

На правах рукописи

СИЗОВ Игорь Геннадьевич

**РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ И ТЕХНОЛОГИИ
ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО БОРИРОВАНИЯ
ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ НА
ПОВЕРХНОСТИ БОРИДОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ**

05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук



Москва - 2003

Работа выполнена в Московском государственном техническом университете им. Н.Э.Баумана

Научный консультант: доктор технических наук, профессор
Прусаков Б.А.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Крукович М.Г.

доктор технических наук, профессор
Зинченко В.М.

доктор технических наук, профессор
Гневко А.И.

Ведущая организация: Улан-Удэнский авиационный завод

Защита состоится 15 октября 2003 г. в 14³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212. 141. 04 Московского государственного технического университета им. Н.Э.Баумана по адресу: 105005, Москва, 2-я Бауманская, д.5.

Ваш отзыв на автореферат в 1 экз., заверенный печатью организации, просим высылать по указанному адресу.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Моск
государственного технического университета им. Н.Э.Баумана.

Телефон для справок 267-09-63.

Автореферат разослан 8 сентября 2003 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 212. 141. 04 к.т.н., доцент

Семенов В.И.

Семенов В.И.



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Долговечность и надежность деталей машин и механизмов во многом определяется свойствами поверхностного слоя, так как коррозия, износ, образование усталостных трещин начинается именно с поверхности.

Одним из наиболее эффективных и распространенных способов поверхностного упрочнения является химико-термическая обработка (ХТО). Методы ХТО позволяют получать на поверхности весь спектр требуемых при эксплуатации изделий свойств: высокую твердость, коррозионную стойкость, износостойкость, жаростойкость и т.д. Несмотря на значительную историю развития ХТО и огромное количество работ в этой области, ХТО продолжает уверенно развиваться. Как отмечал один из известных отечественных металлургов И.И.Новиков «...Процессы химико-термической обработки, благодаря неисчерпаемому разнообразию химически активных сред и богатым возможностям изменения свойств поверхностных слоев и всего объема изделий, широко используют в промышленности. Они быстро развиваются, завоевывая новые области применения».

Большой вклад в развитие теории и технологий химико-термической обработки внесли известные отечественные ученые: А.Н.Минкевич, Л.С.Ляхович, Б.Н.Арзамасов, Г.Н.Дубинин, Л.Г.Ворошнин, Ю.М.Ляхтин, В.М.Зинченко, М.Г.Крукович, Н.М.Рыжов, Г.В.Щербединский и др.

До недавнего времени во многих процессах ХТО, главным образом, использовался печной нагрев. В последние годы в литературе появилось значительное количество работ, связанных с исследованиями по применению в процессах ХТО «прорывных технологий» или технологий 2-го поколения: лазерной и электронно-лучевой обработок. Использование лазерного и электронно-лучевого нагрева позволяет получать при ХТО свойства, недоступные в условиях печного нагрева.

Перспективным является применение электронного пучка. Электронно-лучевой нагрев имеет ряд преимуществ перед другими видами нагрева: высокий коэффициент поглощения энергии электронного пучка металлом, позволяющий эффективно обрабатывать поверхность без поглощающих покрытий; простота организации скоростного сканирования электронным пучком обрабатываемой поверхности; высокий коэффициент полезного действия электронной пушки - до 70-80%; возможность создания достаточно компактных электронно-лучевых установок мощностью в десятки и сотни киловатт; обработка поверхности в условиях высокого вакуума. Химико-термическая обработка, проводимая с использованием электронно-лучевого нагрева, получила название электронно-лучевой химико-термической обработки (ЭЛ-ХТО).

При ЭЛХТО на поверхности металла происходят сложные физико-химические процессы, обусловленные одновременным воздействием на нее температуры, потока заряженных частиц и легирующих элементов. Одно-

временно с повышением температуры, происходят изменения в кристаллической решетке (образуются точечные дефекты, изменяются параметры решетки), что определяет принципиально иные процессы, отличные от процессов традиционной ХТО. ЭЛХТО проводится в условиях высокого вакуума ($10^{-3} \div 10^{-5}$ Па), что также имеет большое значение при проведении обработки с точки зрения формирования свойств поверхности. Сочетание температуры и точечных дефектов приводит к развитию релаксационных и диффузионных процессов, формированию слоев с особой структурой, обуславливающей получение свойств, невозможных при обычной химико-термической обработке.

Предварительные исследования ЭЛХТО показали, что конечный положительный результат не является арифметической суммой химико-термической и электронно-лучевой обработок. При ЭЛХТО достигается интегральный эффект по воздействию на структуру и свойства материала ХТО и электронно-лучевой обработки.

Известно, что достигаемое при ХТО упрочнение приводит к увеличению охрупчивания поверхностных слоев, что, с одной стороны, делает бесполезным предельно-возможное увеличение твердости, а, с другой, не позволяет реализовывать конструктивные возможности создания изделий нового поколения.

Одним из эффективных способов упрочнения поверхности методами ХТО является борирование: при его применении достигается аномально высокая твердость поверхности. Однако, высокая твердость боридных слоев сопровождается значительной хрупкостью. Снижение хрупкости боридных слоев является актуальной задачей, решение которой позволит значительно увеличить эксплуатационные свойства изделий. Известно, что применение электронно-лучевого нагрева вместо традиционного печного, при проведении процесса борирования, позволяет снизить хрупкость боридных слоев. Пучок электронов, в данном случае, является инструментом, необходимым для формирования качественных новых боридных слоев. Можно предположить, что применение электронно-лучевого нагрева даст возможность изменить стехиометрию боридов, морфологию кристаллов, соотношение фаз в боридной зоне. Однако, немногочисленные исследования в этом направлении не имеют экспериментального и теоретического объяснения снижения хрупкости. При этом, эти немногочисленные исследования известны лишь для боридов железа. Вопрос совершенно не ясен для случая образования на поверхности боридов тугоплавких металлов из оксидов в вакууме под действием низкоэнергетического пучка электронов. Создание же на поверхности боридов тугоплавких металлов должно увеличить комплекс механических свойств. Однако, в этом случае, неизвестны проблемы синтеза таких боридов. Неизвестны также термодинамические условия образования на поверхности слоев на основе различных соединений и, в частности, боридов разного стехиометрического состава. Не ясны механизмы формирования различных видов структур в поверхностных слоях. Отсутствует информация о связи параметров электронно-лучевого нагрева (удельной мощности, времени обра-

ботки), состава насыщающих обмазок со структурой и свойствами поверхностных слоев. Недостаточно изучены вопросы получения боридных слоев при ЭЛХТО с высоким комплексом механических и эксплуатационных свойств в связи с особенностями структурного состояния.

Без решения перечисленных задач и знания всех аспектов процесса химико-термической обработки, проводимой с использованием электронно-лучевого нагрева, оказывается невозможной разработка эффективных процессов ЭЛХТО. Снижение хрупкости боридных слоев при ЭЛХТО позволит решить крупную научно-техническую проблему повышения стойкости инструмента, имеющую важное народно-хозяйственное значение.

В связи с вышеизложенным, актуальной задачей является разработка металловедческой концепции технологии электронно-лучевого борирования с созданием в поверхностных слоях боридов тугоплавких металлов (метод ЭЛБ(ТМ)).

Работа была поддержана Региональной научно-технической программой «Бурятия. Наука и техника 98-99», и выполнялась в рамках научно-исследовательского проекта «Разработка многофункционального электровакуумного пучково-плазменного энергокомплекса для сварки, плавки и напыления металлов мощными электронными пучками и направленного изменения поверхностных свойств металлов ионными пучками».

Цель и задачи работы. Цель настоящей работы заключалась в создании научных основ метода электронно-лучевого борирования с получением износостойких и коррозионностойких покрытий пониженной хрупкости на основе боридов тугоплавких металлов на стали и чугуна (метод ЭЛБ(ТМ)), и разработка на их основе технологии ЭЛБ(ТМ) и создание оборудования для его осуществления.

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

1. Исследование тепловых процессов при обработке сталей и чугунов электронным пучком с определением особенностей нагрева этим тепловым источником, включая зависимости температур нагрева поверхности от параметров обработки, как необходимой базы к прогнозированию и управлению формированием поверхностных слоев.
2. Проведение теоретических и экспериментальных исследований синтеза боридов тугоплавких металлов.
3. Создание физического представления о механизме формирования слоев при ЭЛБ(ТМ) под воздействием электронного пучка в вакууме.
4. Разработка технологических основ ЭЛБ(ТМ) и стратегии поиска технологических решений ЭЛБ(ТМ). Выработка общих критериев с целью создания техники для регламентированного электронно-лучевого нагрева под химико-термическую обработку, обобщение опыта по выбору и оптимизации ее конструктивных и энергетических параметров.

5. Разработка и создание опытно-промышленного специализированного оборудования для реализации технологической схемы электронно-лучевой химико-термической обработки.

6. Создание алгоритма разработки технологий ЭЛБ(ТМ) на примере борирования стали и чугуна:

6.1 Термодинамический анализ синтеза упрочняющих фаз и разработка концептуального подхода к формированию диффузионных слоев в вакууме под воздействием электронно-лучевого нагрева (на примере синтеза боридов титана и ванадия).

6.2 Проведение комплексного металлофизического исследования слоев, сформированных на поверхности железоуглеродистых сплавов при ЭЛХТО с учетом факторов, определяющих параметры слоев (например, при борировании – температуры, состава и толщины насыщающей обмазки, параметров электронно-лучевого нагрева).

6.3 Исследование корреляций между структурой слоев (например, борированных), сформированных при ЭЛХТО, с их прочностными, пластическими и эксплуатационными характеристиками.

7. Разработка технологических процессов упрочнения инструмента покрытиями с высокой пластичностью и твердостью.

Для решения поставленных задач в диссертационной работе использованы следующие экспериментальные методы: оптическая (микроскоп «Neophot-21») и просвечивающая электронная микроскопия (микроскоп JEM-7A), мессбауэровская спектроскопия (ЯГРС), микрорентгеноспектральный (электронный сканирующий микроскоп Cam Scan 4 D V с микрорентгеноспектральным анализатором LINK AN 10/85S) и рентгеноструктурный (дифрактометры «Дрон-2М», «Дрон-3», «Rigaku») анализ, склерометрический метод (склерометр МЭИ-С2), определение микротвердости, хрупкости и пластичности (микротвердомер ПМТ-3), испытания на износостойкость (машина трения СМЦ-2), испытания на изгиб (разрывная машина ИР5057-50).

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

1. Разработана металловедческая концепция создания на стали и чугуне износостойких и коррозионностойких борированных слоев пониженной хрупкости, содержащих бориды тугоплавких металлов и железа методом ЭЛБ(ТМ): одновременное воздействие низкоэнергетического электронного облучения, вакуума и температуры в процессе насыщения поверхности легирующим компонентом (например, тугоплавким металлом), изменяет морфологические особенности структурных составляющих в сторону снижения хрупкости слоя и изменяет характер и вид химических реакций на поверхности твердого тела.

