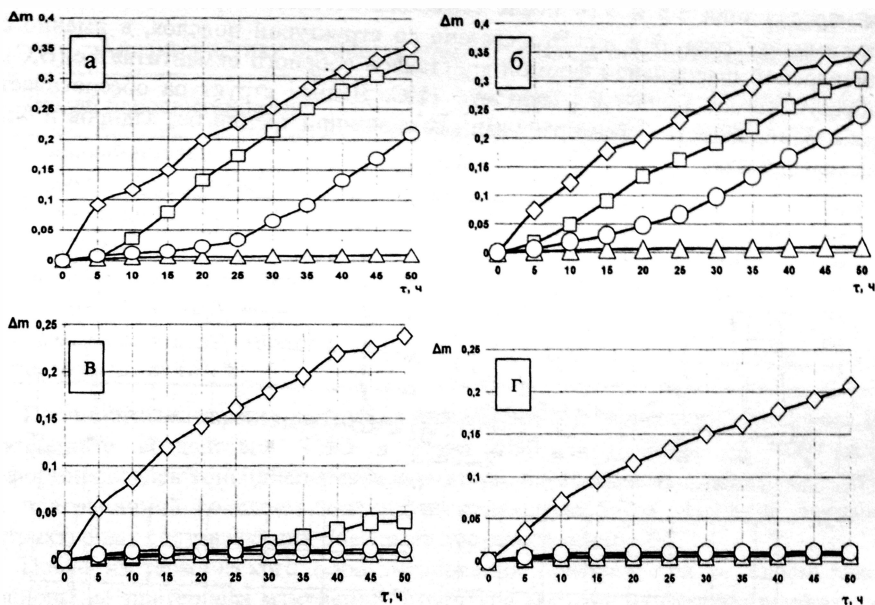


Рис. 4. Кинетика окисления бороалитированных сталей Ст3 (а), 45 (б) У8 (в) и У10 (г) при 1000 °С: $\diamond$ – без покрытия; $\square$ – после изотермического бороалитирования; Δ – после термоциклического бороалитирования по режиму №3; $\circ$ – после термоциклического бороалитирования по режиму №7

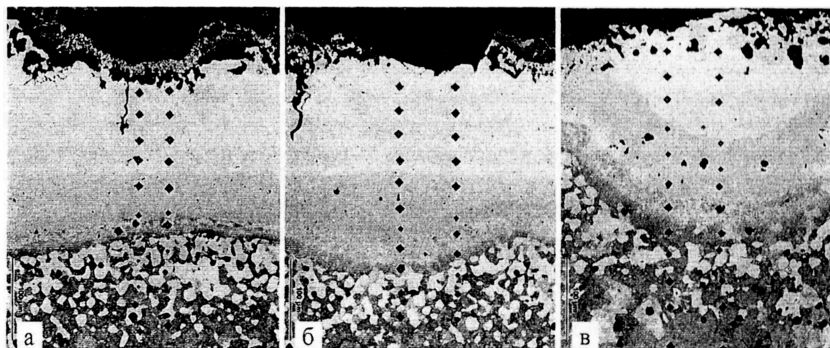


Рис. 5. Микроструктуры бороалитированных слоев на стали У10 после испытания на жаростойкость: а – после изотермического бороалитирования; б – после термоциклического бороалитирования по режиму №3; в – после термоциклического бороалитирования по режиму №7

Испытания на износостойкость. Триботехнические характеристики коррелируют с морфологией диффузионных слоев. Установлено, что наиболее износостойкими, в условиях изнашивания при сухом трении,

являются стали У8 и У10 после термоциклического бороалитирования по режиму №7 (рис. 5 в, г). Это связано со структурой подслоя, а именно с дисперсной шаровидной формой кристаллов «борного цементита» $\text{Fe}_3(\text{B,C})$, образующегося только в результате ТЦО. Данная структура обеспечивает работоспособность бороалитированных слоев при трении без задигов и без выкрашиваний.

