

Міністерство освіти і науки України
Донбаська державна машинобудівна академія (ДДМА)

ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ ЗМІЦНЕННЯ ВИРОБІВ У МАШИНОБУДУВАННІ

Монографія

Затверджено
на засіданні вченої ради
Протокол № 8 від 27.12.2018

Краматорськ
ДДМА
2020

Автори:

*В. Д. Ковальов,
В. О. Костик,
К. О. Костик,
Я. В. Васильченко,
М. В. Шаповалов.*

Рецензенти:

Клочко О. О., д-р техн. наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут».

Калафатова Л. П., д-р техн. наук, професорка, Донецький національний технічний університет.

Ковальов В. Д.

і – 67 Інноваційні технології зміцнення виробів у машинобудуванні: монографія / В. Д. Ковальов, В. О. Костик, К. О. Костик, Я. В. Васильченко, М. В. Шаповалов. – Краматорськ : ДДМА, 2020. – 131 с.

ISBN 978-966-379-939-1

У монографії викладено основні поняття про процеси, що відбуваються при хіміко-термічній обробці матеріалів. Вирішені питання розробки нових технологій прискорення процесів азотування і борування, які не потребують спеціального обладнання, створені нові насичувальні суміші на основі нанорозмірних порошків.

УДК 621.001.76

і – 67

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
1 СУЧАСНИЙ СТАН ТЕОРЕТИЧНИХ РОЗРОБОК ТА ВИКОРИСТАННЯ АЗОТУВАННЯ І БОРУВАННЯ У ПРОМИСЛОВОСТІ.....	7
1.1 Основні процеси, що відбуваються при хіміко-термічній обробці....	7
1.2 Азотування сталей і сплавів	7
1.3 Борування сталей і сплавів	16
Висновки.....	24
2 МАТЕРІАЛ ДОСЛІДЖЕННЯ Й МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ	25
2.1 Досліджувані матеріали для ХТО.....	25
2.2 Застосовані середовища для ХТО.....	27
2.3 Технологічні режими проведення ХТО	30
2.4 Методи дослідження структур і властивостей	32
3 СТРУКТУРА, ВЛАСТИВОСТІ АЗОТОВАНИХ ШАРІВ ТА ТЕХНОЛОГІЯ АЗОТУВАННЯ В СЕРЕДОВИЩІ МЕЛАМІНУ	36
3.1 Вплив кількості меламіну на товщину шару та мікроструктуру при азотуванні в герметичних контейнерах	36
3.2 Вибір оптимальної температури азотування сталей у контейнерах.....	41
3.3 Вибір оптимальної тривалості процесу при азотуванні сталей у контейнерах.....	53
3.4 Циклічне азотування в контейнері з додаванням меламіну.....	56
3.5 Формування дифузійного шару при азотуванні в обмазці.....	60
3.6 Фазовий склад азотованих сталей.....	62
3.7 Визначення коефіцієнта дифузії азоту залежно від ступеня легування сталей.....	66
Висновки	71
4 БОРУВАННЯ ВИРОБІВ, ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПІСЛЯ РОЗРОБЛЕНИХ СПОСОБІВ ХТО ТА ОЦІНЮВАННЯ ЇХ ЕКОНОМІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ	72
4.1 Склад обмазки для борування сталевих виробів.....	72
4.2 Вибір оптимальних параметрів борування сталей при пічному нагріванні.....	74
4.3 Вибір оптимальних параметрів борування сталей з обмазок при індукційному нагріванні.....	91
4.4 Ефективний коефіцієнт дифузії бору при пічному нагріванні в розробленій обмазці	98
4.5 Аналізування формування дифузійних шарів при бороазотуванні сталі 18Х2Н4МА	99
4.6 Вплив різних видів хіміко-термічної обробки на мікротвердість поверхневого шару легованої сталі	103
4.7 Вплив азотування та борування на корозійну стійкість сталей....	107
4.8 Вплив азотування та борування на зміну розмірів зразків та зносоустійкість сталей	116
ВИСНОВКИ	120
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	122

ВСТУП

Задача підвищення надійності інструментів та деталей машин набуває все більшого значення у зв'язку з ускладненням експлуатації виробів, що працюють в умовах тертя, великих теплових та механічних навантажень, в агресивному середовищі. На теперішній час розроблено велику кількість методів поверхневого зміцнення, заснованих на нанесенні покриттів або зміні стану поверхні. Одним з найефективніших засобів підвищення терміну служби деталей машин є їх поверхневе зміцнення, яке значно підвищує зносостійкість, міцність, опір деталі руйнуванню.

Існують різні методи зміцнення поверхні сталевих деталей. Найпоширенішими вважаються такі:

– зміцнення за рахунок створення плівки на поверхні виробу (хімічне, електролітичне, напилення). Основним недоліком є низька адгезія (зчеплення) утвореного покриття з виробом, що вимагає особливої ретельності підготовки (очищення) поверхні останнього. Ще слід зазначити ймовірність насичення воднем металу, що захищається, особливо при недотриманні режимів обробки, що призводить до водневої крихкості виробу і поганому виду його поверхні. Істотним недоліком цього методу є утворення отруйних і шкідливих для навколишнього середовища відходів, які необхідно піддавати ретельному очищенню [1–3];

– зміцнення дифузійним насиченням, зміною хімічного складу металу, в результаті на поверхні сталі виникають шари високолегованих твердих розчинів елементів, що дифундують у залізо, створюючи принципово інші фізико-хімічні властивості поверхневих захисних шарів виробу. Виріб, поверхня якого збагачена цими елементами, придбає цінні властивості, до числа яких відносяться: висока жаростійкість, корозійна стійкість, підвищена зносостійкість і твердість. Дифузія хрому, алюмінію та інших металів протікає значно повільніше, ніж вуглецю і азоту, тому що вуглець і азот утворюють із залізом розчини впровадження, а метали – розчини заміщення. При однакових температурних і часових умовах дифузійні шари металізації в десятки, а то і в сотні разів тонші ніж при цементації. Така мала швидкість дифузії перешкоджає широкому поширенню процесів дифузійного насичення в промисловості, тому що процес є дорогим, його проводять при високих температурах (1 000...1 200 °С) тривалий час. Тільки особливі властивості шару і можливість економії легувальних елементів при використанні процесів дифузійної металізації зумовили деяке їх застосування у промисловості [4];

– підвищення експлуатаційних властивостей за рахунок зміни структури в поверхневому шарі (електрофізичних, фізико-термічних, механічних видів обробки, наплавлення). Основними недоліками цього методу є можливість структурних перетворень в основному металі,

зокрема, утворення великозернистої структури; поява нових крихких фаз; виникнення деформацій в оброблених виробах; утворення великих розтягувальних напружень у поверхневому шарі деталі, що сягають 500 МПа; труднощі наплавлення дрібних виробів складної форми [5];

– зміцнення обробкою в середовищі магнітного поля при зміні енергетичного запасу поверхневого шару. Ця обробка сприяє появі таких негативних факторів, як формування великих кристалітів, широких смугових магнітних доменів, що проходять із зерна у зерно і, як наслідок цього, при перемагнічуванні зростають швидкості руху доменних меж і вихорострумові магнітні втрати (до 85 % від повних) [6];

– зміна поверхневих властивостей варіюванням шорсткості поверхневого шару (різні види полірування, пластичне деформування, обробка різанням). Одночасно зі зміною розмірів і форми в пластично деформованому виробі змінюються структура і властивості. Це надає змоги використовувати пластичне деформування як технологічну операцію, що змінює в бажаному напрямку структуру і властивості металів і сплавів. Особливе значення пластичне деформування набуває в тому випадку, коли метали і сплави не мають фазових перетворень у твердому стані і шляхом термічної обробки можна змінити їх структуру і властивості (наприклад, для легованих аустенітних і феритних сталей). Пластична деформація протікає не тільки під дією зовнішньої сили, але і під впливом внутрішніх фазових перетворень, що супроводжуються об'ємними змінами (внутрішньофазовий наклеп). Внутрішньофазовий наклеп впливає на структуру і істотно відбивається на формуванні властивостей при термічній обробці металів і сплавів [7].

Таким чином, у всіх цих методів існують як переваги їх застосування, так і недоліки. До основних недоліків можна віднести погану стійкість до стирання, недостатню товщину покриттів, дорожнечу, технологічну складність проведення зміцнення та інші [8].

Поверхневі дифузійні шари, отримані внаслідок такої обробки, мають низку переваг перед покриттями, нанесеними різними методами (наплавленням, газотермічним напиленням тощо). Міцність їх зчеплення з основним металом значно більша, ніж у покриттів, а поступова зміна хімічного складу за глибиною дифузійного шару створює плавний перехід властивостей від поверхні до серцевини деталі.

Розподіл хімічних елементів, будова, фізико-хімічні та механічні характеристики дифузійного шару визначаються складом і властивостями насичувального середовища, вихідного матеріалу, температурою і тривалістю хіміко-термічної обробки (ХТО). Усі ці фактори також зумовлюють економічні показники і ефективність застосування того чи іншого способу ХТО. Існуючі способи хіміко-термічної обробки, як правило, забезпечують працездатність деталей в умовах тертя і зношування, але вони є досить тривалими і потребують складного та

дорогого обладнання [7]. Тому актуальним є пошук таких методів, які значно скорочують процес без погіршення властивостей виробу і не вимагають спеціального устаткування. Для розв'язання цієї проблеми використовують порошок суміші, пасти, обмазки. Але й на сьогодні тривалість ХТО залишається найважливішим фактором, який зумовлює не тільки її економічність, але також властивості виробів, оскільки така обробка може супроводжуватися зростанням зерна і знеміцненням серцевини.

Ця робота направлена на вирішення двох актуальних завдань: по-перше, підібрати такі насичувальні склади, які значно прискорюють процеси ХТО, у порівнянні з тими, що використовують зараз; по-друге, розробити технології, які можна реалізувати без спеціального обладнання. Вирішення цих питань дозволить забезпечити необхідну якість продукції і значно знизити енерговитрати, що дуже важливо для сучасної України.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН ТЕОРЕТИЧНИХ РОЗРОБОК ТА ВИКОРИСТАННЯ АЗОТУВАННЯ І БОРУВАННЯ У ПРОМИСЛОВОСТІ

1.1 Основні процеси, що відбуваються при хіміко-термічній обробці

Хіміко-термічна обробка, при якій відбувається зміцнення поверхні деталей, є найбільш ефективним та розповсюдженим методом підвищення стійкості інструменту та довговічності деталей, що працюють у складних умовах зношування під дією високих, часто циклічних навантажень, які зумовлюють зародження і розвиток втомного та корозійного руйнування [1–3, 6].

У розробці та вивченні закономірностей хіміко-термічної обробки важливу роль відіграли роботи відомих дослідників В. І. Архарова, Ю. Н. Грибоедова, Г. Д. Дубініна, Г. В. Земського, І. С. Козловського, Л. С. Ляховича, Н. А. Мінкевича, А. Н. Мінкевича, А. В. Смирнова, Ю. М. Лахтіна, О. П. Гуляєва та ін. [2–7].

Як відомо, ХТО здійснюється у три стадії:

1. Утворення активних атомів у середовищі, яке забезпечує необхідне легування поверхневого шару. Швидкість утворення активних атомів залежить від багатьох причин – агрегатного стану і складу насичувального середовища, характеру взаємодії основних складових середовища між собою і з оброблюваним матеріалом, для порошкоподібних середовищ – від розміру частинок суміші.

2. Адсорбція вільних радикалів поверхнею оброблюваного виробу.

3. Дифузія елемента углиб металу [3].

Усі ці стадії впливають на кінетику ХТО, структуру і фазовий склад шару, що утворюється. Швидкість процесу зумовлюється дифузією, тому ХТО – тривалий процес. Актуальним є розробка нових технологій ХТО для значного прискорення процесів насичення поверхні. Останнім часом все більше уваги надається питанню впливу параметрів ХТО та складу насичувального середовища на формування і властивості дифузійного шару сплавів. Це пов'язано з необхідністю розробки нових, більш економічних способів, які забезпечували б вищі властивості виробів.

Ця робота присвячена азотуванню і боруванню, тому в аналітичному огляді проаналізовані роботи, що стосуються цих видів ХТО.

1.2 Азотування сталей і сплавів

Азотування – це хіміко-термічна обробка, яка полягає в дифузійному насиченні поверхневого шару сталі азотом. Мета азотування – одержання високої твердості та зносостійкості поверхні при збереженні в'язкості

й міцності серцевини, підвищення границі витривалості та корозійної стійкості виробу.

Як правило, азотування використовують для виробів з легованих сталей, що містять алюміній, хром, ванадій, молібден й інші елементи, які легко утворюють з азотом хімічні сполуки (нітриди), а також для деяких сплавів [2, 5, 6–10].

Азотуванню піддають такі матеріали:

- конструкційні покращувані сталі і деякі сталі, що цементують (40X, 40XФА, 18XГТ, 30X3МФ1, 40XГМ, 18X2Н4ВА, 38X2МЮА, 38ХВФЮА, 20X3ВА, 20X3МВФ, 30ХН3МА, 30X3М, 38XГМ);
- корозійностійкі й жароміцні сталі (12X13, 20X13, 30X12, 45X14Н14В2М, 17X18Н9, 08X18Н10Т, 25X18Н8В2, X18Н9Т, X16);
- мартенситно-старіючі сталі (Н18Х9М5Т, 03X11Н10М2Т, 03X12Н9Д2ТМ, 10X5Г2М, 10X5Н2М, 13X5Г2МД2, X2Н18К9М5);
- інструментальні сталі (ХВГ, X12М, X12Ф1, 3X2В8Ф, 4X5В2ФС, P18, P9, P6M5, P9K5, P12, P6M5K5);
- чавуни (СЧ, КЧ, ВЧ);
- титанові сплави (ВТ1, ВТ3, ВТ4, ВТ5, ВТ8, ВТ10, ВТ14);
- молібденові сплави (ЦМ-2А, МЛТ, МТ) [2, 6–8, 11].

1.2.1 Закономірності утворення азотованих шарів на залізі та сталі

У стабільній системі $Fe-N$ у рівновазі знаходяться α - і γ -тверді розчини азоту в залізі і газоподібний азот. Однак, як і в системі $Fe-C$, найбільше значення має не рівноважна, а метастабільна система $Fe-N$ (рис. 1.1).

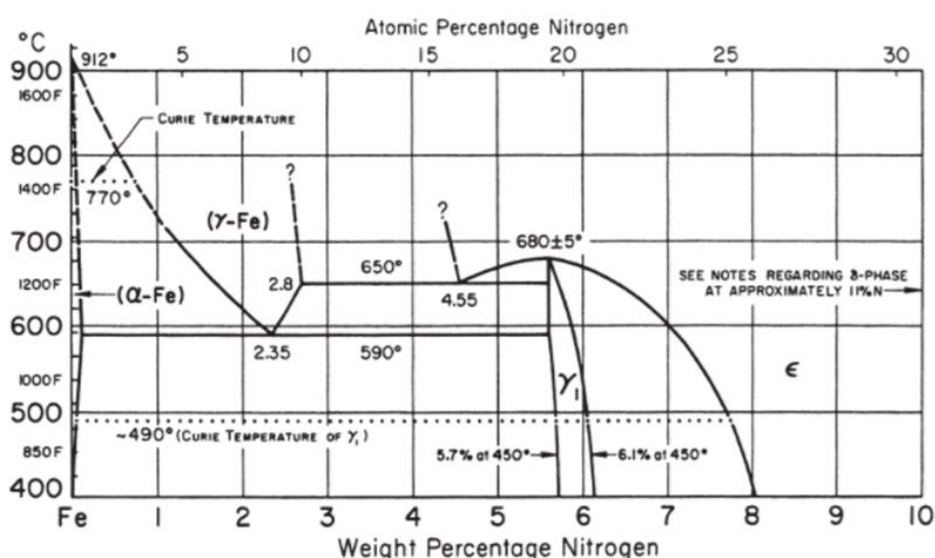


Рисунок 1.1 – Діаграма стану $Fe-N$ [9]

У метастабільній системі $Fe-N$ утворюються такі фази [7]:

1) α -фаза – азотистий ферит з ОЦК-граткою з періодами (залежно від вмісту азоту) 0,28664...0,2877 нм. Азот займає октаедричні пори в гратці α -Fe. Розчинність азоту в α -фазі при евтектоїдній температурі не перевищує 0,11 % мас, знижуючись при кімнатній температурі до 0,04 % мас;

2) γ -фаза (азотистий аустеніт) має ГЦК-гратку з неупорядкованим розташуванням атомів азоту в октаедричних порах. Максимальна розчинність азоту в γ -фазі 2,8 % мас. При температурі 590 °C γ -фаза розпадається у евтектоїд $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$;

3) γ' -фаза відповідає твердому розчину на базі нітриду Fe_4N . Зона гомогенності при 590 °C лежить у межах 5,30...5,75 % N. Ця фаза має ГЦК-гратку з атомів заліза з упорядкованим розташуванням атомів азоту в центрах елементарних кубів. Період гратки заліза $a = 0,3791$ нм, а підгратки азоту $a = 0,3801$ нм;

4) ε -фаза – твердий розчин на базі нітриду $Fe_{2-3}N$ – існує в широкому інтервалі концентрацій (4,55...11,0 %). Основа її кристалічної будови є гексагональне пакування атомів заліза. Атоми азоту розташовуються в октаедричних порах, що утворюють підгратку типу графіту. При 650 °C ε -фаза зазнає евтектоїдний розпад на $(\gamma + \gamma')$ -фази. Вміст азоту в евтектоїді 4,5 %;

5) ζ -фаза (Fe_2N) має ромбічну гратку з упорядкованим розташуванням атомів азоту. Кристалічну структуру ζ -фази можна розглядати як спотворену модифікацію гратки ε -фази (псевдогексагональна). Область гомогенності ζ -фази невелика і знаходиться в межах 11,07...11,18 %. Вищий нітрид заліза стійкий у рівновазі з аміаком при температурі до 450 °C [2, 6, 10].

На початку азотування нижче евтектоїдної температури (590 °C) на поверхні утворюється шар ненасиченого α -розчину. Через деякий час на поверхні досягається концентрація насичення. Подальше надходження азоту з зовнішнього середовища призводить до перенасичення α -фази, оскільки хімічний потенціал азоту в газовому середовищі вищий, ніж у насиченому α -розчині. Це викликає перекристалізацію $\alpha \rightarrow \gamma'$. Частіше за все перші кристали γ' -фази утворюються в місцях виходу границь зерен α -розчину на поверхню. Оскільки пересичення є тільки на поверхні, γ' -фаза утворює суцільний шар, що з часом росте [8].

Далі відбувається дифузія азоту від поверхні до границі розділу фаз $\gamma'-\alpha$. Завдяки дифузії азоту в γ' -фазі на межі поділу фаз у α -розчині буде зберігатися концентрація насичення. У процесі дифузії шар γ' -фази збільшується і фронт перекристалізації $\alpha \rightarrow \gamma'$ переміщується у глиб виробу.

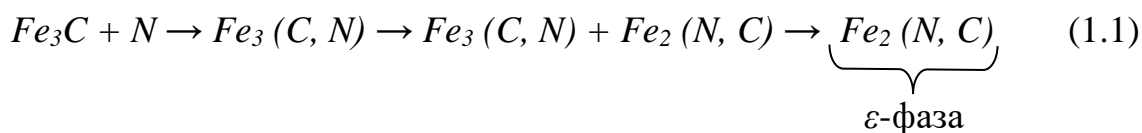
Після досягнення межі насичення в γ' -твердому розчині на поверхні утворюються зародки гексагональної ε -фази, стійкої при вищих концентраціях азоту. Двофазні області $\alpha + \gamma'$ і $\varepsilon + \gamma'$ утворюються в процесі охолодження при розпаді ε -, γ -, α -фаз. Швидкість дифузії азоту в γ' -фазі в 50 разів нижча, ніж у α -фазі. В ізотермічних умовах насичення найбільшу товщину шару має α -фаза [6, 11].

Навпаки, γ' -фаза одержує незначний розвиток, і її присутність реєструється лише після тривалого азотування. Вуглець за інших рівних умов дещо зменшує глибину шару ε -фази і загальну глибину азотованого шару. При підвищенні температури до 670...700 °C товщина шару ε -фази зростає, а при вищих температурах зменшується.

Товщина ε -фази залежить і від кількості атомарного азоту в насичувальній атмосфері. Зі зниженням ступеня дисоціації аміаку товщина ε -фази зменшується. Це викликано зниженням концентрації азоту на її поверхні і зменшенням градієнта концентрації за її товщиною. Товщина ε -фази і концентрація азоту в ній зменшуються при використанні для азотування не чистого аміаку, а суміші з азоту та 10...30 % NH_3 .

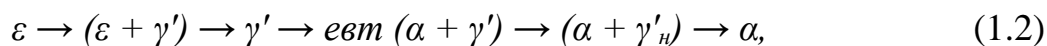
Структура шару формується не тільки при температурі азотування, але й у процесі наступного охолодження. У цей період відбувається розпад ε -, γ -, α - твердих розчинів [8, 11].

У сталях у процесі насичення азотом, крім α -фази, бере участь також цементит, який через низку карбонітридних фаз перетворюється на гексагональну ε -фазу за такою схемою (1.1) [2]:



Таким чином, у сталях ε -фаза, як і γ' -фаза, має карбонітридний характер. З підвищенням температури вище евтектоїдної 590 °C дифузія азоту активно іде по границях зерен, що призводить до утворення нітридної сітки в зоні внутрішнього азотування (α -фазі). Така нітридна сітка в мікроструктурі може бути причиною крихкого руйнування поверхневого шару виробу. Це є одним з видів браку після хіміко-термічної обробки і не допускається.

При азотуванні вище евтектоїдної 590 °C дифузійний шар виявляється у вигляді білої зони ε -фази та темної зони евтектоїдної суміші ($\alpha + \gamma'$)-фаз. Зона внутрішнього азотування має характерну сорбітоподібну будову з нітридами і карбідами легувальних елементів, що підтверджується фазовим аналізом. Після азотування при повільному охолодженні азотований шар складається з таких послідовно розташованих фаз від поверхні зразка вглиб його (1.2):

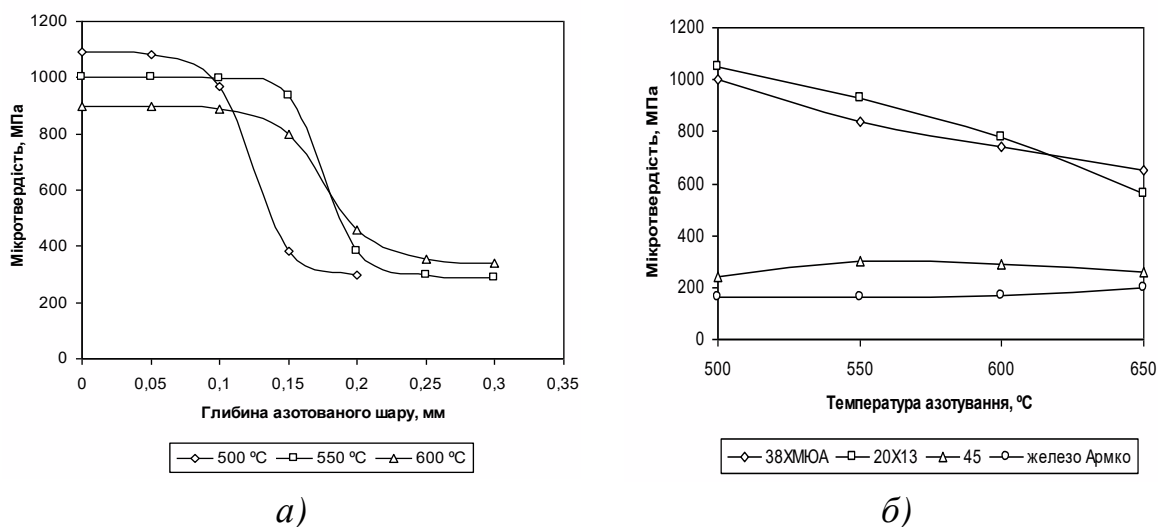


де γ'_n – надлишкова фаза, яка випадає з α -фази за рахунок зниження розчинності [6].

Область γ' -фази в дифузійному шарі практично зовсім мала, тому її не завжди можна бачити при дослідженні азотованого шару.

Властивості азотованого шару визначаються структурою, що сформувалася в процесі насичення сталі азотом, і перетвореннями, що протікають в аустеніті і фериті при охолодженні.

Твердість азотованого шару на залізі та нелегованих сталях невелика (160...300 МПа). Тому для одержання високої твердості використовують сталі, леговані такими елементами, як: алюміній, хром, молібден, ванадій (рис. 1.2).



*а – при різній температурі азотування протягом 48 год.;
 б – залежно від температури азотування протягом 60 год.
 Рисунок 1.2 – Розподіл мікротвердості за глибиною азотованого шару сталі 38ХМЮА та зміна поверхневої твердості сталей [6]*

Ці елементи утворюють тверді розчини обмеженої розчинності. При охолодженні від температури азотування з цих розчинів виділяються дуже дисперсні тверді надлишкові нітриди, які, з одного боку, підвищують твердість азотистого фериту, а з іншого – утруднюють рух дислокацій, забезпечуючи підвищення міцності. Більшість легувальних елементів підвищують розчинність азоту у фериті, що у свою чергу сприяє зростанню твердості [2, 6, 8, 11]. Товщина α -фази мікроструктурно не виявляється. Зазвичай за товщину шару приймають зону, у якій виділилися надлишкові кристали γ'_n -фази. Частіше за все визначають ефективну товщину, за яку беруть відстань від поверхні до шару з твердістю 500...550 HV або таку відстань, щоб твердість шару відрізнялась від твердості серцевини не менше ніж на 50 МПа [5, 11, 12].

Швидкість азотування становить $\sim 0,01$ мм/год, тобто процес дуже тривалий, що є головним його недоліком. Прискорити процес азотування можна підвищенням температури, але при цьому знижується твердість (рис. 1.2, а). Тому зазвичай температура азотування не перевищує 540...560 °C [5, 8, 11, 13, 14].

Вибір конкретної марки сталі залежить від вимог до виробу. Якщо основною вимогою до азотованого шару є високі значення твердості і зносостійкості, то застосовують спеціальні сталі, леговані Cr, Al, Mo – так звані нітралої (35ХМЮА, 38ХМЮА, 38Х2МЮА). При цьому твердість азотованого шару підвищується до 1 000...1 200 HV. Але слід відзначити,

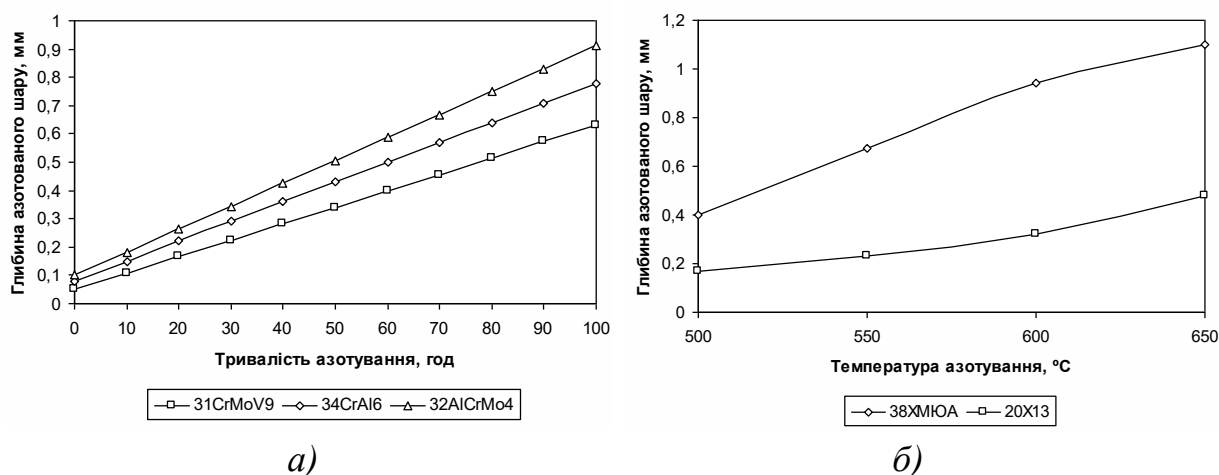
що азотований шар сталей з алюмінієм має підвищену крихкість. Тому ці сталі не забезпечують надійної експлуатації виробів в умовах значних контактних та ударних навантажень. У таких випадках використовують сталі без алюмінію, леговані *Cr*, *Mo*, *V*, хоча твердість їх нижча (700...900 HV). Для азотування також широко використовують сталі 18ХГТ, 30ХГТ, у яких після покращення серцевина виробів має високу міцність у поєднанні з високими значеннями пластичності та ударної в'язкості.

Азотуванню піддають й інструментальні сталі, що підвищує стійкість інструменту в 1,5...2 рази, а також вироби з чавунів. Зносостійкість азотованих колінчастих валів із високоміцного чавуну в 2,5...5 разів вища, ніж у неазотованих [2, 6, 14].

Азотування сприяє виникненню у поверхневому шарі залишкових напружень стиску, величина яких сягає 600...800 МПа. Це значно підвищує границю витривалості, особливо якщо деталі мають концентратори напружень (гострі надрізи, риски, подряпини тощо). Границя витривалості гладких зразків підвищується на 30...40 %, а при наявності концентраторів напружень – більш ніж на 100 %. Для збільшення втомної міцності азотуванню можна піддавати будь-які конструкційні сталі [15–17].

Як уже зазначалося, азотування підвищує корозійну стійкість [1, 6, 11]. З цією метою обробляють при температурі 600...700 °С і за 3...6 годин одержують необхідну корозійну стійкість, але підвищення твердості при цьому незначне. Для збільшення корозійної стійкості можна азотувати звичайні вуглецеві і леговані конструкційні сталі. Антикоровізне (декоративне) азотування застосовують для будь-яких сталей замість дорогих гальванічних покриттів (хромування, нікелювання).

Значно вища твердість, порівняно з цементацією, дозволяє зменшити необхідну глибину азотованого шару до 0,3...0,6 мм. Зміна глибини азотованого шару залежно від тривалості та температури процесу показана на рисунку 1.3 [6].



а – при температурі 500...520 °С [11]; б – протягом 60 год.
Рисунок 1.3 – Залежність глибини азотованого шару від тривалості та температури процесу

Азотуванню піддають гільзи циліндрів та клапани двигунів внутрішнього згоряння, деталі насосів, втулки, колінчасті та розподільні вали, матриці і пуансони штампів, шпінделі верстатів, прес-форми. Азотування дуже широко використовують для точних деталей паливної апаратури (голки форсунок, розпилювачі, плунжери).

1.2.2 Класифікація видів та методів азотування

У загальному випадку азотування класифікують за:

- складом середовища, а саме: в газах, рідких і твердих речовинах (пастах або порошках);
- температурою процесу (низькотемпературні, середньотемпературні, високотемпературні);
- дифундуючим елементом (азотування, карбоазотування, окси-азотування, оксикарбоазотування, сульфоазотування);
- тиском у реакторі;
- способом підведення енергії;
- структурою одержуваних шарів та механізмом утворення насичувальних атомів [18].

Нині існують такі методи азотування: класичне азотування в газових середовищах та антикорозійне азотування [1, 6, 19–29]; азотування в тліючому розряді [30, 31]; азотування в плазмі [32–37]; низькотемпературне азотування та карбонітрування в соляних ваннах [1, 6, 38–46]; іонне азотування [47–52].

Проведення таких низькотемпературних процесів (450...550 °С) [13], як: газове, плазмове та азотування в соляних ваннах, – стало можливим завдяки чіткому підбору хімічного складу й удосконаленню методів хімічного контролю. Плазмове азотування дозволяє внаслідок дифузії азоту формувати при низькій температурі зміцнений шар [32–46]. Азотування в газовому середовищі [2, 7], включаючи обробку з використанням плазми, є прогресивним і можливим, що подальше дослідження й удосконалення цих процесів дозволить підвищити продуктивність. Успішна реалізація азотування в газовому середовищі і плазмі залежить від контрольних вимірів складу атмосфери і температури. Азотування в соляних ваннах [2] ефективно для більшості марок у порівнянні з процесами в газових середовищах, включаючи і процеси з використанням плазми. Азотування в соляних ваннах при температурах нижче 480 °С дозволяє сформувати тонкий зміцнений шар без утворення шару хімічних сполук [41, 42, 46]. Але загальним недоліком цих перелічених способів є необхідність використовувати складне устаткування.

Азотування під високим тиском є досить перспективним методом хіміко-термічної обробки, оскільки дозволяє значно підвищити вміст азоту

в поверхневому шарі та збільшити глибину цього шару в порівнянні зі способами газового та іонного азотування [21, 25, 43]. Суттєвим недоліком азотування під високим тиском є небезпечність використання газу (насичувального середовища), що знаходиться під тиском.

Як уже зазначалося, класичне азотування (газове та азотування в соляних ваннах) є довготривалим процесом зі швидкістю формування дифузійного шару $\sim 0,01$ мм/год, тому розробка всіх нових методів направлена на його прискорення. Сучасні методи (іонно-плазмове, лазерне азотування [1, 2, 7]) прискорюють формування азотованого шару до $0,02 \dots 0,06$ мм/год [13, 53–58], але їх недоліком є використання спеціального дорогого середовища й обладнання, складність виконання технології, великі енергозатрати. Усе це призводить до великих економічних витрат.

Один із способів сучасної інтенсифікації різних процесів азотування – застосування широкого спектру електричних газових розрядів.

Найбільшою популярністю зараз користується метод азотування іонізованим азотом у плазмі тліючого розряду (іонне азотування) [59]. Плазма здатна прискорювати реакції, підвищуючи енергію іонів азоту, додатково активуючи їх в результаті катодного розпилення. Традиційний процес іонізації удосконалено розробками методів плазмового азотування з каркасом, що захищає, або з активним екраном, що забезпечує підвищення ефективності і якості процесу. Плазмове азотування відповідає екологічним вимогам, експлуатується велика кількість установок для його реалізації [60].

Іонне азотування має низку переваг перед стандартними газовим процесом обробки:

- досить високу швидкість процесів насичення (у $1,5 \dots 2$ рази);
- можливість проведення контрольованих процесів азотування при оптимізації зміцнених шарів з фазово-елементного складу і особливостей будови за відповідністю умовам, які диктовані експлуатацією конкретних деталей;
- досить незначні деформації виробів при обробці з високим класом чистоти поверхні;
- значну економічність процесу;
- зменшення використання насичуючих газів [61].

Азотування сталі 38Х2МЮА в тліючому розряді в середовищі азоту [62], як в умовах прояву ефекту порожнистого катода, так і без прояву ефекту порожнистого катода, не призвело до зміцнення поверхні, що пов'язано з наявністю кисню в газорозрядній камері, який блокує процес азотування. Введення ацетилену в суміші азоту і аргону сприяє ефективному насиченню поверхні сталі 38Х2МЮА азотом і дозволяє досягти твердості поверхні до $1\ 000\ \text{HV}_{50}$ при азотуванні (нітроцементатії) в тліючому розряді. Причому товщина карбонітридної зони, яка отримана в тліючому розряді з порожнистим катодом, у $2 \dots 3$ рази більше.

Плазмене азотування користується широким попитом для поліпшення властивостей поверхні інструменту і зносостійких поверхонь різних виробів у машинобудуванні.

Зазначають [63] розробку фірмою *PlaTeg* технології за допомогою однополярної або двополярної пульсуючої плазми постійного струму, що дозволяє поліпшити зносостійкість і корозійну стійкість поверхні при одночасному підвищенні втомної міцності сталей. Розроблена технологія має високі техніко-економічні показники і дозволяє здійснювати процеси азотування, нітроцементації, оксидування, хімічного осадження з газового середовища, ультратонке очищення поверхні. Іншим напрямом роботи цієї фірми [64] є створення плазмового обладнання зниженого тиску для модифікації поверхні виробів плазмою середньої та підвищеної частоти і мікročастотною плазмою.

Іонна хіміко-термічна обробка має переваги в порівнянні зі звичайними способами, але одночасно пов'язана з більш високими витратами. Забезпечити помітне зниження витрат змогла фірма *ELTRO* (Німеччина) [65], яка розробила модуль для іонного азотування з двома почергово працюючими анодними столами, на яких встановлюються оброблювані деталі. Велику частину часу модуль працює в автоматичному режимі. До цикла обробки включені нанесення написів лазером і укладання деталей у стапель. На ці операції затрачається не більше 30 с на деталь.

Авторами [66] проведено дослідження впливу кисню на хід азотування сталей у плазмі, легованих хромом. Шляхом добавки повітря відбувається зміна в широких межах окисного потенціалу робочого газу. За аналогією з окисненням під час азотування в газовому середовищі такі самі процеси в плазмовому середовищі у сталей з низьким вмістом хрому прискорюють зростання сполучного шару. Для сталей з високим вмістом хрому додавання повітря значно погіршує результати азотування. Для таких сталей негативний вплив неконтрольованих домішок кисню може бути компенсований досить високою часткою водню в робочому газі.

Поєднання азотування і старіння *Cr-Ni-Mo-Al* при 500 °C протягом 2...8 годин [67] підвищує твердість поверхні до 1 000 HV, формуючи глибину азотованого шару від 100 до 200 мкм. Твердість поверхні зразків, які оброблені на твердий розчин, після досліджуваного процесу підвищується з 30 до 39 HRC, що свідчить про можливість суміщення процесів азотування і старіння. Зразки після старіння при цій обробці не проявляють ефекту перестаріння. Утворюється при плазмовому азотуванні поверхневий комплексний шар, який підвищує корозійну стійкість сталі.

На сьогоднішній день вибір методу зміцнення повинен бути економічно обґрунтованим і перевіреном у конкретних умовах для кожного виду зміцненого виробу.

На доцільність використання методу зміцнення впливає певна група факторів, що залежить від умов експлуатації кінцевого виробу. Оцінка достовірності вибору конкретного методу можлива за умови тільки при

розгляді повної кількості факторів і їхнього зв'язку. Тому раціональним є докладне вивчення основних факторів, що діють у заданих конкретних умовах.

1.3 Борування сталей і сплавів

Ефективним методом зміцнення різних виробів є борування – процес насичення поверхні деталей бором, унаслідок чого змінюються їх фізико-механічні властивості: твердість, втомна міцність, жаростійкість та ін. Боруєть сталі різних класів та призначення, чавуни, нікелеві, кобальтові та тугоплавкі сплави [5].

1.3.1 Механізм формування борованого шару

Згідно з діаграмою стану $Fe-B$ (рис. 1.4) розчинність бору в α - і γ -залізі невелика. Так, у γ -залізі при температурі $1000^\circ C$ вона не перевищує $0,003...0,008\%$ [6]. Тому зміцнення поверхневих шарів виробів досягається за рахунок формування боридів.

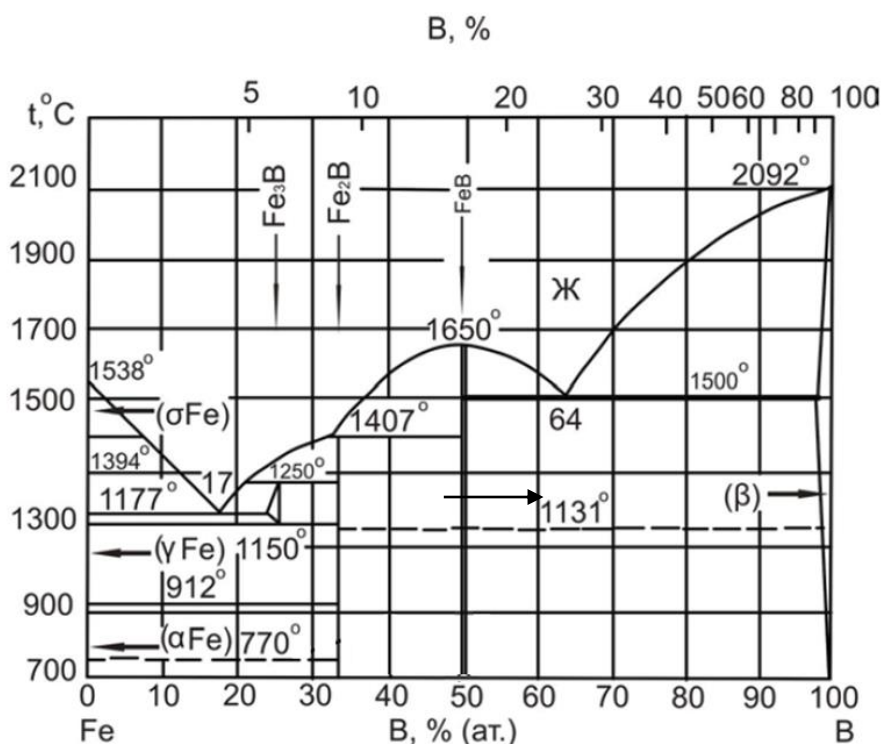


Рисунок 1.4 – Рівноважна діаграма залізо-бор [6]

При температурі $< 911^\circ C$ у початковий момент насичення на поверхні формується твердий розчин бору в α -залізі. При досягненні межі

розчинності бору в α -фазі відбувається утворення наступної стабільної при температурі насичення фази – тетрагонального бориду Fe_2B ($a = 5,109 \text{ \AA}$, $c = 4,249 \text{ \AA}$, $c/a = 0,832 \text{ \AA}$), який містить 8,84 % мас. B . Утворення зародків нової фази (Fe_2B) полегшується схильністю бору до рівноважної сегрегації – збагаченню ним меж зерен і субзерен [1]. Зростання зародків, а потім голок тетрагонального бориду викликає утворення суцільного шару Fe_2B . Оскільки область гомогенності цієї фази мала, подальше підвищення концентрації бору на поверхні виробу призводить до перебудови тетрагональної ґратки Fe_2B на ромбічну FeB ($a = 5,502 \text{ \AA}$, $b = 4,061 \text{ \AA}$, $c = 2,952 \text{ \AA}$). Спочатку формуються на поверхні тетрагонального боридного шару окремі голки, а потім і другий суцільний шар ромбічного бориду FeB , який містить 16,25 % мас. B . Отже, при температурах насичення в області існування α -заліза борований шар має таку будову від поверхні до основи (1.3) [68]:



Аналогічно протікає утворення борованого шару в області стабільного існування γ -заліза. При температурах борування понад 911...915 °С на поверхні виробу, що насичується, послідовно відбувається формування γ -твердого розчину, бориду Fe_2B і FeB . При повільному охолодженні після борування γ -фаза розпадається на α -фазу і Fe_2B [68].

При боруванні сталі контролюючим чинником зростання борованого шару є густина центрів утворення бориду. Залежність товщини борованого шару від часу неоднакова: на першій стадії вона параболічна, на другій (що характеризується, зокрема, формуванням значної кількості дефектів упаковки в боридах) – борований шар росте пропорційно часу обробки [68].

Структура і товщина шару бориду залежать не тільки від умов борування, але і значною мірою від хімічного складу сталі, з якої виготовлені вироби [7]. Вуглець, який знаходиться в сталі, різко знижує кількість бориду FeB у шарі. Зі збільшенням вмісту вуглецю боридні голки збільшуються, а кінці їх округлюються. У середньо- та високовуглецевих сталях безпосередньо до голок боридів примикають перисті виділення борокарбідних або карбоборидних фаз, а глибше – виділення витягнутої форми і розташовані переважно по границях колишніх аустенітних зерен. Автори роботи [68] вважають, що перисті виділення є бористим цементитом $Fe_3C_{0,2}B_{0,8}$, а виділення по границях колишніх аустенітних зерен – чистим цементитом. У багатьох роботах [69–71] відмічається уповільнююча дія вуглецю на швидкість дифузії бору, отже і швидкість зростання борованого шару. Глибина шару залежно від вмісту вуглецю достатньо інтенсивно зменшується в інтервалі 0,1...0,4 % С, потім при 0,4...0,75 % С шар практично не змінюється. При збільшенні вуглецю до 1,0 % глибина шару знову різко зменшується [71].