2. Установлены общие закономерности воздействия на структуру и свойства железоуглеродистых сплавов температуры, потока электронов и легирующих элементов: возрастание количества точечных дефектов, изменение

фазового состава слоя и параметров решетки, ускорение процессов диффузии, снижение температуры и времени образования химических соединений.

3. Установлены принципиальные отличия строения и свойств поверхностных слоев, сформированных при ЭЛБ(ТМ) от слоев, полученных традиционными способами борирования.

4. Разработаны научные основы метода ЭЛБ(ТМ) сталей и чугунов, концептуальные положения синтеза боридов тугоплавких металлов (V и Ti) на поверхности железоуглеродистых сплавов в вакууме: в процессе электронно-лучевого борирования бориды ванадия и титана формируются в результате взаимодействия соответствующих оксидов с углеродом и различными борлирующими компонентами (карбидом бора, оксидом бора и бором аморфным), бориды тугоплавких металлов образуются в стехиометрических смесях через стадии формирования карбидов этих металлов, при ЭЛБ(ТМ) в вакууме ($10^{-3} \div 10^{-4}$ Па) резко снижается температура образования боридов.

5. Выявлена роль насыщающей обмазки в процессе ЭЛБ(ТМ): влияние состава и толщины обмазки в сочетании с параметрами электронно-лучевого нагрева.

6. Вскрыты взаимосвязи сложной структурной организации в сформированных боридных слоях при ЭЛБ(ТМ) железоуглеродистых сплавах с их механическими характеристиками, которые свидетельствуют о преимуществах упрочнения в результате ЭЛБ(ТМ), сопровождающегося экспериментально обнаруженным снижением хрупкости боридных слоев.

Личный вклад автора состоит в разработке научных основ технологии электронно-лучевой химико-термической обработки и включает:

1. Разработку способов получения на поверхности железоуглеродистых сплавов слоев на основе боридов Ti, V, Cr, W и Fe с помощью ЭЛБ(ТМ).

2. Проведение научных исследований и получение результатов приведенных в диссертации, участие в промышленных испытаниях и внедрение результатов в производство.

3. Разработку и внедрение опытно-промышленного оборудования для получения покрытий методом ЭЛБ(ТМ).

Практическая ценность и реализация результатов работы. Проведенные исследования и разработанная технология ЭЛБ(ТМ) позволили достичь следующих практических результатов:

1. Установлены зависимости температуры от параметров электронно-лучевого нагрева, позволяющие управлять формированием поверхностного слоя на поверхности сталей и чугунов.

2. Разработаны технологические основы электронно-лучевого борирования с получением на поверхности боридов тугоплавких металлов, которые позволяют разрабатывать технологии ЭЛБ(ТМ) любых железоуглеродистых сплавов.

3. Выработаны общие критерии создания оборудования для регламентированного электронно-лучевого нагрева под химико-термическую обработку.

4. Разработано и создано опытно-промышленное специализированное оборудование для проведения ЭЛХТО, в том числе ЭЛБ(ТМ).

5. Предложен метод упрочнения железоуглеродистых сплавов за счет создания на поверхности железоуглеродистых сплавов слоев на основе боридов Ti, V, Cr, W и Fe пониженной хрупкости.

6. Осуществлен синтез боридов тугоплавких металлов на поверхности сталей в результате электронно-лучевого нагрева в вакууме.

7. Установлена взаимосвязь между структурой боридных слоев, сформированных при ЭЛХТО и прочностными и эксплуатационными характеристиками этих слоев.

8. Разработаны технологические процессы упрочнения штампового инструмента с помощью ЭЛБ(ТМ), позволяющие создавать инструмент с повышенными эксплуатационными свойствами.

9. Разработана компьютерная система поддержки принятия решений для выбора оптимальных параметров электронно-лучевого борирования (СППР ЭЛБ).

10. Проведены промышленные испытания изделий с покрытиями, полученными методом ЭЛБ(ТМ). Полученные результаты показали высокую надежность покрытий в условиях работы инструмента, когда напряженно-деформированное состояние материала в значительной степени определяется динамическими нагрузками на инструмент.

Достоверность экспериментальных результатов обеспечивается применением современных методов исследований, математической обработкой результатов исследований и проведенными промышленными испытаниями инструмента, сопоставлением полученных результатов с литературными данными, а также проведенным патентным поиском.

Результаты диссертационной работы используются в учебном процессе в виде лекций, лабораторных и практических работ, раскрывающих особенности метода электронно-лучевой химико-термической обработки при чтении курса «Металловедение» и спецкурсов «Химико-термическая обработка» и «Электронно-лучевая обработка».

Разработанные технологии метода ЭЛБ(ТМ) прошли испытания и внедрены в производство в АО «Завод Электромашина» (г. Улан-Удэ).

Апробация работы. Основные положения диссертации доложены и обсуждены в период с 1989 по 2002 год на Международных и Всероссийских научно-технических конференциях и симпозиумах (гг. Москва, Санкт-Петербург, Владивосток, Харьков, Рязань, Магнитогорск, Томск, Оренбург, Пенза, Барнаул, Краснодар, Улан-Удэ, Байкальск), на научных семинарах и научно-технических конференциях ВУЗов, в том числе: Российской научно-технической конференции «Новые материалы и технологии» (Москва, 1994

г.), Международной научно-технической конференции “Композиты - в народное хозяйство” (Барнаул, 1995 г.), 3 Собрании металловедов России (Рязань, 1996 г.), V Международной научно-технической конференции «Высокие технологии в промышленности России» (Москва, 1999 г.), III Международном симпозиуме «Высокие технологии и оборудование» (Харьков, 1999 г.), III Всероссийской научно-практической конференции «Современные технологии в машиностроении» (Пенза, 2000 г.), 11-th Conference on Radiation and Chemistry of Condensed Matter (Tomsk, 2000), VI Международной научно-технической конференции «Высокие технологии в промышленности России» (Москва, 2000 г.), 5-th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (Tomsk, 2000), Международной конференции «Пленки и покрытия 2001» (Санкт-Петербург, 2001 г.), IV Международной конференции по вакуумным технологиям (Харьков, 2001 г.), IV Всероссийской научно-практической конференции «Современные технологии в машиностроении» (Пенза, 2001 г.), 5 Собрании металловедов России (Краснодар, 2001 г.), 6-th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (Tomsk, 2002 г.), VIII Международной конференции «Мессбауэровская спектроскопия и ее применение» (Санкт-Петербург, 2002 г.), ежегодной научно-технической конференции преподавателей и сотрудников ВСГТУ (Улан-Удэ, 1989-2002 гг.), научном семинаре кафедры «Металловедение и ТОМ» ВСГТУ (Улан-Удэ, 1992-2002 гг.), научном семинаре кафедры «Материаловедение» МГТУ им.Н.Э.Баумана (Москва, 1999-2002 гг.).

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 52 работы в виде научных статей, трудов и тезисов докладов: 10 статей опубликованы в центральных журналах, получено два патента и одно свидетельство, 39 работ опубликовано в вузовских сборниках научных трудов и трудах Международных и Российских конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, общих выводов и списка цитируемой литературы из 316 наименований. Общий объем диссертации составляет 305 страниц машинописного текста и содержит 67 рисунков, 27 таблиц и приложения, в котором представлены сведения о практической реализации работы, разработанное программное обеспечение.

КРАТКОЕ 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.

Первая глава «Электронно-лучевая химико-термическая обработка: сущность и электронно-лучевое борирование (ЭЛБ)» посвящена анализу

современного состояния процессов химико-термической обработки с использованием высококонцентрированных потоков энергии – электронных пучков. Анализ литературных источников свидетельствует о том, что в основе методов электронно-лучевой химико-термической обработки (ЭЛХТО) лежит эффект комплексного воздействия электронно-лучевого нагрева, легирования и химической активности среды. Структура и свойства покрытий зависят от состава насыщающей среды, параметров электронного пучка и степени вакуума. Сочетание этих факторов позволяет получить покрытия со структурой и свойствами, недоступными при обычной химико-термической обработке.

Существует несколько способов ЭЛХТО. Например, способ, при котором на обрабатываемую поверхность наносится насыщающая обмазка, с последующим нагревом электронным пучком. Варьируя параметрами электронно-лучевого нагрева (удельная мощность, время) и составом насыщающей обмазки, можно получать различные свойства поверхности (высокую износостойкость, жаростойкость, коррозионную стойкость и др.).

При другом способе ЭЛХТО, на поверхности сначала формируют слои методами традиционной химико-термической обработки, а затем проводят обработку поверхности электронным пучком.

Разновидностью ЭЛХТО является электронно-лучевое борирование. Традиционные методы борирования (твердофазное, электролизное и др.) позволяют получать на поверхности железоуглеродистых сплавов слои с очень высокой твердостью (до 2200 кг/мм^2) и износостойкостью. Однако, эти слои обладают и повышенной хрупкостью. Применение электронного пучка позволяет снизить хрупкость боридных слоев.

Из анализа литературных данных следует, что работы, связанные с электронно-лучевым борированием, направлены, в основном, на формирование в поверхностном слое боридов железа FeB и Fe_2B . Между тем, слои на основе боридов тугоплавких металлов (титана, ванадия, хрома, вольфрама и др.) обладают дополнительными свойствами: повышенная коррозионная стойкость и жаростойкость (CrB_2), стойкость в расплавах цветных металлов (TiB_2), высокая износостойкость и пониженная хрупкость (W_2B_2) и т.д.

Одним из способов получения боридов тугоплавких металлов является синтез соединений бора с оксидами металлов в вакууме. Однако, высокие температуры синтеза боридов тугоплавких металлов из оксидов не позволяют использовать эти процессы для формирования слоев на основе таких боридов на поверхности железоуглеродистых сплавов в обычных условиях нагрева. Анализ показывает, что для снижения температур синтеза весьма эффективно применение разряда. Синтез боридов при давлении $\sim 10^{-2}$ мм рт.ст. (1 Па) осуществляют в температурном интервале $1500\text{--}1800^\circ\text{C}$. Дальнейшее снижение общего давления в системе до диапазона $10^{-2} - 10^{-3}$ Па (рабочее давление в вакуумных камерах установок с электронным нагревом) должно приводить к дальнейшему снижению температур образования боридов. Это открывает возможность создания упрочняющих покрытий на основе

боридов тугоплавких металлов на поверхности железоуглеродистых сплавов в результате комплексной электронно-лучевой обработки с одновременным синтезом боридов тугоплавких металлов из оксидов с различными борирующими компонентами (метод ЭЛБ(ТМ)).

Однако этот метод является малоизученным. Неизвестны термодинамические условия образования боридов тугоплавких металлов из оксидов в вакууме. Отсутствуют сведения о связи параметров электронного пучка со структурой и свойствами таких слоев.