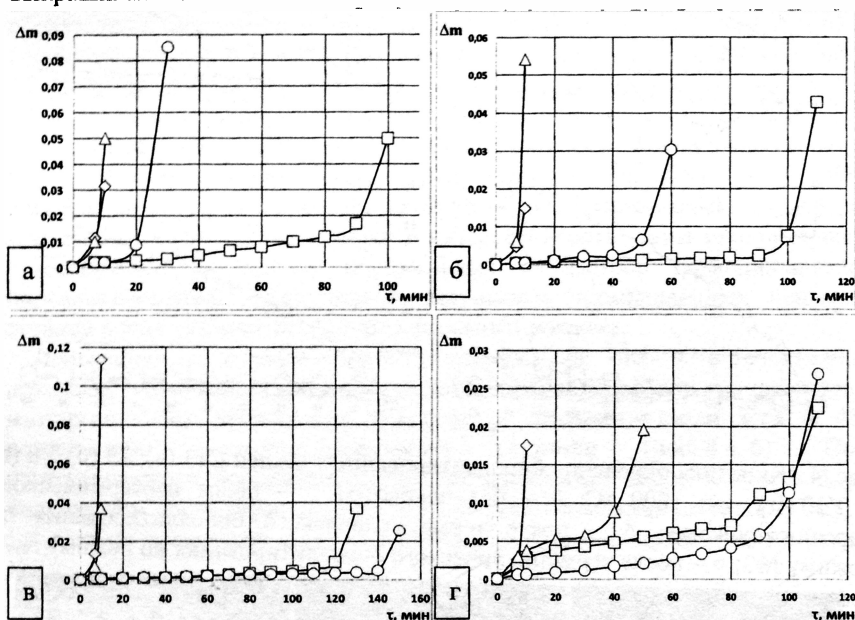


Рис. 6. Кинетика износа бороалитированных сталей Ст3 (а), 45 (б) У8 (в) и У10 (г): $\diamond$ – без покрытия; $\square$ – после изотермического бороалитирования; Δ – после термоциклического бороалитирования по режиму №3; $\circ$ – после термоциклического бороалитирования по режиму №7

Установлено, что термоциклическое бороалитирование по режиму №3 приводит к наихудшим показателям по износостойкости для всех исследуемых марок сталей. Это является результатом воздействия интерметаллида Fe_2Al_3 , частицы которого, обладая высокой твердостью и хрупкостью, выступают в роли абразивов.

Испытания на растяжение проводились в соответствии с европейским стандартом DIN EN 10002 «Прочность на разрыв металлических материалов». Образцы для испытаний изготавливались из стали С30 по размерам: $l_0 = 25\text{мм}$, $d_0 = 5\text{мм}$. В ходе испытаний установлено, что прочностные характеристики стали С30 возрастают в 1,5-3,5 раза после термоциклического бороалитирования, по сравнению с изотермическим (табл. 4).

Таблица 4.

Характеристики прочности стали С30 после бороалитирования

Способ бороалитирования	Изотермическое	Термоциклическое режим №3	Термоциклическое режим №7
Условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$), Н/мм ²	260	518	483
Предел прочности (σ_B), Н/мм ²	417	719	661
Относительное равномерное удлинение (δ_p), %	10,95	5,27	3,88
Относительное удлинение после разрыва (δ), %	19,44	7,77	5,84

Прочностные характеристики коррелируют со структурой основы. В результате воздействия ТЦО в стали С30 на глубине до 400 мкм сформировалась тонкодисперсная структура, состоящая из нижнего бейнита в приграничной со слоем зоне и троостита (рис. 5 б, в). Наличие данных структурных составляющих повышает прочность стали С30.

После изотермического бороалитирования приграничная со слоем зона основы не претерпела изменений, структура состоит из феррита и перлита (рис. 5 а).