Найкращий зв'язок шару бориду з основним матеріалом має місце у нелегованій або малолегованій сталі. Легувальні елементи, які є в борованій сталі, розчинюються в боридах заліза FeB та Fe_2B , змінюючи період ґратки боридів. При цьому нікель, хром, молібден, марганець заміщують у структурі бориду залізо, а кремній – бор [72].

Усі легувальні елементи зменшують боридний шар. Сила уповільнення швидкості росту борованого шару при введенні легувальних елементів пов'язана з їх впливом на поліморфізм заліза: елементи, що розширюють γ -область заліза (Ni , Co , Mn), слабо змінюють товщину борованого шару, а елементи, які зменшують γ -область (Si , Cr , Al , W , Mo), знижують його товщину більш суттєво. Легувальні елементи, створюючи разом із залізом складний борид, ще значніше гальмують дифузію бору, оскільки сила зв'язку в складному бориді вища, ніж в бориді заліза. Елементи, які гальмують дифузію бору і істотно знижують глибину борованого шару, через свій вплив можна розташувати в ряд [73–78]:

Mo, Al, W, V, Ti, Nb, Cr, Si, Mn, Ni.

Легувальні елементи також змінюють форму межі борованого шару з основою, зменшуючи його зазубленість. Так, при вмісті $Cr > 6\%$ границя стає практично плоскою, що негативно позначається на силі зв'язку шару з основним металом.

У процесі борування відбувається перерозподіл вуглецю, який міститься в цементиті, та легувальних елементів, шар боридів відтісняє їх вглиб. Тому перехідна зона, окрім боридів заліза, містить бориди і карбіди легувальних елементів.

1.3.2 Класифікація і методи борування

У промисловості використовують три основні методи борування [4, 7, 72, 79]:

1) у твердих середовищах (в обмазках (пастах) або порошкоподібних сумішах) [6, 72, 79–84];

2) у рідких середовищах (борування в розчині електролітів [85, 86] і борування в металевих і сольових розплавах (безелектролізне) [6, 87]);

3) у газоподібних середовищах (борування в середовищі боранів і галогенідів) [6, 85–88].

Борування в твердих середовищах [2] доцільно поділити на процеси насичення: у порошках елементного (аморфного або кристалічного) бору; порошках сплавів (наприклад, феросплавах); хімічних сполук бору (бориди); у порошкових сумішах на основі оксиду бору (B_2O_3) з домішкою відновника (металотермічний метод) [79]. Борування у твердих середовищах відбувається при високих температурах (900...1 000 °C) і потребує тривалої витримки (до 6...10 год). Виготовлення робочої суміші, упакування та розпакування ящиків – трудомісткі ручні операції.

Також існують різні методи нагрівання при боруванні, такі як: іонно-плазмове, лазерне [89–95], борування при індукційному нагріві [96–98], у віброкиплячому шарі [76, 99–101] та ін.

Борування в обмазках займає проміжне положення між боруванням у твердих і рідких середовищах. Залежно від складу обмазки, температури процесу і способу нагрівання цей метод борування наближається до одного з них. Розрізняють борування в умовах швидкісного електронагрівання, повільного (зазвичай пічного) нагрівання і борування в енерговідокремлювальних пастах. Найбільше використання знаходять перші два способи. У разі використання пічного нагріву активні обмазки слід оберігати від окиснення. Консистенція пасти визначається в основному вибраною технологією її нанесення на деталі: пульверизацією, зануренням, пензлем шаром 1,5...2,5 мм. Після нанесення кожного шару пасти вироби просушують на повітрі (при 20 °С, 10...15 год.) або в сушильній шафі (при 100...250 °С, 0,5...2,0 год). Підготовлені таким чином вироби можна нагрівати будь-яким способом [1, 7, 86, 100].

Борування в порошкоподібних сумішах переважно здійснюється в герметичних контейнерах. При цьому способі швидкість формування шару вища, а виснажуваність сумішей менша. З відомих нині насичувальних середовищ для твердого борування найбільший інтерес викликають порошкові суміші на основі технічного карбід бору або металотермічні суміші. Перед використанням усі компоненти порошкових насичувальних середовищ просушують і подрібнюють, карбід бору необхідно додатково прогріти при 300...500 °С протягом 1...5 годин. З метою підвищення насичувальної здатності складу окрім карбід бору додають ще й активатори. Наприклад, порошкоподібний склад для борування сталевих виробів містить карбід бору 45...65 %, фтористий натрій 4...7 %, залізну окалину 20...25 %, графіт 4...8 %, доломіт 7...15 %. Додаткове введення до складу доломіту дозволяє інтенсифікувати процес насичення [1, 4].

Електролізне борування проводять у розплаві бури [1, 4, 7, 90, 97, 101]. У ряді випадків до бури додають нейтральні солі (*NaCl* та ін.). У розплав занурюють зібрані на пристрої деталі, заздалегідь просушені над дзеркалом ванни. При електролізі деталі є катодом, густина току 0,08...0,25 А/см². Зазвичай борування проводять при 850...1 050 °С протягом 2...10 годин [90], що дозволяє отримати шар боридів 20...240 мкм. Після закінчення процесу борування струм електролізу відключають, деталі витягують з розплаву і піддають безпосередньо гартуванню або охолодженню на повітрі. Деталі відмивають від залишків бури в киплячій воді. Для прискорення цього процесу іноді застосовують ультразвук. Недоліком процесу є швидкий вихід з ладу тиглів, велика витрата бури, а також швидке вичерпання та зменшення її активності. Негативною стороною процесу є агресивність розплавленої бури, яка чинить сильну роз'їдаючу дію на метал.

Рідинне (безелектролізне) борування проводять у розплавах нейтральних (без бору) солей з додаванням речовин, які містять бор (*B*, *B₄C* та ін.); в розплавах боратів з введенням *B*, *B₄C*, феробору і ін.; в розплавах боратів

з доданням хімічно активних металів (*Ca*, *Al*, *Ti* і ін.) або металургійних розкислювачів (феромарганцю, феросиліцію, силікокальцію, силікомарганцю і ін.). Найперспективнішими для промислового використання є розплави останнього типу, тобто розплави на основі боратів лужних і лужноземельних металів. Насичення проводять при 850...1 050 °С протягом 2...10 год [1, 2, 4, 7, 90, 102].

Газове борування здійснюється в газах, які містять бор (B_2H_6 і BCl_3), розбавлених газами, що не містять бору (воднем, аргонем, очищеним азотом, аміаком). Інакше на стінках реактора і на деталях відкладається шар елементного бору, і швидкість борування зменшується. При заміні водню азотом або аміаком швидкість процесу знижується, проте зменшується його вибухонебезпека, тому така заміна доцільна. Істотно впливають на результати газового борування швидкість подачі газу і його тиск в реакторі, а також хімічний склад сталі. Режим борування призначають, виходячи з необхідної товщини шару, наприклад, для отримання дифузійних шарів 0,15...0,2 мм, на середньовуглецевих сталях борування проводять при температурі 800...860 °С протягом 5...6 год. Недоліком процесу є токсичність, вибухонебезпека і використання складного спеціального газового обладнання [1, 4, 7, 79; 93].

При насиченні в пастах часто використовується нагрівання струмами високої частоти. Це дозволяє значно скоротити час, затрачений на нагрів виробів. Процес дифузії бору при нагріванні сталі СВЧ протікає зі швидкістю 0,03...0,05 мм/хв, структура і властивості дифузійних шарів аналогічні тим, що утворюються в умовах нагріву в печі при боруванні в розплавах. При цьому можна варіювати швидкість нагрівання у широких межах, не змінюючи структури і властивостей борованого шару. Вигідніше застосовувати велику швидкість нагрівання, оскільки це викликає прискорення процесу насичення [1, 4, 6, 79, 97; 98].

Виконання борування при індукційному, іонно-плазмовому, лазерному нагріванні та у віброкиплячому шарі дозволяє скоротити час ціною застосування дорогого та складного обладнання і великих енерговитрат.

Вибір методу борування диктується його технологічністю, обладнанням, яке є на виробництві, конфігурацією, розмірами, умовами роботи і ступенем досягнутого підвищення стійкості зміцнених виробів. У масовому виробництві обробка нескладних, середніх за розмірами виробів переважно здійснюється електролізним і газовим боруванням. При обробці дрібних складних за конфігурацією виробів доцільніший рідкий або порошковий методи борування. Порошковий метод більш прийнятний, якщо зміцнені вироби не вимагають подальшої термообробки. Великогабаритні вироби, особливо при необхідності їх місцевого борування або поєднання борування з термічною обробкою, доцільно насичувати в обмазках (у пастах).

Для запобігання відшаровування або відколювання боридного шару необхідно забезпечити його добру адгезію з матрицею основного металу.

Дуже висока твердість шару утруднює подальшу механічну обробку, і у багатьох випадках вона не потрібна. Якщо подальша механічна обробка все ж таки необхідна, використовують алмазний інструмент і шліфувальні круги з корундом, карбідом кремнію.

Як і для всіх дифузійних процесів, для формування бориду характерне збільшення об'єму. Зміна розмірів визначається, перш за все, товщиною шару і вживаними матеріалами. Зазвичай спостерігається збільшення розмірів на 20...25 % від глибини шару. Для високолегованих сталей ця зміна значно більша і сягає 80 % від глибини шару [7].

Корозійна стійкість нелегованих або малолегованих сталей при боруванні поліпшується. Наприклад, якщо деталі помістити у 18 %-вий розчин соляної кислоти, відбувається практично повне розчинення основного металу, сам же борований шар залишається непошкодженим [89].

Відомо [101], що службові властивості борованих виробів залежать головним чином від товщини, структури і властивостей боридної зони. Проте, істотний вплив на працездатність борованих деталей надає і перехідна зона. Зокрема її товщина, хімічний склад і структура визначають характер розподілу залишкових напружень, міцність зв'язку борованого шару з основним металом, схильність його до сколювання, умови створення і розвитку втомних тріщин, можливість продавлювання шару та ін. Тому вплив структури перехідної зони на вказані властивості слід враховувати при виборі сталей і призначенні режиму насичення.

1.3.3 Класифікація борованих шарів

Різноманіття методів і способів борування визначає велику кількість структур дифузійних шарів борованих сталей. Уперше класифікація була розроблена А. Н. Мінкевичем [6]. Запропоновано всі боровані шари поділити на чотири основні типи: перший – бориди (FeB і Fe_2B), які отримані в розплаві бури з карбідом бору при електролізному та газовому боруванні; другий – евтектика, що утворилася після традиційного борування; третій – структура, яка отримана при індукційному боруванні; четвертий – α -твердий розчин з боридами та карбоборидами, які утворюються при боруванні в малоактивних середовищах (фероборал, феробор, нікельбор). Друга спроба класифікації шарів за структурою зроблена Х. Кунстом і О. Шаабером. Залежно від фазового складу, суцільності і ступеня голчатості боровані шари поділені на 12 типів. Ступінь голчатості шару залежить не тільки від складу сталі, але й від температури, часу насичення, способу борування і складу насичувального середовища. Обидві класифікації не охоплюють усього різноманіття структур дифузійних шарів, що утворюються при боруванні, і зараз можуть бути певною мірою уточнені і доповнені. На рисунку 1.5 наводиться класифікація борованих шарів, запропонована авторами [68].

До першої групи відносяться однофазні і двофазні боридні покриття з суцільним шаром бориду, а також боровані шари твердих розчинів. До другої групи належать шари евтектичної будови, шари, одержані в обмазках при швидкому електронагріві, і боровані шари, у яких відсутній суцільний шар бориду.

З усіх розглянутих борованих шарів найбільший інтерес викликають одно- і двофазні боридні шари. Вони мають, у порівнянні з іншими борованими шарами, максимальну твердість, корозійну стійкість у водних розчинах солей і кислот, високу зносостійкість в умовах тертя ковзання без мастила, у вакуумі при високих і низьких температурах, в умовах абразивного зношування і фретинг-корозії, підвищену окалиностійкість (до температури 850...900 °С) та ін.

Завдяки високим показникам експлуатаційних властивостей одно- і двофазних боридних шарів, їх слід визнати переважними у низці галузей техніки. Проте при практичному використанні необхідно враховувати їх специфічні особливості, зокрема підвищену крихкість і схильність до сколювання в умовах динамічного навантаження [94, 99, 103].

Певний інтерес викликають і боридні шари зі структурою евтектичного типу. Основною їх перевагою в порівнянні з одно- і двофазними боридними шарами є значно менша крихкість і схильність до сколювання при збереженні високої зносостійкості в самих різних умовах експлуатації, особливо при динамічному навантаженні [68].

1.3.4 Бороазотування сталей

Бороазотування – це процес одночасного або послідовного насичення поверхні металу бором і азотом з метою підвищення зносостійкості боридного покриття шляхом створення між поверхнею сталевого виробу і покриттям перехідного шару.

Одночасне бороазотування [104] полягає в насиченні зразків, наприклад, в середовищі аміаку і порошку, який складається з карбїду бору B_4C (5 %), оксиду нікелю NiO (0,05 %), оксиду міді Cu_2O (0,5 %), хлористого амонію (0,5 %), тетрафторборату калію KBF_4 (0,1 %), решта – корунд Al_2O_3 . Нагрів і насичення сталевих виробів в атмосфері аміаку дозволяє отримати між сталеву основу і боридним покриттям перехідний азотований шар. Цей шар сприяє усуненню крихкості боридного шару і підвищенню зносостійкості виробів унаслідок зменшення різниці у твердості між боридним шаром і сталеву основу. Одночасно з цим хімічні реакції між компонентами суміші і аміаком створюють умови для збільшення активності суміші і поліпшення якості бороазотованої поверхні.

При послідовному бороазотуванні спочатку здійснюють азотування зразків при 600 °С тривалістю 30 хв. у середовищі аміаку і

порошку, що складається з оксиду міді CuO (0,5 %), хлористого амонію NH_4Cl (0,5 %), решта – корунд Al_2O_3 . Бороазотування знижує мікрокрихкість бориду FeB , а на зразках технічного заліза значно зменшує мікрокрихкість бориду Fe_2B [105].

Дослідження залежності зносостійкості сталей від технологічних параметрів послідовного і одночасного бороазотування показало, що відбувається закономірне збільшення зносостійкості при підвищенні температури насичення від 850 до 1 000 °С. Більшу зносостійкість мають ті сталі, на яких у процесі ХТО утворюються товщі бороазотовані шари [104, 105].

Поверхня тертя бороазотованих зразків, на відміну від борованих, не має сколів і задирів. Це свідчить про нижчу крихкість бороазотованих шарів, ніж борованих. Певний внесок у властивості дифузійних борованих і бороазотованих шарів, отриманих на легованих сталях, може вносити розчинення в них міді, легувальних елементів і утворення додаткових нітридів, таких як Cu_2N і CuN . Бороазотовані шари в порівнянні з борованими мають підвищену зносостійкість.

Висновки

Проведене аналізування літератури показало, що незважаючи на різноманіття запропонованих методів ХТО, проблема прискорення процесів насичення поверхні виробів азотом і бором залишається актуальною.

Існуючі методи прискореного формування дифузійних шарів пов'язані з необхідністю використання спеціального дорогого середовища й обладнання, складністю виконання технології, великими енерговитратами.

Тому актуальною задачею є розробки нових технологій прискорення процесів азотування і борування, які не потребують спеціального обладнання. У цій роботі ця проблема вирішується за рахунок створення нових насичувальних сумішей на основі нанорозмірних порошків. У роботі вирішувалися такі завдання:

- вибір оптимального складу насичувальних сумішей для азотування та борування;
- дослідження впливу технологічних параметрів на процеси насичення сталей атомарним азотом і бором при використанні нових сумішей;
- розробка низькотемпературного азотування титанових сплавів;
- розробка борування з обмазок при пічному та індукційному нагріві;
- дослідження впливу ХТО сталей на корозійну стійкість, мікрокрихкість та зносостійкість;
- обґрунтування рекомендації щодо реалізації теоретичних і експериментальних досліджень, що значно прискорюють процеси насичення.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛ ДОСЛІДЖЕННЯ Й МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Як уже відмічалось, для підвищення надійності та довговічності штампового і різального інструменту, збільшення границі витривалості виробів з легованих конструкційних сталей, підвищення зносостійкості деталей машин, забезпечення високої твердості та корозійної стійкості поверхневих шарів виробів у промисловості широко використовують азотування і борування.

Недоліком традиційного газового азотування є значна тривалість процесу (0,01 мм/год) та необхідність у використанні дорогого устаткування.

Недоліком борування, крім тривалості процесу, є крихкість борованих шарів. Тому для обох видів ХТО актуальним питанням є розробка нових технологій, які забезпечували б значне прискорення процесів, зменшення схильності до утворення тріщин та можливість здійснювати їх без спеціального обладнання.

2.1 Досліджувані матеріали для ХТО

2.1.1 Азотування

Азотуванню підлягали конструкційні та інструментальні сталі різного призначення. Використання сталей різних класів дозволило проаналізувати вплив технологічних параметрів розроблюваного методу на будову дифузійних шарів. На сталі 08кп порівнювалося формування азотованих шарів у запропонованому нами середовищі з діаграмою стану *Fe-N* (рис. 1.1). На сталях 40Х, 18Х2Н4МА, ХВГ вивчався вплив легувальних елементів на формування дифузійних шарів.

Азотуванню піддають такі деталі, як: втулки, труби, шайби, прокладки, осі, вали, вали-шестірні, плунжери, штоки, колінчасті та кулачкові вали, кільця, шпинделі, оправки, рейки, зубчасті вінці, півосі, а також інструменти (свердла, мітчики, накатники), штамповий інструмент, прес-форми лиття під тиском тощо.

Хімічний склад сталей, використаних для азотування, та температури критичних точок наведені у таблиці 2.1 [106].

Таблиця 2.1 – Хімічний склад сталей та температури їх критичних точок

Марка сталі	Хімічний склад сплаву, %							Температури критичних точок, °С				
	<i>C</i>	<i>Mn</i>	<i>Si</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>S, P</i> не більше	<i>A_{C1}</i>	<i>A_{r1}</i>	<i>A_{C3}</i> (<i>A_{cm}</i>)	<i>A_{r3}</i> (<i>A_{rcm}</i>)	<i>M_H</i>
08кп	0,05 ... 0,11	0,25 ... 0,50	0,03	0,10	0,25	–	0,035	732	680	874	854	–
40X	0,36 ... 0,44	0,50 ... 0,80	0,17 ... 0,37	0,80 ... 1,10	0,30	–	0,035	743	693	815	730	325
18X2H4MA	0,14 ... 0,20	0,25 ... 0,55	0,17 ... 0,37	1,35. ... 1,65	4,00 ... 4,40	0,30 ... 0,40	0,025	700	350	810	400	336
XBG	0,90. ... 1,05	0,80 ... 1,10	0,10 ... 0,40	0,90 ... 1,20	0,35	0,30	0,030	750	710	940	–	210

2.1.2 Борування

Матеріалами для дослідження вибрані сталі різних класів та призначень, що дозволило детально вивчити будову дифузійних шарів та вплив легувальних елементів на формування поверхневого шару при розроблюваному процесі борування.

Середньовуглецеві нелеговані та хромисті сталі борують для підвищення експлуатаційних властивостей деталей машин та технологічної оснастки, а також деталей холодноштампового інструменту. Середньовуглецеві хромокремнієві сталі в борованому стані використовують для виготовлення пальців тракторів гусеничних машин.

Вуглецеві інструментальні сталі борують для підвищення стійкості витяжних і згинальних штампів та відбортовувальних пуансонів, виштовхувачів штампів горячого деформування та ливникових втулок машин лиття під тиском алюмінієвих сплавів. Для матриць та пуансонів гарячої формовки латунних виробів використовують після борування напів теплостійкі сталі високої прогартовуваності та підвищеної в'язкості. Швидкорізи борують для підвищення стійкості фрез та дисків для різання.

Хімічний склад і температури критичних точок сталей, які досліджувались, наведені в таблиці 2.2, а сталей 40X, 18X2H4MA – у таблиці 2.1 [106].

Таблиця 2.2 – Хімічний склад сталей та температури їх критичних точок

Марка сталі	Хімічний склад сплаву, %									Температури критичних точок, °С				
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	W	V	S, P не більше	A _{C1}	A _{r1}	A _{C3} (A _{cm})	A _{r3} (A _{rcm})	M _H
45	0,42 ... 0,5	0,5 ... 0,8	0,17 ... 0,37	0,25	0,25	–	–	–	0,035	730	780	755	690	350
4X5MΦC	0,32 ... 0,4	0,2 ... 0,5	0,9... ... 1,0	4,5 ... 5,5	0,35	1,2 ... 1,5	–	0,3 ... 0,5	0,03	840	735	870	810	280
P18	0,73 ... 0,83	0,50	0,50	3,8 ... 4,40	0,40	1,00	17,0 ... 18,5	1,0 ... 1,4	0,03	820	725	860	770	–
P6M5	0,82 ... 0,90	0,50	0,50	3,8 ... 4,4	0,40	4,4 ... 5,3	5,50 ... 6,50	1,7 ... 2,1	0,025	815	730	–	–	–
3X3M3Φ	0,27 ... 0,34	0,2 ... 0,5	0,1... ... 0,4	2,8 ... 3,5	0,35	2,5 ... 3,0	–	0,4 ... 0,6	–	815	–	875	–	340
5XHM	0,5 ... 0,6	0,5 ... 0,8	0,1... ... 0,4	0,5 ... 0,8	1,4 ... 1,8	0,15 ... 0,30	–	–	–	730	–	780	–	230
9XC	0,85 ... 0,95	0,3 ... 0,60	1,2... ... 1,60	0,95 ... 1,25	0,35	0,2	0,03 ... 0,20	0,15	–	770	–	870	–	160
ШX15	0,95 ... 1,05	0,2 ... 0,40	0,17 ... 0,37	1,3 ... 1,65	0,30	–	–	–	0,020	724	700	900	713	210
У8	0,76 ... 0,83	0,17 ... 0,33	0,17 ... 0,33	0,20	0,25	–	–	–	0,030	730	700	765	–	245
У12	1,16 ... 1,23	0,17 ... 0,33	0,17 ... 0,33	0,20	0,25	–	–	–	0,030	730	700	820	–	200
30XГСА	0,28 ... 0,35	0,8 ... 1,1	0,9... ... 1,2	0,8 ... 1,1	0,4	–	–	–	0,03	760	670	830	705	352
30X13	0,26 ... 0,35	0,8	0,8	12 ... 14	0,6	–	–	–	0,025	810	710	860	660	240

2.2 Застосовані середовища для ХТО

2.2.1 Середовища для азотування

Як уже зазначалося, для спрощення процесу азотування використовують порошкові суміші. Цього разу усувається необхідність застосування складного і дорогого устаткування. У сучасному виробництві використовують ряд порошкоподібних середовищ, які наносять на вироби у вигляді обмазок. Найпоширенішими сумішами є:

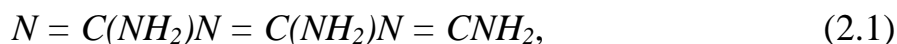
1) 50,0...73,9 % сечовино-формальдегідної смоли, 2,4...20,0 % мелаїну, 3,3...25,0 % полістиролу та силікатний клей [107];

2) 10...15 % меламіну або гуанідину, 5...10 % бури, 80...65 % етилового спирту та 5...10 % меламіноформальдегідної смоли [108].

Їх недоліком є складність приготування сумішей через велику кількість компонентів, а також недостатня глибина дифузійного шару (0,2...0,25 мм протягом 4 год.). Введення до складу суміші меламіноформальдегідної смоли призводить до утворення на поверхні виробів адгезійно-міцного покриття, яке спричиняє опір проникненню атомарного азоту в поверхню деталей. Мала кількість атомарного азоту в процесі азотування уповільнює формування дифузійного шару, а збільшення тривалості процесу для отримання необхідної загальної глибини шару вимагає додаткових витрат електроенергії.

У цій роботі при розробці нової технології азотування метою було використання мінімальної кількості компонентів для спрощення приготування суміші та введення речовини з великою кількістю азоту для прискорення процесу. Таким вимогам відповідає суміш з 97...95 % меламіну $C_3H_6N_6$ та 3...5 % фтористого натрію NaF [109].

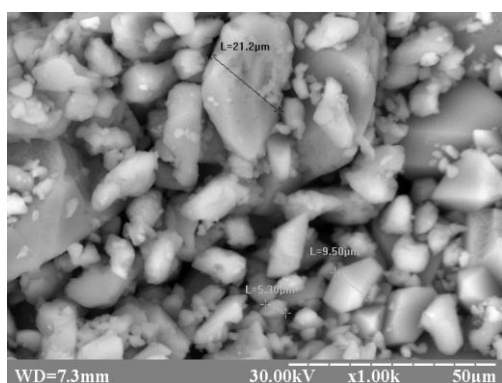
Меламін є органічною речовиною, що містить азот [109], у вигляді нанодисперсного порошку білого кольору (рис. 2.1) з хімічною формулою $C_3H_6N_6$, яку можна записати ще:



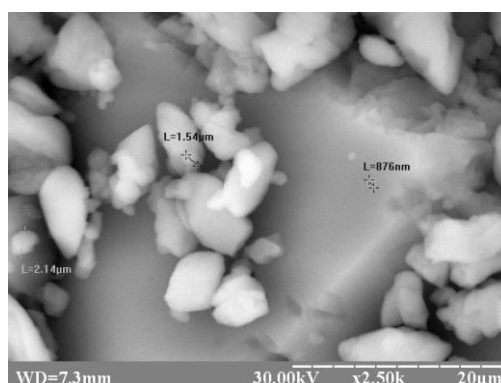
Відсотковий вміст кожного з елементів, які утворюють меламін, розраховано за формулою

$$x = \frac{M \cdot 100}{m}, \quad (2.2)$$

де M – молярна маса елементів;
 m – атомарна маса елементів.



a)



б)

a – $\times 1\ 000$; б – $\times 2\ 500$

Рисунок 2.1 – Електронна мікроскопія меламіну при різних збільшеннях

Вміст атомарного азоту в меламіні становить 66,67 % , що значно вище, ніж в аміаку (до 40 %). Температура плавлення меламіну дорівнює 354 °С. При нагріві вище цієї температури відбувається розпад меламіну з утворенням вільних радикалів азоту та мелему $C_3H_6N_{10}$ (аморфна речовина сірого кольору), вище 450 °С мелем також розкладається з виділенням додаткових вільних радикалів азоту. Сумарна кількість вільних радикалів азоту при азотуванні з використанням меламіну до 70 %.

Фтористий натрій додається в суміш кількістю 3...5 % для активації процесу азотування. При вмісті активатора (NaF) понад 5 % активність насичення не підвищується, тому немає сенсу збільшувати його кількість. При кількості $NaF < 3$ % зменшується товщина азотованого шару, що знижує експлуатаційні властивості виробів.

2.2.2 Середовища для борування

Як уже зазначалося, основним і суттєвим недоліком традиційних методів борування є тривалість процесу 2...10 годин. Для прискорення процесів використовують порошкові суміші, наприклад:

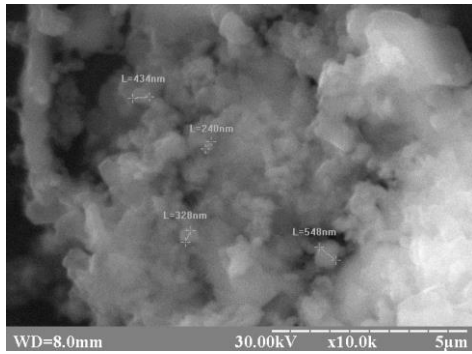
1) 40...90 % аморфного бору, 10...60 % емалі типу ЕВТ. Для отримання однорідної пасти суміш розводять водою [110];

2) 45...65 % карбїду бора, 4...7 % фтористого натрію, 20...25 % залізної окалини, 4...8 % графіту, 7...15 % доломїту $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ [111].

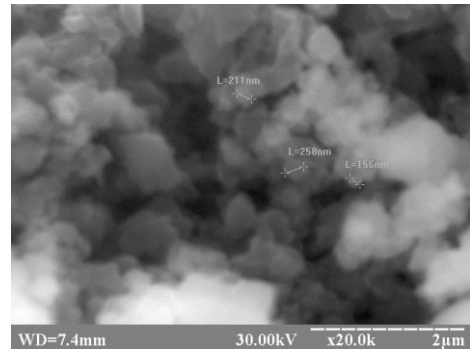
Недоліком першого складу суміші для борування сталевих виробів є відсутність активаторів дифузійних процесів, унаслідок чого час борування залишається достатньо великим – понад 4 години. Крім цього, після нанесення обмазки необхідно виконання сушки виробів при 800 °С, що ускладнює технологічний процес і призводить до додаткової витрати електроенергії та потребує додаткового термічного обладнання. Основним і суттєвим недоліком другого складу є присутність кисню в залізній окалинї та в складї доломїту, складність приготування суміші через велику кількість компонентів, обов'язкова герметизація контейнера. При цьому тривалість процесу насичення становить не менше 8 годин.

Нами запропонована нова суміш для прискорення процесів насичення поверхні металу бором на основі нанодисперсної боровмісної речовини (рис. 2.2): 80...86 % полібориду магнію (аморфного бору марки В), 7...10 % фтористого літїю LiF і 7...10 % фтористого натрію NaF [112]. Складові перемішували в сухому стані в спеціальному змішувачі, потім додавали зв'язувальні компоненти (96 % спирт і розчин клею БФ-2 в ацетоні) до досягнення необхідної консистенції.

Одним з методів усунення крихкості борованих виробів є зменшення різниці твердості між сталеву основою та крихким боридним шаром. Рішенням цієї проблеми є бороазотування, завдяки якому значно збільшується тріщиностійкість виробів.



a)



б)

a – $\times 10\ 000$; б – $\times 30\ 000$

Рисунок 2.2 – Електронна мікроскопія полібориду магнію при різних збільшеннях

Традиційне бороазотування полягає в послідовному газовому азотуванні та наступному боруванні. Недоліком такого процесу є значна тривалість. Тому актуальним є прискорення насичення завдяки використанню нових середовищ. На прикладі сталі 18Х2Н4МА (див. табл. 2.1) розроблявся процес бороазотування, який полягав у послідовному азотуванні та боруванні в нових середовищах, які наведені вище.

2.3 Технологічні режими проведення ХТО

Азотування сталей. Перед азотуванням зразки сталей, які вказані в таблиці 2.1 (крім сталі 08кп), піддавали гартуванню з наступним високим відпуском (покращенню). Сталь 08кп азотувалася після нормалізації. Зразки мали вигляд циліндрів діаметром 12 мм та висотою 20 мм.

Поверхню досліджуваних зразків механічно очищали від слідів окалини, іржі, мастила й інших забруднень. Незначні забруднення видаляли знежиреним бензином «Калоша». Потім шліфували й полірували поверхню з подальшим знежиренням 96 % спиртом.

Азотування проводили за різними варіантами:

1) Зразки розміщувалися у контейнері з внутрішнім діаметром 30 мм та довжиною 185 мм (рис. 2.3), засипалися вибраною сумішшю, після чого контейнер герметично закривали та поміщали у піч. Кількість суміші у контейнері варіювалася.

2) На поверхню зразків наносили обмазку, яка складалася з меламіну (3 вагові частки), бури $Na_2B_4O_7$ (2 вагові частки). Ці складові перемішували в сухому стані, потім додавали зв'язувальні компоненти (96 % спирт і розчин клею БФ-2 в ацетоні) до консистенції сметани і перемішували для

отримання однорідної маси. Обмазка наносилася на зразки у два або три шари (до 3...4 мм). Після цього зразки просушувалися у шафі при температурі 140 °С протягом 30...40 хв до повного висихання. Вигляд зразків показаний на рисунку 2.4.

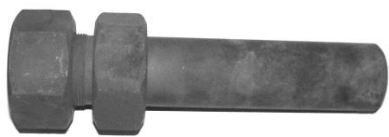


Рисунок 2.3 – Загальний вигляд контейнера для азотування

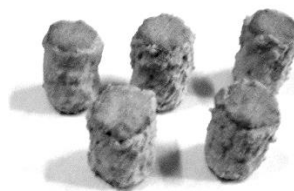


Рисунок 2.4 – Зразки перед азотуванням в обмазці

3) Багаторазове азотування в контейнері, яке полягало в нагріві контейнера зі зразками до заданої температури з витримкою 2 години. Після охолодження в контейнер додавалась нова порція меламіну. Кількість циклів від 1 до 5.

Для вивчення впливу меламіну на швидкість формування та властивості дифузійних шарів і вибору оптимальних технологічних параметрів азотування проводили при температурі 450...650 °С через 50 °С протягом 1...7 годин. При азотуванні в контейнері кількість меламіну змінювалась від 0,048...0,052 г/см² до 0,23...0,24 г/см² площі, яка піддавалась азотуванню (корисна площа).

Боркування сталей. Боркуванню підлягали сталі, які показані в таблиці 2.3, після відпалу.

Були опробувані два варіанти боркування:

1) На підготовлені зразки наносили шар пасти указанного складу до 3 мм з підсушуванням в шафі при 140 °С протягом 30...40 хв. до повного висихання пасти. Зразки з нанесеним шаром пасти (рис. 2.5) поміщали в тигель та засипали борвмісною сумішшю для обмазки без зв'язувальних компонентів.



Рисунок 2.5 – Зразки перед боркуванням в обмазці

Процес боркування вивчався при пічному нагріванні та нагріванні струмами високої частоти (СВЧ) на ламповому генераторі ВЧГ 60-3/0,44. При пічному боркуванні температура становила 800...1 000 °С, витримка варіювалась від 15 до 120 хвилин. При індукційному нагріві СВЧ температура становила 1 100...1 150 °С і нагрів здійснювався циклічно:

зразок нагрівали тривалістю 10 с до температури 1 100...1 150 °С залежно від марки сталі, потім охолоджували до ~750 °С, щоб не допустити перегріву та оплавлення зразка, і знову нагрівали до температури 1 100...1 150 °С. Кількість циклів змінювали від 5 до 30 (табл. 2.3).

Таблиця 2.3 – Режими нагрівання зразків струмами високої частоти

Номер режиму ХТО	Загальна тривалість нагрівання, хв	Кількість циклів
1	1	5
2	2	12
3	3	18
4	5	25
5	7	30

Тривалість одного циклу 10 с (1 с – на підігрів від 750 до 1 100...1 150 °С, 9 с – охолодження від 1 100...1 150 до 750 °С). Після останнього циклу борування проводили гартування від температури ХТО з подальшим низьким відпуском для часткового зняття внутрішніх напружень.

2) Бороазотування, яке полягає в послідовному азотуванні та боруванні при пічному нагріванні. Азотування здійснювали у меламіні при температурі 550 °С протягом 5 годин, після цього проводили борування при температурі 850 °С протягом 15...120 хвилин.

2.4 Методи дослідження структур і властивостей

Дослідження мікроструктури та товщини дифузійних шарів проводили методом оптичної мікроскопії на мікроскопі МІМ-7 за стандартною методикою при різних збільшеннях.

Травлення азотованого і борованого шарів на сталях здійснювали 4 %-ним розчином азотної кислоти в етиловому спирті протягом 15...20 с, для титанового сплаву використовувався травник, який містить плавикову кислоту 5 мл, азотну кислоту 5 мл та воду 40 мл.

Твердість досліджуваних зразків вимірювали на приборах типу ТК (Роквелл) згідно з ГОСТ 9013-95 [113]. Для вимірювання мікротвердості використовували твердомір ПМТ-3 при навантаженні 50, 100 грамів і витримці 7...15 с за стандартною методикою (ГОСТ 9450-76) [114].

За глибину азотованого шару брали відстань від поверхні до шару, де твердість відрізнялась від твердості серцевини на 50 МПа (рис. 2.6) [1, 8, 11].

Глибину борованого шару вимірювали від поверхні до серцевини зразка.

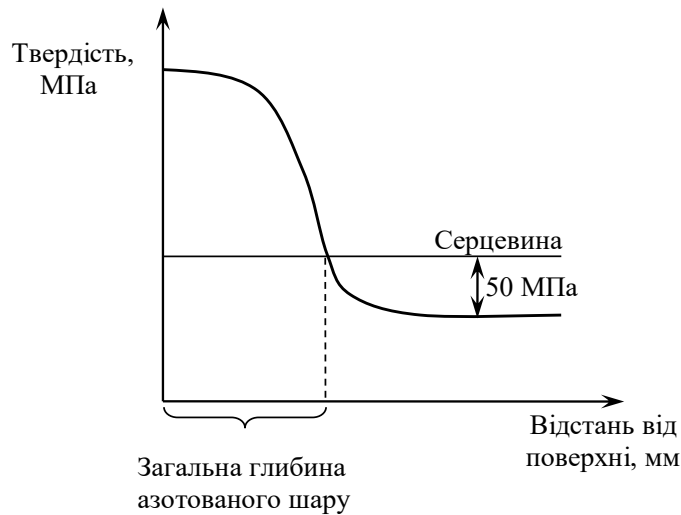
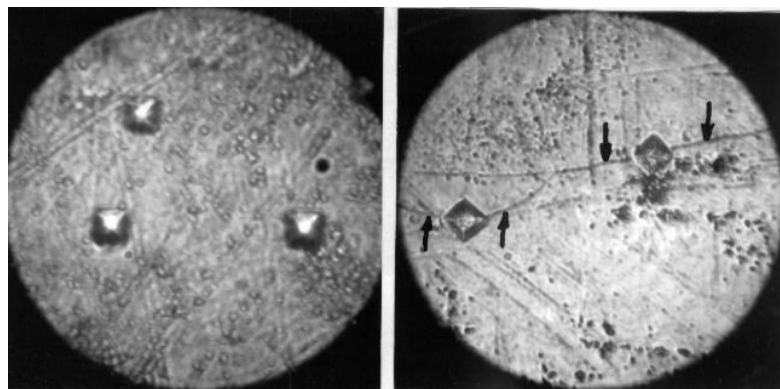


Рисунок 2.6 – Схема визначення загальної глибини азотованого шару

Мікротвердість визначали за виглядом відбитка алмазного індентора, що має форму піраміди з квадратною підставою і кутом при вершині 136° (рис. 2.7).



а)

б)

а – без тріщин і сколів;

б – відбитки з тріщинами (показано стрілками)

Рисунок 2.7 – Відбитки, x 200

Відповідно до шкали ВІАМ за допомогою приладу ПМТ-3 визначався середній бал крихкості від 0 до 5 балів (табл. 2.4).

Фактор крихкості оцінювався залежно від кількості відбитків з тріщинами, від кількості тріщин відбитка і їх характеру [7].

Сумарний бал крихкості визначався за формулою

$$Z_p = 0 \cdot n_0 + 1 \cdot n_1 + 2 \cdot n_2 + 3 \cdot n_3 + 4 \cdot n_4 + 5 \cdot n_5, \quad (2.3)$$

де $n_0, n_1, n_2, n_3, n_4, n_5$ – відносні кількості відбитків із загальної їх кількості з даним балом крихкості.

Таблиця 2.4 – Умовна шкала оцінювання балів мікрокрихкості матеріалів [2, 7, 9]

Середній бал крихкості	Характер відбитка
0	Відбиток без видимих тріщин і сколів
1	Одна невелика тріщина в куті відбитка
2	Одна тріщина, не співпадаюча з продовженням діагоналі відбитка. Дві тріщини в суміжних кутах відбитка
3	Дві тріщини в протилежних кутах відбитка. Три тріщини в різних кутах відбитка. Скол з одного боку відбитка
4	Більше трьох тріщин. Скол з двох сторін відбитка
5	Повне руйнування форми відбитків

Показник крихкості визначали при різних навантаженнях P від 30 до 200 г. Кількість відбитків кожного балу становила від 25 до 100 штук.

Сума Z_p дає тим об'єктивніші результати, чим більша кількість балів крихкості бралася в ході дослідження. Щоб врахувати темп наростання крихкого руйнування матеріалу із зростанням навантаження P , розраховували відношення приросту сумарного бала крихкості до приросту прикладеного навантаження.

Показником крихкості матеріалу, що відображає характер крихкого руйнування і темп його наростання зі збільшенням навантаження, вважався добуток сумарного бала крихкості на величину його похідної від навантаження

$$\gamma_p = Z_p (\partial Z / \partial P)_p \quad (2.4)$$

Експеримент на корозійну стійкість проводився за ваговим методом у 10 %-ному розчині сірчаної кислоти [115] за таким планом:

- 1) підготовка зразків до експерименту;
- 2) зважування зразків на аналітичних терезах Кл. 2 з точністю $\pm 0,0002$ г;
- 3) завантаження зразків у виготовлений 10 %-ний розчин сірчаної кислоти (верхні краї повинні бути занурені на 20...25 мм);
- 4) витримка від 0,5 до 70 годин з кроком 0,5 годин;
- 5) витягування зразків;
- 6) обробка зразків (промивання водою і спиртом);
- 7) зважування зразків;
- 8) розрахунок m за формулою (у грамах) [101]

$$\Delta m = m_1 - m_2, \quad (2.5)$$

де m_1 – маса зразка до випробування;
 m_2 – маса зразка після випробування.

Також був зроблений *якісний фазовий аналіз* за допомогою рентгенівського апарату ДРОН-3 та рентгенівської камери (РКД) згідно зі стандартною методикою [116, 117]. Зйомку проводили в рентгенівському хромовому випромінюванні для сталей та мідному для титанового сплаву.

Опір абразивному зносу досліджували на машині AP 40.613.20 R 43/82 для випробування на знос. Ступінь зносу визначалася шляхом контролю втрати ваги досліджуваного зразка, зовнішній вигляд якого показаний на рисунку 2.8.



Рисунок 2.8 – Зразок для дослідження на абразивний знос

Зразок з утримувачем притискається до барабану, який обертається, з наждачним полотнищем № 60 при навантаженні у 10 Н. За один цикл барабан здійснює 84 оберти, шлях тертя при кожному оберті становить 479 мм, що відповідає за один цикл 40,238 м. Після закінчення кожного циклу випробування вимірювалася вага на аналітичних терезах Кл. 2 з точністю до $\pm 0,0002$ г.

Зміну розмірів і деформацію зразків після ХТО визначали за допомогою мікрометра типу МК моделі 102 з точністю $\pm 0,004$ мкм, клас точності Кл. 2 (ГОСТ 6507-78) по зовнішніх та внутрішніх сторонах деталей.

РОЗДІЛ 3

СТРУКТУРА, ВЛАСТИВОСТІ АЗОТОВАНИХ ШАРІВ ТА ТЕХНОЛОГІЯ АЗОТУВАННЯ В СЕРЕДОВИЩІ МЕЛАМІНУ

Як відмічалось раніше (див. розд. 2), розглядалися два варіанти процесу насичення азотом: у герметичних контейнерах та в обмазках. При цьому необхідно було визначити оптимальні умови насичення як з точки зору кількості меламіну, так і температури та тривалості азотування. Перед усім експерименти, необхідні для вибору найкращого режиму, були проведені на модельній сталі 08кп, а потім досліджувався вплив вуглецю та легувальних елементів у сталях різних класів та призначення, таких як 40X, 18X2H4MA, ХВГ.