Диапазон решаемых проблем, от формирования покрытий на основе боридов тугоплавких металлов и железа на поверхности железоуглеродистых сплавов под воздействием электронного пучка, до создания опытно-промышленного оборудования, обусловил большой объем исследований и конструкторских работ. На основании вышеизложенного были намечены цель и задачи исследования.

Во второй главе “Особенности синтеза боридов тугоплавких металлов на поверхности железоуглеродистых сплавов при ЭЛБ(ТМ) в вакууме” изложены результаты термодинамических расчетов, моделирующих взаимодействия оксидов титана и ванадия с углеродом и различными соединениями бора, определен ход процесса восстановления оксидов титана и ванадия и скорректированы температурно-изобарические условия проведения процесса восстановления.*

Термодинамические расчеты, моделирующие взаимодействие оксидов тугоплавких металлов с углеродом и различными соединениями бора в равновесных условиях, выполнены по программе АСТРА.4/рс.

Расчеты проведены в температурном интервале 673-1813 К (температура плавления чистого железа 1812 К) в диапазоне давлений 10^{-3} - 10^5 Па. В некоторых случаях температурный интервал увеличивали до 3000 К.

Термодинамические расчеты позволили при каждой температуре определить мольные составы фаз, давление газообразных компонентов, термодинамические свойства исходной смеси, в том числе полную энтальпию I , энтропию S и равновесную теплоемкость C_p . Анализ зависимости $I(T)$ в определенных температурных интервалах позволил выявить изменения, которые можно отнести к фазовым или химически равновесным превращениям, связанным с образованием новых или промежуточных соединений.

Система Ti-B-C-O. Для случая системы Ti-B-C-O рассмотрено взаимодействие оксида титана TiO_2 с различными соединениями бора (B, B_4C , B_2O_3) в присутствии углерода для стехиометрических составов (табл. 1), в которых предполагалось образование боридов титана TiB_2 (составы А) и TiB (составы В). В качестве возможных компонентов конденсированной фазы

* Автор выражает признательность к.х.н. Смирнягиной Н.Н. за помощь в проведении расчетов и обсуждение результатов.

считали – C, B, B₂O₃, B₄C, Ti, TiO, TiO₂, Ti₂O₃, Ti₃O₅, Ti₄O₇, TiB, TiB₂, TiC; в газовую фазу включали – O₂, C, C₂, C₃, C₄, C₅, CO, CO₂, B, BO, BO₂, B₂O₂, B₂O₃, B₄C, Ti, TiO, TiB.

Возможные реакции могут быть представлены в следующем виде:

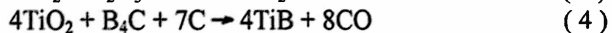
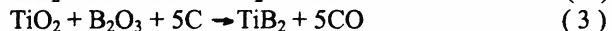
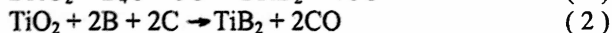
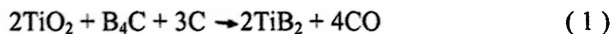


Таблица 1
Составы исходных смесей для синтеза боридов титана

Смесь	Компоненты, входящие в смесь	Соотношение компонентов
А (TiB ₂)	TiO ₂ :B ₄ C:C	2 : 1 : 3
	TiO ₂ :B:C	1 : 2 : 2
	TiO ₂ :B ₂ O ₃ :C	1 : 1 : 5
В (TiB)	TiO ₂ :B ₄ C:C	4 : 1 : 7
	TiO ₂ :B:C	1 : 1 : 2
	TiO ₂ :B ₂ O ₃ :C	2 : 1 : 7

Показано, что температура начала образования диборида титана TiB₂ (он представляет наибольший интерес с точки зрения функциональных свойств покрытия) зависит от общего давления в системе и от состава исходной смеси.

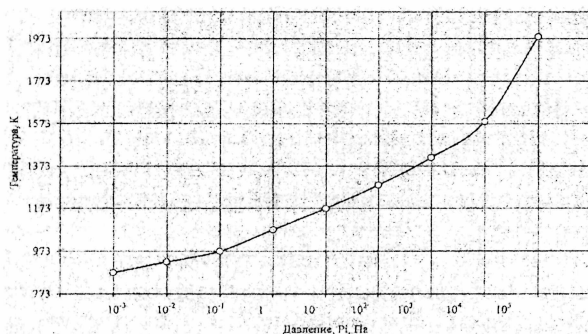


Рис. 1 Зависимость температуры начала образования боридов титана TiB₂ от давления.

На рис. 1 показана зависимость температуры начала образования боридов титана TiB₂ (конденсированная фаза) в смеси с соотношением Ti:B:C:O=

= 1:2:2:2 в зависимости от общего давления. При давлении 10^4 Па взаимодействие оксида титана TiO_2 с различными борированными компонентами (B_2O_3 , B_4C , В) начинается при температурах 1500-1600 К, а при давлении 10^{-3} - 10^{-4} Па температура начала образования снижается до 850-900 К.

В конденсированном состоянии во всех исследованных составах возможно существование фаз С, B_2O_3 , TiO_2 , Ti_2O_3 , TiO и TiC . Образование диборида титана TiB_2 наблюдается по результатам расчетов при температуре 873 К (рис.2а). В смесях с участием карбида бора или бора, первоначально должно произойти образование в конденсированном состоянии оксида бора B_2O_3 . Только по завершении этого превращения происходит образование карбида титана TiC , а затем в системе появляется диборид титана.

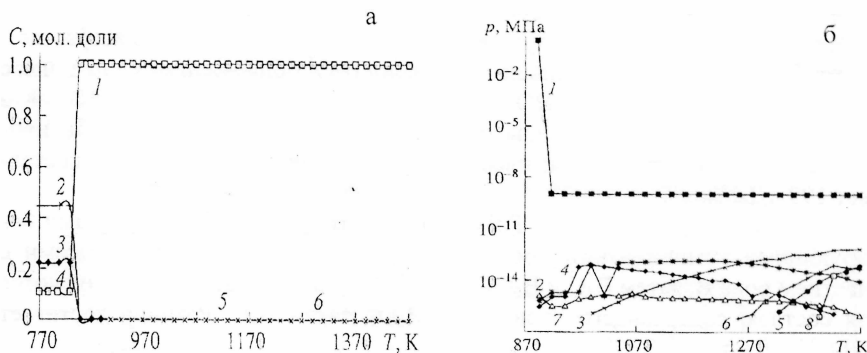


Рис. 2 Зависимость количества образующихся фаз (С-мольная доля, Р-парциальное давление) от температуры нагрева смеси состава А ($TiO_2:B_4C:C=2:1:3$): а - конденсированные фазы (1 – TiB_2 , 2 – С, 3 – B_2O_3 , 4 – TiC , 5 – Ti_2O_3 , 6 – TiO); б – газообразные фазы (1 – CO , 2 – CO_2 , 3 – BO , 4 – B_2O_2 , 5 – Ti , 6 – TiO , 7 – B_2O_3 , 8 – TiO_2).

В газовой фазе наиболее высокое парциальное давление в интервале температур 873-1813 К имеет CO (рис.2б). Кроме CO в газовой фазе обнаруживается присутствие CO_2 , содержание которого во всем температурном интервале остается почти неизменным.

При повышении температуры в системе изменяется содержание различных оксидов бора. Содержание BO увеличивается с температуры 923 К, а содержание B_2O_2 при этом уменьшается. При температурах выше 1223 К в газовой фазе появляются оксиды титана TiO_2 , TiO и пары титана Ti .

Формирование диборида титана TiB_2 проходит через стадию образования карбида титана TiC . Величина теплового эффекта ΔH химического превращения $TiC+B_2O_3$ с образованием диборида титана TiB_2 составляет 177-179 кДж/моль. В смесях возникает незначительный избыток оксида титана Ti_2O_3 , мольная доля которого не превышает величины $N=0,0007$ и который затем при высоких температурах (выше 1330 К) начинает диссоциировать с

образованием оксида титана TiO в конденсированном состоянии и паров титана Ti и оксида титана TiO_2 в газовой фазе.

Если в качестве борлирующего компонента используется оксид бора B_2O_3 , то взаимодействие начинается с процесса диссоциации TiO_2 с образованием оксида Ti_4O_7 в интервале температур 720-770 К.

Карбид титана образуется в результате взаимодействия оксида Ti_4O_7 и углерода при температурах 810-850 К, а далее он реагирует с B_2O_3 , образуя диборид титана TiB_2 . В газовой фазе наиболее высокое парциальное давление имеет CO . В температурном интервале 700-900 К его содержание уменьшается. Кроме CO в газовой фазе присутствует CO_2 , содержание которого в температурном интервале 770-1473 К уменьшается. При повышении температуры в системе изменяется содержание различных оксидов бора. Оксид бора B_2O_3 появляется при температуре 873 К, содержание его вначале возрастает, а затем с 923 К начинает уменьшаться. Оксид B_2O_3 обнаруживается начиная с температуры 893 К, а оксид BO – с 993 К. При температурах выше 1253 К в газовой фазе появляются оксиды титана TiO , TiO_2 и пары титана Ti . Величина теплового эффекта ΔH химического превращения $\text{B} + \text{TiC} \rightarrow \text{TiB}_2 + \text{C}$ составляет 199 кДж/моль.

Синтез диборида титана TiB_2 из оксида титана TiO_2 с различными борлирующими компонентами протекает с минимальными энергозатратами с участием бора B , затем B_4C и B_2O_3 . Наибольшие энергозатраты наблюдаются для состава, содержащего оксид бора B_2O_3 , затем B_4C . Разница достигает 550-600 кДж/кг и 2-3 кДж/кг.

Расчеты показали, что в смесях с соотношением компонентов А (табл.1) наблюдается недостаток углерода. Избыточные количества карбида титана TiC и оксида бора B_2O_3 реагируют при температурах 930-1000 К с образованием оксида титана Ti_2O_3 в конденсированной фазе, при этом бор в виде оксида BO выносится в газовую фазу. Для предотвращения этого процесса необходимо ввести в систему некоторый избыток углерода. Расчеты показывают, что допустимо его превышение от стехиометрического состава до 0,5-1,0 мол.%. Введение такого количества углерода приводит к формированию однофазного диборида титана.

Этот результат имеет большое значение для технологии электронно-лучевого борирования. При таком способе борирования углерод присутствует в качестве примеси, попадающей в боридный слой из борлирующей обмазки. Свободный углерод появляется в системе в результате термического разложения органического связующего, в состав которого входит полимер.

Таким образом, расчеты показали, что образование диборидов титана происходит при существенно более низких температурах, чем температуры получения порошка боридов.