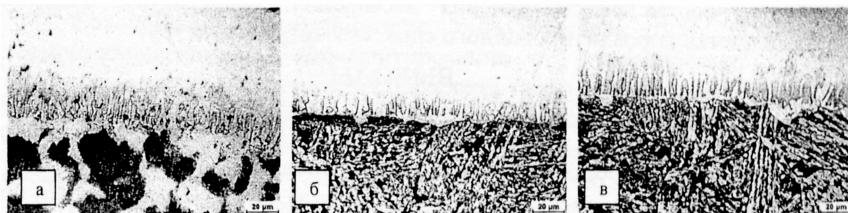


Рис. 5. Микроструктуры бороалитированных слоев на стали С30: а – после изотермического бороалитирования; б – после термоциклического бороалитирования по режиму №3; в – после термоциклического бороалитирования по режиму №7

В ходе испытаний на растяжение кроме прочностных характеристик определялась прочность связи бороалитированных слоев с поверхностью стали методом взвешивания образцов на аналитических весах после каждого повышения нагрузки на 2 кН. Установлено, что после термоциклического бороалитирования потеря массы в 1,5-2 раза меньше, чем после изотермического бороалитирования, причем основная потеря массы происходит в области деформационного упрочнения до момента достижения предела прочности (табл. 5).

**Влияние способов бороалитирования на толщину слоя,
набор и потерю массы образцов из стали С30
в результате бороалитирования и испытания на растяжение**

Способ бороалитирования	Изотермическое	Термоциклическое по режиму №3	Термоциклическое по режиму №7
Толщина слоя, мкм	250	180	220
Набор массы после бороалитирования, г	0,5156	0,2925	0,3985
Потеря массы после испытания на растяжение, г	0,6954	0,3336	0,4709

Стержни литейной оснастки после бороалитирования были испытаны в промышленных условиях на ОАО «Улан-Удэнское приборостроительное объединение». Количество отливок получаемых без замены стержней возросло в 1,5-2,5 раза.

Разработана компьютерная программа для выбора оптимальных параметров процесса бороалитирования элементов оборудования для литейного и кузнечного производства. В основу программы легли данные из литературных источников, а также экспериментальные данные, полученные автором. На основе базы данных система выдает рекомендуемые параметры обработки: состав смеси, условия насыщения, температуру, выдержку, фазовый состав бороалитированного слоя, его микроструктуру.

ВЫВОДЫ

1. На основе термодинамических расчетов установлено, что использование смесей на основе оксида бора является наиболее эффективным для порошкового бороалитирования:

- Использование смесей на основе оксида бора и аморфного бора приводит к формированию полного перечня боридов и алюминидов.
- Количество образующихся в процессе бороалитирования термостойких соединений между компонентами насыщающей смеси наименьшее в смеси на основе оксида бора.
- Насыщающие смеси на основе оксида бора являются наименее энергозатратными.

2. Показано, что термоциклирование приводит к изменению морфологии и количественного соотношения фаз в бороалитированном слое.

3. Установлено, что с увеличением содержания углерода в стали при изотермическом бороалитировании увеличивается толщина зоны алюминидов Fe_2Al_5 . Термоциклирование позволяет увеличить толщину зоны алюминидов Fe_2Al_5 на низкоуглеродистых сталях, что повышает жаростойкость этих сталей.

4. Установлено, что при термоциклировании низкоуглеродистой стали, содержащей до 0,1% Мо под слоем образуется бейнитная структура.

5. Изучена последовательность образования фаз при формировании бороалитированного слоя в условиях термоциклической обработки.

6. Жаростойкость бороалитированных слоев на сталях Ст3 и 45 возрастает в 1,5-3 раза после термоциклического бороалитирования по сравнению с изотермическим бороалитированием.

7. Износостойкость бороалитированных слоев достигает наиболее высоких показателей для сталей Ст3, 45 после изотермического бороалитирования и для сталей У8, У10 – после термоциклического бороалитирования по режиму №7.