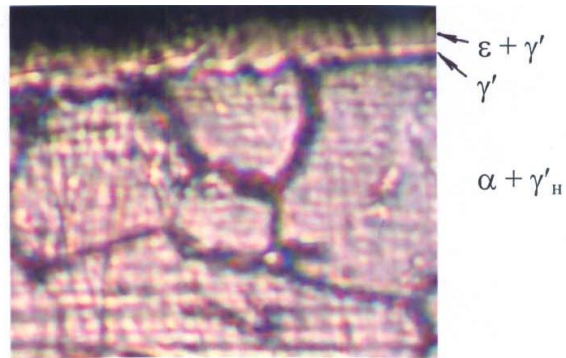
3.1 Вплив кількості меламіну на товщину шару та мікроструктуру при азотуванні в герметичних контейнерах

Оскільки необхідно було визначити роль кількох параметрів у процесі насичення (кількості меламіну, температури та тривалості процесу), для проведення експерименту спочатку були вибрані постійні температура (550 °С) та тривалість (5 годин), змінювали тільки кількість меламіну. Температура була близькою до традиційної температури азотування. Тривалість вибрана на підставі попередніх експериментів [108]. Для азотування зразків у контейнері кількість меламіну варіювали від 0,048...0,052 г/см² корисної площі зразка до 0,23...0,24 г/см² з кроком 0,05 г. Розрахунок кількості меламіну на корисну площу виробу зроблено за геометричними параметрами контейнера та зразків.

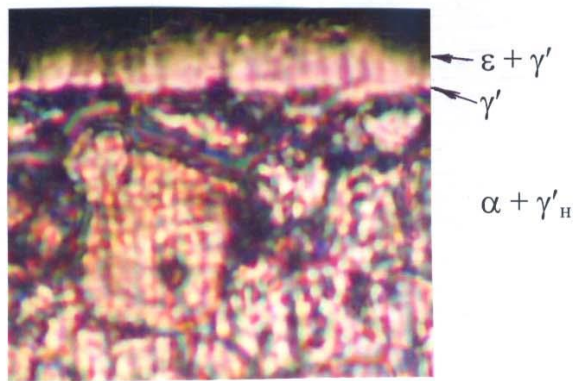
При кількості меламіну 0,048...0,052 г/см² формується тонкий азотований шар – до 0,1 мм. За умов 0,1...0,12 г/см² порошку товщина азотованого шару для сталі 08кп становить 0,2 мм, для 18X2H4MA – 0,42 мм (рис. 3.1). Подальше підвищення вмісту меламіну практично не змінює товщини азотованого шару.

Зміна кількості порошку не впливає на поверхневу твердість азотованого шару і становить 7 ГПа для сталі 08кп та 10 ГПа для 18X2H4MA (рис. 3.2). Характер зміни мікротвердості за глибиною при різній кількості меламіну однаковий незалежно від хімічного складу сталей. При 0,048..0,052 г/см² меламіну спостерігається різкий спад мікротвердості від поверхні до серцевини сталі (рис. 3.2, крива 1). При підвищенні вмісту порошку мікротвердість знижується плавно. У межах кількості меламіну від 0,1...0,12 г/см² до 0,23...0,24 г/см² значення мікротвердості за глибиною практично співпадають. Тому, з точки зору розподілу твердості, можна обмежитися вмістом меламіну 0,1...0,12 г/см².

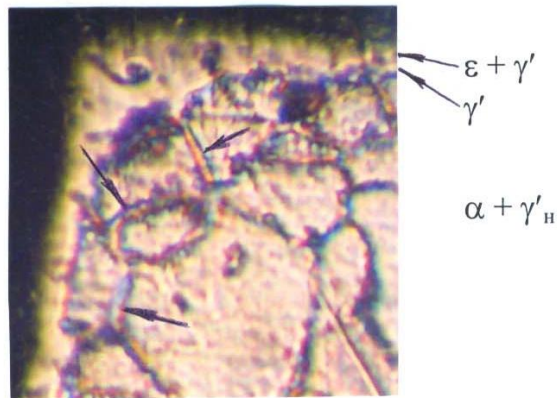
Відповідно до діаграми стану $Fe-N$ (рис. 1.1) на початку азотування нижче евтектоїдної температури ($590\text{ }^{\circ}C$) на поверхні утворюється шар ненасиченого α -розчину.



а)



б)



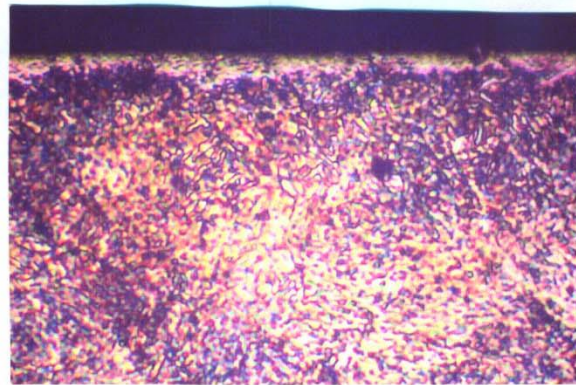
в)

$a - 0,05\text{ г/см}^2$, $б - 0,11\text{ г/см}^2$, $в - 0,23\text{ г/см}^2$

Рисунок 3.3 – Мікроструктури дифузійного шару сталі 08кп після азотування при $550\text{ }^{\circ}C$ протягом 5 годин з кількістю меламіну; $\times 750$

Подальше надходження азоту з зовнішнього середовища призводить до перенасичення α -фази, що викликає перекристалізацію $\alpha \rightarrow \gamma'$. Далі відбувається дифузія азоту від поверхні до межі розділу фаз γ' - α .

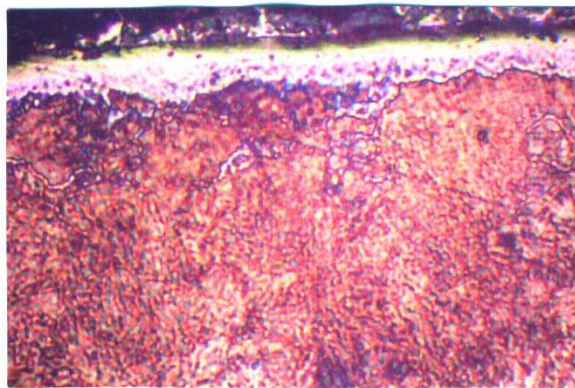
Після досягнення межі насичення в γ' -твердому розчині на поверхні утворюються зародки ε -фази, стійкої при вищих концентраціях азоту, які у подальшому формують суцільний шар. Двофазні області $\alpha + \gamma'$ і $\varepsilon + \gamma'$ утворюються в процесі охолодження при розпаді ε -, γ -, α - фаз.



$\varepsilon + \gamma'$

$\alpha + \gamma'_{\text{H}}$

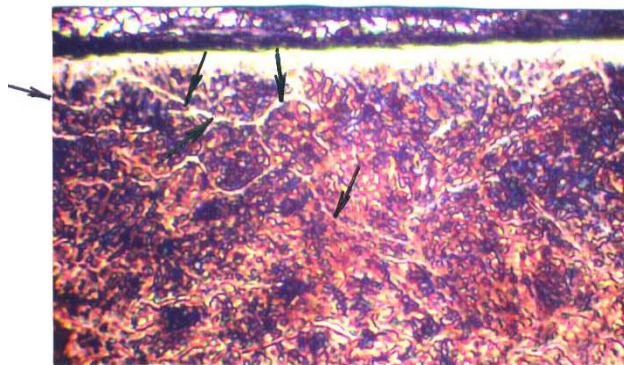
а)



$\varepsilon + \gamma'$

$\alpha + \gamma'_{\text{H}}$

б)



$\varepsilon + \gamma'$

$\alpha + \gamma'_{\text{H}}$

в)

$a - 0,05 \text{ г/см}^2$, $б - 0,11 \text{ г/см}^2$, $в - 0,23 \text{ г/см}^2$

Рисунок 3.4 – Мікроструктури дифузійного шару сталі 18X2H4MA після азотування при 550 °C протягом 5 годин з кількістю меламіну; $\times 200$

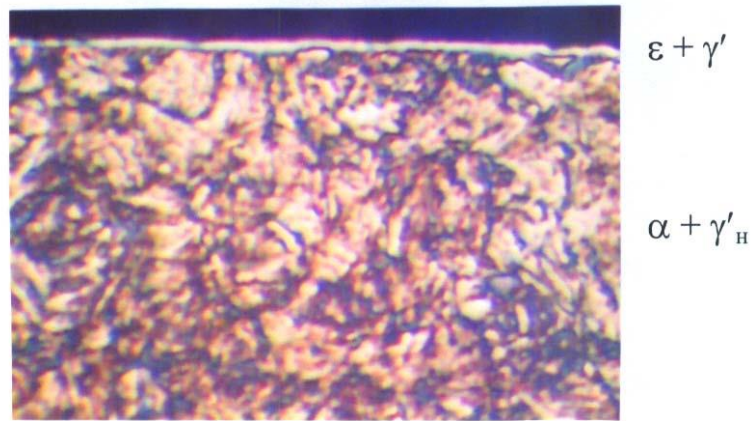


Рисунок 3.5 – Мікроструктура дифузійного шару сталі 40X з кількістю меламіну $0,05 \text{ г/см}^2$ після азотування при 550 °C протягом 5 годин; $\times 200$

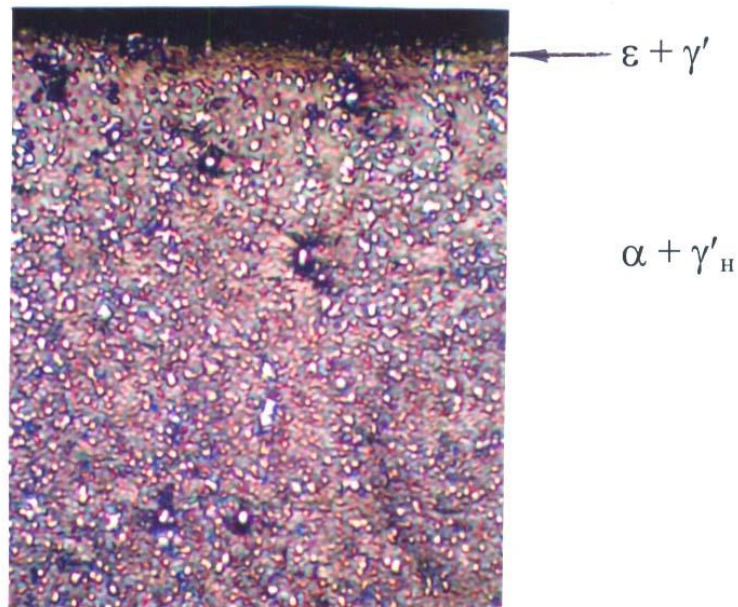


Рисунок 3.6 – Мікроструктура дифузійного шару сталі ХВГ з кількістю меламіну $0,05 \text{ г/см}^2$ після азотування при 550 °C протягом 5 годин; $\times 200$

Як і очікували, при запропонованому методі азотування при температурі 550 °C дифузійні шари досліджуваних сталей складаються з білої нітридної зони ($\epsilon + \gamma'$)- та γ' -фаз та зони внутрішнього азотування ($\alpha + \gamma'_{\text{н}}$)-фази (рис. 3.3...3.6). При вмісті меламіну понад $0,1 \dots 0,12 \text{ г/см}^2$ в зоні внутрішнього азотування відбувається утворення нітридної сітки по границях зерен (рис. 3.3, в, 3.4, в, показано стрілками), що може призвести до швидкого руйнування усього азотованого шару.

Товщина азотованого шару при постійних температурі і тривалості процесу (550 °C , 5 год.) залежить від вмісту меламіну m , причому його збільшення сильніше впливає на розширення зони ($\alpha + \gamma'_{\text{н}}$)-фази (рис. 3.7).

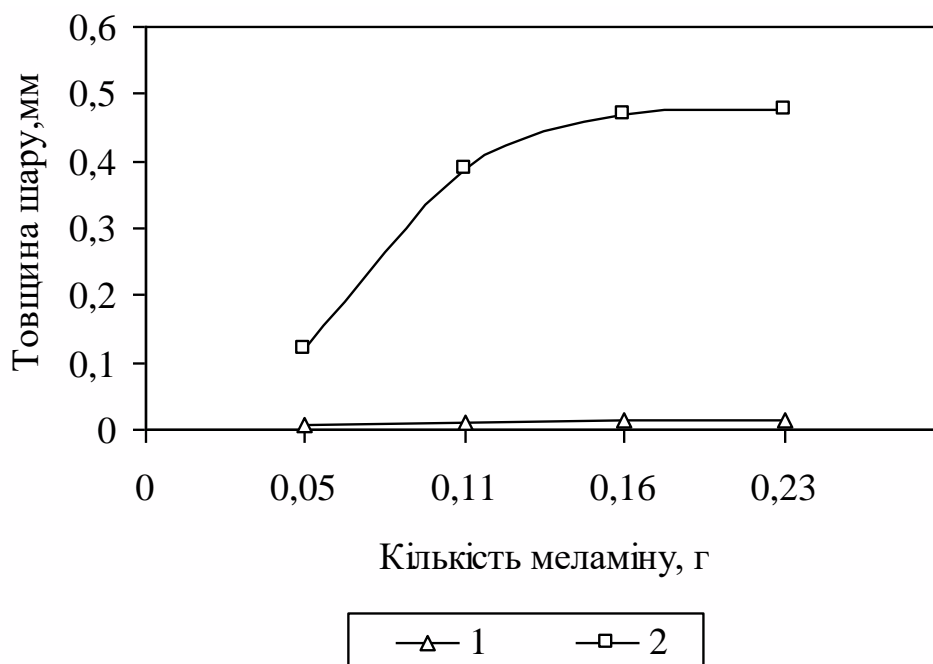


Рисунок 3.7 – Зміна ширини нітридного шару ε-фази (лінія 1) і (α+γ'н)-фази (лінія 2) в сталі 18X2H4MA після азотування при 550 °C протягом 5 годин з різною кількістю меламіну

Так, для сталі 18X2H4MA, якщо $m = 0,05 \text{ г/см}^2$, товщина шару ε-фази дорівнює 0,007 мм, (α+γ'н)-фази – 0,12 мм. Якщо ж $m = 0,23 \text{ г/см}^2$ ці шари відповідно мають товщини 0,015 мм та 0,45 мм.

Таким чином, як з точки зору розподілу твердості за глибиною, так і якості дифузійного шару, оптимальною кількістю меламіну слід вважати 0,1...0,12 г/см² корисної площі зразків.

3.2 Вибір оптимальної температури азотування сталей у контейнерах

Традиційно температура газового азотування сталевих виробів на підприємствах становить 520...550 °C. З використанням нового середовища для азотування необхідно було більш детально вивчити вплив температури насичення на формування дифузійних шарів, їх глибину та твердість. Щоб вибрати оптимальну температуру для розробленого процесу азотування з використанням меламіну, задавалися температурним інтервалом від 450 до 700 °C з кроком 50 °C. Зразки азотувалися в герметичному контейнері з оптимальною кількістю меламіну (0,1...0,12 г/см² корисної площі зразків) тривалістю 5 годин.

Оптимальною температурою будемо вважати таку температуру, яка забезпечує найбільшу товщину азотованого шару при високій поверхневій твердості.

3.2.1 Глибина азотованого шару

Загальна глибина азотованого шару залежно від температури азотування для різних сталей наведена на рисунку 3.8.

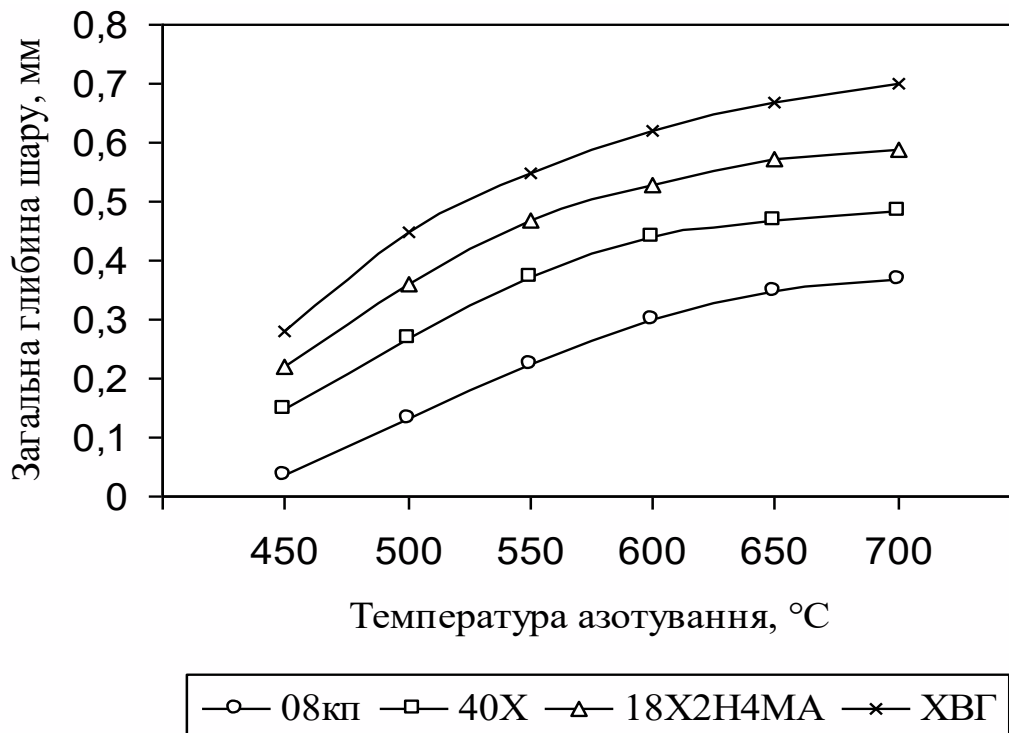
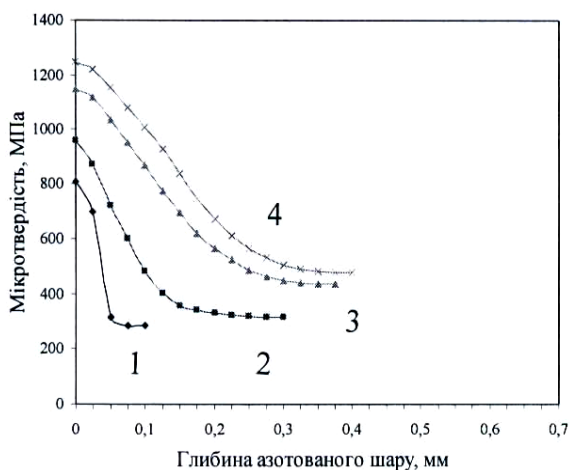


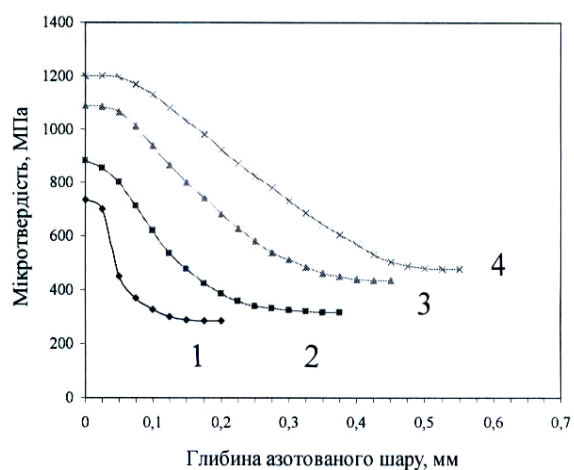
Рисунок 3.8 – Загальна глибина азотованого шару різних сталей залежно від температури азотування протягом 5 годин

Як і слід було чекати, з підвищенням температури товщина азотованого шару збільшується. Характер кривих однаковий для всіх досліджених сталей, але глибина шару сильно залежить від складу сталі. Для сталі 08кп дифузійний шар змінюється від 0,05 до 0,35 мм при збільшенні температури азотування з 450 до 700 °C. Для всіх досліджених легованих сталей він значно більший (від 0,15...0,28 мм при температурі 450 °C до 0,45...0,7 мм при температурі 700 °C).

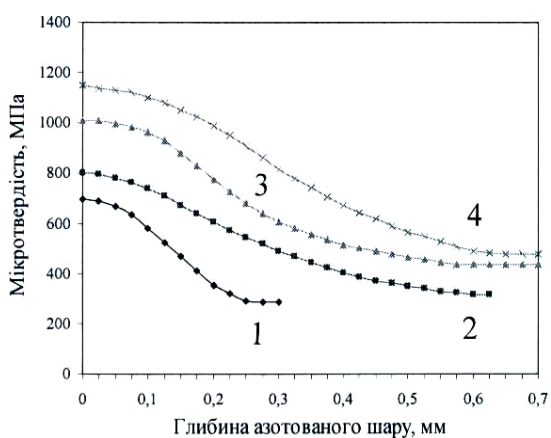
Як відомо [2], при традиційному тривалому газовому азотуванні протягом 40...100 годин товщина шару зменшується зі збільшенням вмісту в сталі вуглецю та легувальних елементів. Це відбувається у зв'язку з коагуляцією, сфероїдизацією та ростом карбідів і нітридів легувальних елементів за такий довгий час ХТО. При короткочасному азотуванні у середовищі меламіну (до 5 годин) цей процес не встигає відбутися. За цей час карбіди і нітриди легувальних елементів не встигають зрости до розмірів, які гальмують подальшу дифузію азоту вглиб металу. Наявність вуглецю та легувальних елементів збільшує кількість дефектів кристалічної ґратки, що у свою чергу пришвидшує дифузію (рис. 3.9).



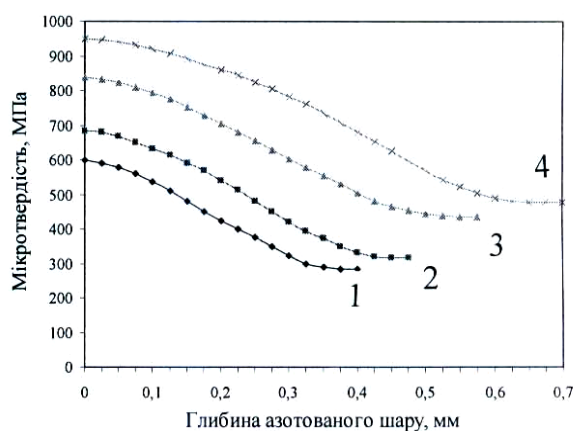
а)



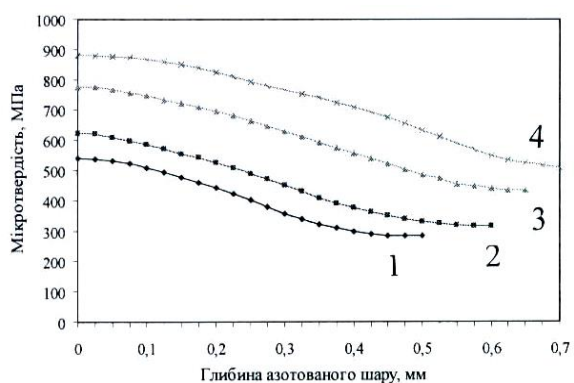
б)



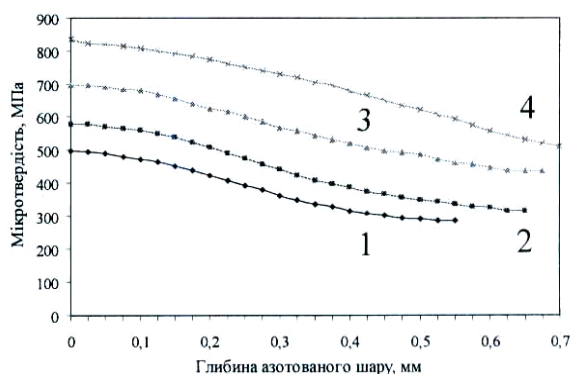
в)



г)



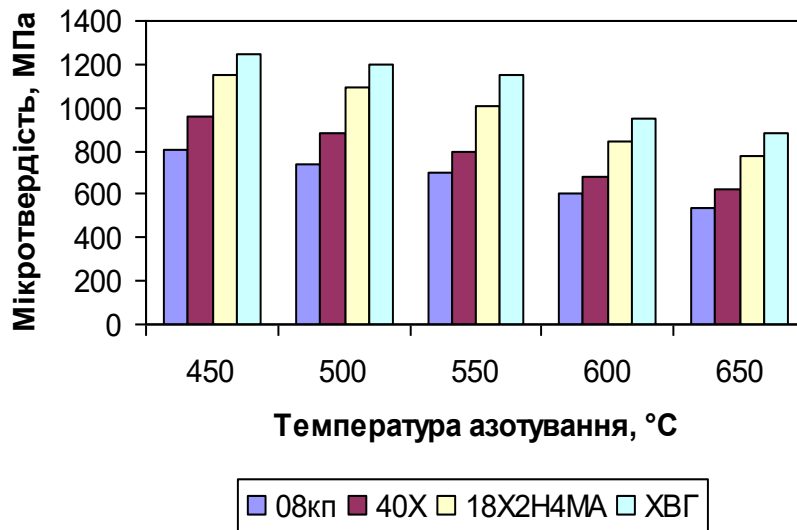
д)



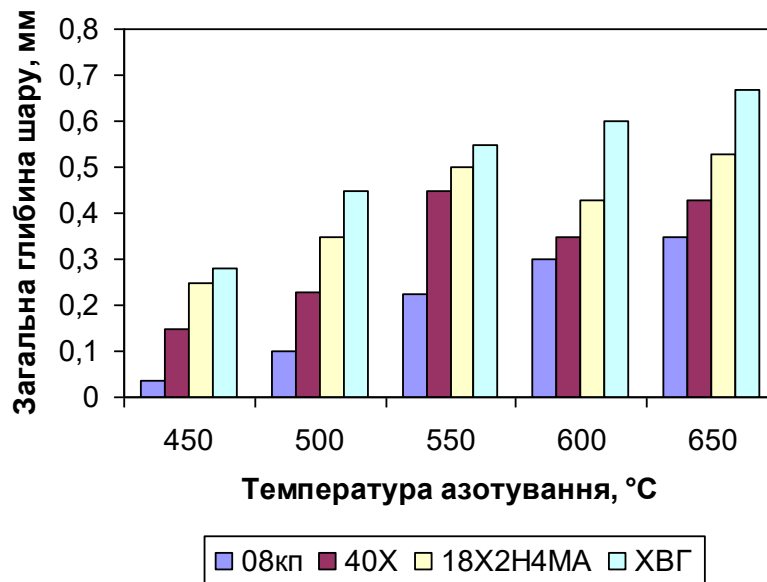
е)

а – 450°C, б – 500 °C, в – 550 °C, г – 600 °C, д – 650 °C, е – 700 °C
 1 – 08кп; 2 – 40Х; 3 – 18Х2Н4МА; 4 – ХВГ

Рисунок 3.9 – Зміна мікротвердості дифузійних шарів сталей після азотування протягом 5 годин



а)



б)

*а – поверхневий шар; б – загальна глибина
Рисунок 3.10 – Мікротвердість та глибина шару залежно від температури азотування протягом 5 годин*

3.2.2 Твердість азотованого шару

Розподіл мікротвердості за глибиною дифузійних шарів сталей після азотування протягом 5 годин при різних температурах наведений на рисунку 3.9. Для всіх сталей найвища твердість відповідає температурам 450...500 °С, але загальна товщина азотованого шару при таких температурах є недостатньою. Зі збільшенням температури від 450 °С до 700 °С поверхнева твердість значно знижується (рис. 3.10), а товщина шару

збільшується. Враховуючи, що показниками оптимізації є співвідношення поверхневої твердості та товщини азотованого шару, вибираємо за оптимальну для всіх сталей температуру азотування 550 °С.

Аналізування кривих свідчить, що твердість азотованого шару залежить від вмісту вуглецю та легувальних елементів. Чим більший їх вміст, тим вища твердість за рахунок формування додаткових нітридів та карбідів легувальних елементів.

3.2.3 Зміна мікроструктури залежно від температури азотування

Як уже зазначалося, зміна мікротвердості корелює з мікроструктурою. Структура сталі 08кп після азотування при різних температурах наведена на рисунку 3.11.

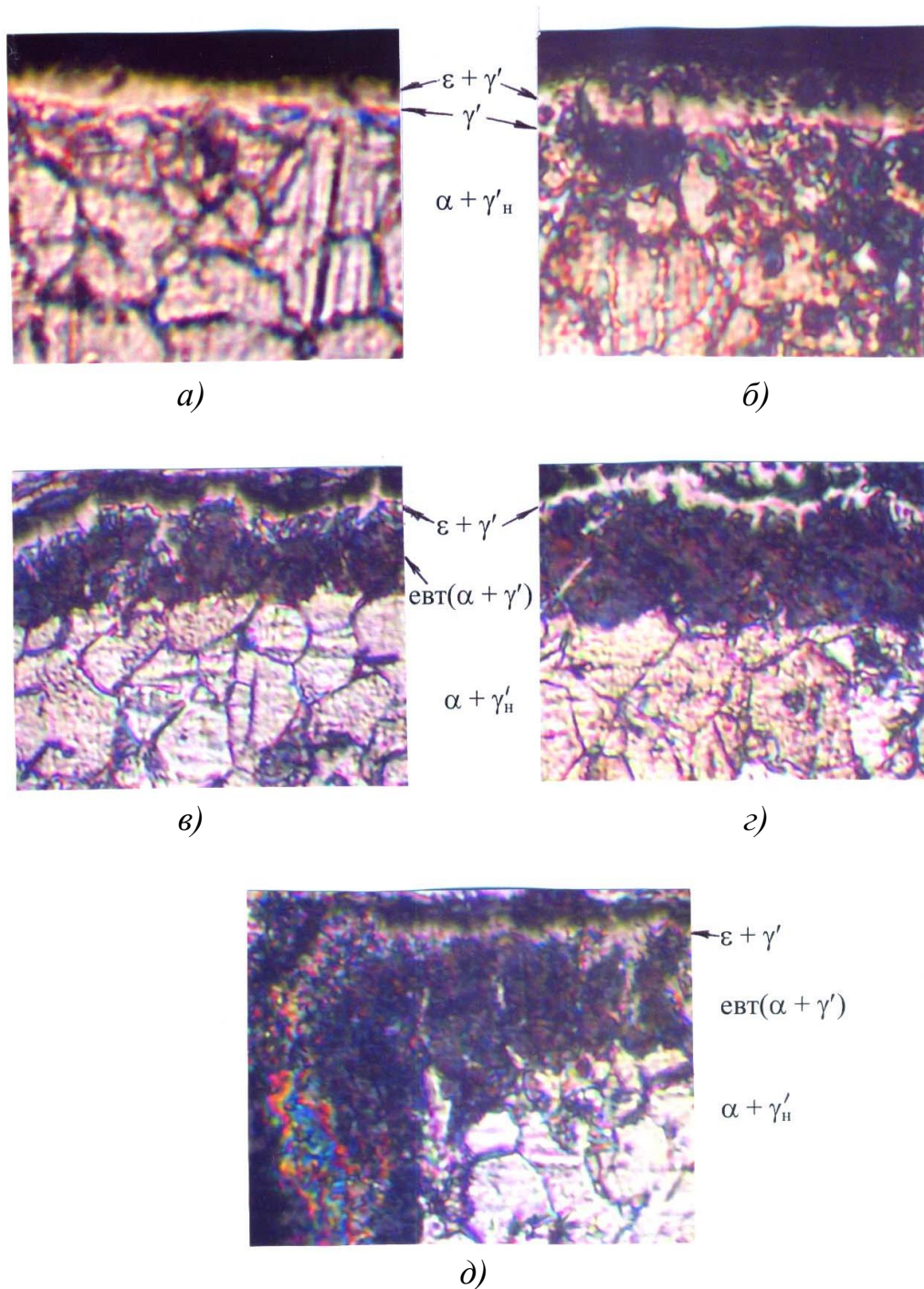
При низьких температурах азотування сталі 08кп (450 °С) спостерігається утворення окремих нітридів або тонких шарів (рис. 3.11, а). При підвищенні температури до 500...550 °С нітридний шар стає ширшим (рис. 3.11, б і 3.3, б). Вище температури 591 °С азотистий аустеніт зазнає евтектоїдного перетворення $\gamma \rightarrow \alpha + (Fe, M)_4N$ і розташовується між фазами γ' і $(\alpha + \gamma'_n)$. Азотування при температурах 600...700 °С призводить до утворення товстих нітридних шарів та формування нітридної сітки по межах зерен у зоні внутрішнього азотування (рис. 3.11, в...д). Така нітридна сітка в мікроструктурі поверхні сталі може призвести до крихкого руйнування поверхневого шару виробу. Це являє собою брак після хіміко-термічної обробки і не допускається.

Структура азотованого шару формується не тільки при температурі насичення, але й у процесі подальшого охолодження. Властивості азотованого шару визначаються структурою, що сформувалася в процесі насичення сталі азотом і перетвореннями, які протікають в аустеніті та фериті при охолодженні.

Мікроструктури легованих сталей після азотування при різних температурах показані на рисунках 3.12...3.18. Механізм утворення дифузійних шарів легованих сталей такий самий, як і при азотуванні низковуглецевої нелегованої сталі 08кп. Підвищення твердості сталей 40Х, 18Х2Н4МА і ХВГ до 9...12 ГПа (рис. 3.10) в порівнянні зі сталлю 08кп пов'язано з виділенням дисперсних нітридів легувальних елементів з твердих розчинів, які гальмують рух дислокацій. Крім того, при повільному охолодженні після азотування утворюється пересичений твердий розчин, схильний до старіння. При старінні в процесі охолодження відбувається утворення високодисперсних нітридів легувальних елементів, які значно підвищують твердість. Легування сталі декількома елементами (ХВГ, 18Х2Н4МА) приводить до більшого підвищення твердості азотованого шару, ніж при легуванні одним елементом (40Х).

Проаналізувавши структури, мікротвердості та глибину дифузійного шару сталей після азотування протягом 5 годин при різних температурах,

можна висновити, що оптимальною температурою азотування за розробленою технологією є $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, яка забезпечує значну поверхневу твердість, плавний її розподіл за глибиною та достатню глибину азотованого шару ($0,45\dots 0,55\text{ мм}$) залежно від хімічного складу сталі.



$a - 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $б - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $в - 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $г - 650\text{ }^{\circ}\text{C}$, $д - 700\text{ }^{\circ}\text{C}$
 Рисунок 3.11 – Мікроструктура дифузійного шару сталі 08kp після азотування при певних температурах протягом 5 годин; $\times 700$

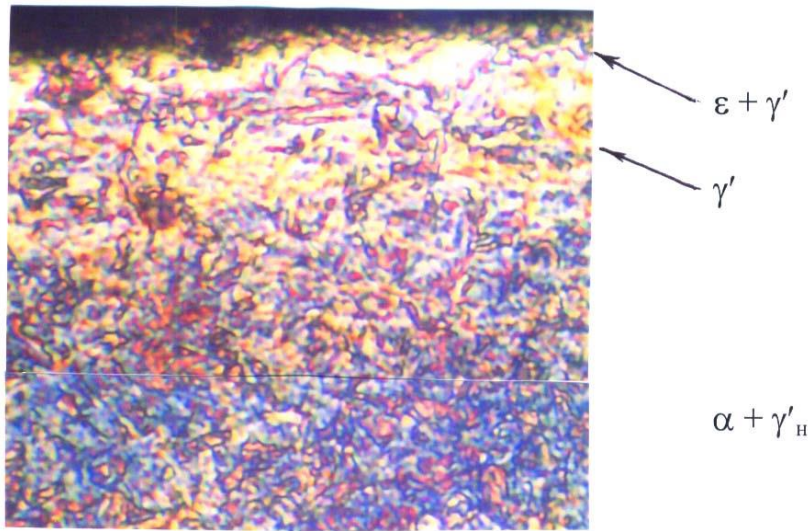


Рисунок 3.12 – Мікроструктура дифузійного шару сталі 18X2H4MA після азотування при температурі 450 °C протягом 5 годин; $\times 500$

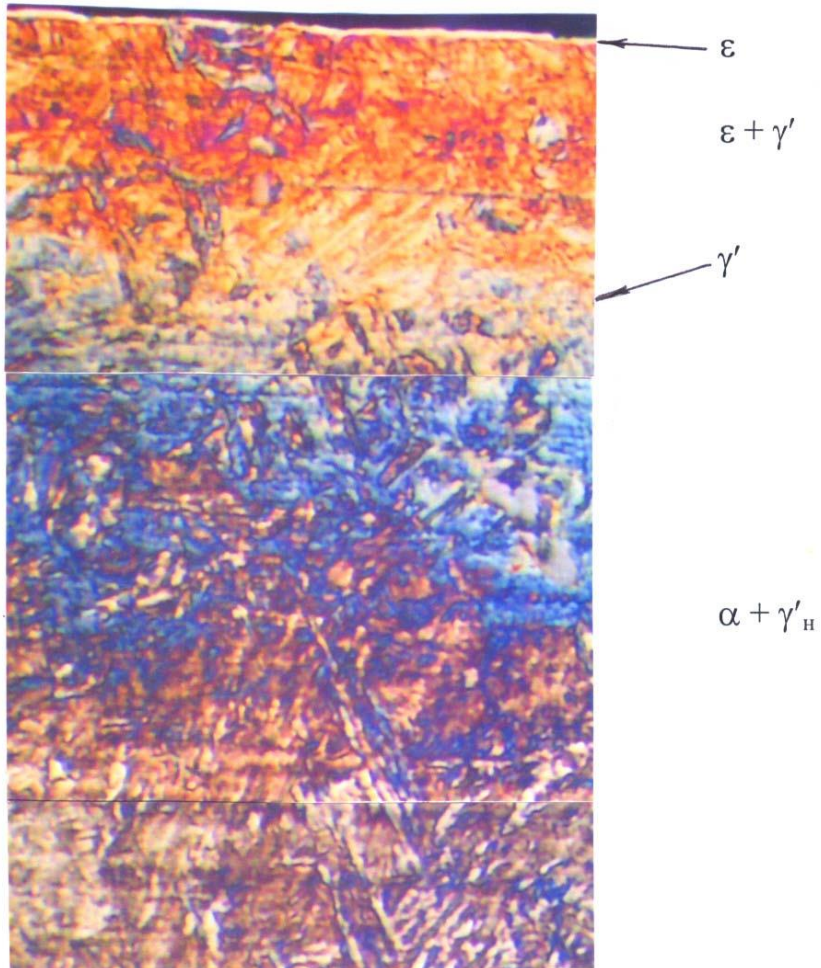


Рисунок 3.13 – Мікроструктура дифузійного шару сталі 18X2H4MA після азотування при температурі 500 °C протягом 5 годин; $\times 500$

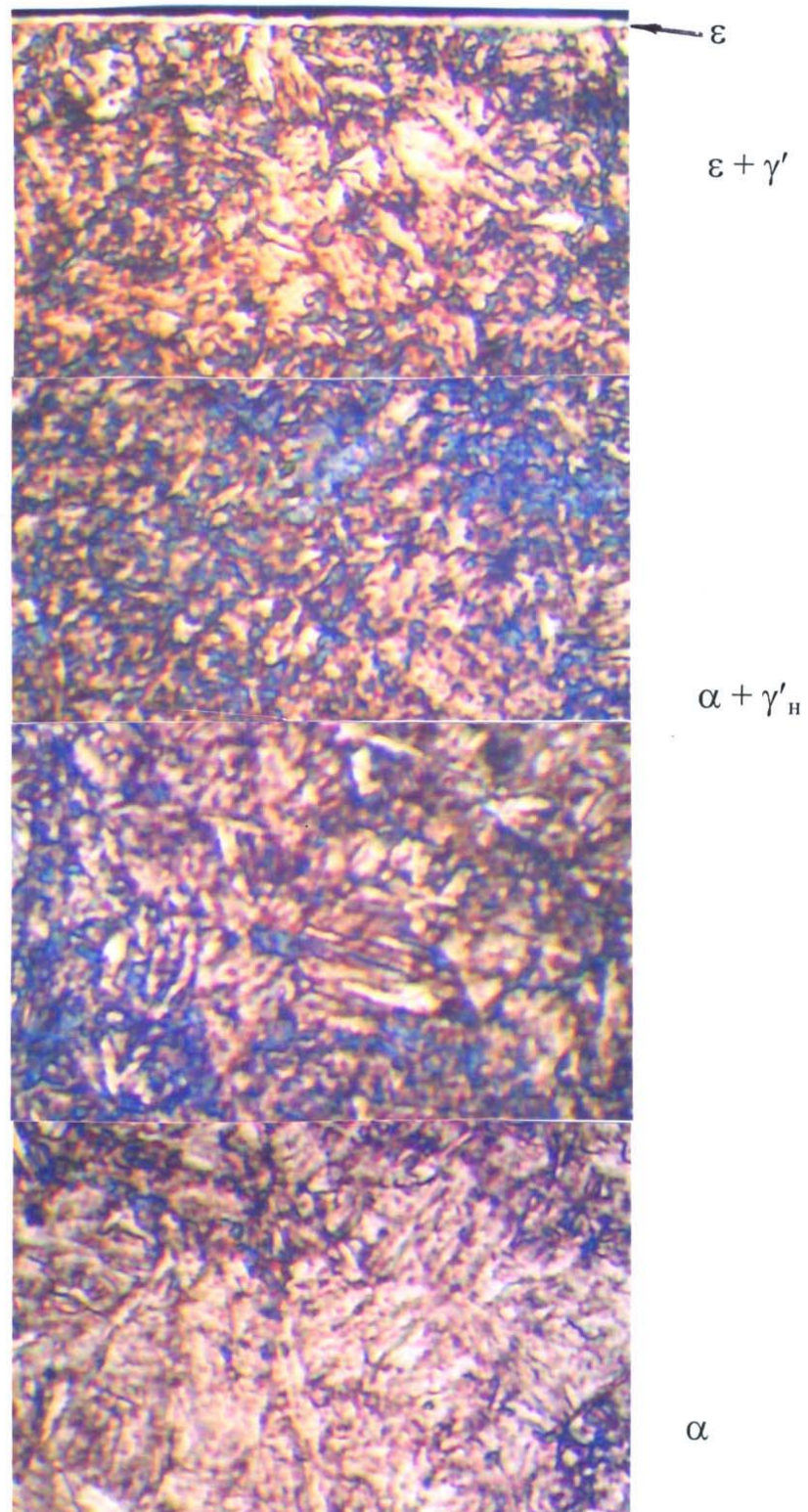


Рисунок 3.14 – Мікроструктура дифузійного шару сталі 18X2H4MA після азотування при температурі 550 °C протягом 5 годин; $\times 500$

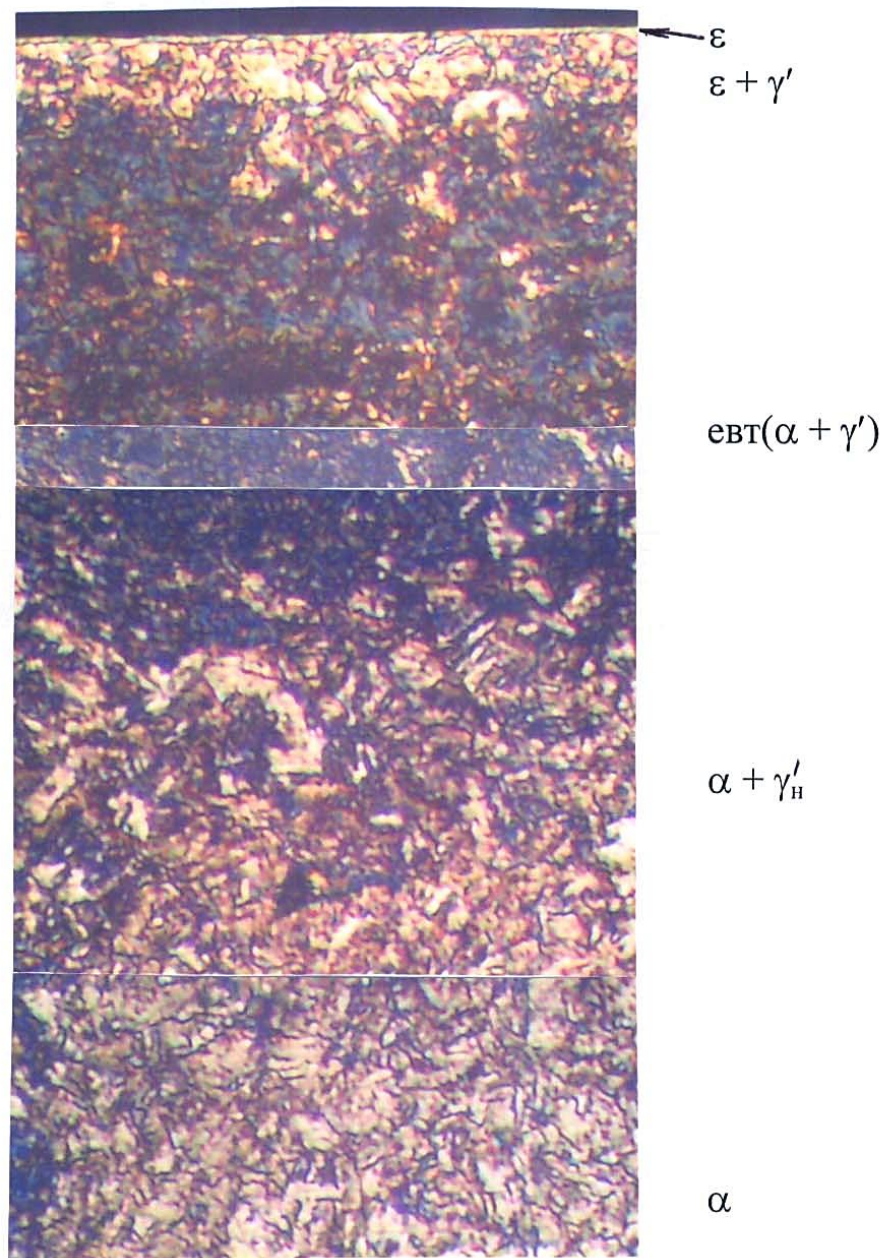


Рисунок 3.15 – Мікроструктура дифузійного шару сталі 18Х2Н4МА після азотування при температурі 600 °С протягом 5 годин; $\times 500$