Термодинамическими расчетами установлено также, что борид титана TiB (составы В в табл. 1) в конденсированном состоянии не образуется ни при увеличении давления в диапазоне от 10^{-3} до 10^5 Па, ни при повышении температуры до 3000 К. В смесях с соотношением компонентов $\text{TiO}_2:\text{C}$, рав-

ным 2:3 или 1:5, независимо от борирующего компонента идет образование диборида титана TiB_2 и карбида TiC . С повышением температуры конденсированная фаза переходит в газовую, с частичной ионизацией последней. Образование боридов титана TiB обнаружено только в газовой фазе при давлении 10^4 Па в температурном интервале 2850-2950 К. Температурный интервал образования боридов титана TiB уменьшается с 2450-2650 К при давлении 10^3 Па до 1900-2150 К при давлении 10^{-1} Па. Дальнейшее снижение давления в системе не приводит к образованию этого боридов титана.

Система V-B-C-O. Рассмотрено взаимодействие оксида ванадия V_2O_3 с различными соединениями бора (B , B_4C , B_2O_3) в присутствии углерода для стехиометрических составов (табл. 2), в которых предполагалось образование боридов ванадия VB_2 (составы А), V_3B_4 (составы В) и VB (составы С).

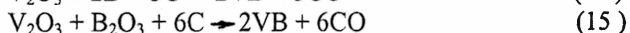
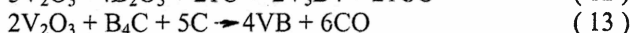
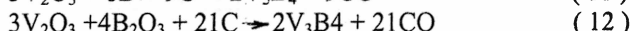
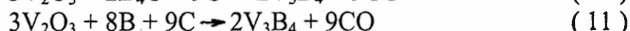
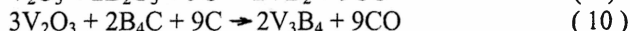
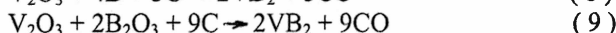
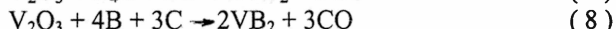
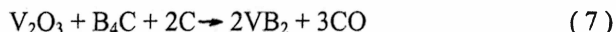
Возможными компонентами конденсированной фазы в системе считались – C , B , B_2O_3 , B_4C , V , VO , V_2O_3 , V_2O_5 , V_2O_4 , V_3B_4 , VB , VB_2 , VC ; для газовой фазы предполагалось присутствие – O_2 , C , CO , CO_2 , B , BO , BO_2 , B_2O_2 , B_2O_3 , B_4C , V , VO , VO_2 .

Таблица 2

Составы исходных смесей для синтеза боридов ванадия

Смесь	Компоненты, входящие в смесь	Соотношение компонентов
А (VB_2)	$V_2O_3:B_4C:C$	1 : 1 : 2
	$V_2O_3:B:C$	1 : 4 : 3
	$V_2O_3:B_2O_3:C$	1 : 2 : 9
В (V_3B_4)	$V_2O_3:B_4C:C$	3 : 2 : 9
	$V_2O_3:B:C$	3 : 8 : 9
	$V_2O_3:B_2O_3:C$	3 : 4 : 21
С (VB)	$V_2O_3:B_4C:C$	2 : 1 : 5
	$V_2O_3:B:C$	1 : 2 : 3
	$V_2O_3:B_2O_3:C$	1 : 1 : 6

Возможные реакции могут быть представлены в следующем виде:



Образование борида ванадия VB_2 (составы А) происходит через стадии формирования карбида ванадия VC и борида ванадия V_3B_4 . Температура начала образования борида зависит от давления в системе. На рис.3 приведены температуры образования VB_2 , V_3B_4 в зависимости от давления для смеси $V:B:C:O$ (составы С). При давлении 10^6 Па взаимодействие оксида ванадия V_2O_3 с различными борирующими компонентами (B_2O_3 , B_4C , C) начинается при температурах 2400-2450 К, а при давлении 10^{-2} – 10^{-3} Па температура снижается до 850-900 К. Образование борида ванадия V_3B_4 при давлении 10^6 Па происходит при температурах 1600-1620 К, а уменьшение давления до 10^3 Па приводит к его получению при 830-850 К.

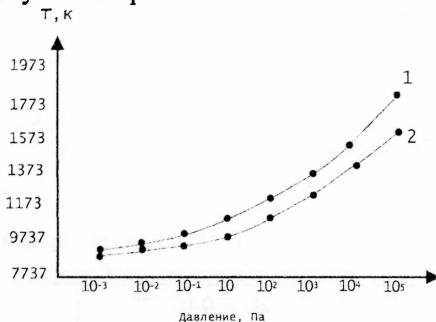


Рис. 3 Зависимость температуры начала образования боридов ванадия VB (1) и V_3B_4 (2) от давления.

В конденсированном состоянии в составах А возможно существование фаз C , B_2O_3 , V_2O_3 , VO и VC . Образование борида ванадия VB_2 наблюдается при температуре 883 К (рис. 4а). Величина теплового эффекта ΔH химического превращения $VC + B_2O_3 \rightarrow VB_2$ составляет 157 кДж/моль. В смесях с участием карбида бора или бора (B_4C, B) первоначально должно произойти фазовое превращение с образованием оксида бора B_2O_3 . Только по завершении этого превращения происходит образование карбида ванадия VC , а затем в системе формируется борид V_3B_4 .

В газовой фазе в составах С наиболее высокое парциальное давление в интервале температур 873-1813 К имеет CO (рис. 4б). Оксид бора BO появляется в системе при температуре 963 К, оксид бора B_2O_2 существует в интервале температур 873-1313 К, а температурный интервал образования оксида бора B_2O_3 – 873-973 К. При температурах выше 1313 К в газовой фазе появляются пары бора B , а выше 1573 К – пары ванадия.

Расчеты показали, что в стехиометрических составах А наблюдается недостаток ванадия. В стехиометрических смесях возникает незначительный избыток оксида бора B_2O_3 и углерода, мольная доля которых не превышает величины $N=0,0005$, и которые затем при температурах 930-950 К начинают взаимодействовать с образованием B_4C . В газовой фазе наблюдаются про-

цессы диссоциации паров оксида бора B_2O_3 с формированием паров BO , а затем B . При температурах выше 1600 К должна наблюдаться диссоциация VB_2 , продуктами которой будут V_3B_4 и пары ванадия.

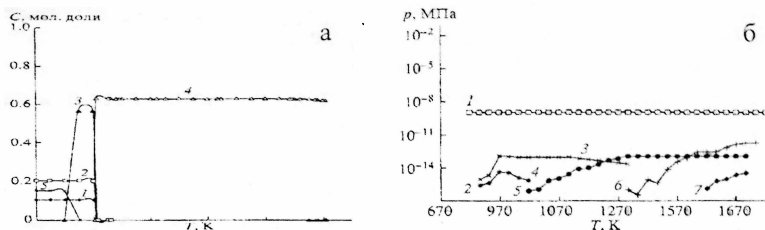


Рис. 4 Зависимость количества образующихся фаз (С-мольная доля, Р-парциальное давление) от температуры нагрева смеси состава С ($V_2O_3 : B_4C : C = 2:1:5$): а) конденсированные фазы (1 – С, 2 – B_2O_3 , 3 – V_3B_4 , 4 – VB_2 , 5 – VC); б) газообразные фазы (1 – CO , 2 – CO_2 , 3 – B_2O_2 , 4 – B_2O_3 , 5 – BO , 6 – B , 7 – V).

Синтез боридов VB_2 из оксида ванадия V_2O_3 и оксида бора B_2O_3 протекает аналогичным образом. Отличием является недостаток углерода, избыточные количества оксида бора приводят к испарению последнего и появлению его паров в газовой фазе. При температурах выше 1573 К наблюдается диссоциация борид ванадия VB_2 с образованием борид ванадия V_3B_4 в конденсированном состоянии и паров бора B и ванадия V .

Формирование борид ванадия V_3B_4 (составы В) происходит также через стадию синтеза карбида ванадия VC , а затем при температуре 833 К образуется V_3B_4 . Величина теплового эффекта ΔH химического превращения VC

V_3B_4 составляет 157 кДж/моль. Незначительные избыточные количества карбида ванадия VC и оксида бора B_2O_3 взаимодействуют при температуре 993 К с газовой фазой, состоящей преимущественно из оксида углерода CO , с образованием в конденсированном состоянии оксида ванадия V_2O_3 . При температурах выше 1023 К начинается диссоциация оксида ванадия V_2O_3 с образованием VO и паров VO_2 и V в газовой фазе. Согласно термодинамическим расчетам, борид ванадия V_3B_4 достаточно термически устойчив. При температурах выше 1600 К наблюдается ионизация паров $V_3B_4^+$.

Борид ванадия VB (составы С) образуется при температуре 1113 К в результате взаимодействия борид ванадия V_3B_4 с карбидом ванадия VC . Величина теплового эффекта ΔH химического превращения $V_3B_4 + VC \rightarrow VB_2$ составляет 68 кДж/моль. Борид ванадия VB устойчив до температур 1593 К. При дальнейшем повышении температуры наблюдается взаимодействие с газовой фазой (CO), в результате которого образуется борид ванадия V_3B_4 .

Синтез борид ванадия VB_2 из оксида ванадия V_2O_3 с различными борлирующими компонентами протекает с минимальными энергозатратами с участием бора B , затем B_4C и B_2O_3 . Наибольшие энергозатраты наблюдаются для состава с участием оксида бора B_2O_3 , затем B_4C . Разница достигает 950

Анализ термодинамических расчетов, на примере образования боридов титана и ванадия, позволил определить оптимальные условия образования боридов тугоплавких металлов: в качестве борирующего компонента выбран карбид бора B_4C . Некоторый недостаток углерода в смесях можно компенсировать введением органического связующего, которое обычно используется в борирующих обмазках для связки и придания технологичности при нанесении последней на обрабатываемую поверхность.

На основании полученных результатов термодинамических расчетов, осуществлен синтез боридов тугоплавких металлов (титана, ванадия, хрома и вольфрама) на поверхности образцов, изготовленных из углеродистых сталей Ст3, 20, 45, 60 и У8. На полированную поверхность образцов наносили обмазку, в состав которой входили: оксиды (TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , WO_3), карбид бора (B_4C), углерод, а также органическое связующее – раствор (1:10) клея БФ-6 в ацетоне. Образцы обрабатывали в вакууме при давлении $P=2 \times 10^{-3}$ Па электронным пучком с удельной мощностью $P_{уд}=(2,1+2,8) \times 10^3$ Вт/см² в течении $\tau=1+5$ мин.

Третья глава «Фазовый состав и структура слоев после электронно-лучевого и твердофазного борирования» посвящена исследованию структуры слоев на основе боридов титана, ванадия, вольфрама, хрома и железа, полученных электронно-лучевым и твердофазным борированием.

Проведено исследование влияния параметров низкоэнергетического электронного пучка на структуру и свойства сталей. Методом мессбауэровской спектроскопии установлено, что используемые в работе режимы электронно-лучевой обработки (ток электронного пучка до 25 мА, ускоряющее напряжение до 25 кВ, удельная мощность до $(4+5) \times 10^4$ Вт/см²), приводят к образованию в поверхностных слоях сталей дефектов кристаллического строения (вакансий). Увеличение времени облучения повышает концентрацию дефектов.