8. Установлено, что условный предел текучести после термоциклического бороалитирования в 2 раза выше, чем после изотермического бороалитирования. Значения предела прочности после термоциклического бороалитирования в 1,5 раза выше, чем после изотермического бороалитирования, при этом относительное удлинение после разрыва в 2,5-3 раза меньше соответственно.

9. Разработанный способ термоциклического бороалитирования апробирован на ОАО «Улан-Удэнское приборостроительное объединение», испытания дали положительные результаты. Установлено, что термоциклическое бороалитирование позволяет повысить стойкость элементов литейной оснастки в 2,5 раза.

Работы по теме диссертации

1. Сизов И.Г., Мишигдоржийн У.Л., Махаров Д.М. Исследование термоциклического бороалитирования углеродистых сталей // Металловедение и термическая обработка металлов. 2011. № 12. С. 22-27.

2. Сизов И.Г., Мишигдоржийн У.Л., Телешев А.Н. Влияние процесса бороалитирования в пастах на повышение стойкости деталей литейной оснастки // Технология металлов. 2011. № 8. С. 23-26.

3. Влияние содержания углерода в стали на структуру и свойства бороалитированного слоя / У.Л. Мишигдоржийн [и др.] // Вестник ВСГТУ. 2011. № 2. С. 60-64.

4. Способ термоциклического бороалитирования изделий из углеродистых сталей: пат. 2401319 РФ / И.Г. Сизов, У.Л. Мишигдоржийн, Д.М. Махаров заявл.24.02.09; опубл.10.10.10, Булл.№ 28.

5. Определение оптимальных параметров процесса бороалитирования: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 2010615252 РФ / У.Л. Мишигдоржийн, Б.А. Дышенов, И.Г. Сизов заявл.15.06.10; опубл.13.08.10.

6. Мишигдоржийн У.Л., Лютаев К., Сизов И.Г. Оценка жаростойкости стали У8 после бороалитирования // Современные техника и технологии СТТ'2005: Тез. докл. 11-й Междунар. конф. Томск, 2005. С. 62-64.

7. Mishigdorzhiiyn U.L., Makharov D.M., Sizov I.G. Optimization of the composition of a saturable mixture based on boron anhydride for a process of

boroalizing // Modern technique and technologies MTT'2007: Proceedings of the 13th International Conf. Tomsk, 2005. P. 106-107.

8. Мишигдоржийн У.Л., Махаров Д.М., Сизов И.Г. Анализ микроструктур бороалитированных слоев // 15-е Туполевские чтения: Тез. докл. Междунар. конф. Казань, 2007. С. 205-207.

9. Мишигдоржийн У.Л., Гармаев Б.В., Махаров Д.М. Оптимизация состава пасты на основе карбида бора для бороалитирования углеродистых сталей // Молодежь и научно-технический прогресс: Тез. докл. Регион. конф. Владивосток, 2009. С. 357-360.

10. Мишигдоржийн У.Л., Fuhrmann T., Сизов И.Г. Сравнительный анализ микроструктуры бороалитированного слоя на стали У10 до и после испытания на жаростойкость // Современные техника и технологии СТТ'2009: Тез. докл. 15-й Междунар. конф. Томск, 2005. С. 84-86.

11. Мишигдоржийн У.Л., Сизов И.Г. Исследование методом растровой электронной микроскопии бороалитированных слоев, полученных из паст // Современные проблемы металловедения: Тез. докл. Всерос. конф. Пицунда (Абхазия). 2009. С. 19-24.

12. Мишигдоржийн У.Л. Разработка технологии термоциклического бороалитирования железоуглеродистых сплавов // Будущее машиностроения России: Тез. Всерос. конф. Москва, 2010. С. 118-119.

13. Mishigdorzhyn U.L., Yarosh D.V., Sizov I.G. Optimization of the composition of a saturation paste based on boron carbide for a process of boroaluminizing // Khurel Togoot: Conference for young scientists in technology and innovation. Ulaan-Baatar (Mongolia), 2010. P. 11-14.