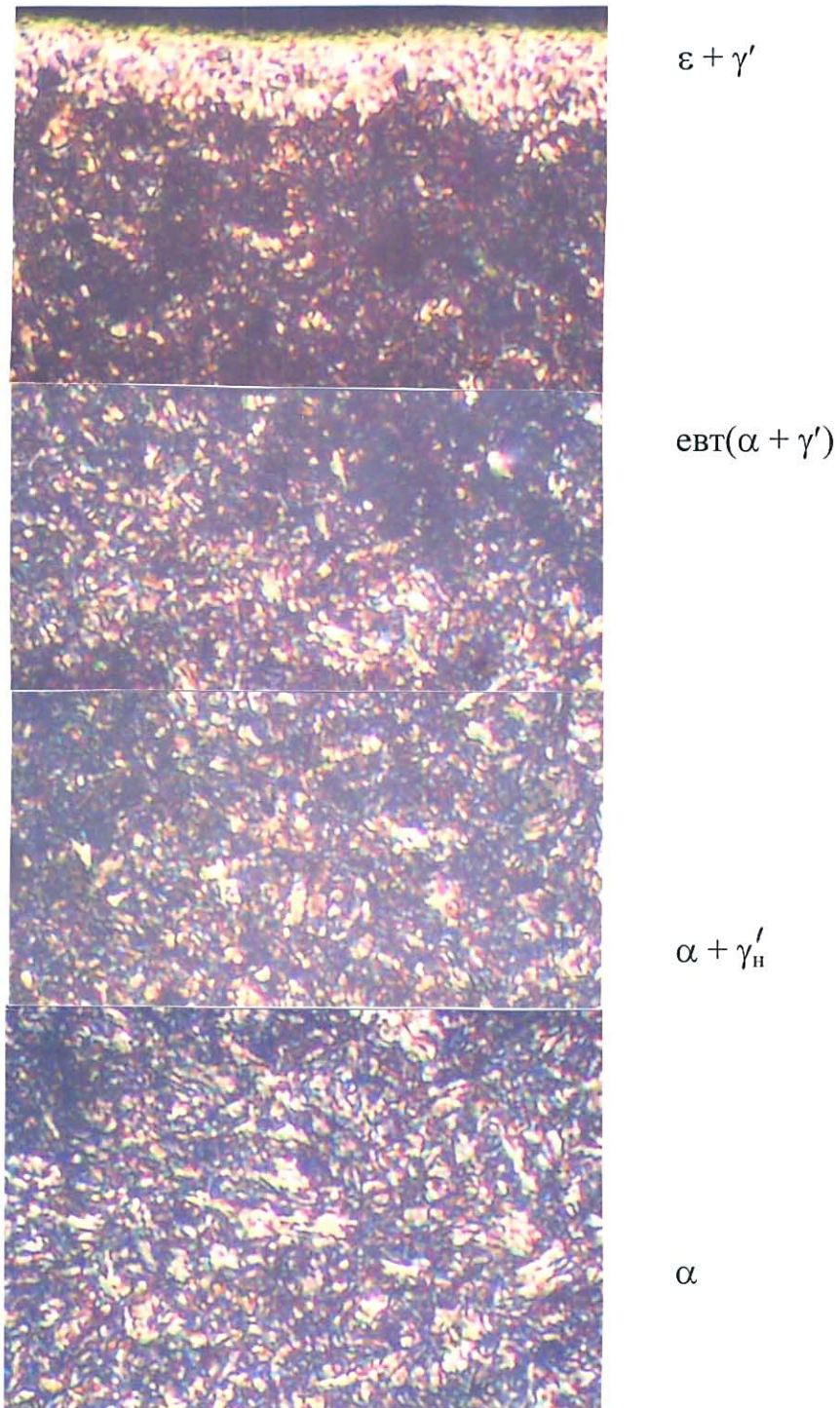


Рисунок 3.16 – Мікроструктура дифузійного шару сталі 18X2H4MA після азотування при температурі 650 °C протягом 5 годин; $\times 500$

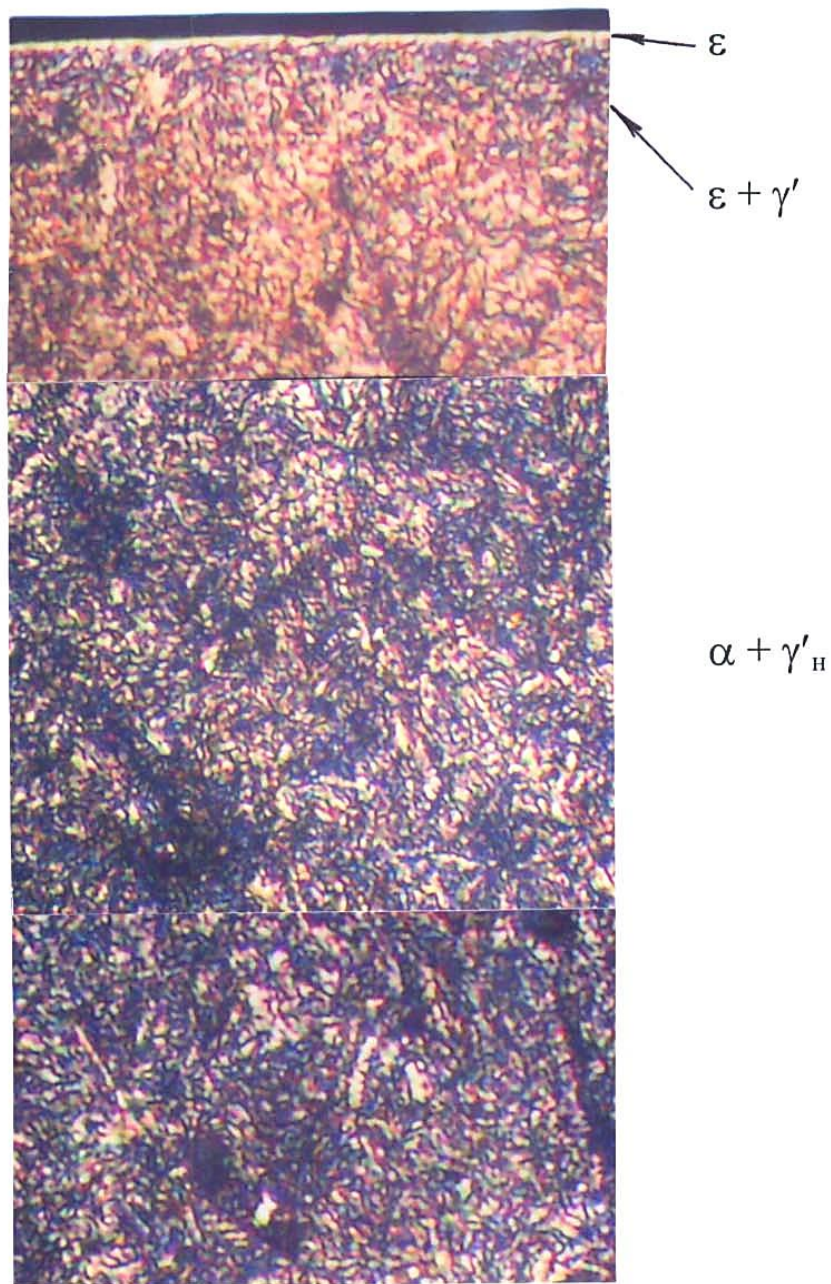
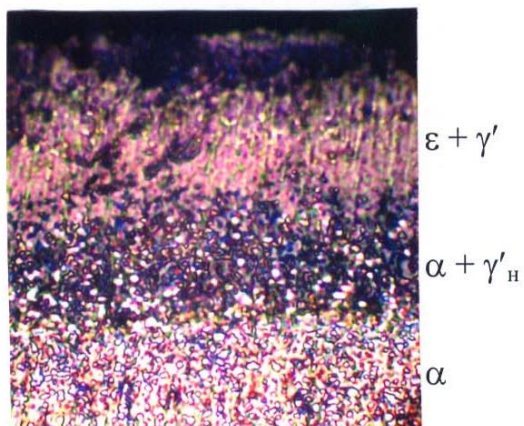
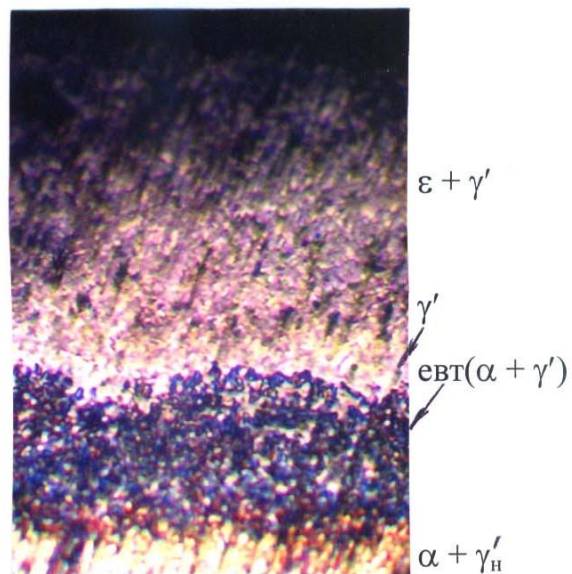


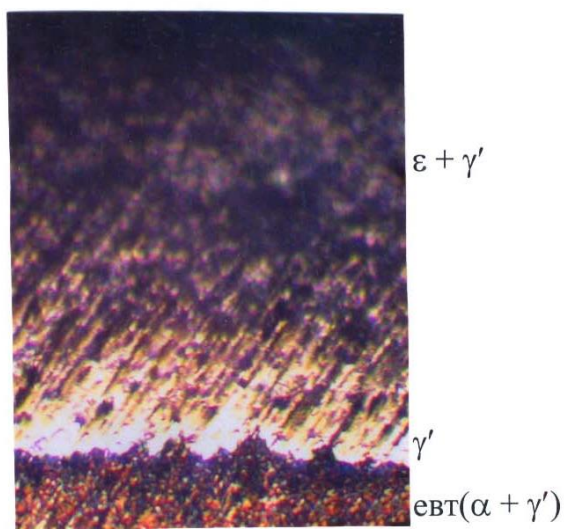
Рисунок 3.17 – Мікроструктура дифузійного шару сталі 40Х після азотування при температурі 550 °С протягом 5 годин; $\times 500$



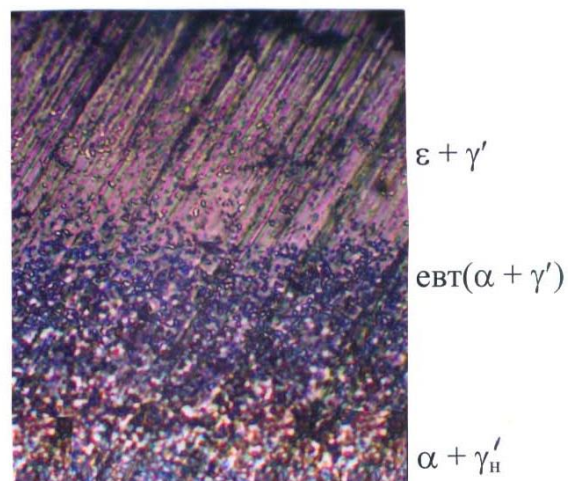
а)



б)



в)



г)

*а – 550 °С, б – 600 °С, в – 650 °С, г – 700 °С
Рисунок 3.18 – Мікроструктури дифузійного шару сталі ХВГ після азотування при певних температурах протягом 5 годин; × 200*

3.3 Вибір оптимальної тривалості процесу при азотуванні сталей у контейнерах

Для вивчення впливу тривалості азотування на товщину та твердість дифузійних шарів були проведені експерименти протягом від 1 до 7 годин при оптимальних температурах та кількості меламіну.

Вплив тривалості процесу азотування на глибину дифузійного шару показано на рисунку 3.19. Як бачимо, збільшення часу азотування до 5 год викликає суттєве зростання шару, але при подальшій витримці швидкість зростання товщина шару значно уповільнюється.

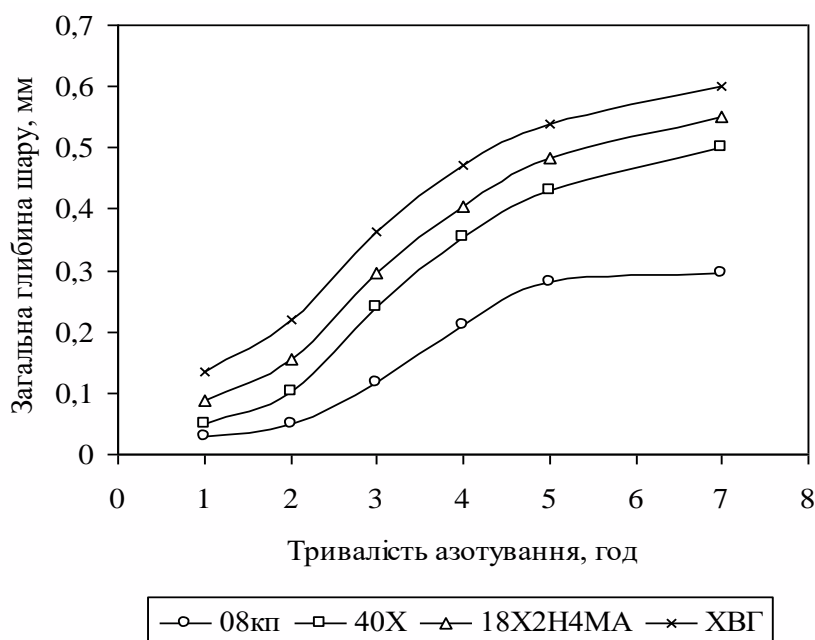
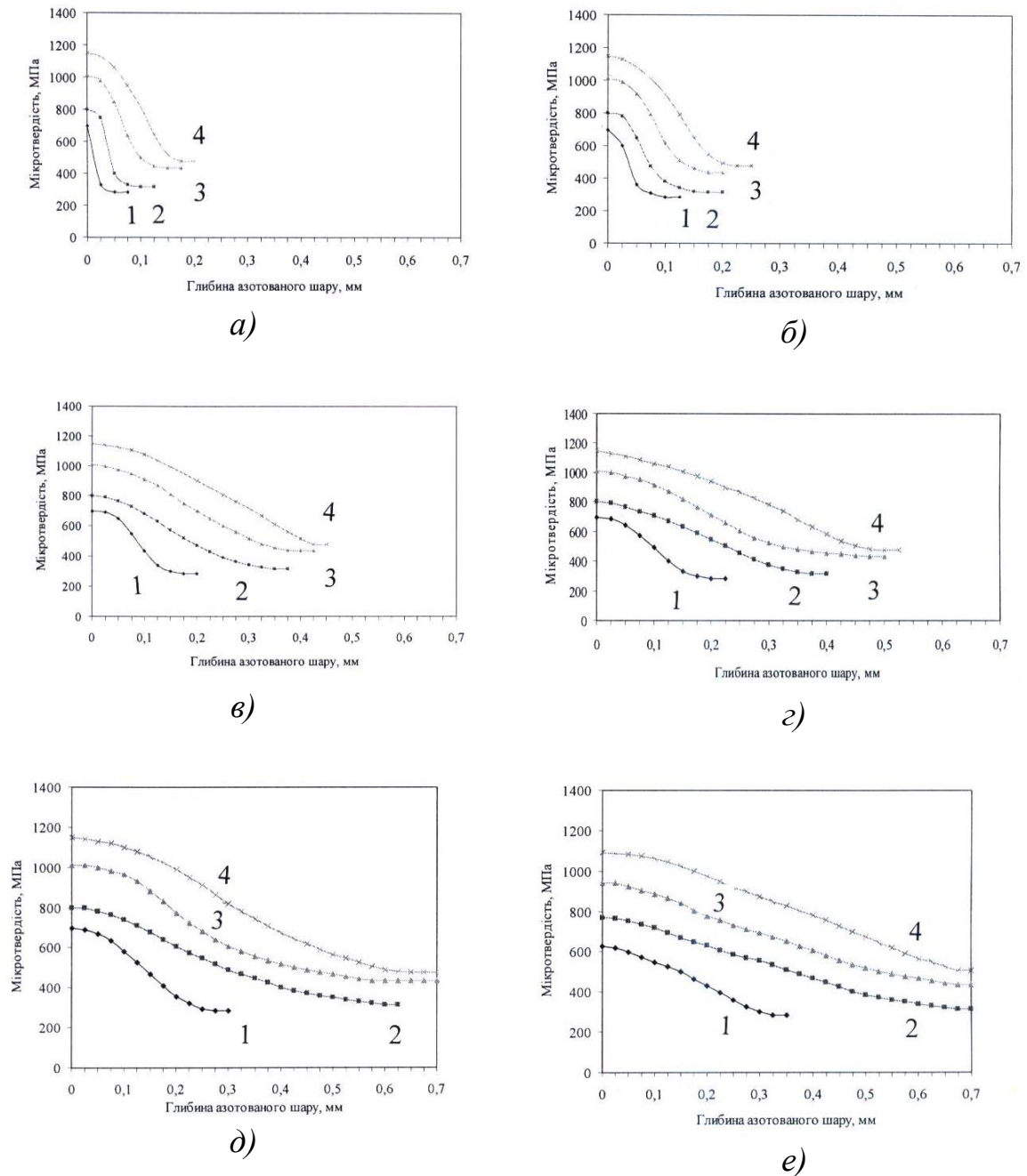


Рисунок 3.19 – Загальна глибина азотованого шару залежно від часу азотування при температурі 550°C

Глибина азотованого шару великою мірою визначається хімічним складом сталі: чим вищий ступінь легування та вміст вуглецю, тим більша загальна глибина азотованого шару. У випадку азотування вуглецевої сталі 08кп протягом 1...3 годин дифузійний шар становитиме 0,03...0,13 мм, а для легованих сталей – 0,05...0,38 мм. Витримка до 5 годин викликає формування азотованого шару 0,28 мм для сталі 08кп та 0,44...0,54 мм для легованих сталей. Підвищення тривалості до 7 годин збільшує азотований шар незначною мірою. Таким чином, достатній азотований шар досягається при витримці протягом 5 годин.

Збільшення тривалості азотування від 1 до 5 годин не впливає на зміну поверхневої твердості (рис. 3.20). Підвищення часу азотування до 7 годин викликає зниження твердості. Отже, з точки зору одержання найвищої поверхневої твердості, оптимальним часом можна вважати 5 годин.

Хімічний склад сталі, як і слід було очікувати, впливає на твердість азотованого шару. Найвища твердість характерна для більш легуваних сталей, за рахунок формування додаткових нітридів та карбідів легувальних елементів (рис. 3.14, 3.17, 3.18, а, 3.21). Як уже відмічалось, при азотуванні до трьох годин спостерігається різке зниження твердості за глибиною шару (рис. 3.20).

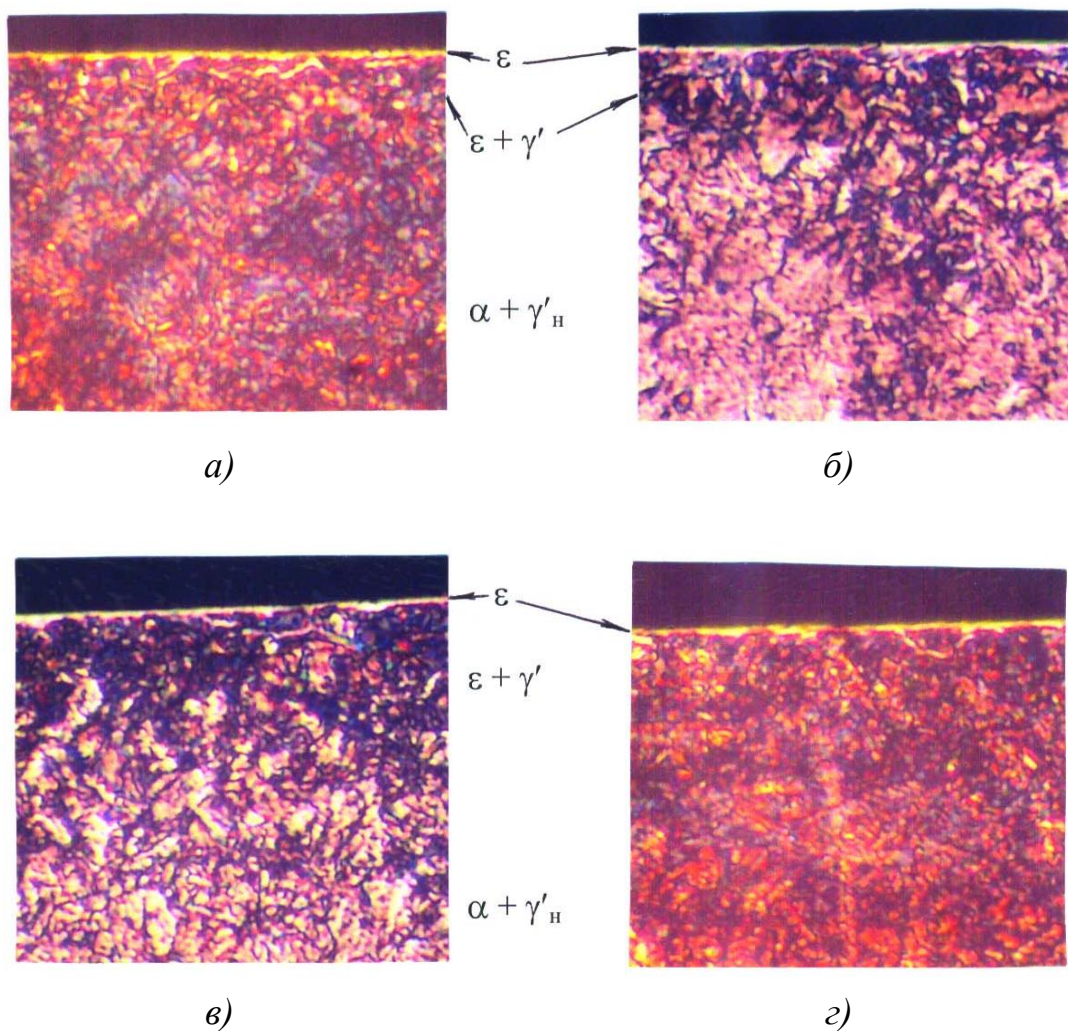


а – 1 год., б – 2 год., в – 3 год., г – 4 год., д – 5 год., е – 7 год.

1 – 08кп; 2 – 40Х; 3 – 18Х2Н4МА; 4 – ХВГ

Рисунок 3.20 – Зміна мікротвердості дифузійних шарів сталей після азотування при температурі 550 °С протягом певних годин

Характер кривих не залежить від ступеня легування сталей. При збільшенні тривалості зниження твердості дифузійного шару відбувається більш плавно. Твердість серцевини легованих сталей дорівнює твердості, отриманій після покращення, для сталі 08кп – після нормалізації. Мікроструктура поверхні сталі 18Х2Н4МА після азотування з різною тривалістю показана на рисунку 3.21.



а – 1 год., б – 2 год., в – 3 год., з – 4 год.

Рисунок 3.21 – Мікроструктури дифузійних шарів сталі 18Х2Н4МА після азотування при температурі 550 °С протягом певних годин; × 500

Таким чином, на підставі аналізування експериментальних даних були вибрані оптимальна кількість меламіну, температура та тривалість процесу азотування, які становлять: 0,1...0,12 г/см² меламіну на корисну площу зразків, температура 550 °С, тривалість 5 годин. При таких параметрах отримуємо достатню глибину азотованого шару та найліпше співвідношення твердості поверхневого шару і його товщини. При цьому

серцевина виробу не знеміцнюється. Параметри азотування залишаються однаковими для різних сталей, оскільки характер процесу не змінюється. Насичення значно прискорюється в порівнянні з традиційним газовим азотуванням і становить до 0,1 мм/год замість 0,01 мм/год. Поверхнева твердість залежить від хімічного складу і на вивчених сталях становить 7 ГПа для сталі 08кп, 8 ГПа – сталь 40Х та 10 ГПа і 11,5 ГПа для сталей 18Х2Н4МА і ХВГ відповідно.

3.4 Циклічне азотування в контейнері з додаванням меламіну

Як було показано раніше, азотування у середовищі меламіну за розробленим нами оптимальним режимом приводить до десятикратного прискорення процесу, що, з нашої точки зору, в першу чергу зумовлено збільшенням кількості атомарного азоту. У цій роботі з метою досягнення ще вищого його вмісту було апробоване циклічне азотування.

Циклічне азотування, як показано в розділі 2, полягає в нагріві партії зразків до температури 550 °С, витримці при цій температурі впродовж 2 годин і охолодженні разом з піччю. Перед наступним циклом в контейнер, де розміщувались зразки, засипалася нова порція меламіну. Кількість циклів змінювалась від 1 до 5. Після кожного циклу аналізувався розподіл твердості за глибиною азотованого шару і проводилися металографічні дослідження.

Залежність глибини азотування при температурі 550 °С від кількості циклів показана на рисунку 3.22. Аналізування цієї кривої і порівняння даних з наведеними у розділі 3.3 (рис. 3.19), свідчить, що для глибини шару головне значення має загальна витримка при температурі азотування, а не кількість циклів. Так, азотування у 2 цикли дає практично ту саму глибину, що й після одноциклової витримки протягом 4 год., у 3 цикли – протягом 6 год.

Те саме можна сказати і відносно мікротвердості і її розподілу за перерізом шару, що видно при порівнянні рисунків 3.23 та 3.20. Але поверхнева твердість не знижується у порівнянні з поверхневою твердістю сталей після азотування протягом 7 годин (рис. 3.20, е).

Мікроструктури сталі 18Х2Н4МА після циклічного азотування показані на рисунках 3.24...3.28. До 3 циклів структури, аналогічні наведеним на рисунках 3.14, 3.21. Збільшення кількості циклів призводить до появи нітрідної сітки, що неприпустимо. Мікроструктури підтверджують висновок, що збільшення кількості циклів азотування аналогічно подовженню часу насичення поверхні зразків азотом.

Таким чином, додавання меламіну не викликає додаткового прискорення процесу азотування, але циклічне азотування дозволяє отримувати більшу глибину дифузійного шару без зниження твердості поверхні – 1 010 МПа для сталі 18Х2Н4МА (рис. 3.23).

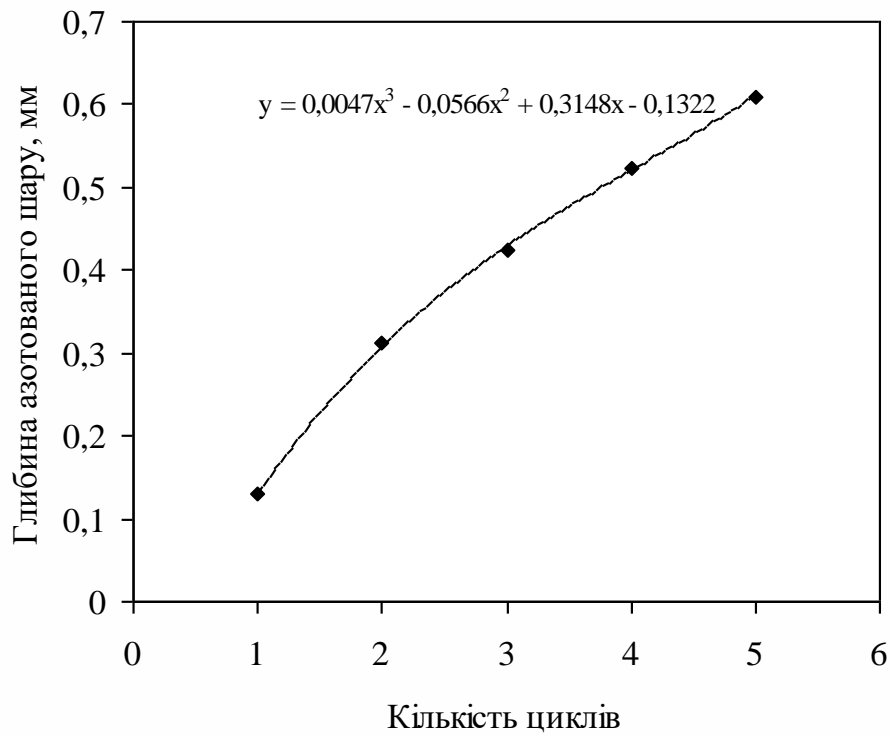
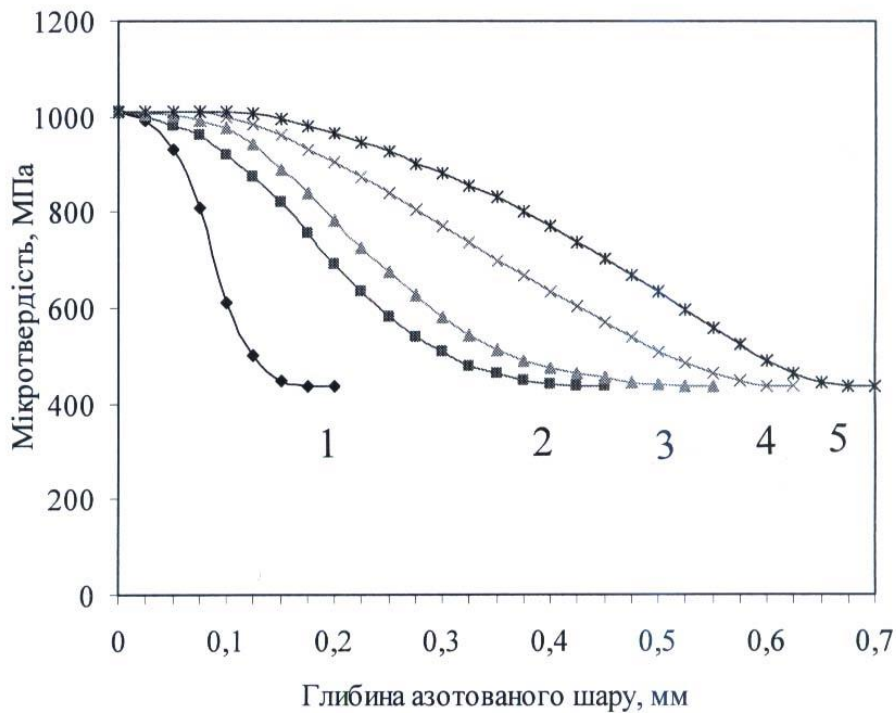


Рисунок 3.22 – Зміна глибини азотованого шару сталі 18X2H4MA залежно від кількості циклів азотування при температурі 550 °С



1 – 1 цикл; 2 – 2 цикли; 3 – 3 цикли; 4 – 4 цикли; 5 – 5 циклів
Рисунок 3.23 – Розподіл мікротвердості за глибиною шару залежно від кількості циклів азотування при 550 °С

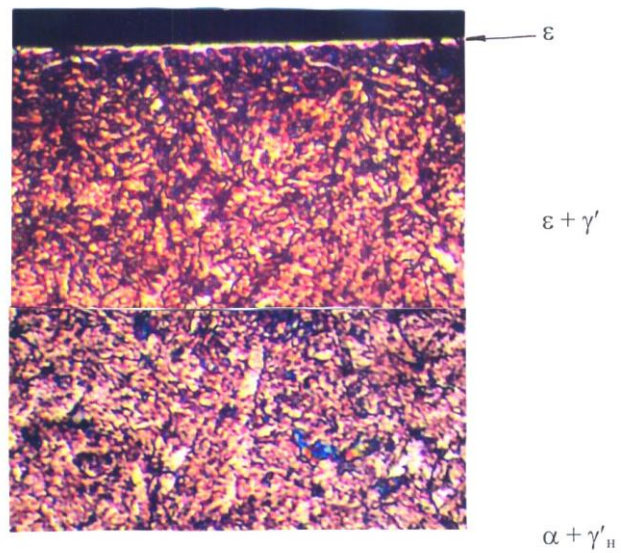


Рисунок 3.24 – Мікроструктура сталі 18Х2Н4МА після 1 циклу азотування при температурі 550 °С; × 200

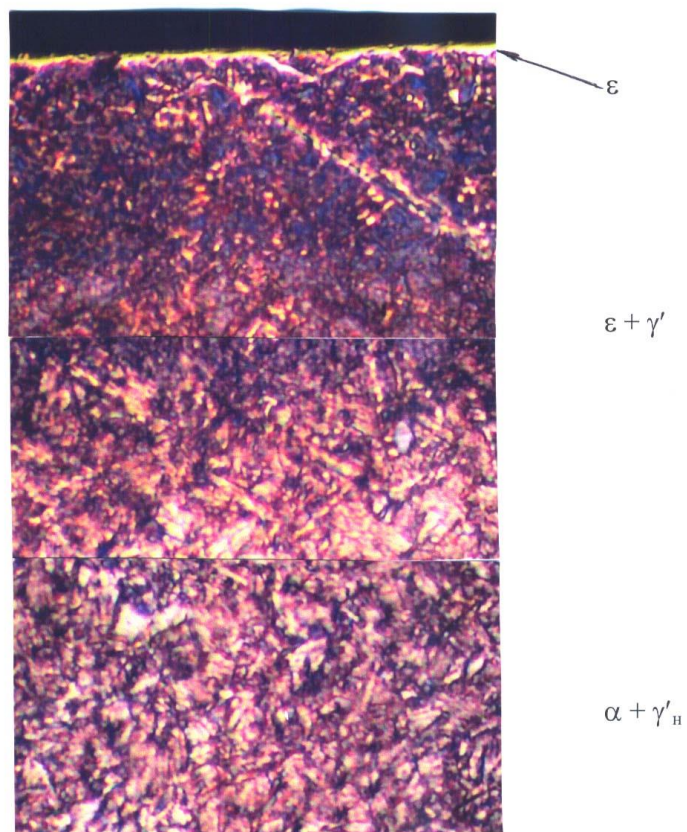


Рисунок 3.25 – Мікроструктура сталі 18Х2Н4МА після 2 циклів азотування при температурі 550 °С; × 200

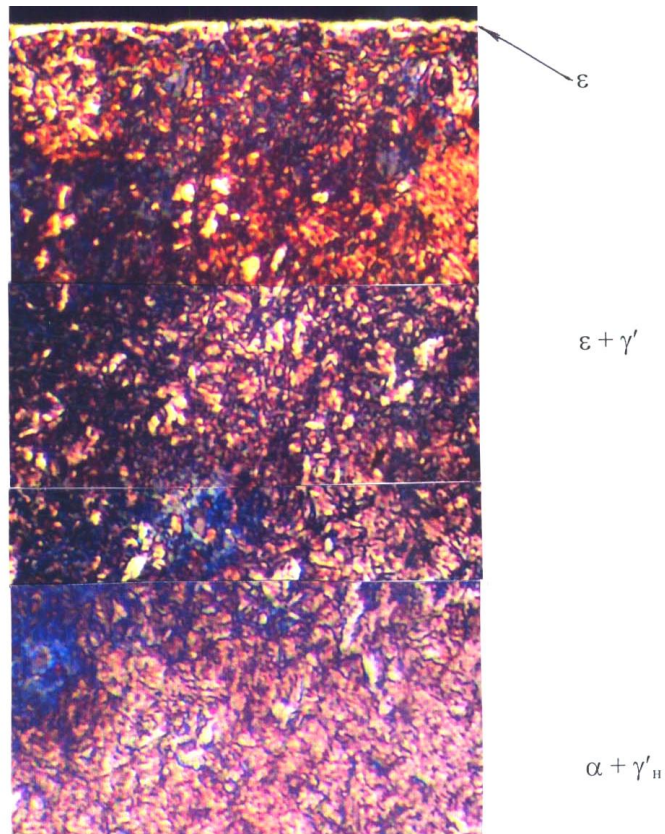


Рисунок 3.26 – Мікроструктура сталі 18Х2Н4МА після 3 циклів азотування при температурі 550 °С; × 200

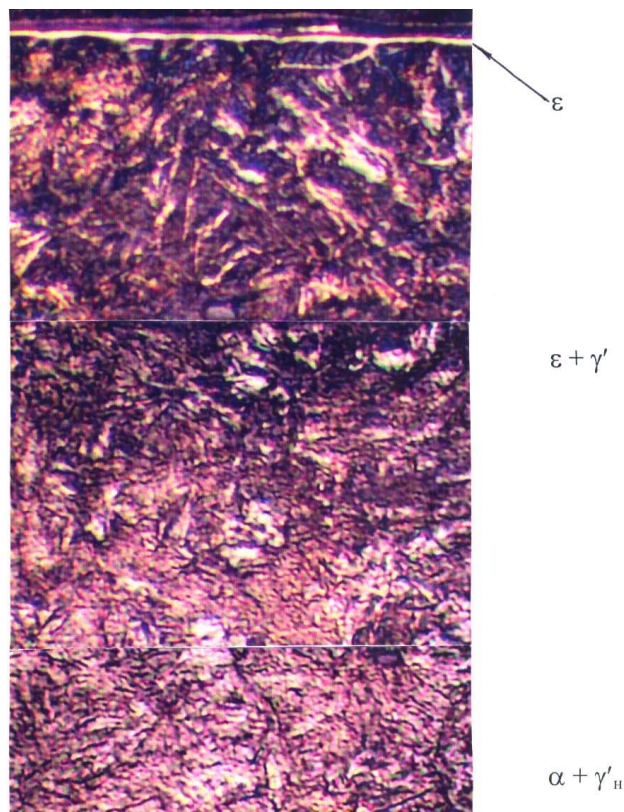


Рисунок 3.27 – Мікроструктура сталі 18Х2Н4МА після 4 циклів азотування при температурі 550 °С; × 200

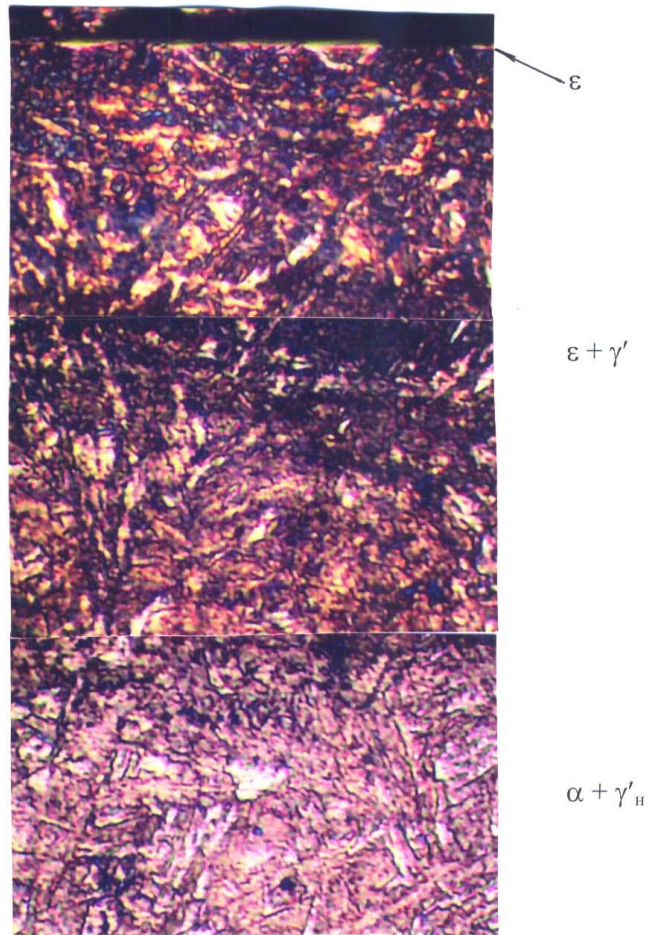


Рисунок 3.28 – Мікроструктура сталі 18X2H4MA після 5 циклів азотування при температурі 550 °C; × 200

3.5 Формування дифузійного шару при азотуванні в обмазці

Азотування в герметичних контейнерах у середовищі меламіну не потребує спеціального дорогого обладнання. Ще простішою обробкою є азотування в обмазці з меламіном без герметизації. Нами на прикладі сталі ХВГ виконано порівняльне дослідження обох варіантів азотування.

На рисунку 3.29 показана зміна глибини азотованого шару сталі ХВГ, азотованої в контейнері та в обмазці при різних температурах протягом 5 годин. Видно, що азотований шар зразків в обмазці має значно меншу товщину, ніж при тих самих умовах у контейнерах. При оптимальній температурі 550 °C вона практично вдвічі менша. Це можна пояснити тим, що при азотуванні в обмазці з металом реагують лише ті радикали азоту, які безпосередньо контактують з поверхнею зразків, тоді як при азотуванні в контейнері утворена газова атмосфера містить значно більшу кількість іонів азоту.

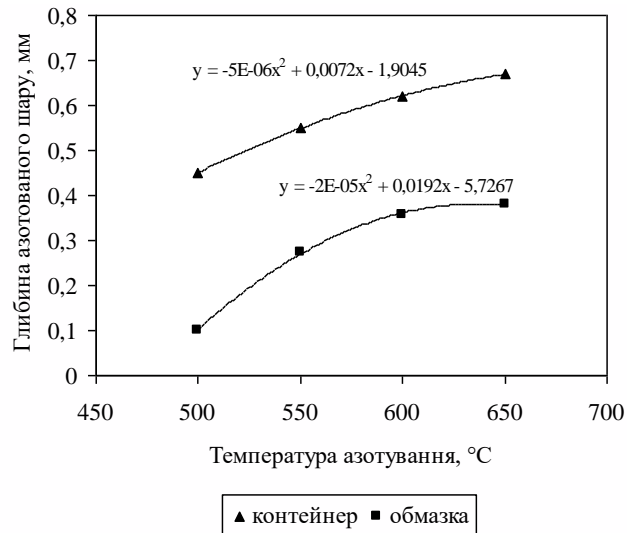
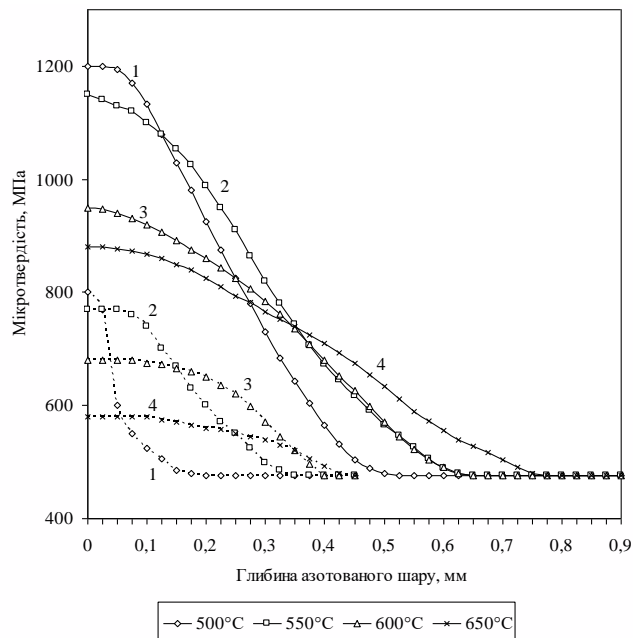


Рисунок 3.29 – Зміна глибини азотованого шару сталі ХВГ від температури при азотуванні в контейнері та в обмазці протягом 5 годин

Розподіл мікротвердості за перерізом азотованого шару для обох варіантів азотування наведений на рисунку 3.30. Із графіків видно, що на якісному рівні залежність твердості від температури азотування однакова і співпадає з даними, викладеними у підрозділі 3.2, тобто з підвищенням температури мікротвердість знижується. Але азотування в контейнері забезпечує отримання значно вищої твердості від 1 200 до 880 МПа, тоді як при азотуванні з обмазок від 800 до 580 МПа.