Рентгеноструктурным анализом установлено, что изменения в поверхностных слоях, вызванные электронно-лучевой обработкой, оказывают заметное влияние на последующее борирование:

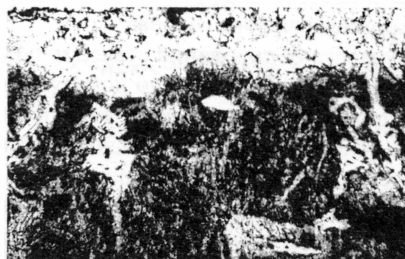
- толщина боридного слоя в предварительно облученных образцах больше, чем в необлученных;
- боридный слой имеет меньшие напряжения;
- образцы, предварительно обработанные электронным пучком, имеют боридный слой с меньшей текстурой (столбчатостью).

Одновременно со структурными изменениями, вызванными действием электронного пучка, в поверхностных слоях происходит нагрев. В результате такого комплексного воздействия (увеличение количества дефектов кристаллического строения, разогрев поверхности, снижение температуры начала формирования боридов в условиях вакуума), при ЭЛБ(ТМ) на поверхности железоуглеродистых сплавов формируются слои на основе боридов Ti, V,

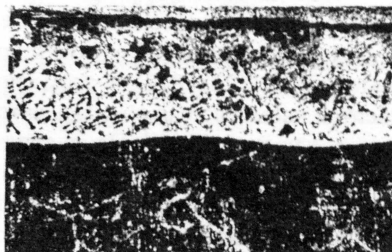
W, Cr и Fe с особой структурной композицией, недоступной при обычных условиях нагрева (Рис. 5, 6 и 7).

Показано, что на структурообразование слоев существенное влияние оказывает параметры электронно-лучевого нагрева (удельная мощность и время обработки). В соответствии с предложенными Круковичем М.Г. названиями механизмов формирования слоев на основе боридов, формирование слоев может происходить по диффузионному (Рис. 5а, г), по диффузионно-кристаллизационному механизму (Рис. 5б), либо из жидкой фазы (Рис. 5в).

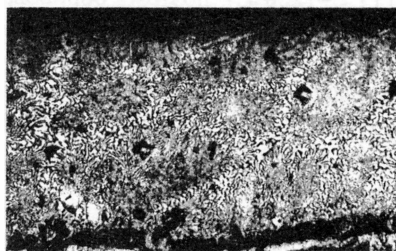
Указанное выше комплексное воздействие электронного пучка в условиях высокого вакуума приводит к ускорению процессов диффузии, а значит к сокращению времени формирования слоев по диффузионному механизму.



а. $P_{уд}=2,8 \times 10^3$ Вт/см², $\tau=3$ мин.



б. $P_{уд}=2,6 \times 10^3$ Вт/см², $\tau=5$ мин.



в. $P_{уд}=2,8 \times 10^3$ Вт/см², $\tau=5$ мин.



г. $P_{уд}=2,4 \times 10^3$ Вт/см², $\tau=1,5$ мин.

Рис. 5 Микроструктура слоев на основе боридов титана (а, $\times 200$), ванадия (б, $\times 250$), хрома (в, $\times 400$) и вольфрама (г, $\times 500$).

При формировании слоев по диффузионно-кристаллизационному механизму структуру слоя определяет количество жидкой фазы. При относительно малом количестве жидкой фазы в слое (не более 25-30%), борированный слой состоит из отдельных дисперсных боридов распределенных в мягком твердом растворе (псевдоэвтектический слой, рис. 5б). При более высоком содержании жидкой фазы борированный слой имеет эвтектическую структуру (рис. 5в).

Рентгенофазовым анализом установлено, что на поверхности металла

образуются бориды в соответствии с их фазовыми диаграммами. Определены параметры элементарных ячеек: для TiB_2 $a=3,027(4)$ Å, $c=3,220(5)$ Å, для VB_2 $a=3,000(3)$ Å, $c=3,060(5)$ Å, для CrB_2 $a=2,948(4)$ Å, $c=3,082(5)$ Å, для W_2B_5 $a=2,975(7)$ Å, $c=13,87(2)$ Å.

Применение электронно-лучевого нагрева возможно на разных стадиях формирования слоя:

1. Использование электронно-лучевого нагрева непосредственно в процессе борирования;

2. Обработка электронным пучком боридного слоя, предварительно сформированного одним из методов традиционного (например, твердофазным) борирования (комбинированный способ).

Исходя из этого, разработаны два способа получения слоев на основе боридов железа с применением электронно-лучевого нагрева.

1 способ. «Способ электронно-лучевого борирования сталей и чугунов» (патент РФ № 2186872). В этом способе на обрабатываемую поверхность наносится насыщающая обмазка, затем производится нагрев электронным пучком в вакууме 2×10^{-3} Па в течение 4-5 минут при удельной мощности $(2+2,5) \times 10^4$ Вт/см². Изменяя состав насыщающей обмазки и параметры электронно-лучевого нагрева, можно управлять структурообразованием боридного слоя: изменять толщину слоя, получать слои с различными структурными составляющими.

При формировании слоев из обмазок, обработка поверхности происходит вблизи эвтектических температур ($T_{эвт}=1200^\circ\text{C}$), поэтому борированные слои имеют эвтектическую структуру (рис. 6). Согласно рентгенофазового анализа слои состоят из боридов железа FeB , Fe_2B и α -твердого раствора.

Показано, что при формировании слоев из обмазки на основе карбида бора (рис. 6а, б), слой состоит из округлых частиц, расположенных на поверхности и эвтектики. Округлые частицы являются первичными кристаллами боридов FeB_2 , что соответствует энтропийному критерию устойчивости кристаллов ограниченной формы при кристаллизации в условиях, приближенных к равновесным. Согласно этому критерию, если значение энтропии плавления $\Delta S \leq 8,35$ Дж/(моль·К), кристаллы имеют округлую форму. Согласно литературным данным, для бориды железа Fe_2B энтропия плавления составляет $\Delta S=6,29$ Дж/(моль·К).

Боридный слой, сформированный из обмазки на основе аморфного бора, имеет другую структуру (рис. 6в, г). Он состоит из частиц различной формы: ромбической, призматической, дендритной. В данном случае форма кристаллов определяется типом решетки бориды железа Fe_2B . Fe_2B имеет объемно-центрированную тетрагональную кристаллическую решетку. При формировании слоя из обмазки, содержащей бор аморфный, кристаллы бориды железа наследуют форму элементарной ячейки. Вследствие этого первичные кристаллы боридов имеют форму ромбов, параллелограмов, обусловленную разными углами наклона кристаллической решетки (призмы) и плоскости шлифа.

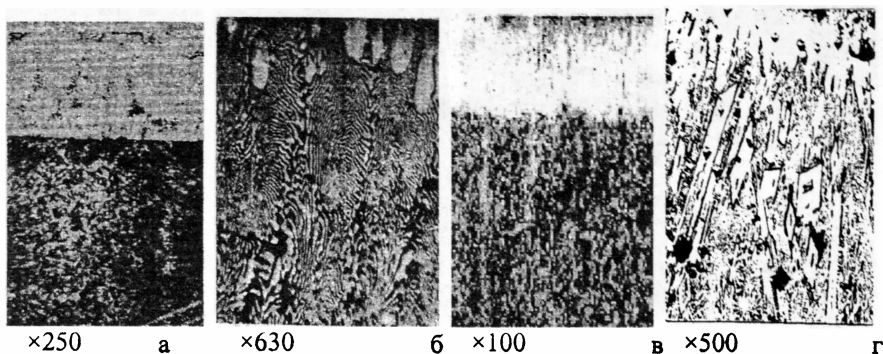


Рис. 6 Микроструктура боридных слоев, сформированных на стали 45 при электронно-лучевом борировании из обмазки на основе карбида бора B_4C (а, б) и аморфного бора (в, г), $P_{уд}=2,0 \times 10^4$ Вт/см², $\tau = 3$ мин.

Слой, полученные этим способом, имеют значительную толщину (до 400-500 мкм). Однако, при этом не сохраняется шероховатость, а иногда и форма обрабатываемой поверхности, что требует последующей механической обработки.

2 способ. «Способ комбинированного борирования углеродистой стали» (Патент РФ №2210617). Методом твердофазного борирования в порошковой смеси в контейнере с плавким затвором на поверхности углеродистых сталей Ст3 и 45 получали борированный слой с толщиной боридной зоны 80-90 мкм. Насыщающая смесь состояла из 100% B_4C , температура обработки 940 °С, время обработки 3 часа. Затем производили обработку поверхности электронным пучком в вакууме при удельной мощности $2,9 \times 10^4$ Вт/см² в течение 15-50 сек без оплавления поверхности.

Показано, что структура слоя при комбинированном способе борирования также определяется параметрами электронно-лучевого нагрева (рис. 7).

Температура электронно-лучевого нагрева, в данном случае, составляет 1050-1100 °С. С увеличением времени нагрева происходит постепенное изменение формы и размеров боридов. Согласно РФА боридный слой после твердофазного борирования состоит из FeB и Fe_2B . С помощью мессбауэровской спектроскопии установлено, что слой содержит также Fe_3B и Fe_{1+x} (табл.3).

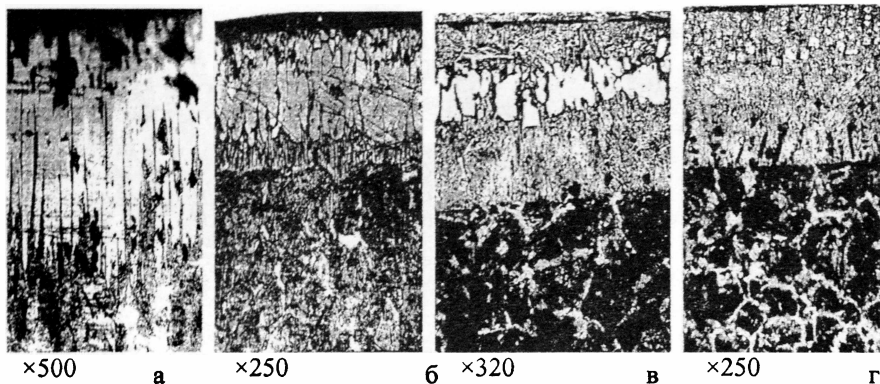


Рис. 7 Микроструктура слоя после комбинированного способа борирования: а-исходный боридный слой; б, в, г-боридный слой после обработки электронным пучком в течение 15, 30 и 50 сек.