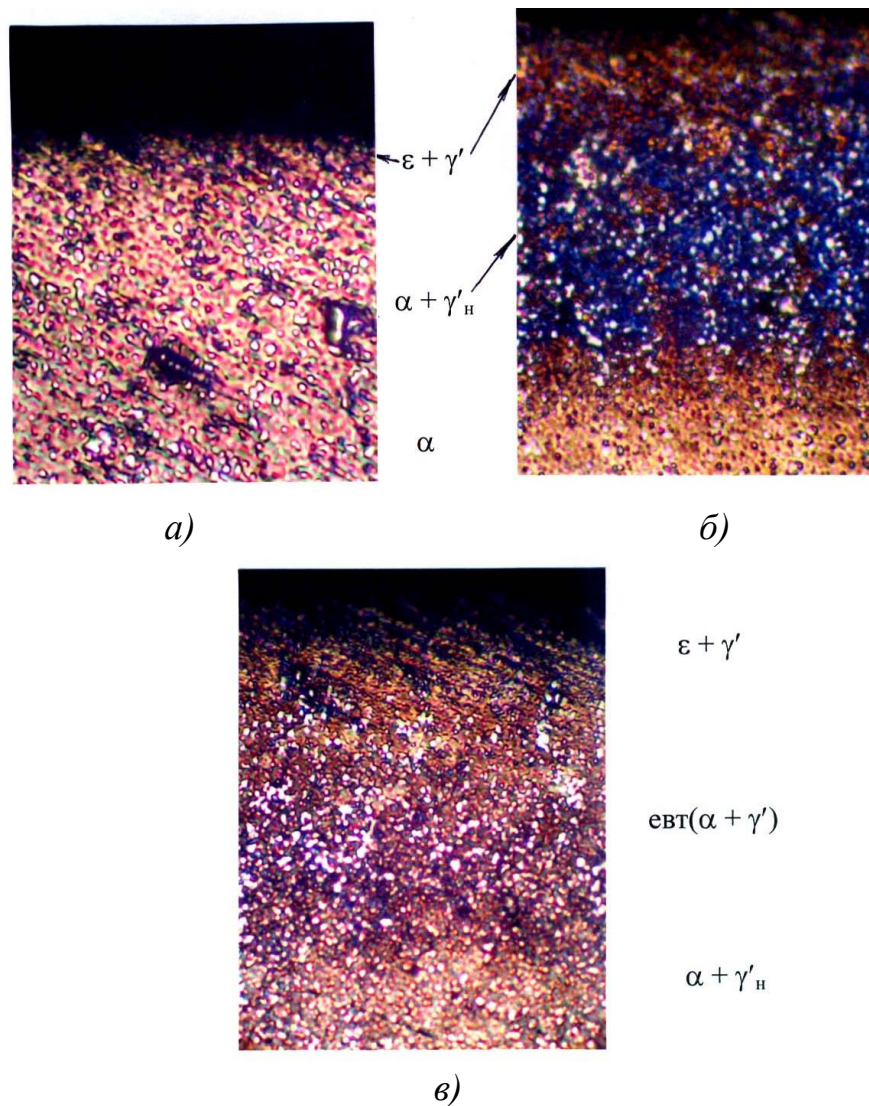


1 – 500 °C; 2 – 550 °C; 3 – 600 °C; 4 – 650 °C

Рисунок 3.30 – Розподіл мікротвердості за глибиною сталі ХВГ, азотованої в контейнері (—) та в обмазці (----) при різних температурах протягом 5 годин

Структури поверхневих шарів зразків, азотованих за обома варіантами, ідентичні, що видно з порівняння рисунків 3.31 та 3.18 і відрізняються лише товщиною відповідних шарів.

Таким чином, застосування обмазки може забезпечити глибину азотованого шару 0,3...0,35 мм з незначним підвищенням поверхневої твердості деталей.



a – 500 °C, б – 550 °C, в – 600 °C, г – 650 °C

Рисунок 3.31 – Мікроструктури азотованого шару сталі ХВГ, отриманого при азотуванні в обмазці при певних температурах за 5 год.; $\times 750$

3.6 Фазовий склад азотованих сталей

Після азотування в контейнері з меламіном було рентгеноструктурне фазове аналізування досліджуваних сталей, результати якого наведені у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Нітриди і карбіди в сталях після азотування

Сталі	Нітриди	Карбіди
08кп	Fe_2N , Fe_3N-Fe_2N , Fe_4N , Fe_3N , $\alpha-Fe$	Fe_3C
40X	Fe_2N , Fe_3N-Fe_2N , Fe_4N , Fe_3N , $\alpha-Fe$, Mn_3N_2 , Mn_4N , CrN	Fe_3C
18X2H4MA	Fe_2N , Fe_3N-Fe_2N , Fe_4N , Fe_3N , $\alpha-Fe$, CrN , $(Cr,Mo)N$, MoN , Mo_2N , Mn_3N_2 , Mn_4N , $(Fe,Cr,Ni,Mo)N$	Fe_3C , Cr_7C_3 , $(Fe,Cr,Ni,Mo)CN$
ХВГ	Fe_2N , Fe_3N-Fe_2N , Fe_4N , Fe_3N , $\alpha-Fe$, CrN , W_2N , $(Cr,W)N$, $(Fe,Cr,Ni,W)N$, Mn_3N_2 , Mn_4N	Fe_3C , Cr_7C_3 , $(Cr,W)C$, $(Fe,Cr,Ni,W)CN$

У сталі 08кп після азотування дифрактограма показала наявність нітридів $\zeta-Fe_2N$, $\varepsilon-Fe_3N-Fe_2N$, $\gamma'-Fe_4N$, Fe_3N та $\alpha-Fe$ (рис. 3.32). Найбільша інтенсивність для нітридів відповідає Fe_3N-Fe_2N , Fe_4N . У легованих сталях додатково фіксуються нітриди та карбіди легувальних елементів. У сталі 40X присутні CrN , Mn_4N та Fe_3C (рис. 3.33), в сталі 18X2H4MA – CrN , MoN , Mo_2N , Mn_4N , Fe_3C , Cr_7C_3 (рис. 3.34, а, 3.35). Зміна фазового складу на різній глибині азотованого шару проілюстрована на рисунку 3.34, б. Видно, що на глибині 20 мкм від поверхні кількість нітридних фаз фіксується менше та їх інтенсивність нижче, ніж на поверхні зразка. Вуглець, який входить до складу меламіну, розчиняється у цементиті та сумісно з вуглецем зі сталі формує спеціальні карбіди в легованих сталях.

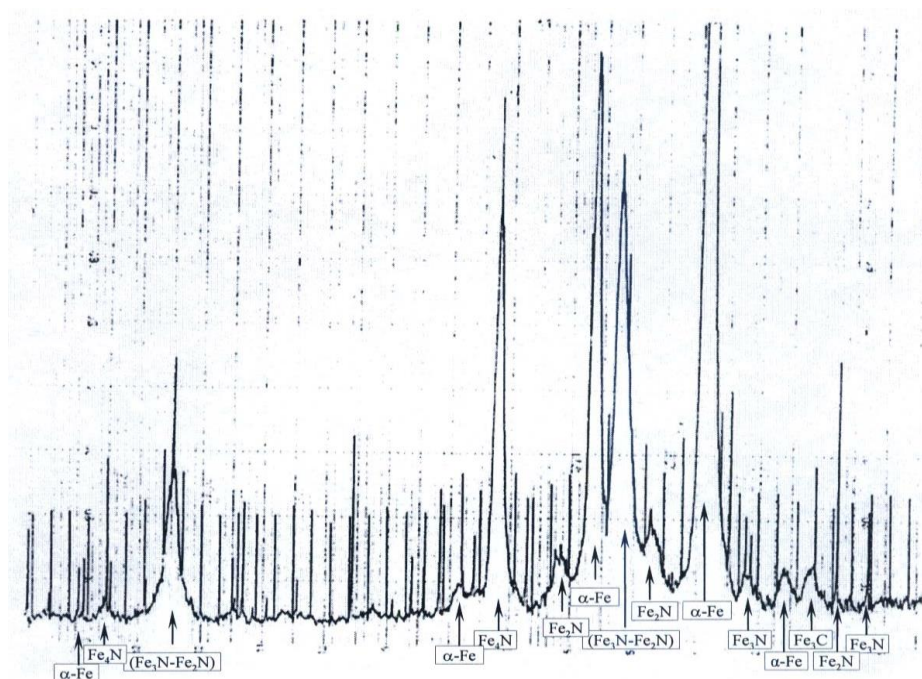


Рисунок 3.32 – Дифрактограма поверхні сталі 08кп після азотування при температурі 550 °C протягом 5 год

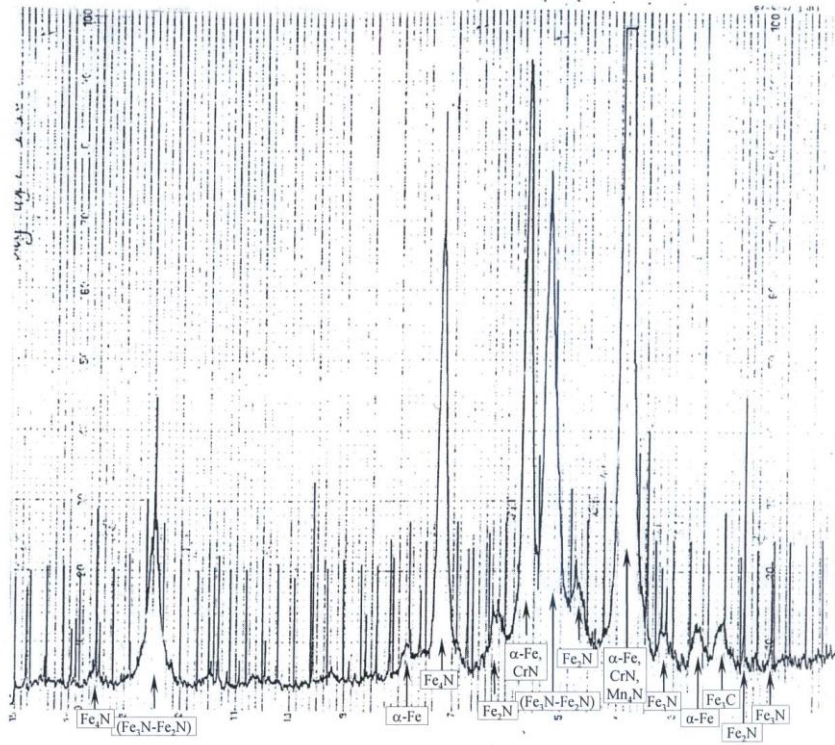
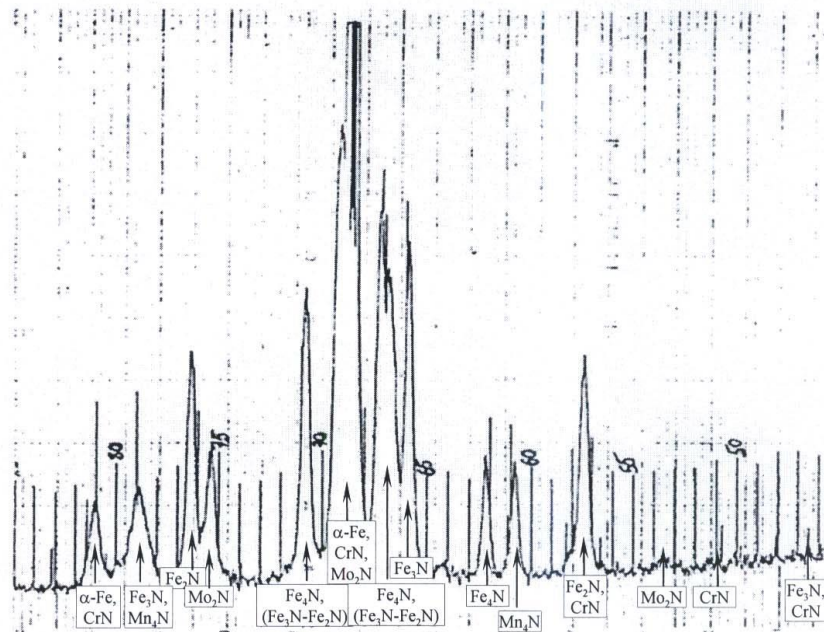


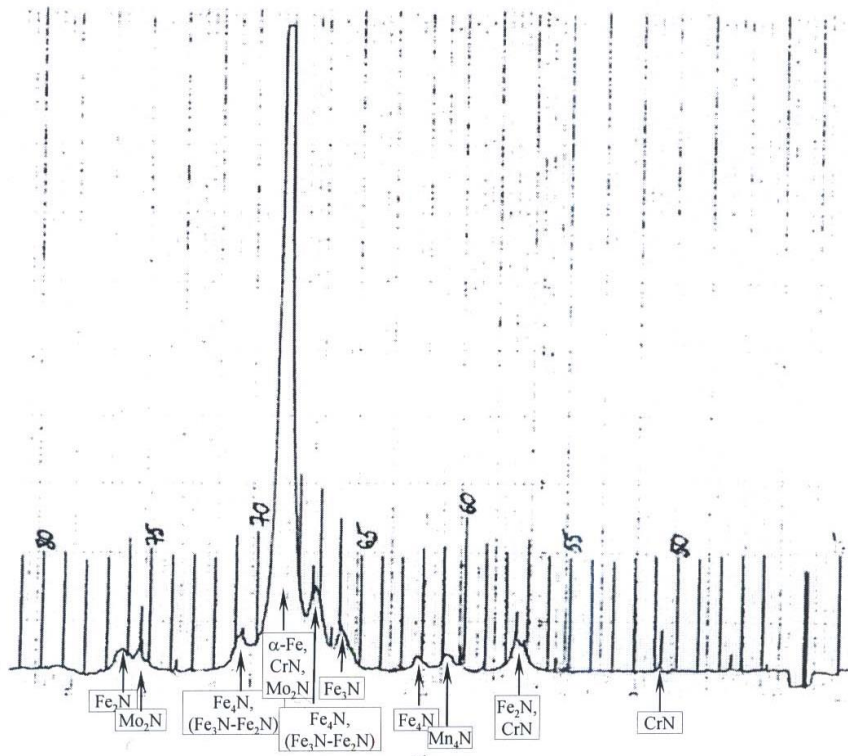
Рисунок 3.33 – Дифрактограма поверхні сталі 40X після азотування при температурі 550 °C протягом 5 год.



а)

а – на поверхні

Рисунок 3.34 – Дифрактограми сталі 18X2H4MA після азотування при температурі 550 °C протягом 5 год.



б)

б – на глибині 20 мкм
Рисунок 3.34, аркуш 2

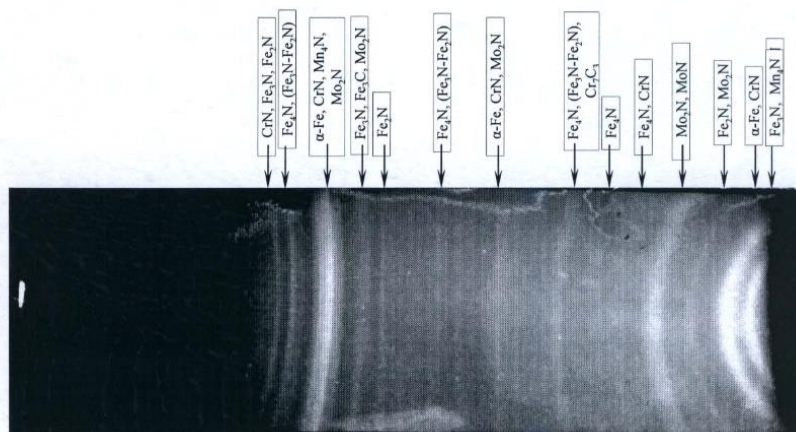


Рисунок 3.35 – Рентгенограма поверхні сталі 18X2H4MA після азотування при температурі 550 °C протягом 5 год

3.7 Визначення коефіцієнта дифузії азоту залежно від ступеня легування сталей

Як відомо, кінетика дифузійних процесів описується першим і другим законами Фіка. При одноосьовому градієнті концентрації вздовж напрямку x потік дифундуючого компонента J можна виразити як

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (3.1)$$

де c – концентрація компонента,

D – коефіцієнт дифузії.

Рівняння 3.1 – це перший закон Фіка. Тут J є загальною кількістю атомів дифундуючої речовини, яке пройшло за одиницю часу через одиничну площу поверхні. З цього рівняння виходить, що коефіцієнт дифузії тим вищий, чим більший потік J .

Рівняння 3.1 можна записати в іншому вигляді з урахуванням зміни концентрації елемента вздовж напрямку x залежно від часу (умови балансу речовини)

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (3.2)$$

де x – глибина дифузійного шару, τ – час.

Це рівняння – другий закон Фіка. Воно є диференціальним рівнянням другого порядку в частинних похідних і встановлює зв'язок між концентрацією, відстанню, на якій відбувається зміна концентрації елемента, що дифундує, і часом, протягом якого спостерігається дифузія.

Рівняння 3.2 може бути розв'язане при виборі певних граничних умов. Частіше за все задача вирішується для дифузії в напів нескінченному просторі і отримане рівняння має вигляд

$$x = 2\sqrt{D\tau} \quad (3.3)$$

Оцінки показують, що умова нескінченності виконується при $x = 4\sqrt{D\tau}$. На більшій відстані зміна концентрації буде меншою 0,1 %, а такою зміною можна знехтувати. Оцінювання показує, що ця умова задовольняється у нашому випадку.

Швидкість росту кожної фази визначається інтенсивністю дифузійних процесів у фазах, які розташовані вище і нижче досліджуваної.

Математичне рівняння коефіцієнта дифузії азоту в загальному вигляді можна записати

$$D_N = D_o \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (3.4)$$

де R – газова постійна, Дж/моль·К,
 D_0 – коефіцієнт дифузії при нескінченно великій температурі, см²/с,
 Q – енергія активації, яку необхідно затратити в процесі дифузії для переміщення атома з одного положення рівноваги в кристалічній ґратці в інше, кал/г·атом.

Температурна залежність коефіцієнта дифузії азоту для різних фаз азотованого шару, який формується у залізі, описується рівняннями [2, 6, 8, 10, 11, 13]:

$$D_N^\alpha = 4,67 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{17950}{RT}\right), \text{ см}^2/\text{с} \quad (3.5)$$

$$D_N^\gamma = 3,35 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{34600}{RT}\right), \text{ см}^2/\text{с} \quad (3.6)$$

$$D_N^\varepsilon = 0,277 \cdot \exp\left(-\frac{35250}{RT}\right), \text{ см}^2/\text{с} \quad (3.7)$$

Нами була розрахована залежність коефіцієнта дифузії азоту від температури для різних фаз азотованого шару. Розрахунки виконані в редакторі *Microsoft Excel*, і результати наведені на рисунках 3.36...3.38. Слід звернути увагу на те, що на рисунках 3.36...3.38 вибраний різний масштаб для коефіцієнтів дифузії, оскільки дифузійна рухливість азоту в α -, γ '- та ε -фазах відрізняються між собою на порядок.

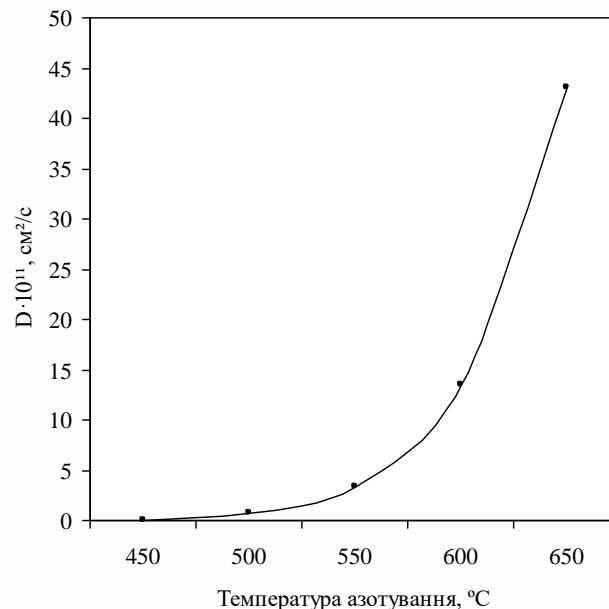


Рисунок 3.36 – Розрахункові коефіцієнти дифузії азоту в α -фазі залежно від температури

Згідно з виконаними розрахунками при вибраній у роботі температурі азотування 550 °С коефіцієнти дифузії азоту в α -, γ' - та ε -фазах дорівнюють $\sim 3,4 \times 10^{-11}$, $\sim 0,6 \times 10^{-12}$, $\sim 0,03 \times 10^{-13}$ cm^2/s відповідно. Це узгоджується з металографічними дослідженнями та аналізом фазового складу, які показують, що основна частина азотованого шару складається з зони внутрішнього азотування $\alpha + \gamma'_n$ та тонкої зони γ' -фази, яка не має чіткої межі з $(\alpha + \gamma'_n)$ -шаром.

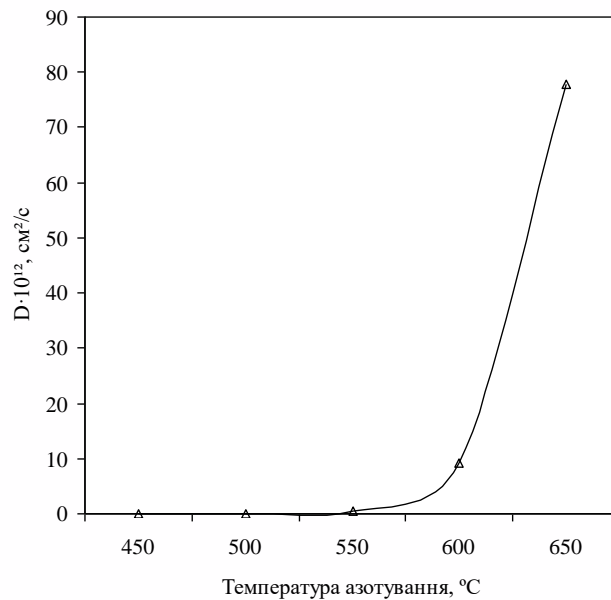


Рисунок 3.37 – Розрахункові коефіцієнти дифузії азоту в γ' -фазі залежно від температури

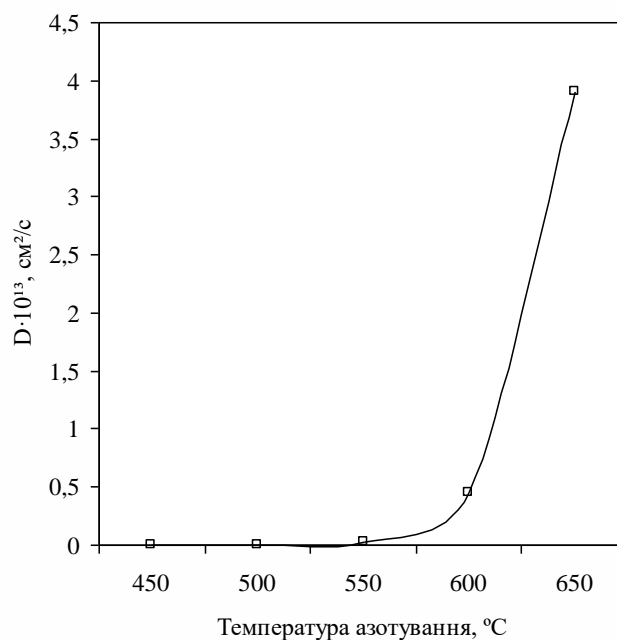


Рисунок 3.38 – Розрахункові коефіцієнти дифузії азоту в ε -фазі залежно від температури

Дослідження мікроструктури поверхневих азотованих шарів при запропонованому в цій роботі азотуванні у середовищі нанодисперсного порошку меламіну дозволило оцінити дійсні коефіцієнти дифузії, користуючись рівнянням 3.3 і прийнявши час азотування 5 год. При цьому за товщину азотованого шару брали відстань від поверхні до зони з твердістю на 50 МПа вище твердості серцевини. Цей коефіцієнт дифузії був названий ефективним ($D_{\text{еф}}$), оскільки при його визначенні враховувалася товщина всіх шарів, які формуються при азотуванні.

Залежність експериментально визначеного ефективного коефіцієнта дифузії азоту $D_{\text{еф}}$ від температури для різних сталей наведена на рисунку 3.39, де штриховою лінією показаний розрахунковий ефективний коефіцієнт дифузії $D_{\text{еф.р.}}$ (середнє між коефіцієнтами дифузії азоту α -, γ' - та ε -фазах). Як і слід було чекати, $D_{\text{еф.р.}}$ практично співпадає з коефіцієнтом дифузії азоту у α -фазі. Так, при 550 °С $D_{\text{еф.р.}} = 3,13 \times 10^{-11}$, тоді як для α -фази $D_{\alpha} = 3,4 \times 10^{-11}$.

Для кожної дослідженої сталі отримані рівняння апроксимації в інтервалі температур 450...650 °С, за допомогою яких можна прогнозувати глибину азотованого шару при даній температурі.

За рисунком 3.39 можна зробити декілька важливих висновків:

1. Для всіх сталей дійсний $D_{\text{еф}}$ значно вищий розрахункового. Для модельної сталі 08кп, яку в певному наближенні можна розглядати як технічне залізо, при 550 °С цей коефіцієнт перебільшує $D_{\text{еф.р.}}$ у $0,2 \times 10^3$ разів ($0,703 \times 10^{-8}$ та $3,13 \times 10^{-11}$ відповідно).

2. Ефективний коефіцієнт дифузії підвищується при збільшенні в сталі кількості вуглецю та легувальних елементів.

3. Порівнюючи криві для сталей 40Х та 18Х2Н4МА, можна зробити припущення, що легувальні елементи сильніше впливають на підвищення коефіцієнта дифузії ніж вуглець. Так, при 550 °С для сталі 40Х $D_{\text{еф}}$ збільшилося у порівнянні зі сталлю 08кп у 2,73 рази, тоді як для сталі 18Х2Н4МА – у 4,32 рази.

Прискорення дифузії при використанні запропонованого нами способу азотування можна пояснити двома явищами:

– по-перше, при використанні меламіну значно підвищується кількість активних радикалів азоту, у порівнянні з азотуванням в аміаку – з 40 до 70 %;

– по-друге, нанодисперсний порошок, маючи дуже велику активну поверхню, практично відразу при досягненні заданої температури розкладається з виділенням активного атомарного азоту.

Унаслідок цих двох процесів різко підвищується потік J , а отже і $D_{\text{еф}}$. Важче пояснити прискорення дифузії з підвищенням вмісту вуглецю і легувальних елементів. При звичайному азотуванні має місце протилежне явище: чим більша кількість у сталі вуглецю і легувальних елементів, тим повільніше відбувається насичення поверхні азотом [6, 11].

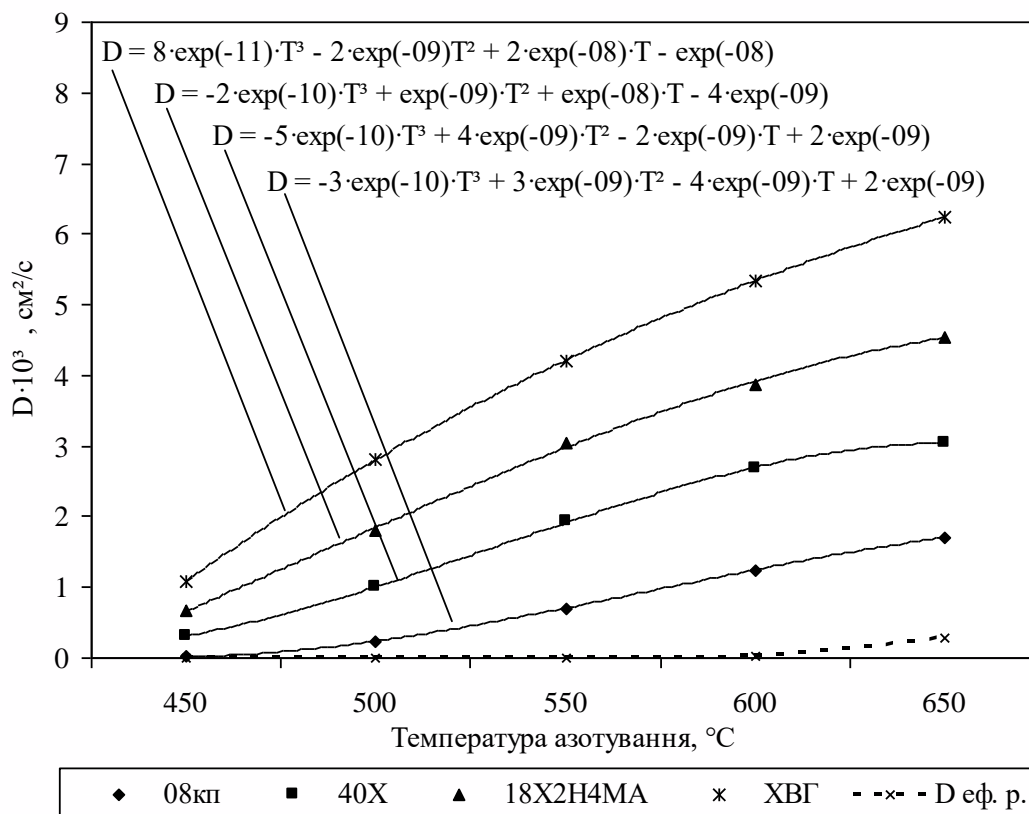


Рисунок 3.39 – Залежність ефективного коефіцієнта дифузії азоту для різних сталей залежно від температури азотування протягом 5 год.

У загальному випадку коефіцієнт дифузії залежить не тільки від потоку атомів, а і від стану кристалічної ґратки: чим більше її спотворення, тим швидше має відбуватися дифузія. Як відомо, і вуглець, і легувальні елементи спотворюють ґратку, тому слід було чекати прискорення дифузії в легованих високовуглецевих сталях. Однак, як свідчить досвід, товщина азотованого шару, при інших рівних умовах для таких сталей зменшується.

У літературі таке явище пов'язують з взаємодією атомів азоту з карбідною фазою та легувальними елементами, що зменшує кількість атомарного азоту, який бере участь у формуванні азотованого шару. Крім того, при утворенні на поверхні суцільних шарів ϵ - та γ' -фази ускладнюється проникнення іонів азоту в глибинні зони у зв'язку з малими коефіцієнтами дифузії у ϵ - та γ' -фазах.

Таким чином, при азотуванні сталей одночасно відбувається два конкуруючих процеси – прискорення дифузії за рахунок збільшення дефектів кристалічної будови при підвищенні вуглецю і легувальних елементів і гальмування руху атомарного азоту через його взаємодію з цими елементами.

У нашому випадку різко зменшується час азотування – завдяки значному підвищенню $D_{\text{эф}}$ шар товщиною 0,5 мм можна отримати за 5 год. замість 50 год. при звичайному азотуванні, тобто швидкість росту товщини

шару становить 0,1 мм/год замість 0,01 мм/год при звичайному азотуванні. За такий час процеси, що сприяють гальмуванню проникненню атомів азоту вглиб, не встигають відбуватися, шари ε - та γ' -фази ще не є суцільними, і дифузія азоту іде активніше у сталях, які мають більш спотворену ґратку.

Висновки

1. Розроблено нове середовище для азотування в контейнері з використанням нанокристалічного порошку меламіну, яке дозволяє прискорити процес в порівнянні з традиційним газовим азотуванням у 10 разів.

2. Таке прискорення пояснюється значно вищою кількістю атомарного азоту при використанні меламіну замість аміаку (відповідно 70 і 40 %) і практично одночасним розпадом нанодисперсних частинок при досягненні температури азотування.

3. Вибрано оптимальний режим азотування, який є однаковим для всіх досліджених сталей – температура 550 °С, час витримки 5 годин, кількість меламіну 0,1...0,12 г/см² корисної поверхні. При таких параметрах глибина азотованого шару сягає 0,3...0,5 мм (залежно від складу сталі) і забезпечується найліпше співвідношення твердості поверхневого шару та її розподілу.

4. Встановлено, що при азотуванні у меламіні, на відзнаку від звичайного процесу в аміаку, швидкість росту азотованого шару збільшується з підвищенням кількості вуглецю і легувальних елементів у сталі. Це явище пояснено з точки зору конкуренції двох процесів – прискорення дифузії зі збільшенням кількості дефектів кристалічної будови сталей і гальмування переміщення азоту через його взаємодію з вуглецем, легувальними елементами і утворення суцільних шарів ε - і γ' -фаз з низьким коефіцієнтом дифузії.

5. Розраховані коефіцієнти дифузії азоту та для кожної дослідженої сталі отримані рівняння в інтервалі температур 450...650 °С, за допомогою яких можна прогнозувати глибину азотованого шару при даній температурі.

6. Запропонований спосіб азотування не призводить до знеміцнення серцевини виробу, в порівнянні з традиційним газовим азотуванням.

7. Азотування в атмосфері меламіну виключає необхідність використання дорогого і складного спеціального устаткування і дозволяє замінити дорогі насичувальні речовини на більш дешеві матеріали.

8. Циклічне азотування дозволяє отримувати більшу глибину дифузійного шару без зниження твердості поверхні.

9. Застосування обмазки може забезпечити глибину азотованого шару 0,3...0,35 мм з незначним підвищенням поверхневої твердості деталей.

РОЗДІЛ 4

БОРУВАННЯ ВИРОБІВ, ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПІСЛЯ РОЗРОБЛЕНИХ СПОСОБІВ ХТО ТА ОЦІНЮВАННЯ ЇХ ЕКОНОМІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ

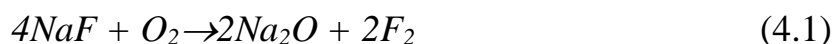
4.1 Склад обмазки для борування сталевих виробів

В основу розробки обмазки (пасти) для борування поставлено задачу інтенсифікації насичення виробів атомарним бором, зниження трудомісткості процесу, покращення його технологічності і умов праці.

Запропонована обмазка складається з 80...86 % полібориду магнію, 7...10 % фтористого літію LiF і 7...10 % фтористого натрію NaF . Важливою перевагою є те, що така паста дозволяє проводити процес борування у звичайній окиснювальній атмосфері без спеціального устаткування і без герметизації або застосування захисних атмосфер [108].

Основою обмазки є суміш порошку полібориду магнію аморфного бору марки «В» (до 85 мас. %) та бориду магнію (Mg_mB_n) з вмістом магнію до 10 мас. %. Мінімальний розмір частинок, що становлять основу порошку, сягає 10 нм. Це дозволяє інтенсифікувати хімічні і дифузійні процеси за рахунок великої активної площі зіткнення частинок порошку і поверхні виробу. У порівнянні з іншими боровмісними речовинами поліборид магнію є найдешевшою сировиною з високим вмістом бору. Порошок полібориду магнію, окрім постачальника атомарного бору, також служить для видалення з поверхні сталевих виробів оксидів і створення безоксидного середовища в реакційному об'ємі при дифузійному насиченні сталі бором. Оскільки магній має велику спорідненість до кисню, то він відновлює поверхню сталевих виробів і насичувального порошку, а також зв'язує кисень повітря, що знаходиться в реакційному просторі, і при цьому не дифундує у залізо. Введення магнію в реакційний простір повністю забезпечує безоксидне середовище в даному об'ємі. Магній, що знаходиться в насичувальній суміші, після окиснення є інертним додатком (MgO), який оберігає порошок від спікання, дозволяє інтенсифікувати процес насичення, підвищити його насичувальну здатність, а також виключити налипання суміші на поверхню виробів.

Позитивний ефект запропонованої нами суміші пояснюється введенням до складу, окрім фтористого натрію, ще і фтористого літію, які є активаторами дифузійного процесу борування. Літій і натрій – лужні метали, які виступають енергійними відновниками і легко згоряють при нагріві, з виділенням фтору F_2 :



Фтор F_2 взаємодіє з поліборидом магнію (Mg_mB_n), утворюючи BF_3 :



Хімічна сполука BF_3 частково дисоціює з виділенням атомарного бору, а також частково взаємодіє з нагрітою поверхнею заліза з утворенням атомарного бору за формулами:



Продуктом реакції (4.5) є хімічно нестійка сполука FeF_3 , яка відразу ж розпадається з виділенням вільного фтору. Фтор знову взаємодіє з поліборидом магнію, утворюючи BF_3 , після чого знову повторюється процес отримання атомарного бору. Ці реакції мають замкнутий цикл і діють безперервно протягом всього періоду насичення, що забезпечує доставку на поверхню сталевого виробу все нових і нових порцій атомарного бору.

Крім того, при нагріві до температур насичення відбувається взаємодія фтористого натрію і фтористого літію з бором і киснем, унаслідок чого утворюється захисна оболонка типу $Na_2B_4O_7$ і $Li_2B_4O_7$, яка не дозволяє розтікатися обмазці і забезпечує захист від кисню.

У таблиці 4.1 ілюструється вплив кількості активаторів (NaF і LiF) на товщину борованого шару. Видно, що збільшення їх вмісту до 20 % суттєво (на 12...21 %) підвищує товщину насиченого шару. Подальше додавання активаторів практично не впливає на глибину насичення, отже, не має сенсу. Таким чином, можна вважати оптимальним складом обмазки 80 % полібориду магнію, 10 % фтористого натрію і 10 % фтористого літію, який забезпечує максимальну товщину боридів.

Таблиця 4.1 – Залежність товщини борованого шару сталей 45 та 40Х від складу обмазки (температура 850 °С, час 60 хв.)

Номер складу обмазки	Склад обмазки	Кількість, мас. %	Товщина шару боридів, мкм	
			45	40Х
1	фтористий натрій фтористий літій поліборид магнію	5 5 90	97	90
2	фтористий натрій фтористий літій поліборид магнію	10 10 80	118	101
3	фтористий натрій фтористий літій поліборид магнію	12 12 76	117	100

4.2 Вибір оптимальних параметрів борування сталей при пічному нагріванні

4.2.1 Вибір оптимальної температури борування сталей

З літературних даних відомо, що температура борування може бути 800...1 200 °С, залежно від марки сталі та властивостей, які потрібно отримати від боридних шарів. До 1 100 °С утворюються голкоподібні бориди з твердістю 20...23 ГПа з перехідною зоною від них до серцевини металу, а при температурах 1 100...1 200 °С на поверхні сталі утворюються евтектичні структури з меншою твердістю 13...16 ГПа. Частіше за все температура борування для конструкційних сталей вибирається близькою до температури гартування, щоб можна було поєднати ці дві обробки.

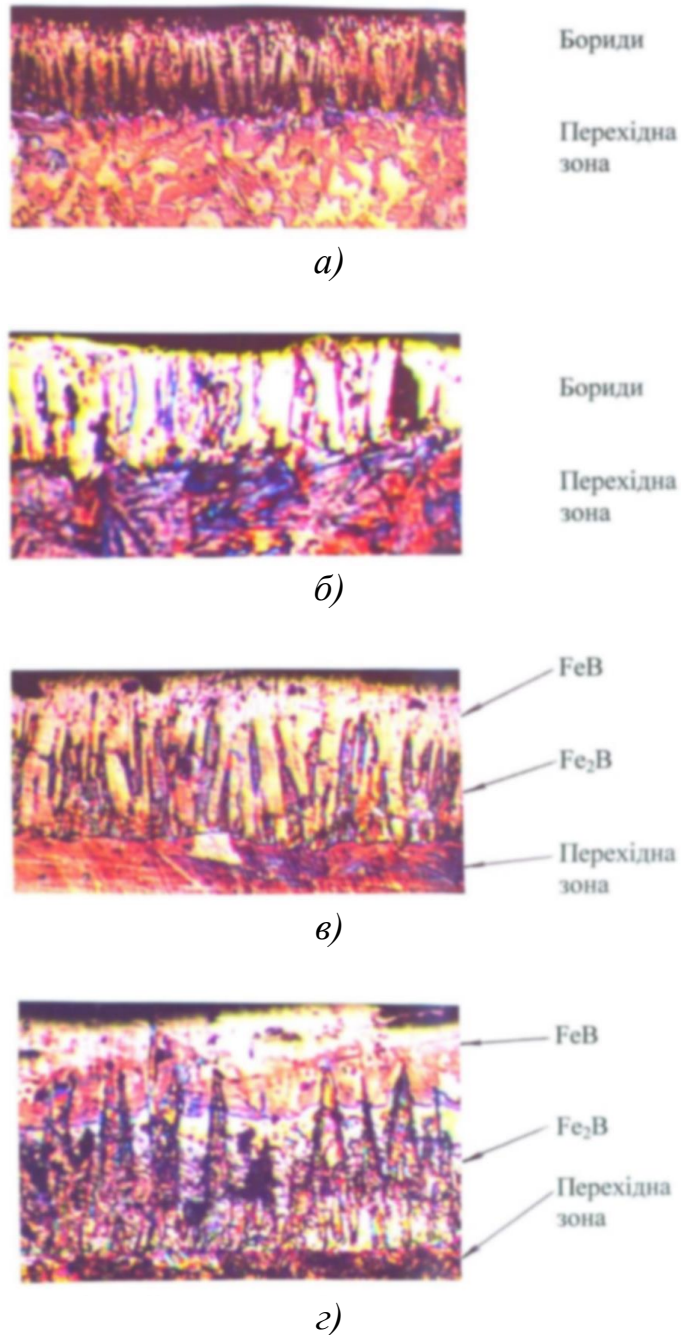
У наших експериментах температура нагрівання варіювалася від 800 до 1 000 °С з інтервалом 50 °С. Результати вимірювань наведені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Вплив температури борування на товщину боридного шару при різній тривалості процесу

Сталі	Температура гартування, °С	Товщина шару боридів, мкм				
		Температура борування, °С				
		800	850	900	950	1 000
45	850	85	118	135	150	176
40Х	850	74	101	113	130	145
30ХГСА	880	32	65	95	115	136

Як і слід було очікувати, з підвищенням температури товщина борованого шару збільшується. Але при цьому росте зерно, що визиває крихкість сталі. Нижче 800 °С борування проводити нераціонально через дуже повільну дифузію.

Формування борованих шарів у розробленій пасті відбувається аналогічно дифузійним шарам, отриманим при традиційному боруванні. На початку процесу утворюється зона твердого розчину бору в залізі. Мала розчинність бору в залізі спричиняє досягнення граничної концентрації і утворення бориду на самому початку процесу насичення. Для борованого шару характерно розташування кристалів бориду у вигляді голок, направлених углиб перпендикулярно поверхні, що свідчить про анізотропію дифузії бору [118]. При утворенні борованого шару на сталях спочатку від поверхні углиб металу проростають окремі голкоподібні кристали бориду Fe_2B . Поступово ці кристали зливаються в суцільний шар. При подальшому насиченні бором на поверхні утворюється ще один шар з бориду FeB (рис. 4.1). Нижче борованого шару розміщуються виділення «борного цементиту», тобто фази складу $Fe_3(B,C)$, які утворилися внаслідок витіснення вуглецю з поверхневого борованого шару [119, 120].



а – 800 °С, б – 850 °С, в – 900 °С, г – 950 °С

Рисунок 4.1 – Мікроструктура сталі 30ХГСА після борування тривалістю 15 хв.; ×200

Як виходить з металографічних досліджень, при температурі вище 900 °С голки боридів укрупнюються, що може окрихчити борований шар. Тому, з цієї точки зору для сталі 30ХГСА раціонально проводити борування при температурі не вище 900 °С.

Залежність товщини борованого шару від температури борування для сталі 30ХГСА показана на рисунку 4.2. З підвищенням температури борування до 850 °С швидкість наростання товщини борованого шару збільшується, а при вищій температурі починається її зменшення. Видно, що зміна температури більше впливає на ріст перехідної зони в порівнянні з шаром боридів.

Зміна мікротвердості від поверхні до серцевини залежно від температури борування для сталі 30ХГСА наведена на рисунку 4.3. Видно, що для всіх температур характер кривих однаковий: поверхневий шар бориду FeB має найвищу твердість (21...22 ГПа), бориду Fe_2B відповідає твердість 18...16 ГПа, яка поступово зменшується у перехідному шарі. Температура борування не впливає на твердість, змінюється лише глибина шару. Аналогічні результати одержані і для інших сталей (табл. 4.3), що дає підставу вважати оптимальною температуру борування, яка співпадає з температурою гартування, тобто поєднати борування з гартуванням. Це спрощує та скорочує технологічний процес і значно економить витрати на електроенергію.

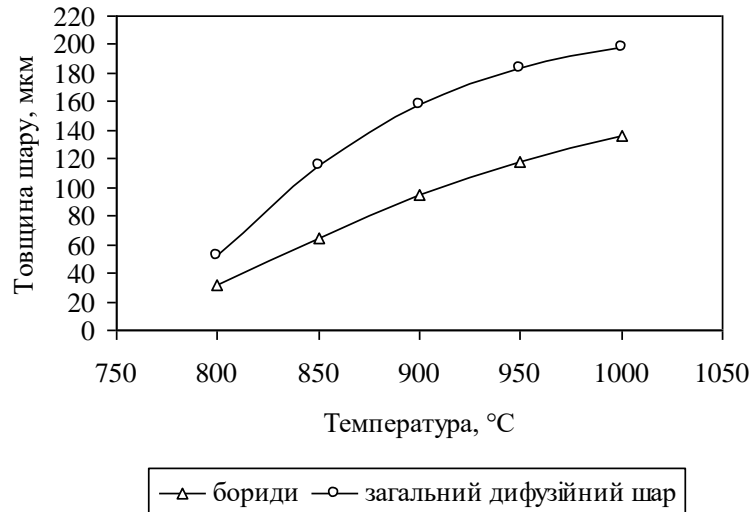


Рисунок 4.2 – Вплив температури на глибину борованого шару сталі 30ХГСА при боруванні протягом 1 год.

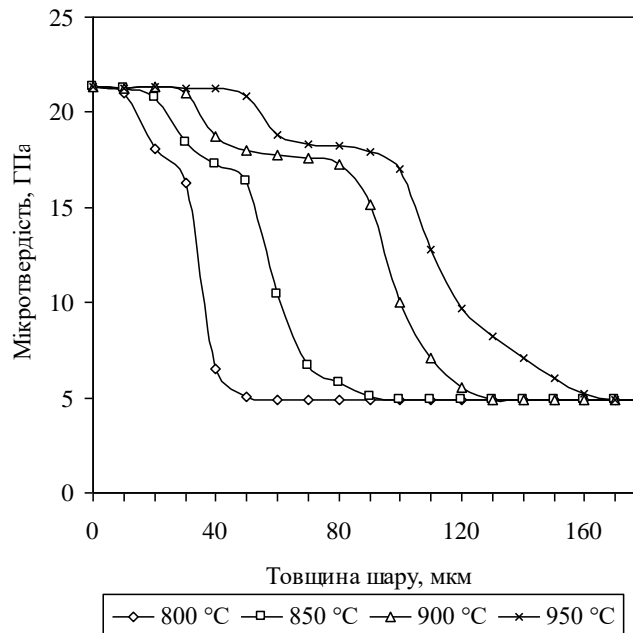


Рисунок 4.3 – Розподіл мікротвердості сталі 30ХГСА по глибині борованого шару залежно від температури (час борування 1 година)

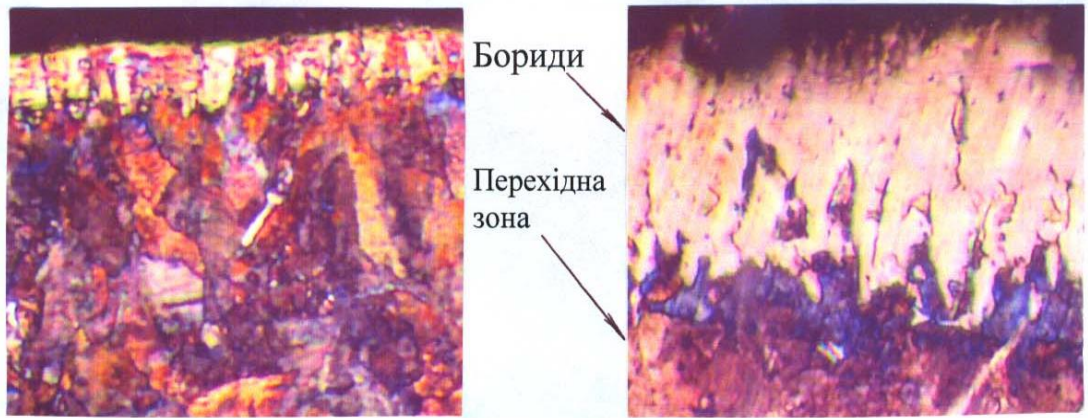
Таблиця 4.3 – Вплив тривалості борування сталевих виробів на товщину боридного шару

Марка сталі	Температура борування, °С	Товщина шару боридів, мкм, при тривалості борування, хв						Поверхнева твердість, ГПа
		15	30	45	60	90	120	
45	850	40	80	104	118	130	145	21,6
40Х	850	30	65	87	101	115	120	21,9
30ХГСА	900	28	55	79	95	110	115	21,3
У8	800	17	35	50	62	77	85	21
У12	800	10	24	36	46	59	65	21
ШХ15	850	14	31	44	54	66	73	21,4
18Х2Н4МА	850	13	18	25	32	48	70	21,5
4Х5МФС	1000	9	13	18	24	40	59	22,3
Р18	1000	8	10	12	16	29	49	23
Р6М5	1000	3	4	6	10	22	38	23
30Х13	1000	5	6	8	9	15	21	22,5

4.2.2 Аналізування формування структур при боруванні різних сталей

Характер структуроутворення для всіх сталей, крім швидкорізальних, вивчався при температурах, які співпадали з температурами гартування для кожної сталі, оскільки, поєднування борування і гартування є найбільш раціональним. Для швидкорізальних сталей, температура гартування яких дорівнює 1 220...1 280 °С, суміщення борування з гартуванням неможливе, оскільки при такій температурі відбувається оплавлення поверхні внаслідок утворення евтектичної структури, що супроводжується значним зниженням твердості (до 13...15 ГПа). Тому для цих сталей борування проводили після гартування (без відпуску). Температура борування складала 1 000 °С, що забезпечує отримання на поверхні шару з двох боридів FeB та Fe_2B з високою поверхневою твердістю.

Структури та фазовий склад борованих шарів деяких сталей наведені на рисунках 4.4...4.14. У зв'язку з малою розчинністю бору у залізі при боруванні сталі 45 практично зразу на поверхні формується шар бориду Fe_2B , який має вигляд голчастих кристалів (рис. 4.4, а). При цьому, бориди мають строго орієнтований напрямок, перпендикулярний поверхні насичення. Через подальше насичення бором (понад 15 хвилин) на поверхні формується ще один шар боридів FeB (рис. 4.4, б...е). Зі збільшенням часу борування від 15 до 120 хв. клини боридів становляться ширше, що приводить до з'єднання їх один з одним та боридні голки ростуть вглиб сталі переважно по межах зерен. Формування боридів у вигляді клину з затупленими кінцями у вершин добре виражене у вуглецевих сталях. Фазовий склад боридів визначений за даними рентгеноструктурного аналізу (див. рис. 4.5).



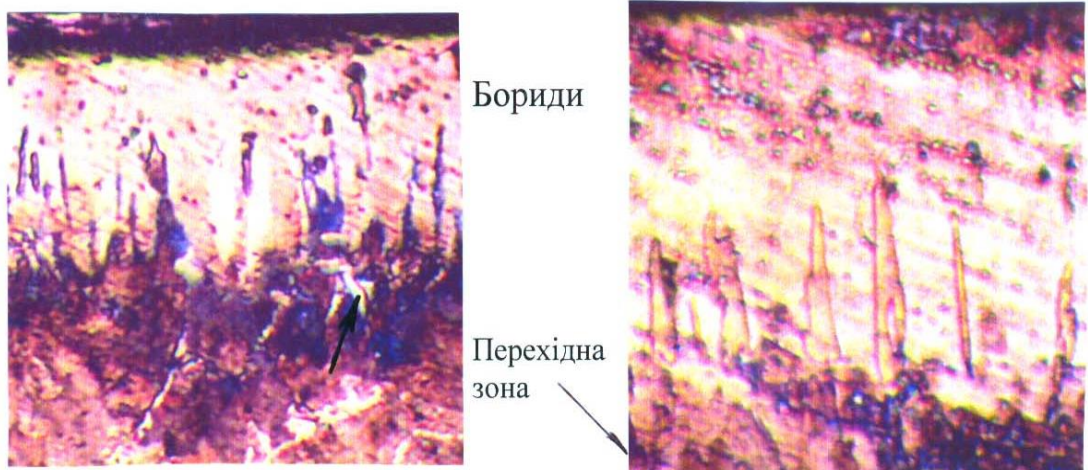
а)

г)



б)

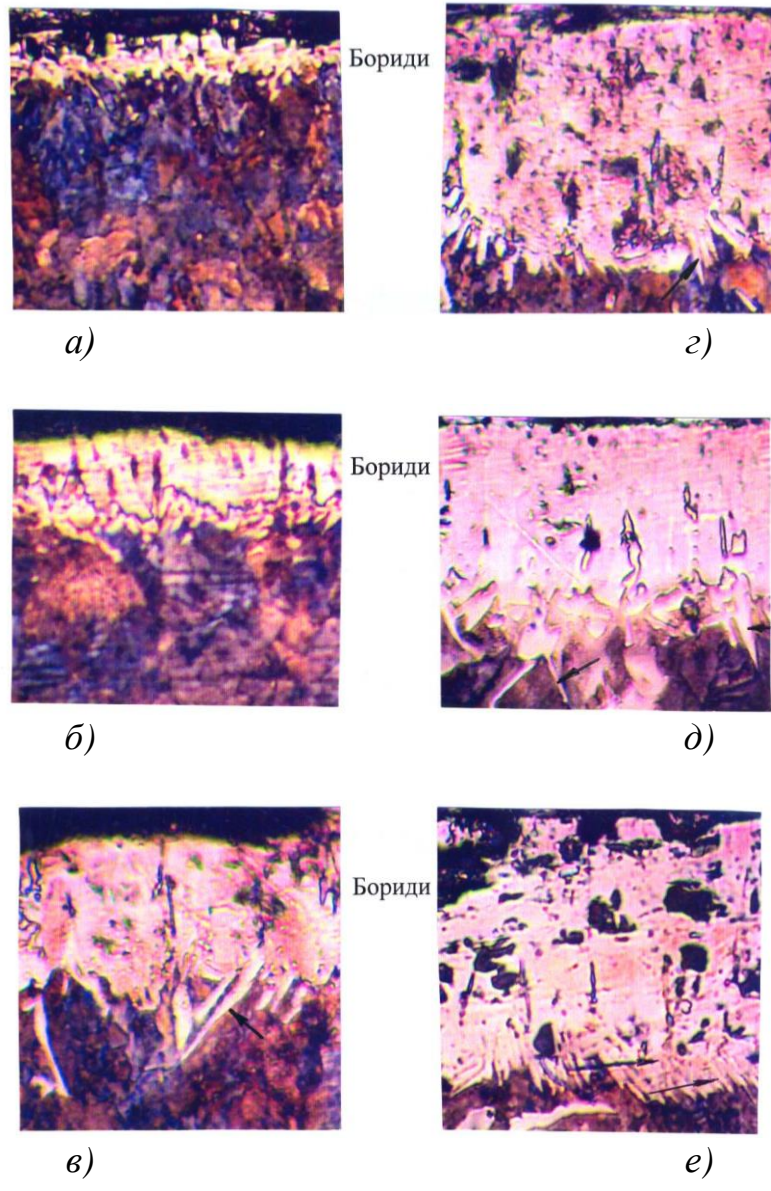
д)



в)

е)

*а – 15 хв., б – 30 хв., в – 60 хв., г – 75 хв., д – 90 хв., е – 120 хв.
Рисунок 4.4 – Мікроструктури боридних шарів на сталі 45 після борування при температурі 850 °С протягом певних хвилин; × 200*



*а – 15 хв., б – 30 хв., в – 60 хв., г – 75 хв., д – 90 хв., е – 120 хв.
Рисунок 4.6 – Мікроструктури боридних шарів на сталі У12 після борування при температурі 800 °С протягом певних хвилин; ×200*

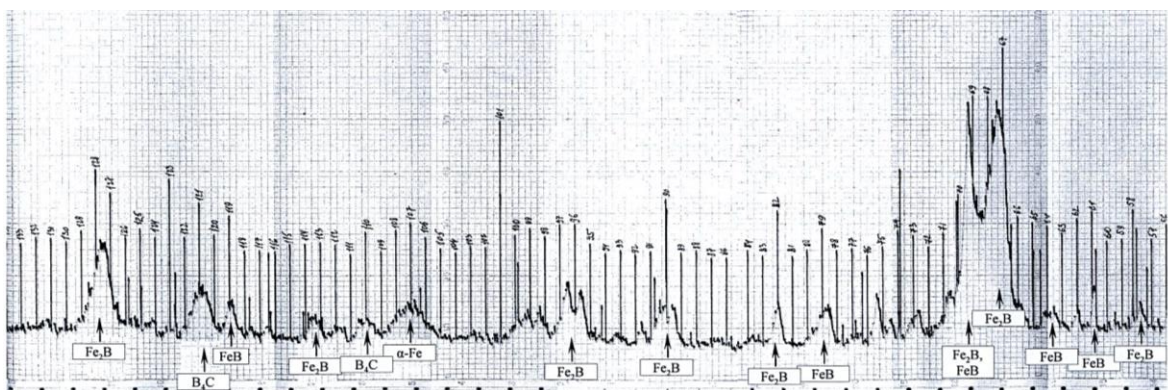
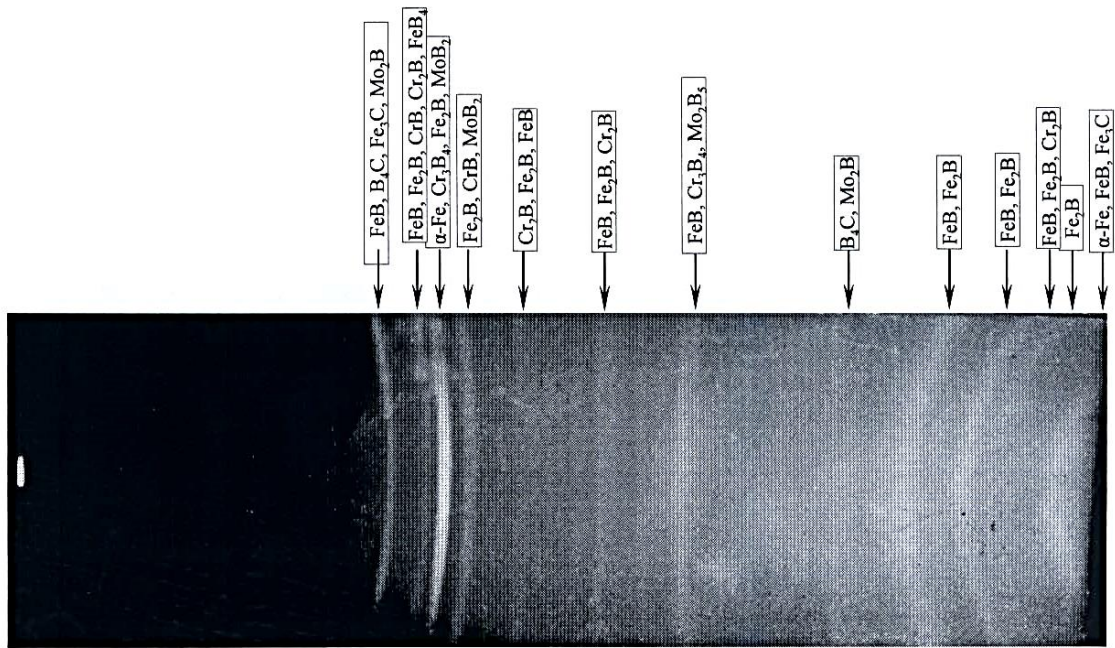
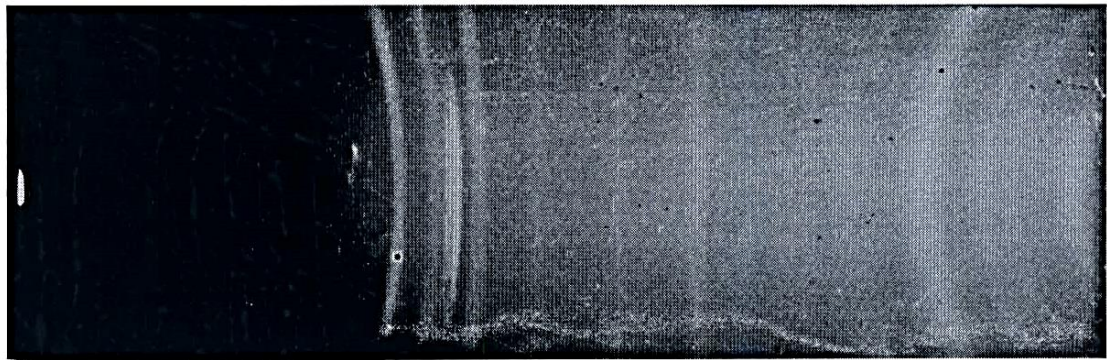


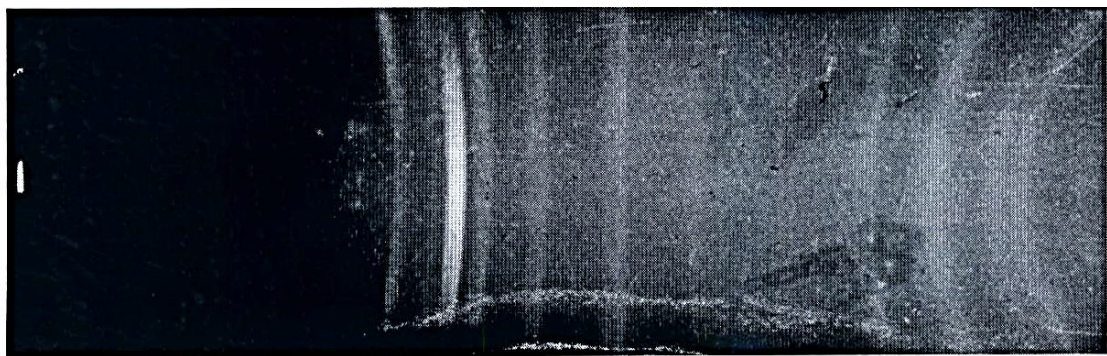
Рисунок 4.7 – Дифрактограми сталі У12 після борування при температурі 800 °С протягом 2 год.



а)

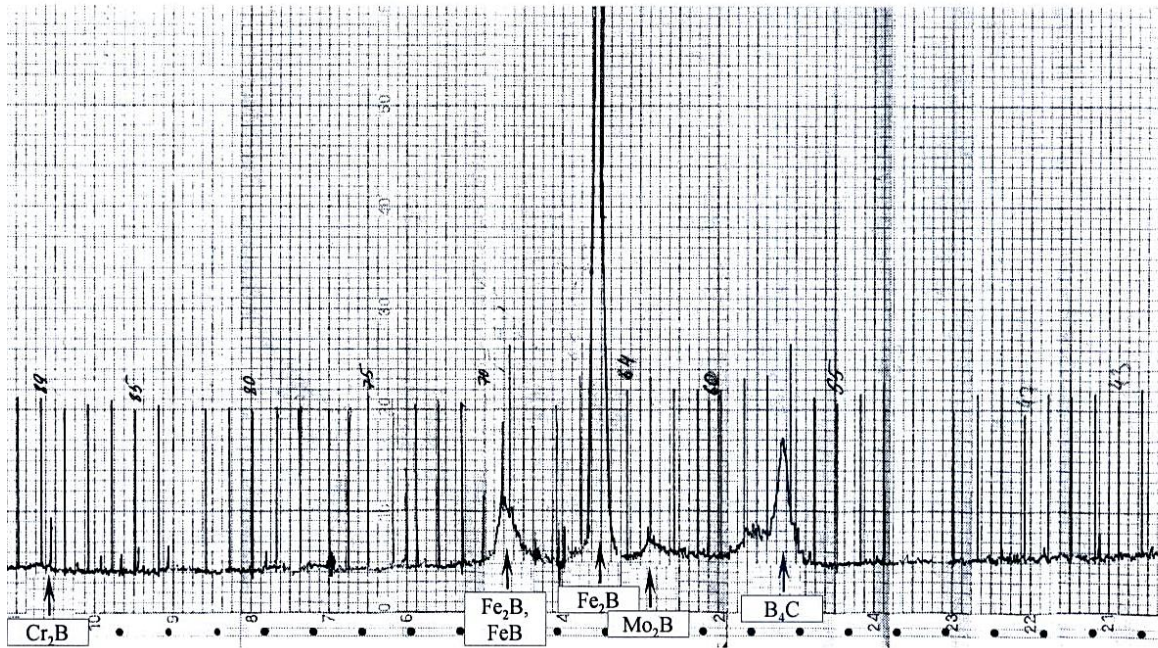


б)

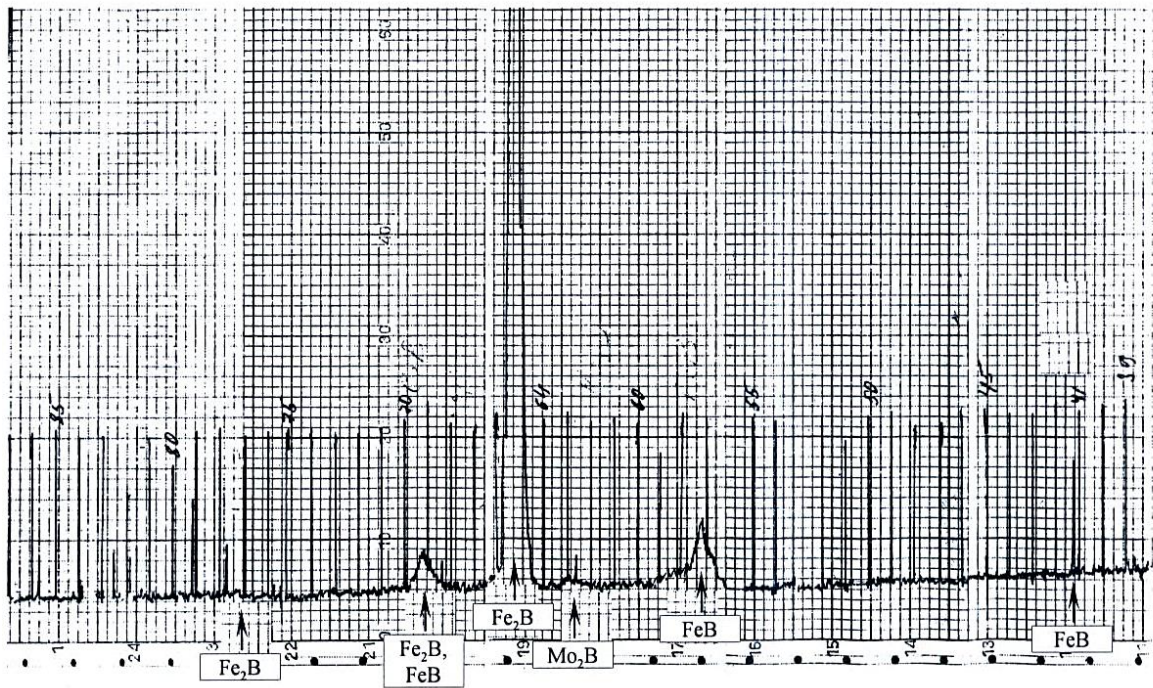


в)

*а – на поверхні; б – на глибині 15 мкм; в – на глибині 30 мкм
Рисунок 4.10 – Рентгенограма сталі 18Х2Н4МА після борування
при температурі 850°С протягом 2 год.*



a)



б)

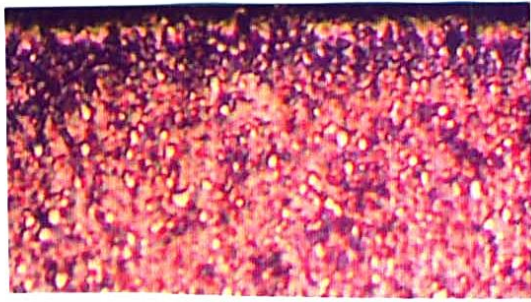
*а – на поверхні; б – на глибині 20 мкм
Рисунок 4.11 – Дифрактограми сталі 4Х5МФС після борування
при температурі 1 000 °С протягом 2 год.*

У швидкорізальних сталях (P18, P6M5) загострення клинів боридів значно зменшується до їх округлення, що пов'язано з гальмуванням дифузії бору легувальними елементами (рис. 4.12). Для цих сталей характерна наявність суцільного боридного шару і окремих округлих ділянок боридів під ним (на рис. 4.12 показано стрілками). Пошаровим рентгеноструктурним фазовим аналізуванням підтверджено наявність боридів FeB , Fe_2B , боридів легувальних елементів Cr_2B , CrB , Cr_3B_4 , Mo_2B , Mo_2B_5 , MoB_2 , W_2B , W_2B_5 , карбідів Cr_7C_3 , B_4C , Fe_3C , VC , WC у дифузійному шарі (див. рис. 4.13, 4.14).

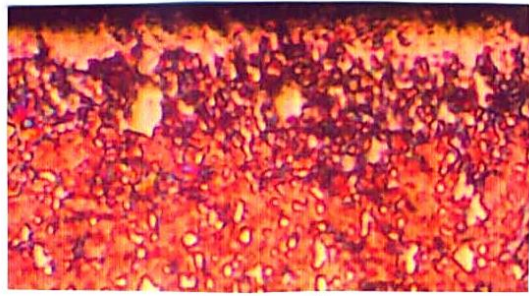
4.2.3 Вплив часу борування на товщину і твердість борованого шару

За експериментальними даними (табл. 4.3) отримано залежність товщини боридів від тривалості борування для різних сталей (рис. 4.15). З рисунку виходить, що товщина боридного шару для всіх сталей збільшується з тривалістю процесу, однак швидкість його росту дуже сильно залежить від складу сталі. На жаль, на підставі наведених даних важко детально проаналізувати вплив складу на швидкість борування, оскільки в більшості сталей одночасно змінювалися і кількість вуглецю, і легування, і температура процесу. Однак деякі висновки на якісному рівні все ж таки можна зробити.

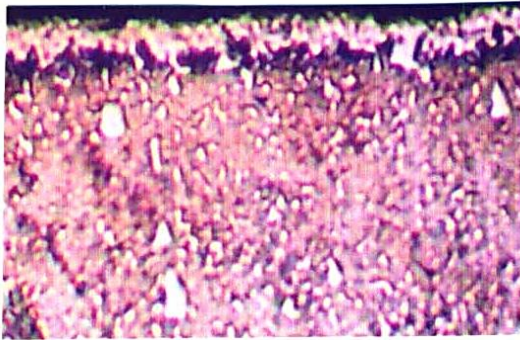
Перш за все порівнюємо між собою сталі 45, У8 та У12. Усі вони не містять легувальних елементів, а температури процесу були близькими (табл. 4.3). Співставлення кривих 1, 4 і 6 (див. рис. 4.15) свідчить, що в першу чергу на швидкість зростання борованого шару впливає вуглець. Так, за 1,5 год. його товщина для сталі 45 сягає 130 мкм, сталі У8 – 77 мкм, У12 – 59 мкм. Правда, сталь 45 борувалася при температурі 850 °С, а У8 і У12 – при 800 °С. Але порівняння кривих 4 і 6, температура борування яких була однаковою, без сумніву свідчить про справедливість зробленого твердження: збільшення вуглецю з 0,8 до 1,2 % зменшило товщину шару на 23 % (1,5 год.). Можна порівняти сталі 45 та 40Х (криві 1 та 2), з чого випливає, що легування (при однаковій температурі 850 °С), також гальмує процес борування.



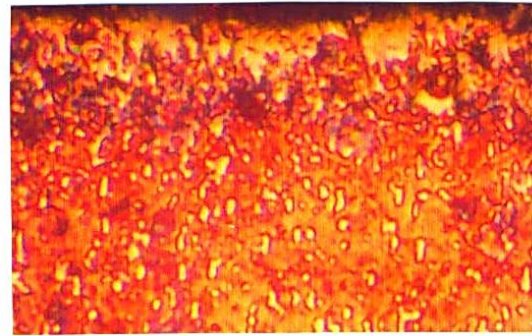
a)



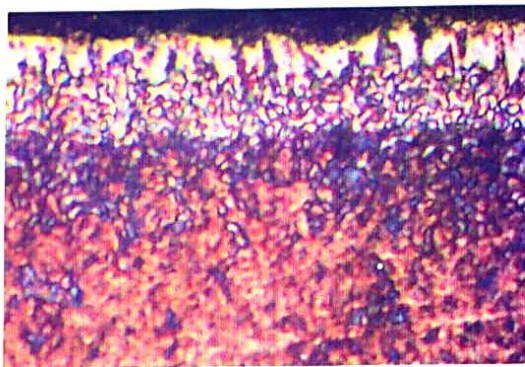
б)



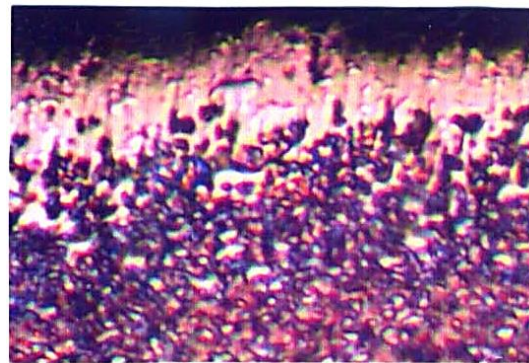
в)



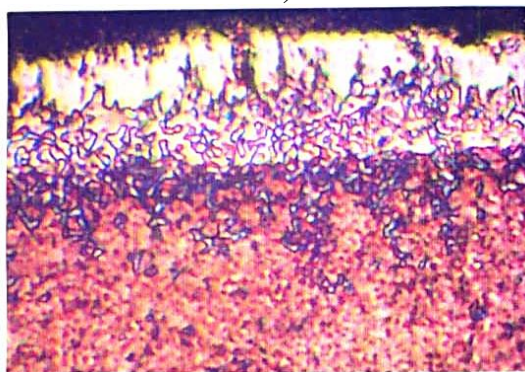
г)



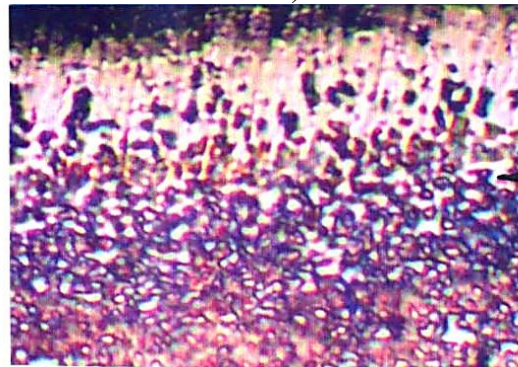
д)



е)



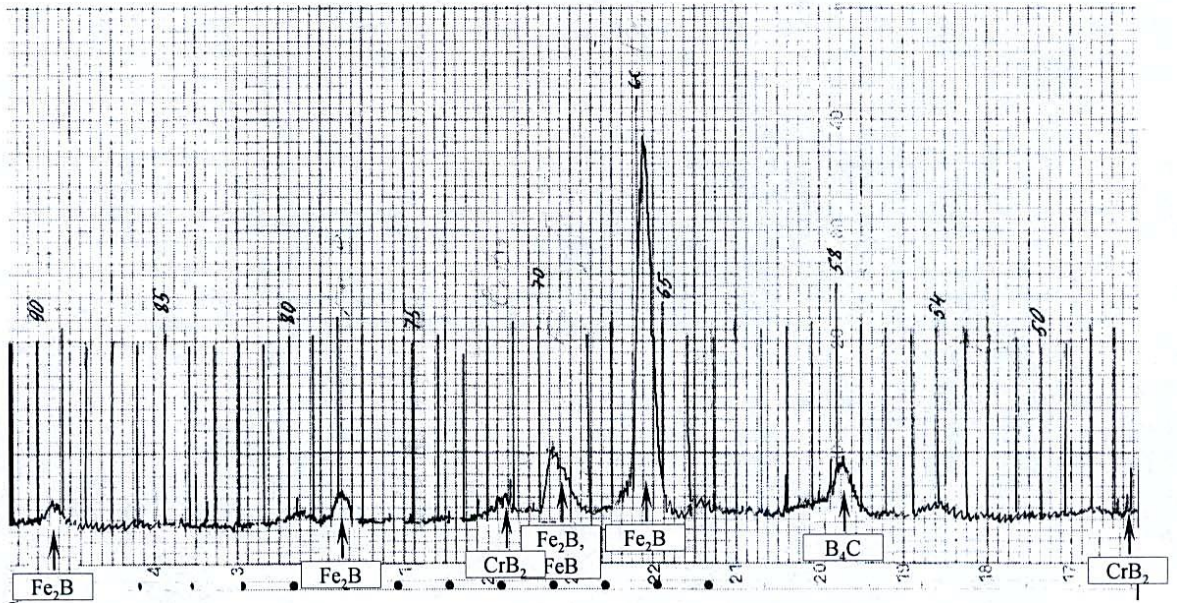
ж)



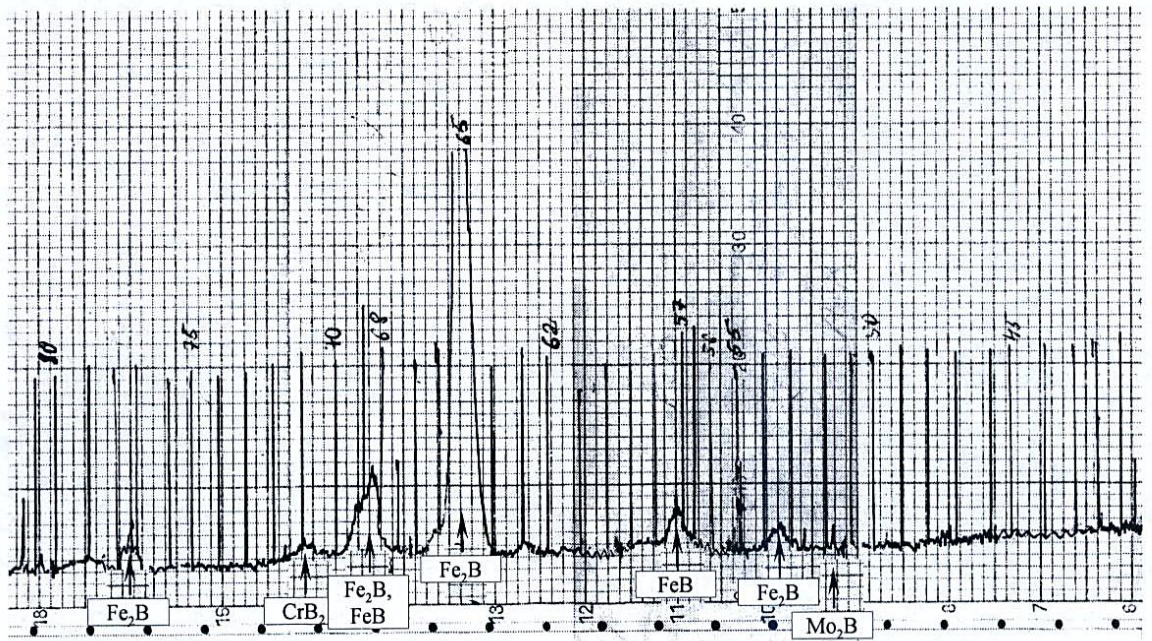
з)

a, б – 30 хв.; в, г – 60 хв.; д, е – 90 хв.; ж, и – 120 хв.

Рисунок 4.12 – Мікроструктури боридних шарів на сталях Р6М5 і Р18 після борування при температурі 1 000 °С протягом певних хвилин; × 200

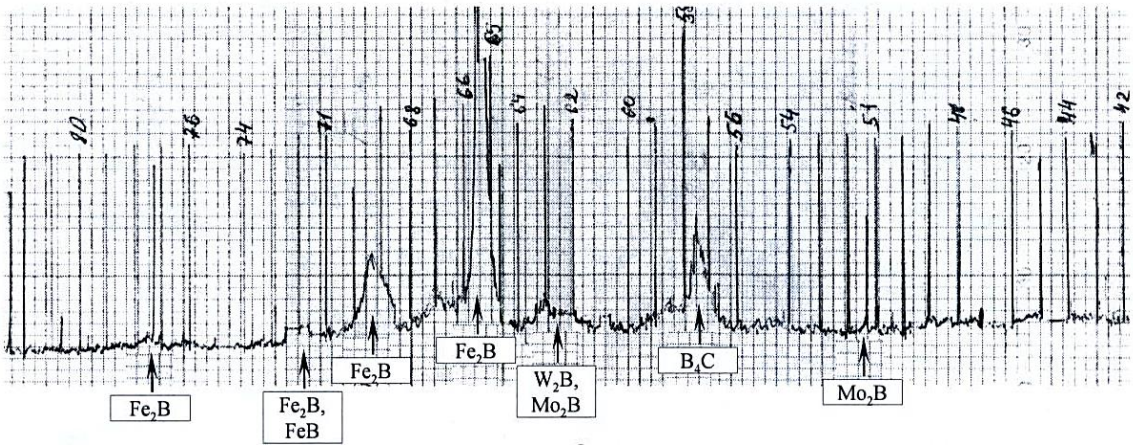


a)

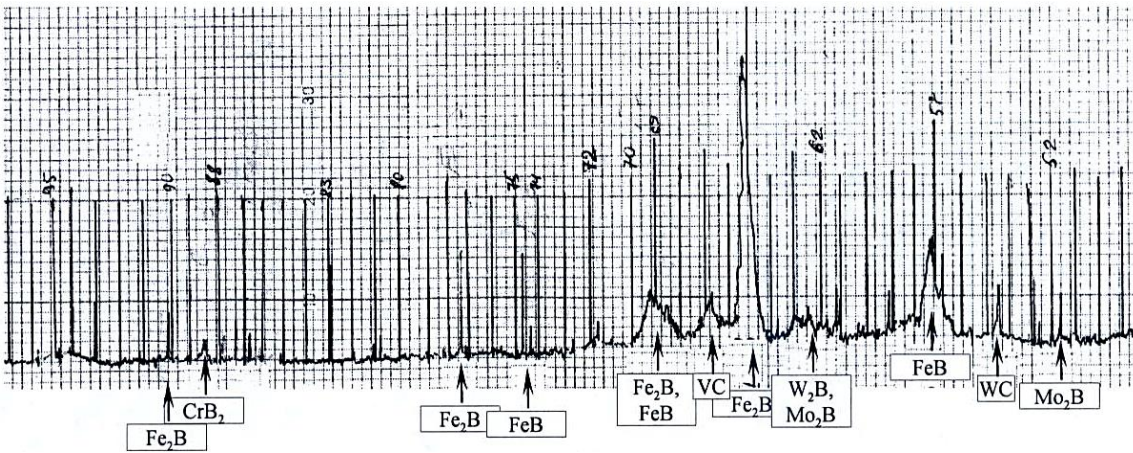


б)

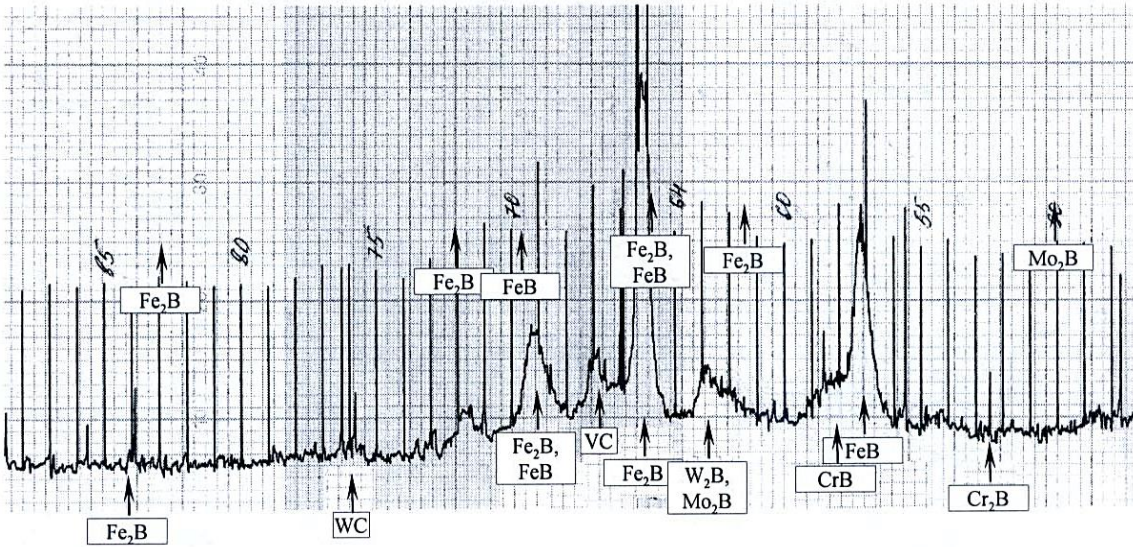
*a – на поверхні; б – на глибині 20 мкм
Рисунок 4.13 – Дифрактограми сталі Р6М5 після борування
при температурі 1 000 °С протягом 2 год.*



a)