Электронно-лучевой нагрев приводит к тому, что в боридных слоях происходят сложные процессы, обусловленные комплексным воздействием электронного пучка на поверхность (повышение температуры и образование точечных дефектов). В результате такого воздействия изменяется соотношение фаз: количество богатых бором фаз на поверхности уменьшается, а количество бедных бором фаз увеличивается (табл. 3). Идет постепенное растворение боридных кристаллов в твердом растворе, что приводит к изменению их формы и размеров. В итоге, на поверхности формируются слои с особой структурной композицией (типа «китайский иероглиф»). Доказательством того, что определяющую роль в этом процессе «играет» электронный пучок, служит тот факт, что печной нагрев боридных слоев не приводит к получению слоев с такой структурой. При нагреве и выдержке борированных слоев в печи при температуре $T=900-1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, наблюдается лишь постепенное уменьшение толщины боридной зоны (рис. 8).

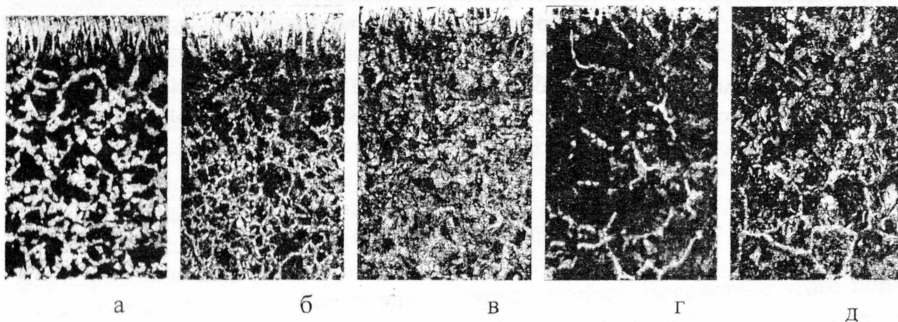


Рис. 8 Влияние печного нагрева на толщину боридного слоя ($\times 250$).

Таблица 3

Фазовый состав боридного слоя, %

Глубина опреде- ления, мкм	Твердофазное борирование				Комбинированное борирование			
	FeB	Fe ₂ B	Fe ₃ B	FeB _{1+x}	FeB	Fe ₂ B	Fe ₃ B	FeB _{1+x}
0,1	21,19	14,06	16,70	48,05	10,16	62,00	2,49	25,35
20	17,96	58,99	4,45	18,60	10,22	69,32	5,12	15,34

В четвертой главе «Механические и коррозионные свойства слоев, полученных при электронно-лучевом борировании» исследованы свойства слоев на основе боридов железа и тугоплавких металлов.

Механические свойства. В табл. 4 приведены значения микротвердости слоев после электронно-лучевого борирования.

Таблица 4

Микротвердость слоев

№	Обработка	Марка материала	Фазовый состав	HV, кг/мм ²
1	Электронно-лучевое боротитанирование	Ст3	TiB ₂ , Fe _α	640 – 1345
2	Электронно-лучевое борованадирование	Ст3	VB ₂ , Fe _α	480 – 1100
3	Электронно-лучевое борвольфрамирование	Ст3	W ₂ B ₅ , Fe ₃ C, Fe _α	800 – 1600
4	Электронно-лучевое борохромирование	Ст3	CrB ₂ , FeB, FeB ₂ , Fe _α	810 – 1420
5	Электронно-лучевое борирование	45	FeB, Fe ₂ B, Fe ₃ C, Fe _α	650 – 1450
6	Твердофазное борирование	45	FeB, Fe ₂ B, Fe ₃ B, FeB _{1+x}	1950 – 2050
7	Комбинированное борирование	45	FeB, Fe ₂ B, Fe ₃ B, FeB _{1+x} , Fe _α	560 – 1650

Как известно, наряду с высокой твердостью, боридные слои имеют повышенную хрупкость. Проведенные исследования показали, что использование электронного пучка на разных стадиях формирования слоев, позволяет снизить хрупкость и повысить пластичность. В таблице 5 приведена сравнительная оценка показателей хрупкости ($\sigma_{ск}$) и пластичности ($\epsilon_{пред}$) слоев, полученных различными способами борирования.

Напряжение скола ($\sigma_{ск}$) является интегральной характеристикой хрупкости слоя, самопроизвольно учитывающей физико-механические свойства самих боридов (микротвердость, модуль упругости), фазовый состав, соотношение фаз, их дисперсность и взаимное расположение в слое и на поверх-

ности, напряженное состояние слоя и его пластичность. Определяется $\sigma_{ск}$ по следующей формуле:

$$\sigma_{ск} = 0,174P / (2L^2 + CL) \quad (16)$$

где, P - нагрузка на индентор при измерении микротвердости; L – минимальное расстояние от центра отпечатка до края образца; C – диагональ отпечатка.

Таблица 5

Хрупкость и пластичность слоев

№	Электронно-лучевое боротитанирование	Марка материала	$\epsilon_{пред}$	$\sigma_{ск}$, МПа	Балл хрупкости
1	Электронно-лучевое боротитанирование	Ст3	1,24	390	2
2	Электронно-лучевое борованадирование	Ст3	1,72	490	2
3	Электронно-лучевое боровольфрамирование	Ст3	1,19	340	3
4	Электронно-лучевое борохромирование	Ст3	1,51	425	3
5	Электронно-лучевое борирование	45	1,65	484	3
6	Твердофазное борирование	45	1,13	245	4
7	Комбинированное борирование	45	1,38	414	2

Предельная деформация ($\epsilon_{пред}$) является величиной предельной пластичности материала, учитывающей пластическую деформацию (диагональ отпечатка) и разрушение материала (длина трещины) и определяется по формуле (Скуднов В.А.):

$$\epsilon_{пред} = D_{отп} / L_{тр} \quad (17)$$

где, $D_{отп}$ - диагональ отпечатка; $L_{тр}$ – длина трещины между отпечатками.

Исследование $\sigma_{ск}$ и $\epsilon_{пред}$ позволило дать оценку пластическим свойствам слоев на основе боридов железа как на поверхности, так и в глубине слоя.

Снижение хрупкости слоев на основе боридов железа, в случае применения электронного пучка при борировании, подтверждается и тем, что для возникновения трещин при изгибе в таких слоях требуются гораздо большие усилия.

Важными механическими характеристиками поверхностного слоя материала является твердость при царапани НГ и удельная энергия локального разрушения ω , определяемые склерометрическим методом. На рис. 9 приве-

дены диаграммы царапания для боридных слоев. Анализ диаграмм показал, что в результате электронно-лучевого нагрева величина HGV₅ (индентор - алмазная пирамидка Виккерса, глубина внедрения 5 мкм) боридного слоя уменьшилась с 83914 МПа до 80561 МПа, что согласуется с уменьшением микротвердости. Удельная же энергия локального разрушения ω увеличилась с 112038 МДж/м² до 123118 МДж/м². Эти результаты свидетельствуют о том, что обработка электронным пучком повышает абразивную износостойкость слоя.

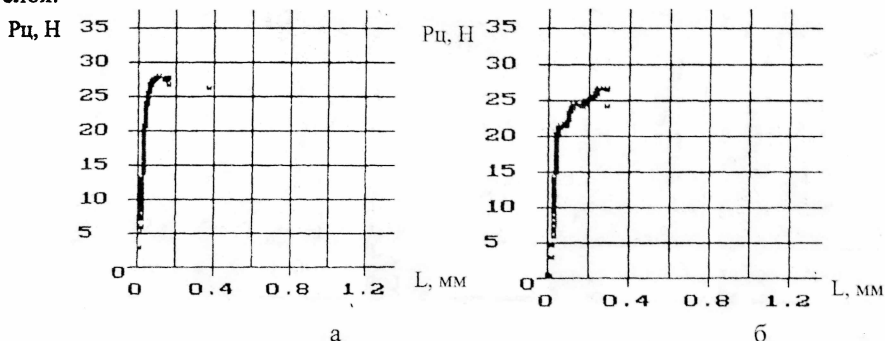


Рис. 9 Диаграммы царапания исходного боридного слоя (а) и боридного слоя, обработанного электронным пучком (б).

Исследования теплостойкости показали, что при нагреве происходит постепенное снижение микротвердости боридных слоев. Наиболее заметное снижение микротвердости при температуре 900 °С отмечено в слоях, полученных при твердофазном борировании (-24%). Снижение микротвердости слоев, полученных при комбинированном и электронно-лучевом борировании при аналогичной температуре составило, соответственно, -18% и -14%.

Установлено также, что в результате нагрева боридных слоев, начиная с температуры 700 °С в слоях, полученных твердофазным борированием, возникают трещины (рис. 10). Зарождение трещин начинается с поверхности. Повышение температуры нагрева приводит к росту трещины в глубь слоя и к ее раскрытию. В слоях, полученных при электронно-лучевом и комбинированном способах борирования, трещины не обнаружены. Отсутствие термических трещин обусловлено гетерогенностью слоев, сочетающих твердые (хрупкие) и более пластичные структурные составляющие.

Трибологические свойства. Испытания на износостойкость боридных слоев, показали, что наибольшей износостойкостью на углеродистых сталях обладают слои, полученные комбинированным борированием, а на чугунах – твердофазным борированием. Так например, у образцов из СЧ20 износостойкость после твердофазного борирования, по сравнению с исходным состоянием, увеличилась в 8-9 раз, после ЭЛБ в 5-6, а после комбинированного в 7-8 раз.

Коррозионная стойкость. Исследование коррозионной стойкости проводили массовым методом согласно ГОСТ 9.905-82. В качестве агрессивной среды использовали 10%-ый водный раствор H_2SO_4 и HNO_3 . Установлено, что коррозионная стойкость (уменьшение массы) образцов после всех способов борирования повышается в несколько раз по сравнению с необработанными. Показано, что изменение количественного соотношения богатых и бедных бором фаз на поверхности слоя, вызванное воздействием электронного пучка, приводит к снижению скорости коррозии.

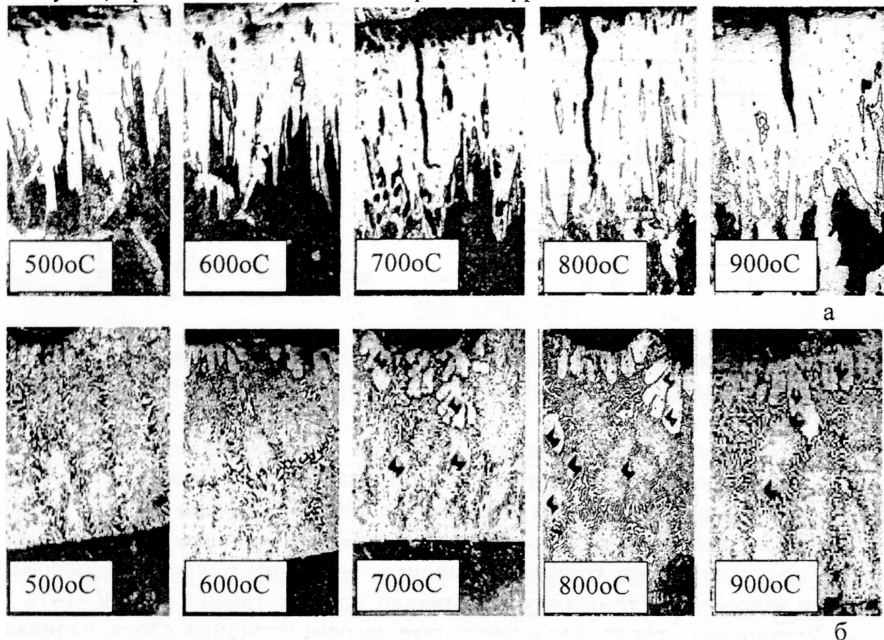


Рис. 10 Влияние температуры нагрева на микроструктуру слоев на основе боридов железа (сталь 45): а - твердофазное борирование, б – электронно-лучевое борирование.