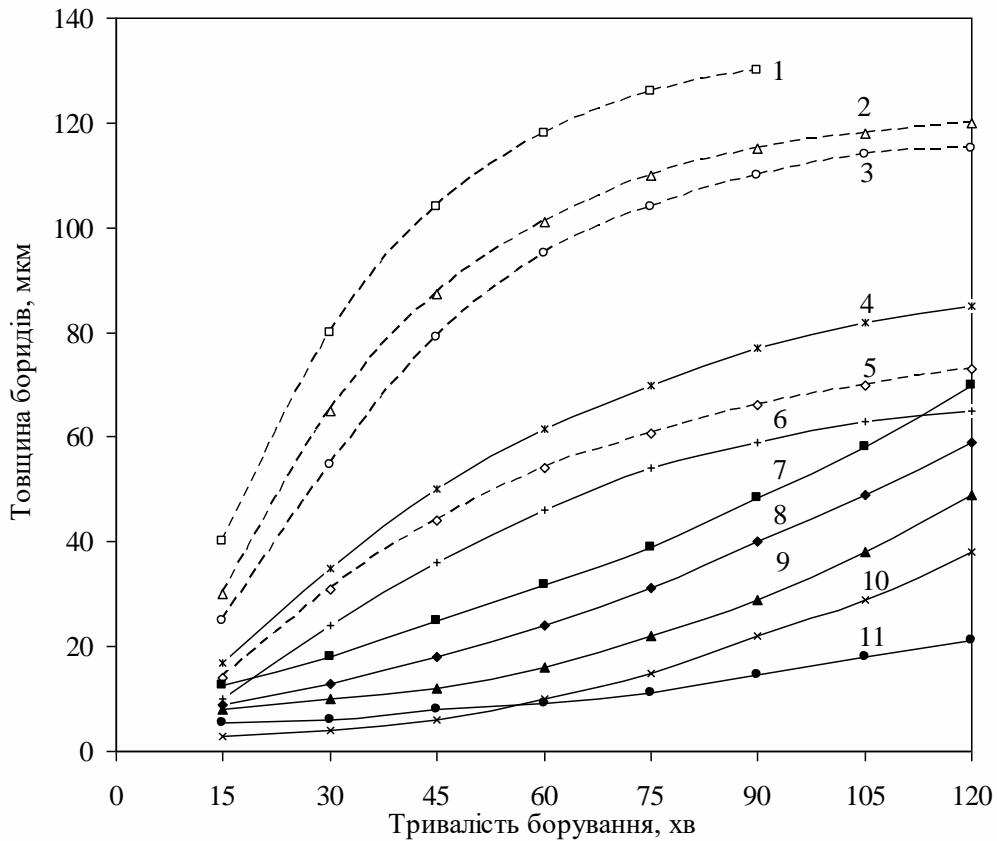


б)



в)

*а – на поверхні; б – глибини 20 мкм; в – перехідній зоні
Рисунок 4.14 – Дифрактограми сталі Р18 після борування
при температурі 1 000 °С протягом 2 год.*



1 – сталь 45;	$y = -4,3571x^2 + 56,414x - 53,257;$
2 – сталь 40Х;	$y = -2,5482x^2 + 39,782x - 35,074;$
3 – сталь 30ХГСА;	$y = -2,4583x^2 + 39,289x - 41,745;$
4 – сталь У8;	$y = -1,2351x^2 + 23,116x - 23,604;$
5 – сталь ШХ15;	$y = -1,1554x^2 + 20,82x - 21,905;$
6 – сталь У12;	$y = -1,0298x^2 + 19,149x - 24,137;$
7 – сталь 18Х2Н4МА;	$y = 0,4798x^2 + 2,8131x + 5,2964;$
8 – сталь 4Х5МФС;	$y = 0,5208x^2 + 1,453x + 3,9315;$
9 – сталь Р18;	$y = 0,7982x^2 - 3,0125x + 11,245;$
10 – сталь Р6М5;	$y = 0,6607x^2 - 2,2321x + 4,6964;$
11 – сталь 30Х13;	$y = 0,2304x^2 - 0,2375x + 4,8161$

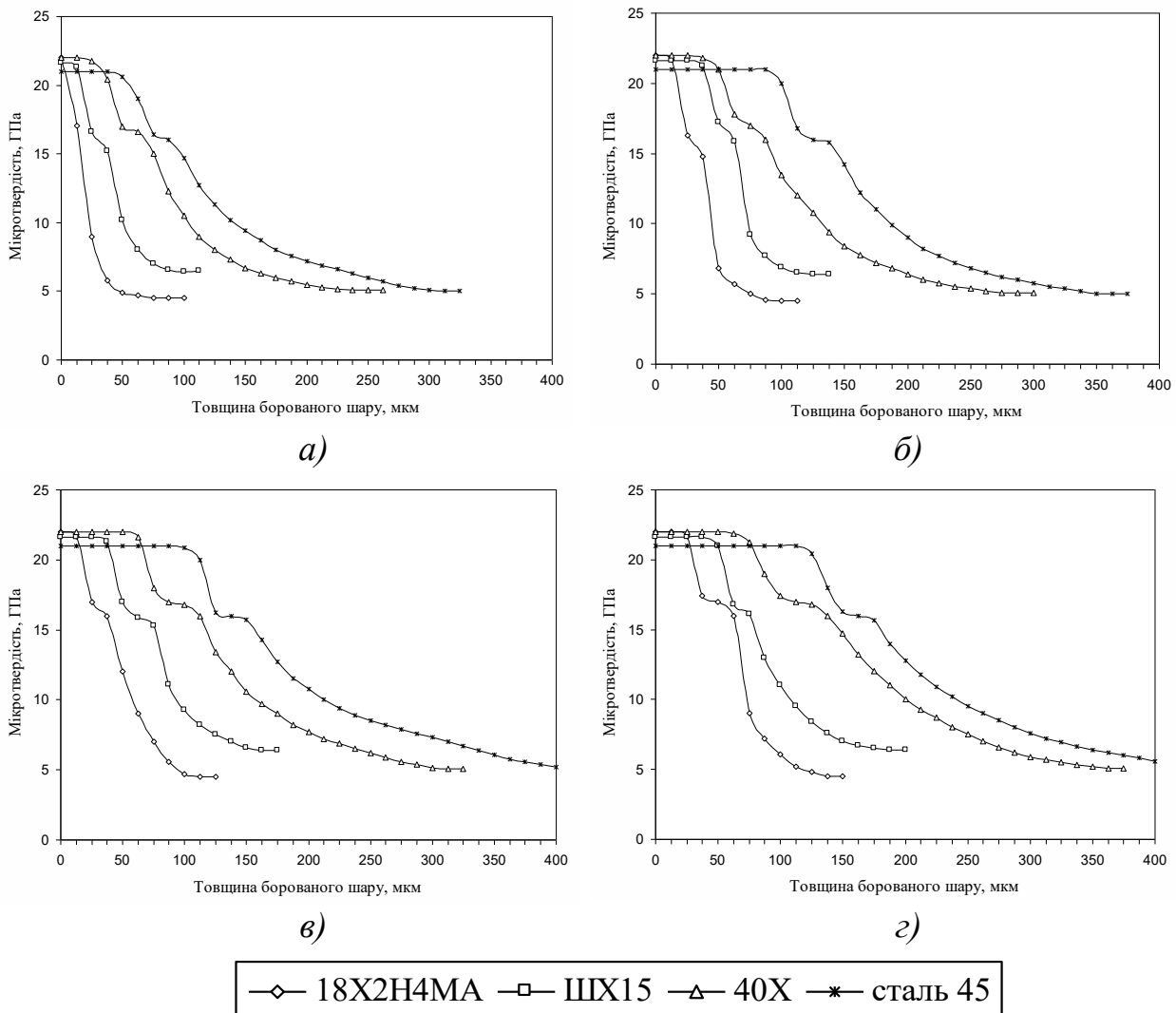
Рисунок 4.15 – Залежність товщини боридів від тривалості борування конструкційних (---) та інструментальних (—) сталей

З наведених кривих можна припустити, що найсильніше гальмує ріст боридних шарів хром – для сталі 30Х13, незважаючи на низький вміст вуглецю і високу температуру процесу (1 000 °С) товщина шару найменша (рис. 4.15, крива 11).

Для вуглецевих та низьколегованих сталей спостерігається активний ріст боридів при зміні тривалості борування до 60 хвилин. При подальшому збільшенні часу ХТО швидкість зростання боридів зменшується. Це відбувається за рахунок наявності карбідів у перехідній зоні, які гальмують ріст боридного шару. Залежно від умов експлуатації

деталей для конструкційних сталей при боруванні за розробленою технологією достатньо від 30 до 120 хвилин, для вуглецевих інструментальних сталей – від 45 до 120 хвилин, для всіх інших – до 120 хвилин.

Твердість поверхневого шару також залежить від складу сталі, але в значно меншому ступені (рис. 4.16, 4.17). Це і зрозуміло, оскільки твердість самих боридів (FeB , Fe_2B), які є основними фазами боридних шарів, від вмісту вуглецю і легувальних елементів майже не залежить.

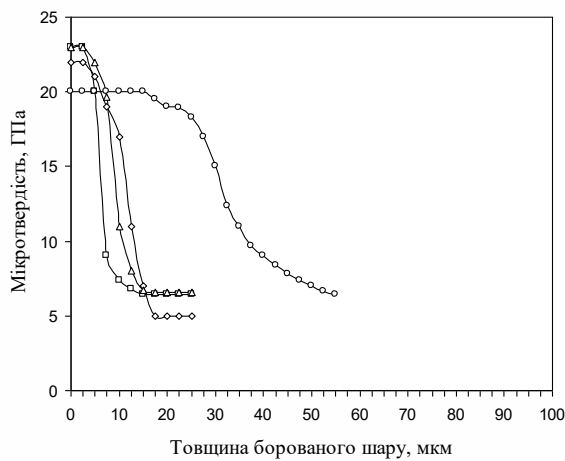


a – 30 хв., б – 60 хв., в – 90 хв., г – 120 хв.

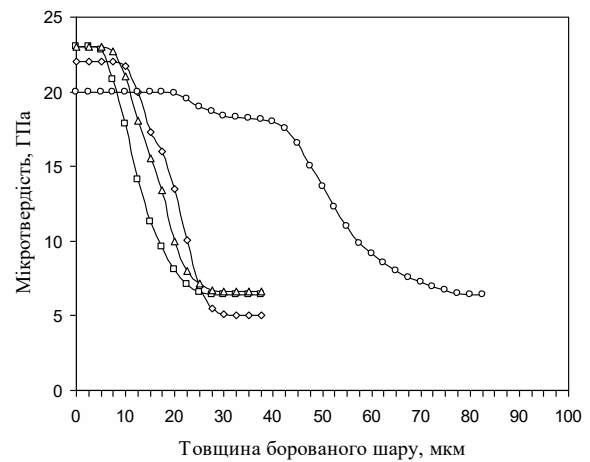
Рисунок 4.16 – Розподіл мікротвердості в дифузійних шарах конструкційних сталей після борування протягом певних хвилин

Характер кривих для всіх сталей однаковий. Мікротвердість підтверджує наявність двох боридів, а саме FeB з твердістю 20...23 ГПа і Fe_2B – 15...18 ГПа. Для конструкційних вуглецевих сталей характерний більш плавний розподіл мікротвердості в перехідній зоні, ніж в інструментальних. Для конструкційних вуглецевих сталей твердість

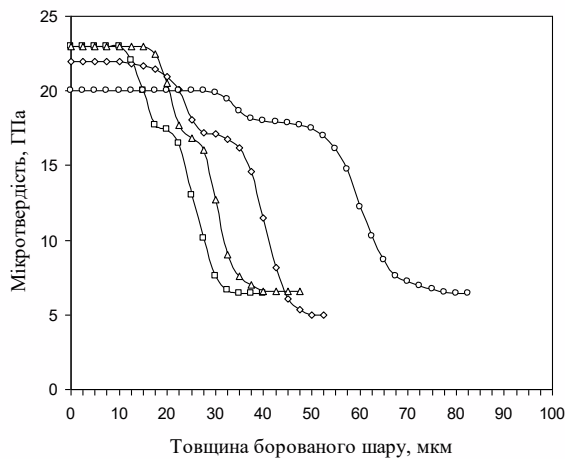
поверхні становить 20...22 ГПа, а для інструментальних легованих сталей до 21..23 ГПа.



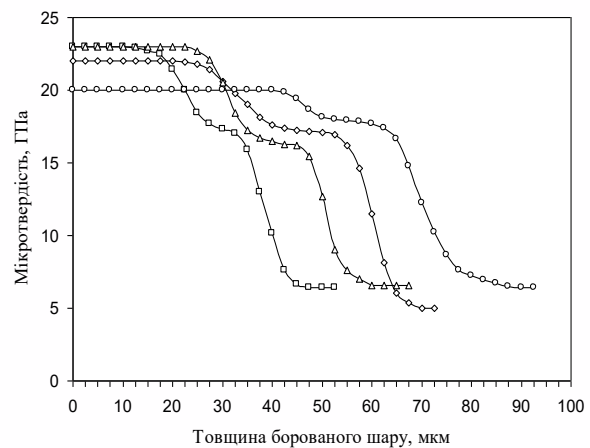
а)



б)



в)



г)

—◇— 4X5MFC —□— P6M5 —△— P18 —○— U12

а – 30 хв., б – 60 хв., в – 90 хв., г – 120 хв.

Рисунок 4.17 – Розподіл мікротвердості в дифузійних шарах інструментальних сталей після борування протягом певних хвилин

Таким чином, для спрощення технологічного процесу пропонується поєднати борування з гартуванням для всіх сталей, крім швидкорізальних. Для них доцільно проводити борування при температурі 1 000 °С після гартування. Тривалість борування обирається відповідно з вимогами до деталей, але не менше 30 хв. для конструкційних сталей, 45 хв. – вуглецевих інструментальних сталей і 120 хв. – для високолегованих сталей.

4.3 Вибір оптимальних параметрів борування сталей з обмазок при індукційному нагріванні

Як зазначалося, дифузійні шари на сталях отримували не лише пічним нагрівом, а і за допомогою індукційного нагріву струмами високої частоти (СВЧ) для значного прискорення процесу борування. Склад обмазки використовувався такий як і при пічному боруванні [108].

У роботі проводився розрахунок характеристик індуктора для циліндричних зразків за допомогою математичної програми *MathCAD Professional* за блок-схемою (рис. 4.18).

Визначення параметрів індуктора для борування полягає в тепловому, електричному та геометричному розрахунках. Для цього задавалися вихідні дані: глибина загартованого шару x_k , діаметр зразків d_2 , температура поверхні T_0 , температура магнітного перетворення сталі T_k , частота генератора f , коефіцієнт теплопровідності λ . При тепловому розрахунку індуктора було визначено гарячу глибину δ_k , глибину активного шару ξ , функції розподілу температури $S(\alpha, \beta, F_0)$ та $S(\alpha, 1, F_0)$, час нагрівання τ_k , питому p_0 та повну потужність P_2 , ширину індуктора a . При електричному розрахунку параметрів індуктора визначено активний r_2 та внутрішній реактивний опір деталі x_{2m} , реактивний опір індуктора x_0 , реактивне розсіяння індуктора x_s , активний r_e , реактивний x_e та повний z_e опори індуктора, коефіцієнт корисної дії η , коефіцієнт потужності $\cos \varphi_i$, силу струму I_i , напругу U_i та потужність P_i індуктора. При геометричному розрахунку індуктора визначено внутрішній діаметр індуктора d_1 , товщину індукційного дроту D_1 , ширину a_1 , висоту b та кількість витків індуктора N , довжину індуктора L при довжині зразка l . Також проводився розрахунок охолодження індуктора водою. Для цього визначені повна кількість тепла ΔP , площа отвору трубки індуктора s , швидкість v та кількість W подачі води.

Таким чином, для наших зразків з обмазкою внутрішній діаметр індуктора становить 22 мм, кількість витків – 3 шт, довжина індуктора – 22 мм.

Для вибору оптимальних параметрів насичення атомарним бором поверхні сталей 45, 40Х, У8, У12, Р18 і Р6М5 проводили циклічний індукційний нагрів СВЧ протягом 1...7 хв (табл. 2.3). Зразок нагрівали протягом 10 с до температури 1 100...1 150 °С залежно від марки сталі, потім охолоджували до ~750 °С, щоб не допустити перегріву та оплавлення поверхні зразка, і знову нагрівали до температури 1 100...1 150 °С. Кількість циклів змінювали від 5 до 30 [121].

Вирішальним фактором у формуванні дифузійного шару на залізі є виникнення фазових перетворень при зміні температури і концентрації домішкового елемента в поверхневій зоні насичувального зразка. Таким чином, високочастотний нагрів заліза обумовлює фазове перетворення, в першу чергу, поверхневого шару незначної глибини в результаті

досягнення ним температури 911°C . При цьому відбувається активна адсорбція атомів насичувального елемента, що веде до підвищення температури перетворення $\gamma \leftrightarrow \alpha$ в поверхневій зоні за рахунок адсорбованих атомів.

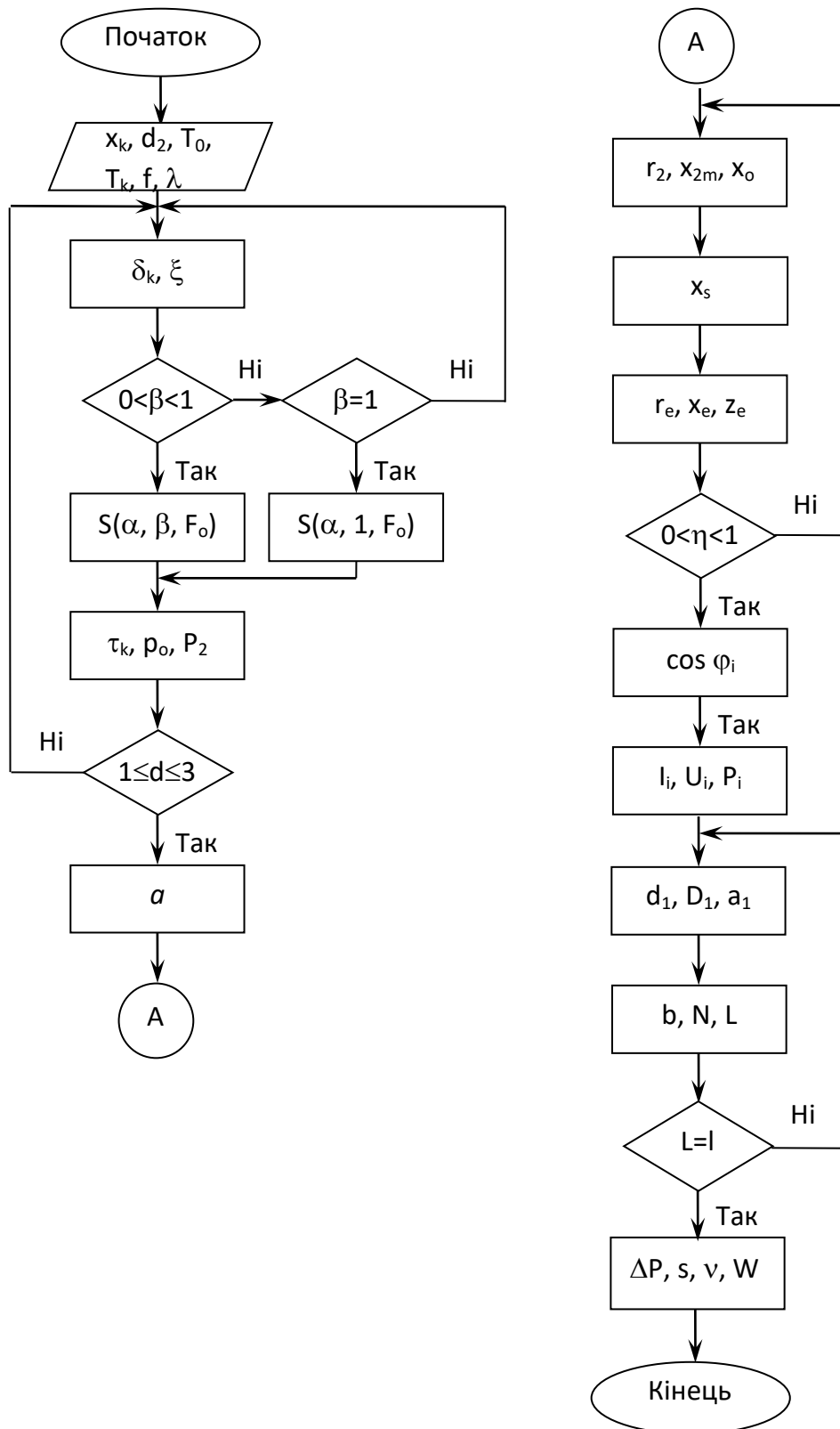


Рисунок 4.18 – Блок-схема визначення параметрів індуктора для борування

Таким чином, активна адсорбція продовжується ще якийсь час. У цей момент розташований нижче шар досягає температури фазового перетворення, що приводить до переміщення адсорбованих атомів з поверхневої зони углиб. За короткий час утворюється дифузійний шар значної товщини.

Борування при індукційному нагріві дозволяє отримати на поверхні структури евтектичного типу, які складаються з боридів заліза, бороцементиту і евтектики. Основною перевагою боридних шарів зі структурою евтектичного типу є значно менша крихкість і схильність до сколювання в порівнянні з одно- і двофазними боридними шарами при збереженні високої зносостійкості при різних умовах експлуатації. Це особливо важливо у випадку роботи зміцнених виробів в умовах динамічного навантаження [68].

Мікроструктури та дифрактограма борованих шарів, сформованих на поверхні сталей при боруванні з обмазок нагріванням струмами високої частоти, зображені на рисунках 4.19...4.22. Швидкість дифузії бору по межах аустенітних зерен більша, ніж по тілу зерна. Тому саме межі в першу чергу збагачуються бором і там починається процес оплавлення. Швидкість розповсюдження плавлення по межах зерен вглиб сталі випереджає процеси плавлення самих аустенітних зерен і вони деякий час зберігаються в дифузійному шарі у вигляді надлишкової фази (аустеніту). Після борування робилося гартування, тому цей аустеніт перетворюється на мартенсит. У борованому шарі крім Fe_2B , FeB та $\alpha-Fe$, рентгеноструктурним фазовим аналізом підтверджена наявність карбіду бору (рис. 4.21).

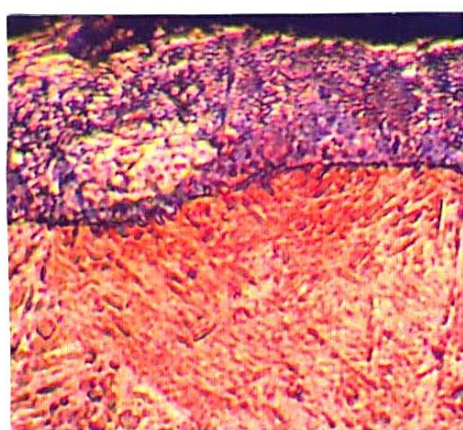
На рисунках 4.23, 4.24 зображені криві зміни глибини та мікротвердості боридів сталей після індукційного борування. Зі збільшенням часу боридний шар росте. Швидкість росту боридного шару при електронагріві значно вища, і після 2...5 хв. розміри шарів більші, ніж при нагріванні в печі (рис. 4.15, 4.24). Але при цьому зберігається така сама закономірність, що й для пічного нагрівання – найвища швидкість росту реєструється у сталі 45 і вона зменшується зі збільшенням вмісту вуглецю і легувальних елементів (порівняйте рис. 4.15 та 4.23). Зміна мікротвердості спостерігається не тільки в зоні борування, але й у зонах термічного впливу при обробці СВЧ. Збільшення швидкості нагріву інтенсифікує процес насичення в порівнянні з пічним нагрівом, що пояснюється збереженням великої активності середовища через короткочасний нагрів до робочої температури.

Таким чином, загальна тривалість борування при індукційному нагріві не повинна перевищувати 5 хв., щоб запобігти оплавлення деталей. Менше 2 хв. товщина дифузійного шару недостатня.



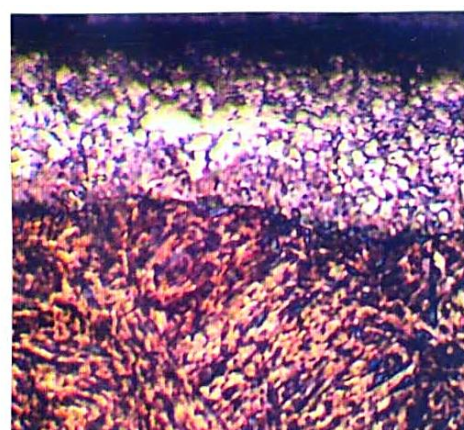
а)

б)

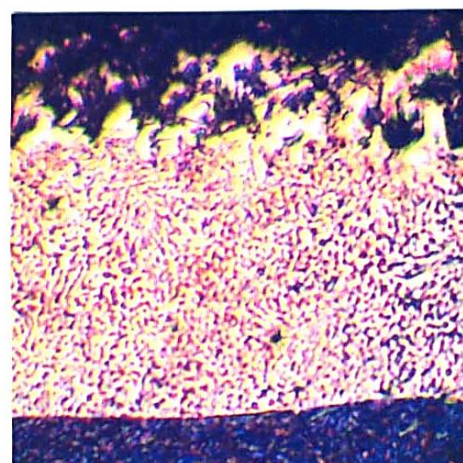


в)

Бориди
Евтектика
Перехідна
зона

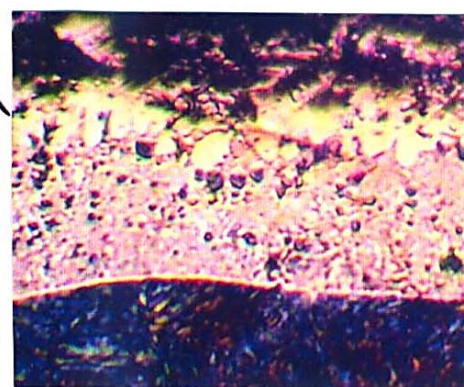


г)



д)

Бориди
Евтектика
Перехідна
зона



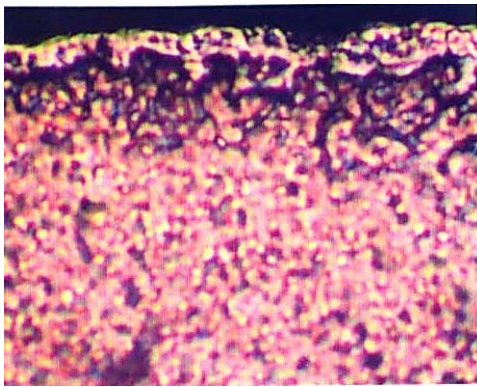
е)

Сталь 45

Сталь У8

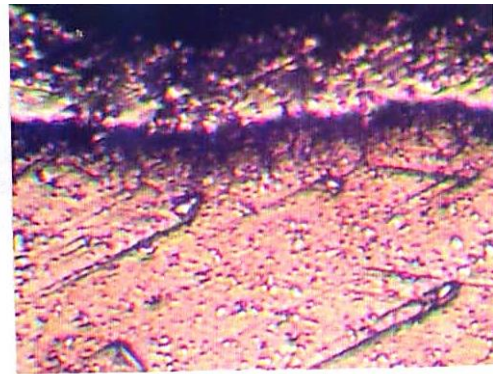
а, б – 1 хв., в, г – 3 хв., д, е – 5 хв.

Рисунок 4.19 – Мікроструктури сталей 45 і У8 з боридним шаром евтектичного типу, сформованого за певні хвилини нагріванням СВЧ, х 200

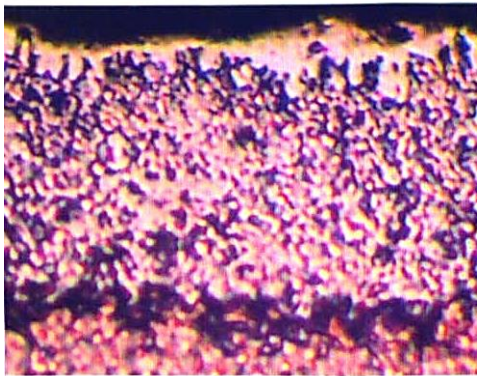


Бориди
Евтектика
Перехідна
зона

а)

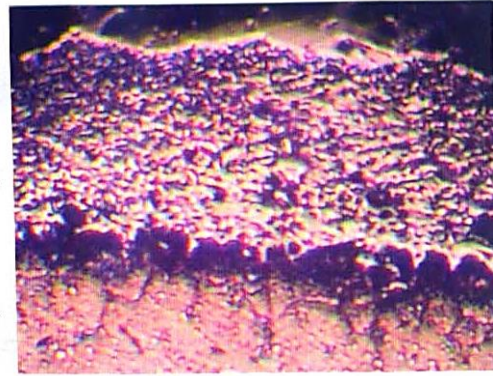


б)

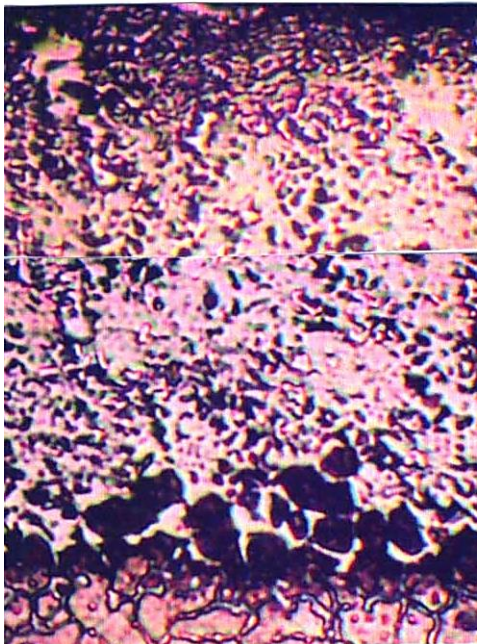


Бориди
Евтектика
Перехідна
зона

в)



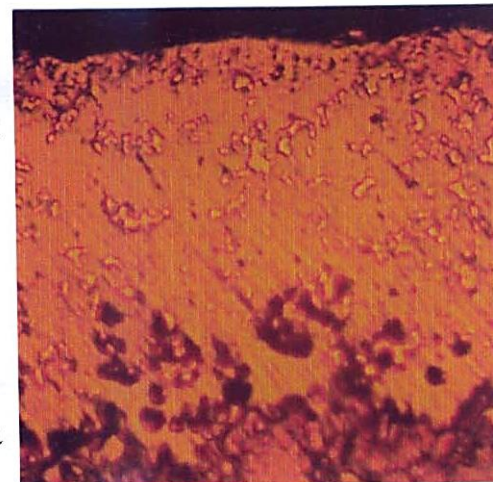
г)



Евтектика
Перехідна
зона

д)

Сталь Р6М5



е)

Сталь Р18

а, б – 1 хв., в, г – 3 хв., д, е – 5 хв.

Рисунок 4.20 – Мікроструктури сталей Р6М5 і Р18 з боридним шаром евтектичного типу, сформованого за певні хвилини нагріванням СВЧ, х 500

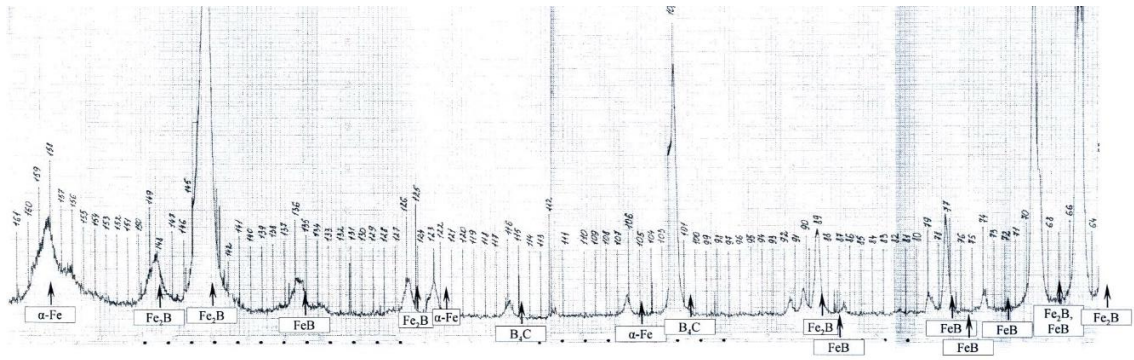
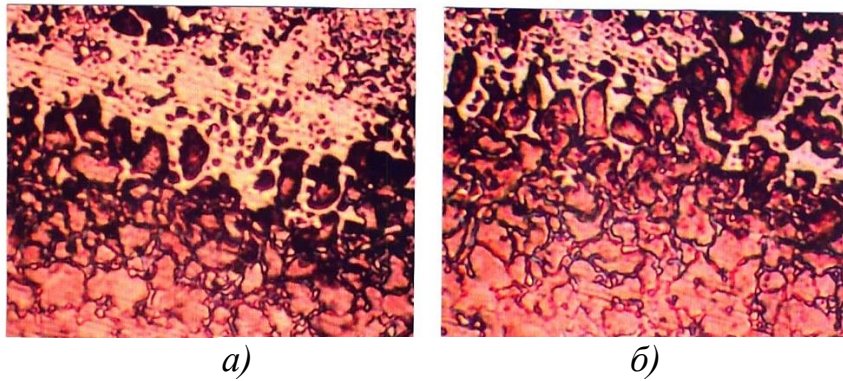


Рисунок 4.21 – Дифрактограми У8 на поверхні після борування СВЧ при температурі 1 000 °С протягом 5 хв.



а – 5 хв., б – 7 хв.

Рисунок 4.22 – Мікроструктура перехідної зони сталі Р6М5 після борування з нагрівом СВЧ протягом деяких хвилин, х 650

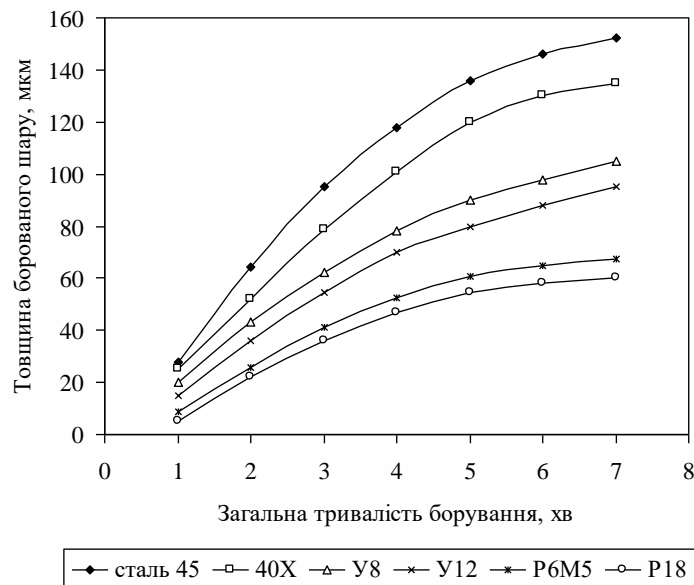
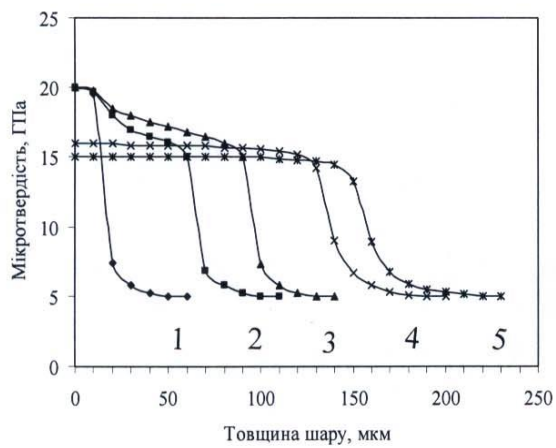
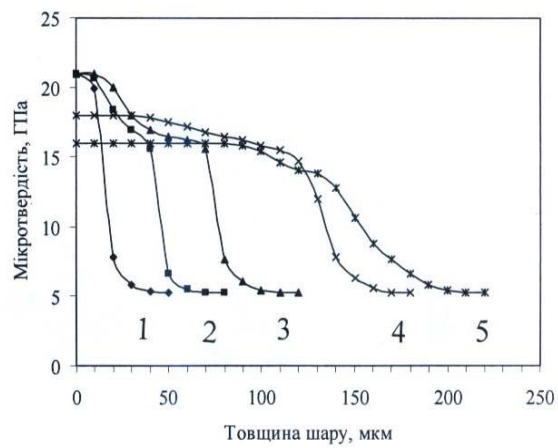


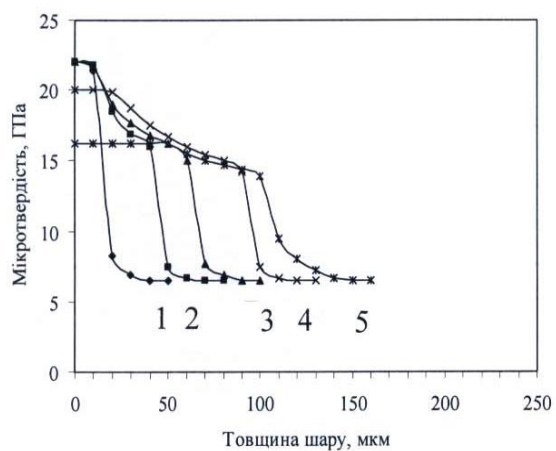
Рисунок 4.23 – Залежність товщин боридних шарів сталей від часу витримки при нагріванні струмами високої частоти



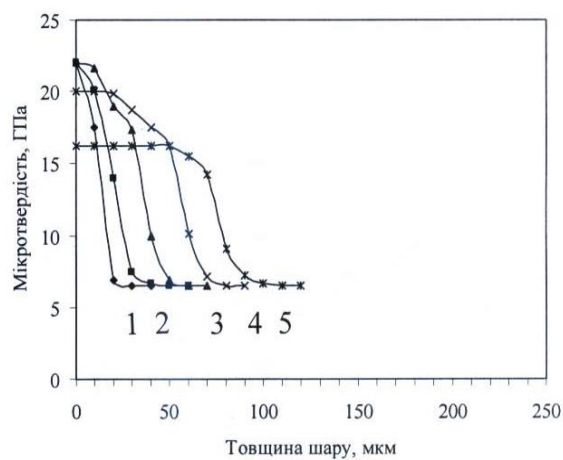
a)



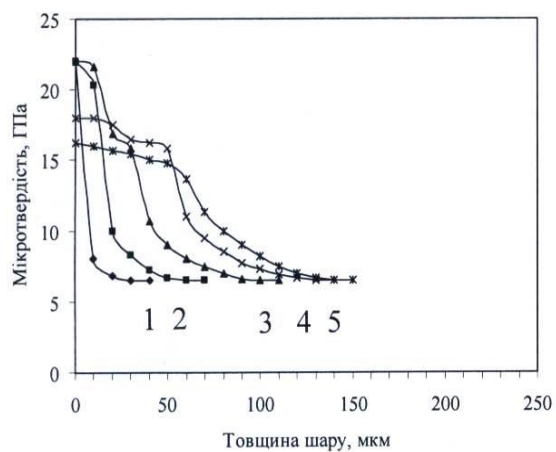
б)



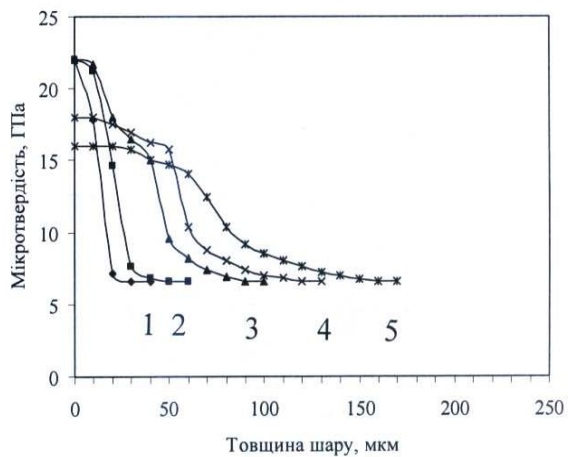
в)



г)



д)



е)

Сталі: а – 45, б – 40X, в – У8, г – У12, д – P18, е – P6M5

1 – 1 хв; 2 – 2 хв; 3 – 3 хв; 4 – 5 хв; 5 – 7 хв.

Рисунок 4.24 – Розподіл мікротвердості за глибиною сталей при боруванні в обмазці після індукційного нагріву СВЧ від 1 до 7 хв.

4.4 Ефективний коефіцієнт дифузії бору при пічному нагріванні в розробленій обмазці

Коефіцієнт дифузії бору в загальному вигляді аналогічний коефіцієнту дифузії азоту (3.4):

$$D_B = D_o \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (4.6)$$

Оскільки борування відбувається при температурах вище критичних точок A_{C3} (A_{cm}), для розрахунків необхідно було одержати температурну залежність коефіцієнта дифузії тільки у γ -фазі.

Згідно з даними [1, с. 9–13] вона описується формулою

$$D_B^\gamma = (5,7 \pm 1,8) \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{23 \pm 4}{RT}\right), \text{ см}^2/\text{с} \quad (4.7)$$

Експериментальні значення коефіцієнтів дифузії бору визначали за формулою 3.3, взявши час борування 2 год.

Залежність експериментальних ефективних коефіцієнтів дифузії бору для сталей 45, 40Х та 30ХГСА в порівнянні зі значенням розрахункового коефіцієнта при різній температурі борування показана на рисунку 4.25. Як і очікували, з підвищенням температури, ефективний коефіцієнт дифузії зростає, хоча інтенсивність його підвищення сильно залежить від складу сталі.

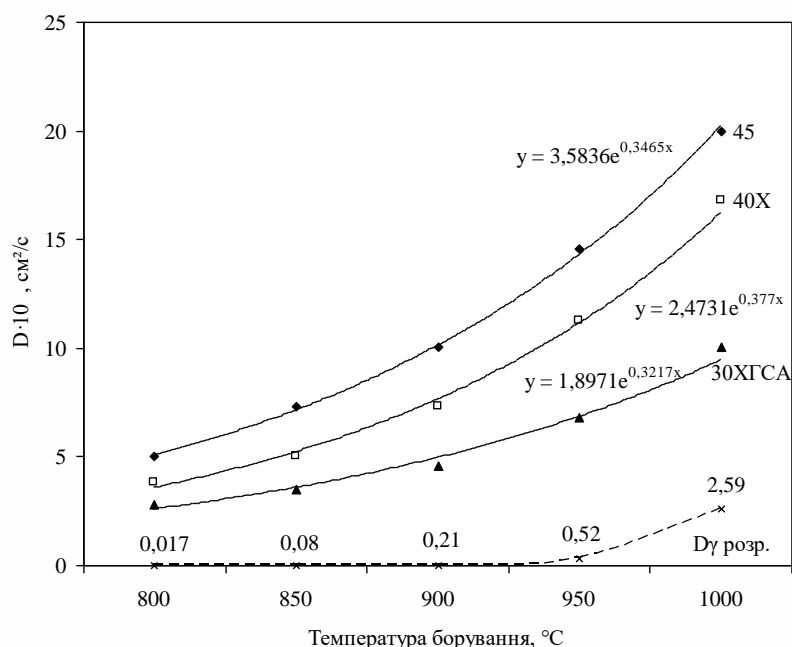


Рисунок 4.25 – Залежність розрахункового та ефективних коефіцієнтів дифузії бору у різних сталях від температури борування

З рисунка 4.25 виходить, що незважаючи на суттєве уповільнення дифузії бору з підвищенням кількості вуглецю (рис. 4.15), борування в запропонованій нами обмазці дозволяє прискорити процес, у порівнянні з розрахунковими даними у 3 рази (для сталі 45 глибина борованого шару становить 0,145 мм, а для чистого заліза – 0,048 мм).