В пятой главе «Разработка металлургической концепции технологии электронно-лучевого борирования железоуглеродистых сплавов с получением на поверхности боридов тугоплавких металлов» приводятся расчеты по оптимизации режимов электронно-лучевого борирования, предлагается механизм формирования слоев при ЭЛБ(ТМ).

Механизм ЭЛБ(ТМ). Пучок электронов, направленный на поверхность, проникает в глубь образца. Глубина проникновения электронов при ускоряющем напряжении до 30 кВт составляет 4 -5 мкм. До 25% мощности пучка уходит на отражение, менее 1% на тепловое излучение и менее 1 % на рентгеновское излучение, термоэлектронную эмиссию и вторичные электроны. В

результате торможения электронов в металле, их кинетическая энергия превращается в тепловую, что приводит к повышению температуры в тонком поверхностном слое. При достижении этой температуры до определенных значений, начинается синтез боридов тугоплавких металлов. Часть бора при этом диффундирует в поверхностные слои, чему способствует температура и наличие дефектов кристаллического строения, вызванное действием пучка электронов. В результате на поверхности железоуглеродистого сплава формируется слой на основе боридов тугоплавких металлов и твердого раствора бора в железе. При определенных условиях концентрация бора в железе может стать достаточной для образования боридов железа, распределенных в твердом растворе в виде дисперсных частиц.

При увеличении продолжительности электронно-лучевого нагрева поверхность оплавляється. За счет кинетической энергии электронов происходит перемешивание тонкого оплавленного слоя. Глубина слоя при этом увеличивается и может достигать нескольких сотен микрометров.

Механизм комбинированного борирования.

В результате процесса электронно-лучевого воздействия кинетическая энергия сформированного в вакууме электронного пучка превращается в тепловую энергию в зоне обработки. При этом, в месте контакта электронного пучка с поверхностью происходят упругие столкновения электронов с атомами железа образца. В результате происходит образование точечных дефектов (вакансий и междоузельных атомов), при этом ионизируются и смешаются из структурных положений в решетке в основном легкие атомы бора. В результате сильного разогрева поверхностных слоев под действием падающего пучка электронов ($T \sim 1100^\circ\text{C}$) точечные дефекты начинают диффундировать от поверхности образуя новые дефектные зоны, что приводит к существенному увеличению скорости диффузии атомов бора вглубь образца по межзеренным границам вследствие сильного градиента температур. Кроме того, параллельно с этим происходит рассеяние атомов бора из поверхностного монослоя под действием электронного пучка. Процесс распыления приводит к резкому уменьшению количества расположенной на поверхности наиболее насыщенной бором неупорядоченной фазы FeB_{1+x} с концентрацией бора $x > 0.4$. В результате всех этих процессов происходит обеднение по бору фаз приповерхностной области. Происходящая деструкция неупорядоченных фаз и диффузия бора вглубь образца приводит к рекристаллизации фаз в пользу более устойчивой, при существующей в приповерхностном слое температуре 1100°C , фазы Fe_2B . Причем скорость этих превращений в тонком приповерхностном слое глубиной ~ 0.3 мкм выше, чем в более толстом слое глубиной до 20 мкм, что обусловлено градиентом температур и ограниченным самым поверхностным слоем процессом распыления бора.

Основываясь на результатах термодинамических расчетов и полученных экспериментальных данных, основные металлофизические положения формирования на поверхности железоуглеродистых сплавов слоев на основе боридов титана, ванадия, хрома, вольфрама и железа при электронно-

лучевом нагреве в вакууме могут быть сформулированы следующим образом:

1. Обязательным условием формирования слоев на основе боридов тугоплавких металлов способом восстановления из оксидов соответствующих металлов на поверхности железоуглеродистых сплавов является наличие вакуума и нагрев обрабатываемой поверхности электронным пучком.
2. В качестве связующего борирующей обмазки рекомендуется использование органического связующего, при разложении которого в процессе нагрева углерод участвует в реакциях синтеза боридов тугоплавких металлов.
3. Нецелесообразны попытки увеличения толщины борируемого слоя за счет увеличения толщины обмазки.
4. Снижение хрупкости, повышение коррозионной стойкости слоев после ЭЛБ(ТМ) сопровождается снижением твердости.
5. Следует учитывать тот факт, что получение слоев значительной толщины (несколько сотен микрон) требует последующей механической обработки.
6. Применение ЭЛБ для повышения износостойкости более эффективно для углеродистых сталей, чем для чугунов.

В шестой главе «Разработка технологии и оборудования для ЭЛБ» описывается технология ЭЛБ(ТМ), с учетом выполненного анализа конструктивных особенностей оборудования для электронно-лучевой обработки и разработанных критериев создания техники для регламентированного электронно-лучевого нагрева под химико-термическую обработку, дается описание разработанной конструкции специализированной установки для проведения электронно-лучевой химико-термической обработки, приводятся результаты опытно-промышленных испытаний инструмента после ЭЛБ.

Необходимо отметить, что специализированное электронно-лучевое оборудование для поверхностного упрочнения в нашей стране не выпускается. На практике, для электронно-лучевой упрочняющей обработки применяется сварочное оборудование. В настоящее время, все изготавливаемые установки для электронно-лучевой сварки снабжаются вспомогательным оборудованием, обеспечивающим возможность проведения на них упрочняющей поверхностной обработки. Вместе с тем, возрастает значение специализированного оборудования для проведения только поверхностного упрочнения.

Разработанная конструкция установки* содержит две электронные пушки ЭПА-60-04.2 с блоком управления БУЭЛ, высоковольтный выпрямитель В-ТПЕ-2-30к-2УХЛ4, вакуумные агрегаты АВП-250, АВП-160, НВПР-40-066 и две рабочие вакуумные камеры.

—* Установка разработана и изготовлена в Отделе физических проблем Бурятского научного центра СО РАН под руководством д.т.н., профессора Семенова А.П.

Остаточное давление в рабочих камерах не превышает 2×10^{-3} Па.

Блок управления электронным пучком обеспечивает фокусировку электронного пучка на объекте нагрева, перемещение пучка по окружности, прямой линии и разверстку в растр.

Стабильная работа электронной пушки в тяжелых вакуумных условиях достигается запуском дополнительного вакуумного агрегата АВП-160.

Рабочая камера №1 предназначена для обработки неподвижных образцов. В рабочей камере №2 смонтировано специальное устройство, с помощью которого образцы могут перемещаться поступательно под электронным пучком, а также совершать вращательное движение, что позволяет проводить нагрев электронным пучком всей поверхности обрабатываемой детали.

Энергетический комплекс установки содержит выпрямитель В-ТПЕ-2-30к-2УХЛ4 и блок управления электронным пучком БУЭЛ.

К числу достоинств установки относится:

- обработка объектов типа тел вращения;
- стабильный высокий вакуум;
- быстрое отсечение катодной камеры при случайном развакуумировании рабочей камеры, что обеспечивает тем самым сохранность термокаатода прямого накала от перегрева и разрушения;
- удобство загрузки, выгрузки, обслуживания и возможность установки дополнительной технологической оснастки;
- высокая защита от рентгеновского излучения;
- перезагрузка рабочей камеры без разрыва вакуума в пушке;
- замена катода и обслуживание катодной камеры без напуска воздуха в рабочую камеру.

Приведены результаты опытно-промышленных испытаний. Показано, что исследованные покрытия позволяют существенно повысить стойкость штампового инструмента, а высокая скорость и технологичность процесса электронно-лучевого борирования указывает на перспективность метода и целесообразность его широкого промышленного внедрения.

Разработана компьютерная система поддержки принятия решений для выбора оптимальных параметров электронно-лучевого борирования (СППР ЭЛБ). В основу данной системы легли экспериментальные данные по электронно-лучевому борированию, полученные автором на протяжении ряда лет. СППР ЭЛБ позволяет технологу быстро выбрать необходимые режимы обработки и проанализировать предполагаемый результат. Пользователь выбирает необходимую марку материала и способ электронно-лучевого борирования. Исходя из поставленной задачи, на экране монитора выдается информация о режимах обработки, приводятся предполагаемые структура и механические свойства. Полученный результат технолог может сопоставить с результатом твердофазного борирования.

На рис. 11 показан пример выбора режимов электронно-лучевого борирования стали 45 с помощью СППР ЭЛБ.

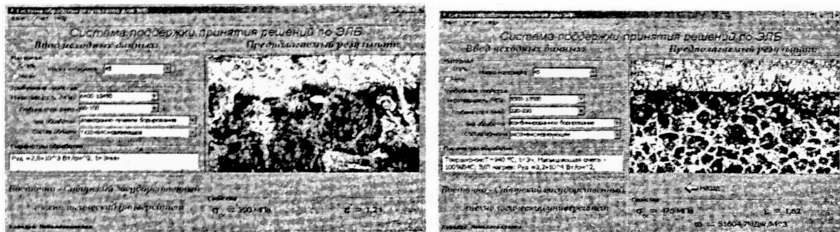


Рис. 11 Общий вид интерфейса для СППР ЭЛБ с выбранными параметрами электронно-лучевого и комбинированного борирования стали 45.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработана теория и технологии низкоэнергетического электронно-лучевого борирования с получением на поверхности железоуглеродистых сплавов боридов тугоплавких металлов (ванадия, титана, хрома и вольфрама) и железа и созданием борированных слоев пониженной хрупкости, что позволило решить крупную научно-техническую задачу, направленную на повышение работоспособности штампового инструмента

2. Установлено, что уменьшение давления приводит к снижению температуры образования боридов. Это позволяет получать в поверхностном слое бориды тугоплавких металлов с помощью электронного пучка способом восстановления, ранее невозможным при обычных условиях нагрева.

3. С термодинамических позиций определены оптимальные условия формирования боридов тугоплавких металлов на поверхности железоуглеродистых сплавов в вакууме, равновесные составы фаз и парциальные давления компонентов, рассчитаны температуры образования боридов в поверхностном слое.

4. Скорректирован фазовый состав боридного слоя. Выявлены не наблюдавшиеся ранее в боридном слое фазы: Fe_2B и FeB_{1+x} . Установлено, что в результате обработки электронным пучком соотношение фаз в боридном слое изменяется: количество фазы Fe_2B увеличивается, а количество фаз FeB , Fe_3B и FeB_{1+x} уменьшается. Изменение соотношения фаз приводит к изменению свойств поверхности: микротвердости, хрупкости, абразивной износостойкости, коррозионной стойкости.

5. Установлено, что борирование с применением электронно-лучевого нагрева приводит к формированию на поверхности железоуглеродистых сплавов слоев с особой структурной композицией, отличающейся от структуры слоев, полученных в результате традиционных способов борирования, сложным строением со специфической структурой. Особенностью такой структуры является наличие в слое боридов типа «китайский иероглиф».

Электронно-лучевое борирование позволяет значительно (в десятки раз) снизить время обработки. Полученные результаты электронно-лучевого

борирования показывают, что этот метод может создавать слои достаточной для практического использования толщины, заметно большие, чем при традиционных способах борирования.

6. Показано, что при ЭЛБ структура поверхностных слоев определяется параметрами нагрева, с помощью которых можно формировать на поверхности слои по диффузионному, диффузионно-кристаллизационному механизму, либо из жидкой фазы. Формирование слоев из жидкой фазы позволяет получать слои большей толщины (до 500 мкм) и пластичности, однако, при этом снижается качество поверхности, что требует последующей механической обработки.

7. Методами Мессбауэровской спектроскопии, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии установлено, что в формирующихся при электронно-лучевом нагреве боридных слоях уменьшаются внутренние напряжения, изменяется морфология боридных фаз, количественное соотношение богатых и бедных бором фаз. Эти структурные изменения приводят к снижению хрупкости боридного слоя.

Изменяя технологические параметры, можно получать боридные слои различной толщины и структуры, что дает возможность в широких пределах управлять физическими и механическими свойствами изделий.

8. Разработана технология упрочнения, особенностью которой является:

- наличие электронного пучка, как необходимого условия для формирования особого структурного состояния слоев на основе боридов;
- более низкие температуры формирования на поверхности железоуглеродистых сплавов боридов тугоплавких металлов.

9. Разработана и внедрена в производство компьютерная система поддержки принятия решений для выбора оптимальных параметров электронно-лучевого борирования (СППР ЭЛБ). Она позволяет пользователю (технологу) быстро выбрать необходимые режимы обработки и проанализировать предполагаемый результат.

10. Внедрен в производство технологический процесс борирования с использованием электронно-лучевого нагрева штампового инструмента, позволяющий повысить стойкость штампового инструмента и получить экономический эффект.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Сизов И.Г., Смирнягина Н.Н., Семенов А.П. Особенности электронно-лучевого борирования сталей // *Металловедение и термическая обработка металлов.* –1999. -№12. –С. 8-11.
2. Смирнягина Н.Н., Семенов А.П., Сизов И.Г. Электронно-лучевое модифицирование и борирование железоуглеродистых сплавов // *Физика и химия обработки материалов.* – 2000. -№3. –С.45-49.

3. Смирнягина Н.Н., Сизов И.Г., Семенов А.П. Термодинамический анализ синтеза боридов ванадия на поверхности железоуглеродистых сплавов // Физика и химия обработки материалов. –2001. -№2. –С.63-67.
4. Семенов А.П., Смирнягина Н.Н., Сизов И.Г. Установка для электронно-лучевой химико-термической обработки // Технология металлов. –2001. -№4. –С.32-34.
5. Шинкевич Ю.А., Корнопольцев Н.В., Сизов И.Г. Влияние оксидов металлов на скорость диффузии при борировании // Тез. докл. XXVIII научно-практ. конф. ВСТИ. –Улан-Удэ. –1989. –С.19.
6. Поверхностное упрочнение резцов из быстрорежущих сталей с помощью электронно-лучевой обработки / И.Г. Сизов, А.П. Семенов, Н.Н.Смирнягина и др. // Проблемы и перспективы развития литейного производства: Сб. мат. Международной научно-практической конференции. –Барнаул, 1999. –С.210 – 213.
7. О синтезе в вакууме боридов тугоплавких металлов / Н.Н. Смирнягина, И.Г. Сизов, Б.А. Прусаков и др. // Вестник МГТУ им.Н.Э.Баумана. Машиностроение. –2001. -№2 (43). –С.53-61.
8. Сизов И.Г., Смирнягина Н.Н., Семенов А.П. Структура и свойства боридных покрытий, полученных в результате электронно-лучевой химико-термической обработки // Металловедение и термическая обработка металлов. –2001. -№11. –С.45-46.
9. Смирнягина Н.Н., Семенов А.П., Сизов И.Г. Синтез боридов тугоплавких металлов под воздействием электронного пучка в вакууме // Вестник ВСГТУ. Технические науки. –2001. -№3. –С.18-24.
10. Сизов И.Г., Махаров Д.М. Разработка насыщающих обмазок для сульфозотирования // Тез. докл. 3-го Собрания металлословов России. –Рязань, 1996. –С.49-50.
11. Сизов И.Г., Смирнягина Н.Н., Семенов А.П. Повышение стойкости резцов из быстрорежущих сталей электронно-лучевым борированием // СТИН. – 2001. -№3. –С.28-29.
12. Электронный пучок как инструмент повышения надежности машин / И.Г. Сизов, Н.Н. Смирнягина, А.П. Семенов и др. // Проблемы механики современных машин: Сб. мат. Международной конференции: –Улан-Удэ. 2000. –Т.1 –С.150-153.
13. Патент РФ № 2186872. Способ электронно-лучевого борирования сталей и чугунов / А.П.Семенов, И.Г. Сизов, Н.Н. Смирнягина, Н.И. Коробков, Б.И. Целовальников, А.Г. Ванданов // Бюллетень изобретений ... -2002. -№22. -С.19.
14. Сизов И.Г., Смирнягина Н.Н., Семенов А.П. Модифицирование электронным пучком поверхностных слоев на различных сталях // Вестник ВСГТУ. Технические науки. –1999. -№2. –С.48-54.
15. Сизов И.Г., Смирнягина Н.Н., Семенов А.П. Структура и свойства поверхностных слоев после электронно-лучевого борирования // Сб. мат. 5-го Собрания металлословов России. –Краснодар, –2001. –С.160-163.

16. Смирнягина Н.Н., Сизов И.Г., Семенов А.П. Термодинамический анализ синтеза боридов титана на поверхности углеродистых сталей в вакууме // *Металловедение термическая обработка металлов*. –2002. –№1. –С.32-36.
17. Семенов А.П., Сизов И.Г., Смирнягина Н.Н. Формирование боридных слоев на сталях и чугунах электронным нагревом в вакууме // *Высокие технологии в промышленности России: Сб. мат. VI Международной научно-технической конференции*. –М., 2000. –С.71-79.
18. Сизов И.Г. Использование электронно-лучевого нагрева для снижения хрупкости боридного слоя // *Расчет, диагностика и повышение надежности элементов машин: Межвузовский сборник научных трудов*. –Барнаул, 2003. –С.67-70.
19. Смирнягина Н.Н., Сизов И.Г., Семенов И.Г. Термодинамическое моделирование процесса синтеза боридов переходных металлов в вакууме // *Неорганические материалы*. –2002. –Т.38, №1. –С.48-54.
20. Сизов И.Г., Смирнягина Н.Н., Семенов А.П. Формирование боридных слоев на различных сталях под воздействием мощного электронного пучка // *Высокие технологии в промышленности России: Сб. мат. V Международной научно-технической конференции*. –М., 1999. –С.155-159.
21. Сизов И.Г., Смирнягина Н.Н., Аганаев Ю.П. Применение электронно-лучевой обработки для повышения стойкости резцов из быстрорежущих сталей // *Сборник научных трудов ВСГТУ. Технические науки*. (Улан-Удэ). –1999. –Вып.7. –С.91-95.
22. Смирнягина Н.Н., Сизов И.Г., Семенов А.П. Исследование структуры поверхностных слоев после электронно-лучевого борирования железоуглеродистых сплавов // *Пленки и покрытия 2001: Труды 6 Международной конференции*. –С-Пб., –2001. –С.556 – 561.
23. Сизов И.Г., Семенов А.П., Смирнягина Н.Н. Электронно-лучевое борирование чугунов // *Прогрессивные методы ремонта и эксплуатации транспортных средств: В сб. мат. IV Российской научно-технической конференции*. –Оренбург, 1999. –С.159 – 162.
24. Сизов И.Г. Исследование фазового состава боридного слоя после обработки низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком // *Сборник научных трудов ВСГТУ. Технические науки*. (Улан-Удэ). –2003. –Вып.7. –Т.1. –С.173-182.
25. Sizov I.G., Semenov A.P., Smirnyagina N.N. On the increas of plasticity of boron layers using electron-beam boron plating // *The proceedings of 5-th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows*. –Tomsk, 2000. –V.3. –P.262-266.
26. Сизов И.Г., Смирнягина Н.Н., Семенов А.П. Электронно-лучевое борирование железоуглеродистых сплавов // *Сборник научных трудов ВСГТУ. Технические науки* (Улан-Удэ) -1999. –Вып.7. –С.95-106
27. The structure and properties of boron layers produced by the electron beam chemical-thermal treatment / N.A. Fedotova, E.V. Zaigraeva, I.G.Sizov et al

- // The proceeding of the Fourth International Young Forum of the Asia-Pacific Countries. –Vladivostok, 2001. –P.28-29.
28. Сизов И.Г., Смирнягина Н.Н., Семенов А.П. Влияние электронно-лучевой обработки на фазовый состав боридного слоя // Материаловедение и высокотемпературные технологии: Межвузовский сборник научных трудов. –Магнитогорск, 2002. –С. 70-73.
 29. Структурный анализ борированных слоев на поверхности малоуглеродистой стали до и после электронно-лучевой обработки / А.А. Новакова, И.Г.Сизов, Р.С.Гвоздовер и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. –2003. –№3. –С.99-103.
 30. Сизов И.Г. Особенности структуры и свойств боридного слоя после электронно-лучевой обработки // Транспортные проблемы Сибирского региона: Сборник научных трудов ИрГУПС (Иркутск). –2003. –С.59-62.
 31. Сизов И.Г. Фазовый состав боридного слоя после комбинированного борирования // Транспортные проблемы Сибирского региона: Сборник научных трудов ИрГУПС (Иркутск). –2003. –С.63-68.
 32. Сизов И.Г., Сенотрусов А.А., Семенов А.П., Смирнягина Н.Н. Система поддержки принятия решений для выбора оптимальных параметров электронно-лучевого борирования. –Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. -№ 2003610743. –РФ, РОСПАТЕНТ. –2003.
 33. Патент РФ №2210617. Способ комбинированного борирования углеродистой стали / И.Г. Сизов, Н.Н. Смирнягина, А.П. Семенов, Б.А. Прусаков, А.А. Новакова, Н.В. Коробков, Б.И. Целовальников // Бюллетень изобретений ... -2003. -№23. –С.24.