4.5 Аналізування формування дифузійних шарів при бороазотуванні сталі 18X2H4MA

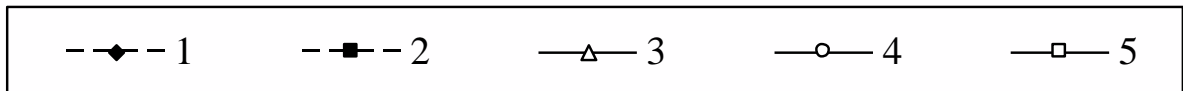
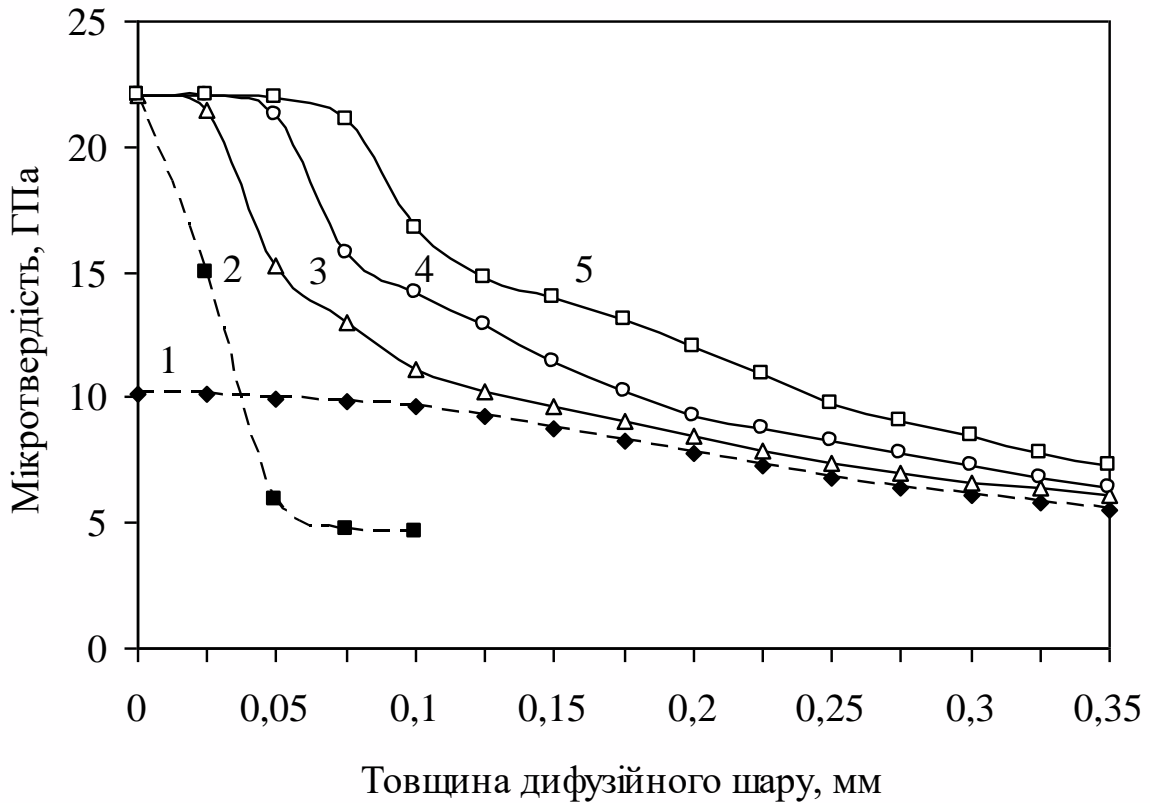
Для усунення крихкості боридного шару і підвищення зносостійкості виробів проводили послідовне насичення металу спочатку азотом, а потім бором, тобто бороазотування, за розробленими оптимальними режимами. Варіювали тривалість борування від 0,5 до 2 годин з кроком 0,5 год. Бороазотування проводили на прикладі сталі 18X2H4MA.

Як відмічалось раніше (розд. 3.2–3.3), азотування легованої сталі при температурі 550 °С протягом 5 годин забезпечує мікротвердість поверхневих шарів ~10 ГПа в нітридній зоні з загальною товщиною шару до 0,45 мм. Боркування з паст при пічному нагріві до 850 °С (розд. 4.2) протягом 0,5, 1 і 2 годин надає змоги отримати вищу поверхневу твердість – до 21,5 ГПа з товщиною боридів 18, 32 і 70 мкм відповідно (табл. 4.3).

Розподіл мікротвердості за товщиною дифузійного шару сталі 18X2H4MA після бороазотування при різній тривалості в порівнянні з борованим та азотованим шарами подано на рисунку 4.26. При температурі борування азотованих зразків відбувається два процеси: по-перше, продовжується дифузія азоту з дифузійного шару вглиб зразка; по-друге, на поверхні утворюється шар боридів. Після борування азотованих зразків проводили гартування, як і при пічному боруванні (розд. 4.2), з наступним відпуском. Температура відпуску обирається залежно від необхідних властивостей серцевини виробу. Таким чином, на поверхні отримуємо шар боридів і перехідну зону між твердими боридами (21,5 ГПа) та м'якою серцевиною (4,9 ГПа) у вигляді азотованого шару, який забезпечує плавний розподіл мікротвердості (рис. 4.26), що зменшує крихкість борованого шару. Зі збільшенням часу борування твердість поверхневого шару не змінюється, а товщина боридів наростає. Бороазотування за режимом азотування (550 °С протягом 5 год.) та наступне борування (850 °С протягом 1...2 год.) дозволяє отримати загальну товщину поверхневого зміцненого шару до 0,4...0,5 мм з плавним розподілом твердості.

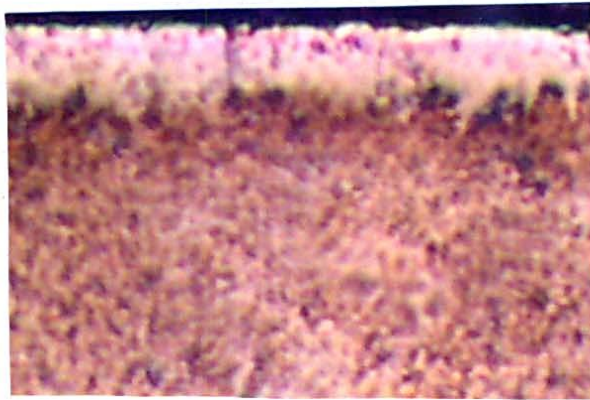
На мікроструктурах (рис. 4.27) чітко виявляється шар боридів, який зростає зі збільшенням тривалості борування. Рентгеноструктурне фазове аналізування підтвердило наявність боридів FeB , Fe_2B , Cr_2B , MoB_2 , Mo_2B

і α -Fe на поверхні (рис. 4.28, а); боридів, карбідів Fe_3C , B_4C , нітридів Fe_2N , CrN і α -Fe – на глибині 25 мкм (рис. 4.28, б, шар боридів знімався механічно); карбідів Fe_3C , нітридів Mo_2N , Fe_3N і α -Fe – на глибині 35 мкм від поверхні зразка (рис. 4.28, в).



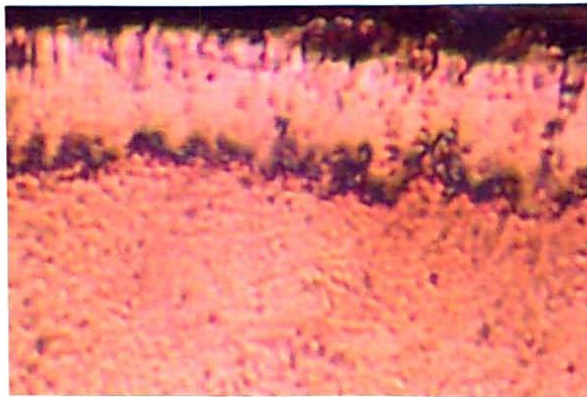
- 1 – азотування (температура 550 °С, час 5 год.);
- 2 – борування (температура 850 °С, час 1 год.);
- 3 – бороазотування (час азотування 5 год., час борування 0,5 год.);
- 4 – бороазотування (час азотування 5 год., час борування 1 год.);
- 5 – бороазотування (час азотування 5 год., час борування 2 год.)

Рисунок 4.26 – Розподіл мікротвердості за товщиною дифузійного шару сталі 18Х2Н4МА після бороазотування при різній тривалості в порівнянні з боруванням та азотуванням шарами



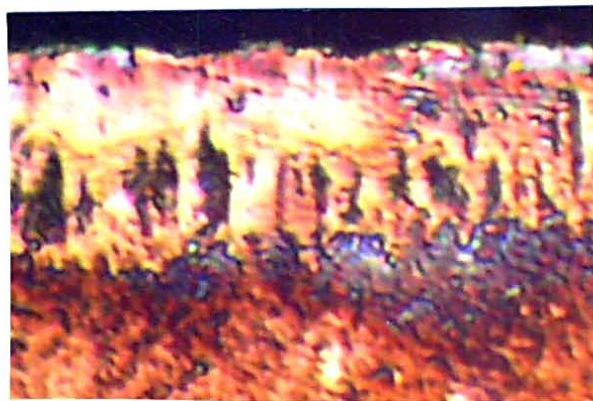
Бориди

а)



Бориди

б)

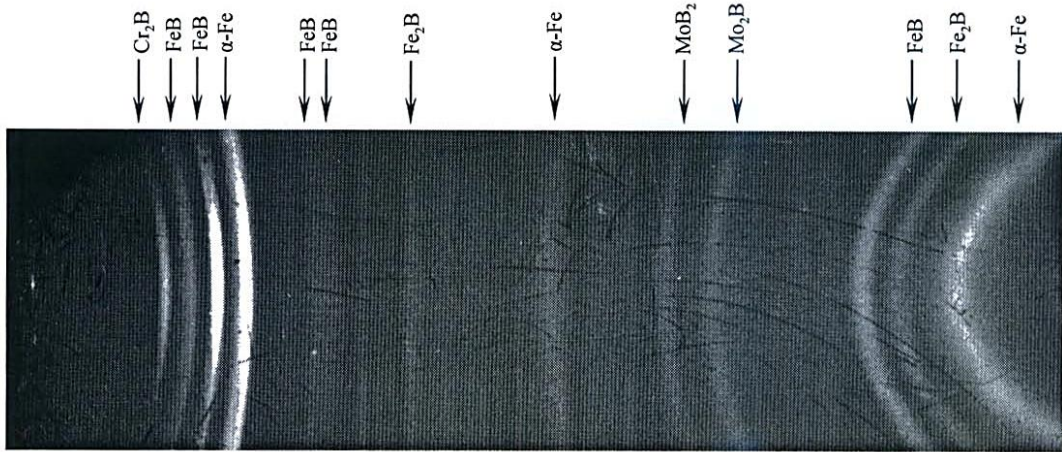


Бориди

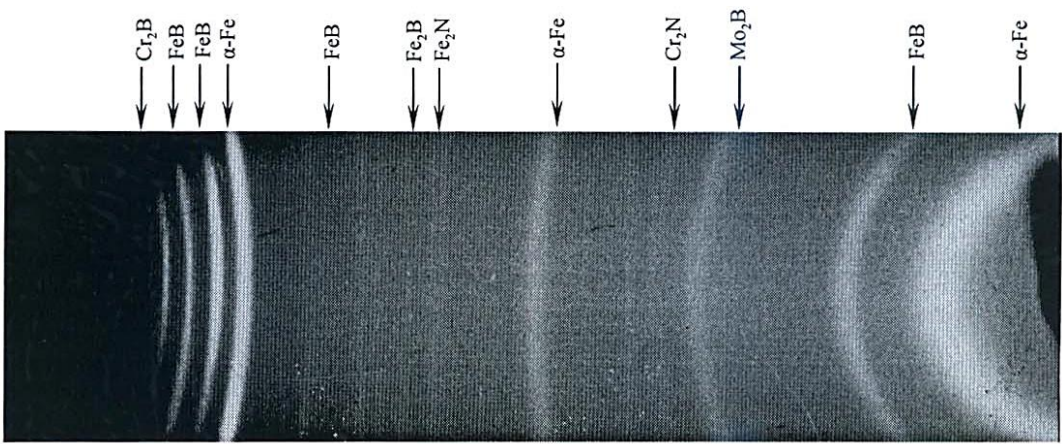
в)

а – 0,5 год., б – 1 год., в – 2 год.

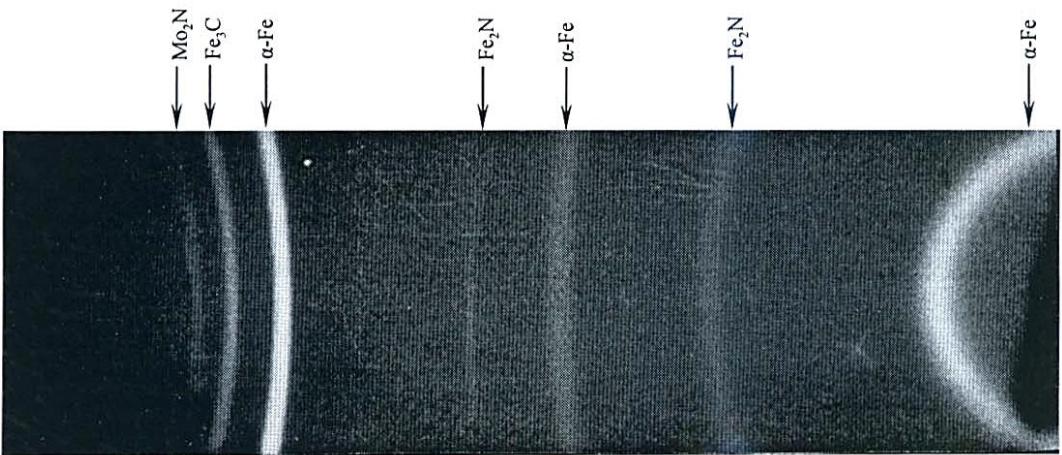
Рисунок 4.27 – Мікроструктури сталі 18Х2Н4МА після бороазотування при тривалості борування декілька годин, × 200



a)



б)



в)

*a – на поверхні, б – на глибині 25 мкм, в – 35 мкм
Рисунок 4.28 – Рентгенограма сталі 18Х2Н4МА після бороазотування
протягом 2 год.*

4.6 Вплив різних видів хіміко-термічної обробки на мікрокрихкість поверхневого шару легованої сталі

Мікрокрихкість досліджувалась на зразках після азотування (температура 550 °С, час 5 годин), борування (температура 850 °С, час 1 година) і бороазотування (час борування 0,5, 1 і 2 години) при навантаженнях від 30 до 200 г (рис. 4.29) за методикою, описаною у розд. 2.4. Визначався середній бал крихкості від 0 до 5 балів (табл. 2.4) та сумарний бал крихкості за формулами 2.4, 2.5.

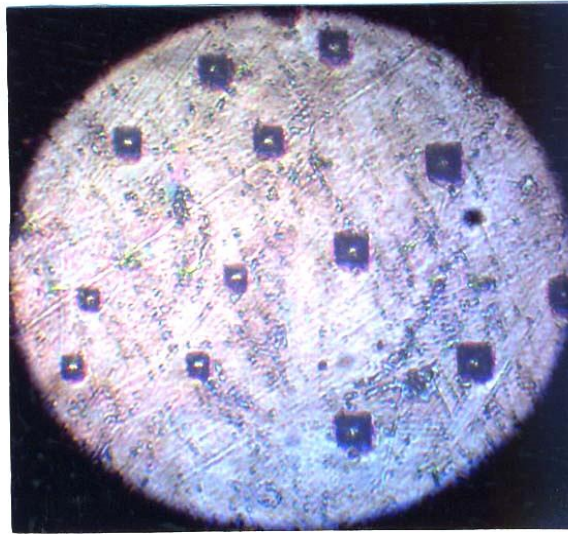
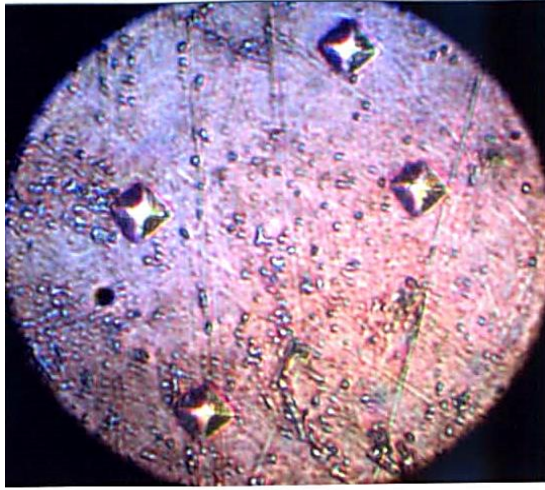
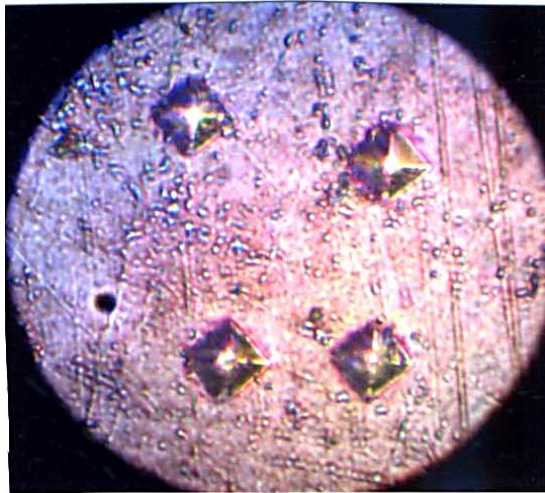


Рисунок 4.29 – Панорама відбитків індентора при вимірюванні мікрокрихкості азотованого шару сталі 18Х2Н4МА; навантаження від 30 до 200 г, $\times 200$

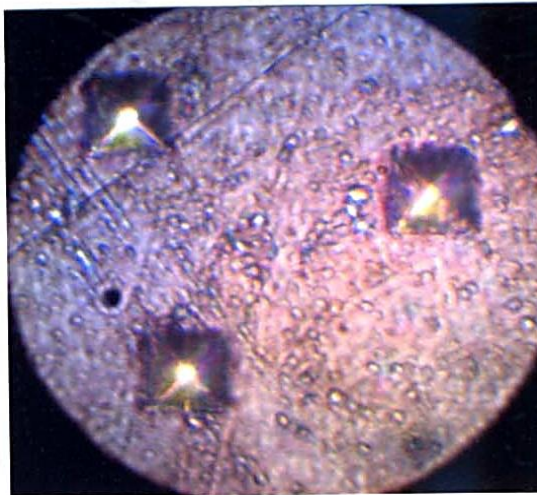
Після азотування підвищення навантаження від 30 до 200 г не призводить до утворення мікротріщин біля відбитків індентора на поверхні зразків (рис. 4.30). На борованих зразках довгі тріщини біля відбитків реєструються вже при навантаженні 50 г (рис. 4.31, а), а зі збільшенням навантаження глибина та довжина тріщин зростають (рис. 4.31, б).



a)



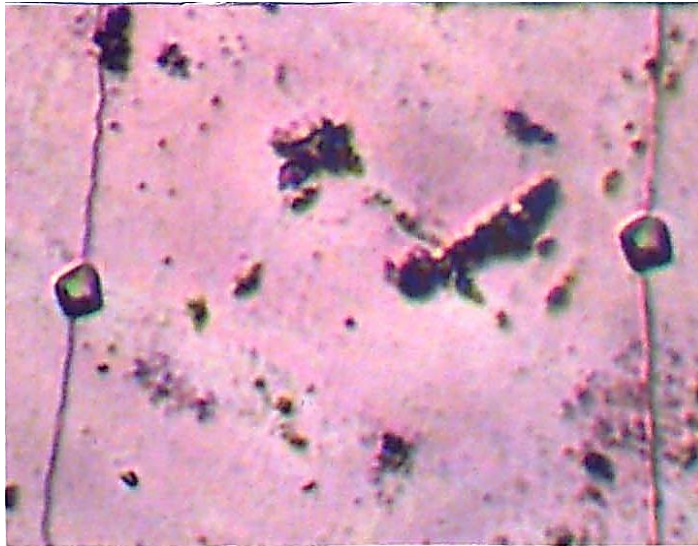
б)



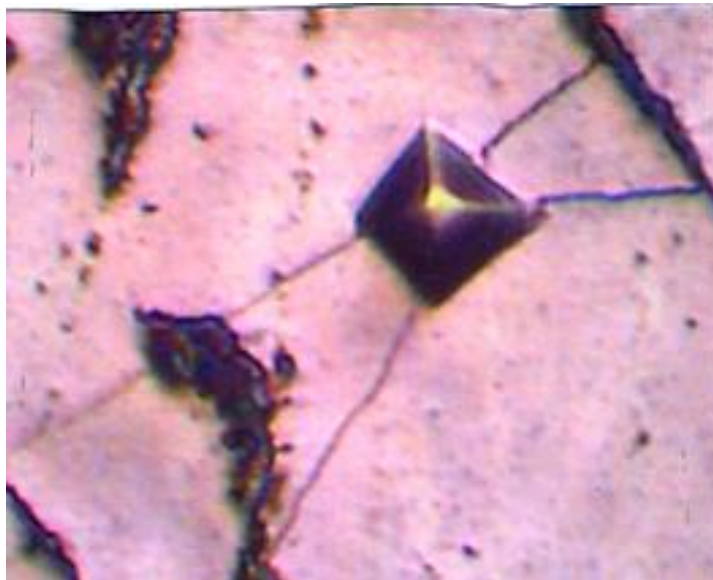
в)

a – 50 г, б – 100 г, 200 г

Рисунок 4.30 – Мікротріткість азотованого шару сталі 18Х2Н4МА при навантаженнях, × 500



a)



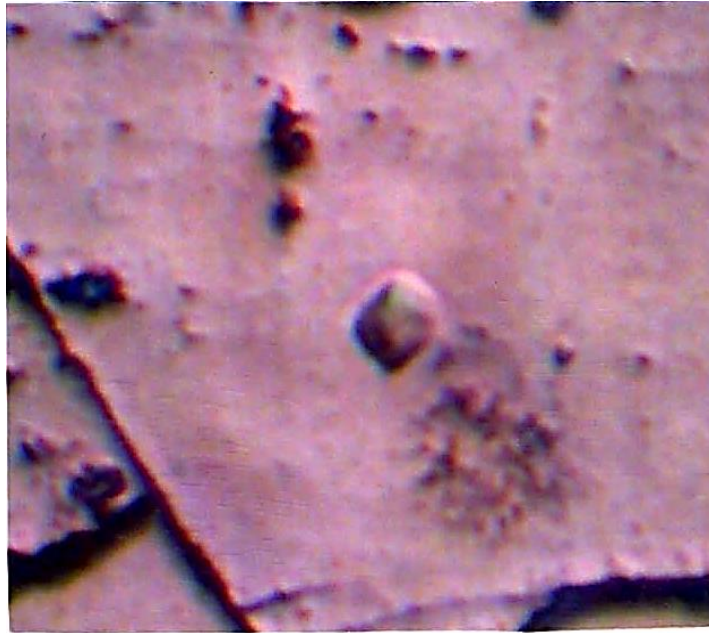
б)

a – 50 г, б – 200 г

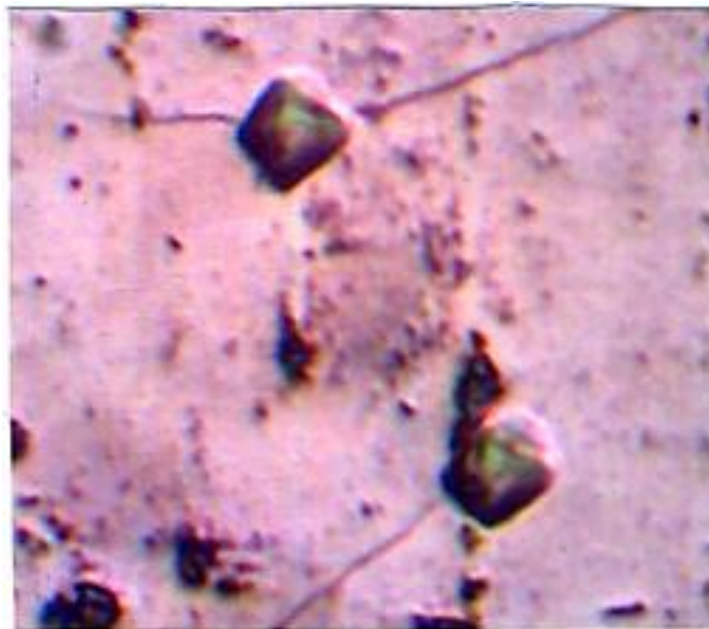
Рисунок 4.31 – Мікротріщинність борованого шару сталі 18Х2Н4МА при навантаженнях, $\times 500$

Після бороазотування отримуємо відбитки без значного руйнування до 70 г навантаження (рис. 4.32, а), що відповідає низькому балу мікротріщинності. Збільшення навантаження до 200 г призводить до появи не більше 2 тонких тріщин (рис. 4.32, б).

Залежність сумарного балу крихкості Z_p від навантаження P після різних видів ХТО показана на рисунку 4.33, з якого виходить, що найменшу крихкість має азотований шар, найбільшу – борований, причому крихкість борованого шару збільшується з часом борування, тобто з товщиною шару.



a)

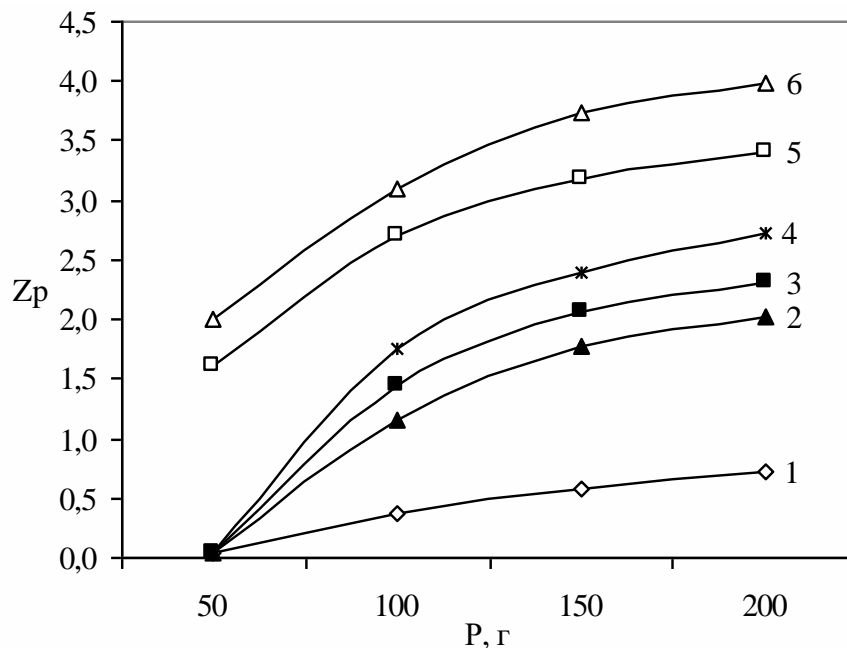


б)

a – 70 г, б – 200 г

Рисунок 4.32 – Мікрокрихкість бороазотованого шару сталі 18Х2Н4МА при навантаженнях, $\times 500$

Бороазотовані шари за крихкістю займають проміжне положення між борованими та азотованими. Звернемо увагу на те, що при бороазотуванні бал крихкості знижується зі збільшенням часу борування (криві 2...4), тоді як при боруванні, навпаки, підвищується (криві 5...6). Це пояснюється розширенням перехідної зони між боридами і серцевиною сталі.



- 1 – азотування (температура 550 °С, час 5 год.);
 2 – бороазотування (час азотування 5 год., час борування 2 год.);
 3 – бороазотування (час азотування 5 год., час борування 1 год.);
 4 – бороазотування (час азотування 5 год., час борування 0,5 год.);
 5 – борування (температура 850 °С, час 1 год.);
 6 – борування (температура 850 °С, час 2 год.).

Рисунок 4.33 – Залежність сумарного балу мікротвердості Z_p від навантаження на індентор P після азотування, борування та бороазотування

Таким чином, бороазотування дозволяє отримати на поверхні твердий шар боридів (до 22 ГПа) при зменшенні його мікротвердості майже в 2 рази.

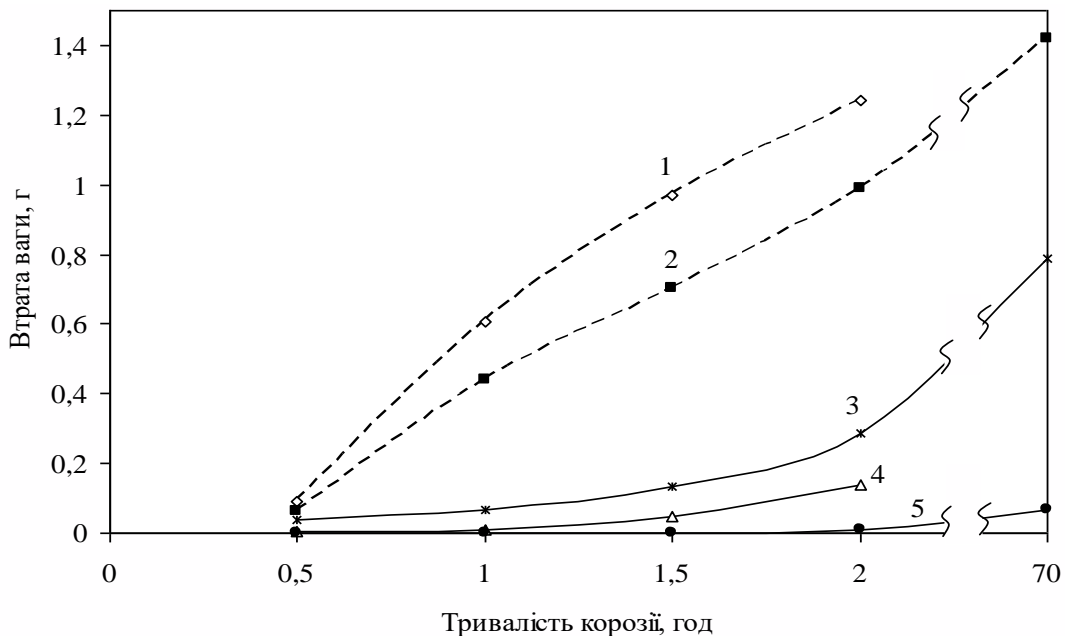
4.7 Вплив азотування та борування на корозійну стійкість сталей

Корозійна стійкість розглянута на прикладі сталей 08кп та 40Х за методикою, описаною в розд. 2.4 після розроблених оптимальних технологій азотування (температура 550 °С, час 5 годин, товщина азотованого шару 0,2 мм для сталі 08кп, 0,4 мм – 40Х) і борування (температура 850 °С, час 2 години, товщина шару боридів 0,12 мм для сталі 40Х).

Втрата маси зразків після різної обробки залежно від часу витримки у 10 %-ному розчині сірчаної кислоти показана на рисунку 4.34.

Видно, що без ХТО (криві 1, 2) обидві сталі кородують швидко, хоча швидкість корозії сталі 40Х дещо менша, ніж у 08кп. Після випробувань протягом 2 год. для сталі 08кп $\Delta m = 1,2245$ г, тоді як для сталі 40Х – 0,9875 г, тобто на 20 % менше [122].

Як і слід було чекати, азотування підвищило корозійну стійкість для обох сталей, але в кількісному відношенні у сталі 40X корозійна стійкість збільшується набагато інтенсивніше. Так, після випробувань протягом 2 год. втрата маси азотованих зразків сталі 08кп зменшилася приблизно у 7 разів (з 1,2245 г до 0,1684), тоді як для сталі 40X – у 470 разів (з 0,9875 до 0,0021 г). Крім того, сталь 08кп залишається корозійностійкою тільки до тих пір, поки на її поверхні існує шар ϵ -фази.



- 1 – сталь 08кп без ХТО;
- 2 – сталь 40X без ХТО;
- 3 – сталь 40X після борування;
- 4 – сталь 08кп після азотування;
- 5 – сталь 40X після азотування

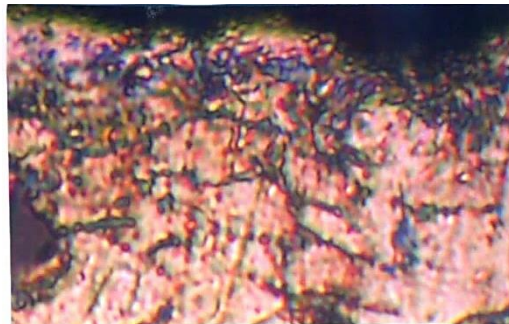
Рисунок 4.34 – Залежність втрати ваги зразків після корозії зі сталей 08 кп і 40X без ХТО, азотованих і борованих

Металографічні дослідження показали, що сталь 08кп без ХТО починає руйнуватися за рахунок інтенсивного роз'їдання меж зерен, що призводить до витравлювання самих зерен, їх видалення і великої втрати маси (рис. 4.35). Після азотування утворений на поверхні шар ϵ -нітриду захищає метал від корозії. Але після витримки понад 2 год. ϵ -фаза руйнується, і корозія протікає з тією самою інтенсивністю, що й без азотування (рис. 4.36). З цього можна висновити, що сталь 08кп нераціонально піддавати азотуванню з метою захисту від корозії.

Сталь 40X поводить себе після азотування інакше. Без ХТО корозійне руйнування відбувається більш однорідно (рис. 4.37), хоча і в цьому випадку з поверхні видаляються зерна (рис. 4.37, в). Після азотування шар ϵ -фази має значно вищу стійкість проти корозії. У ньому починають утворюватися окремі (локальні) розриви суцільності (на рис. 4.38, 4.39

вони показані стрілками), але шар не руйнується, що і пояснює значно вищий опір корозії азотованої сталі 40X (у 20 разів) у порівнянні зі сталлю без ХТО.

Як виходить з рисунка 4.34, борування також підвищує корозійну стійкість сталі 40X (рис. 4.34, крива 3), хоча і менш інтенсивно, ніж азотування. До того ж після 2 год. випробувань втрата маси швидко наростає (порівняйте криві 3 і 5 на рис. 4.34). Це пояснюється утворенням глибоких каверн у боридному шарі (на рис. 4.40, 4.41 показані стрілками). Борування дозволяє підвищити корозійну стійкість приблизно в 1,7...2 рази при дії агресивного середовища не більше 70 год.



a)



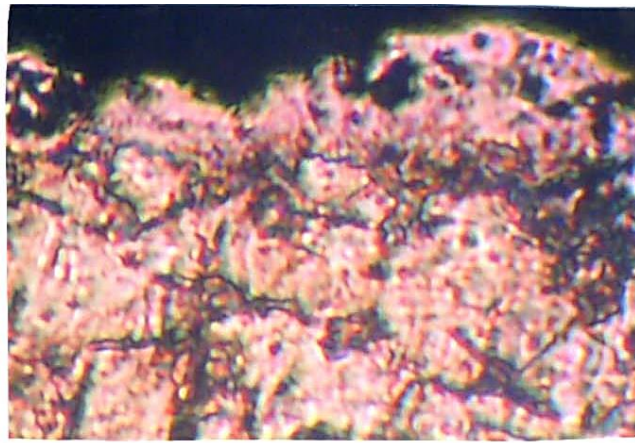
б)



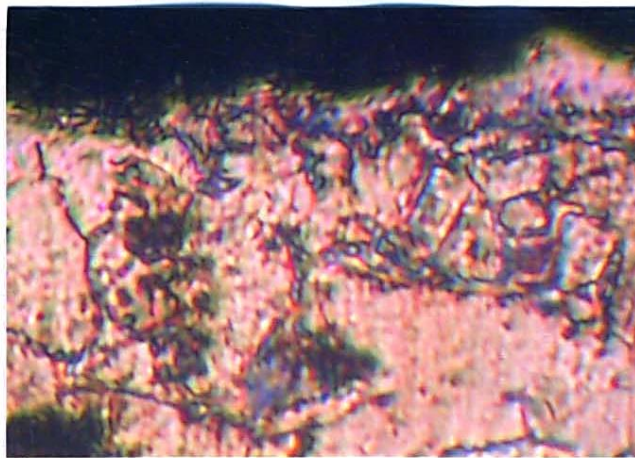
в)

a – 0,5 год., б – 1 год., в – 2 год.

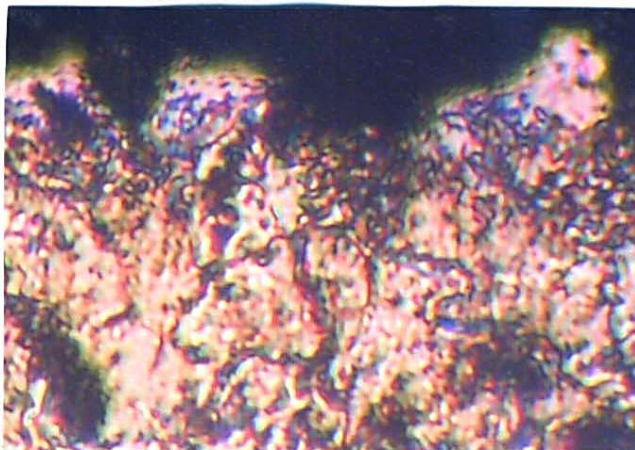
Рисунок 4.35 – Зміна мікроструктури поверхні сталі 08kp без ХТО після випробувань на корозійну стійкість протягом певних годин, $\times 500$



а)



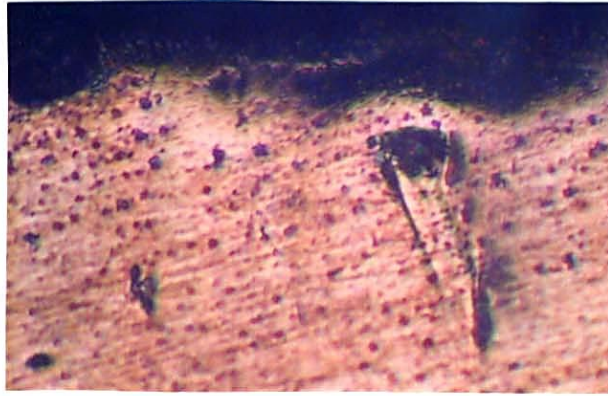
б)



в)

а – 0,5 год., б – 1 год., в – 2 год.

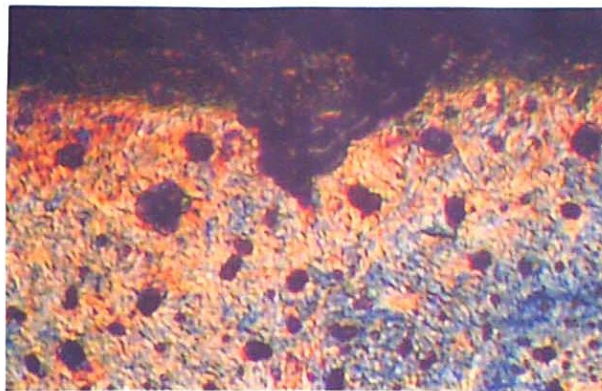
Рисунок 4.36 – Зміна мікроструктури азотованої поверхні сталі 08кп після випробувань на корозійну стійкість протягом певних годин, $\times 500$



a)



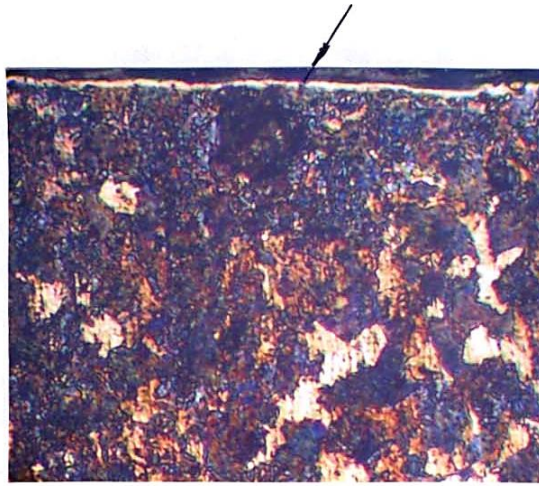
б)



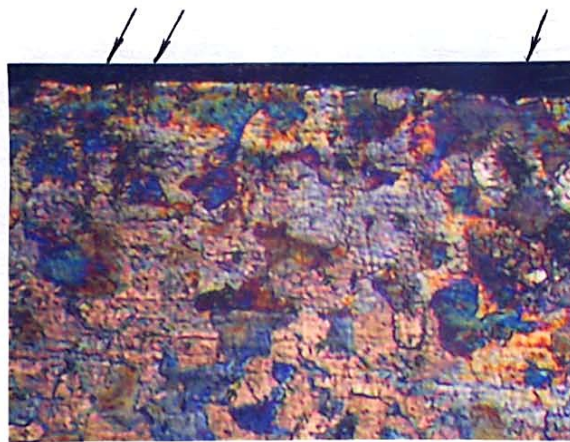
в)

a – 0,5 год., б – 1 год., в – 2 год.

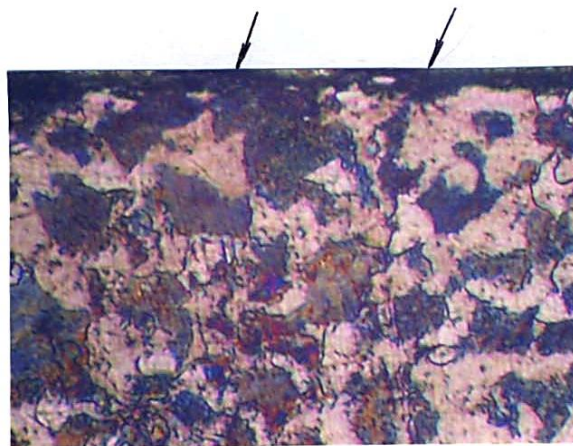
Рисунок 4.37 – Зміна мікроструктури поверхні сталі 40Х без ХТО після випробувань на корозійну стійкість протягом певних годин, × 200



a)



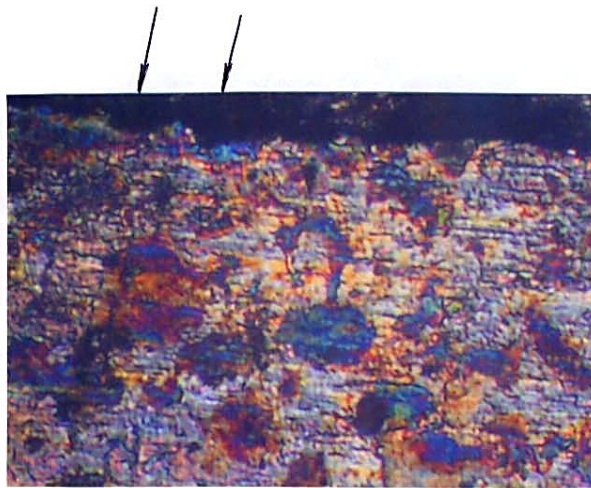
б)



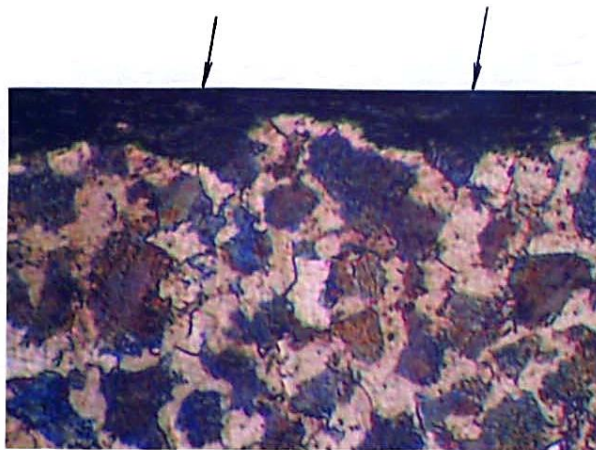
в)

a – 0,5 год., б – 1 год., в – 2 год.

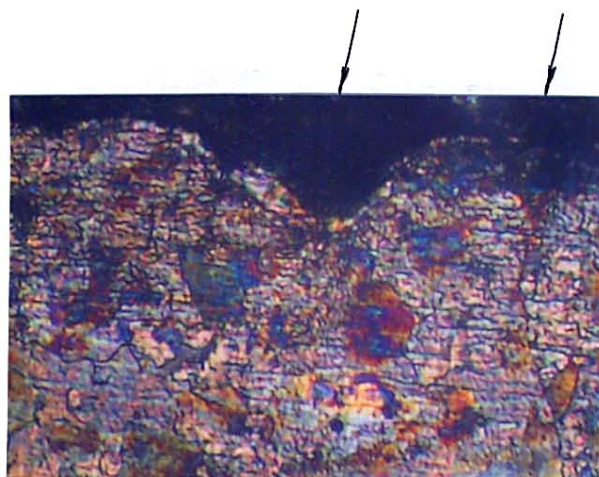
Рисунок 4.38 – Зміна мікроструктури азотованої поверхні сталі 40Х після випробувань на корозійну стійкість протягом певних годин, ×200



a)



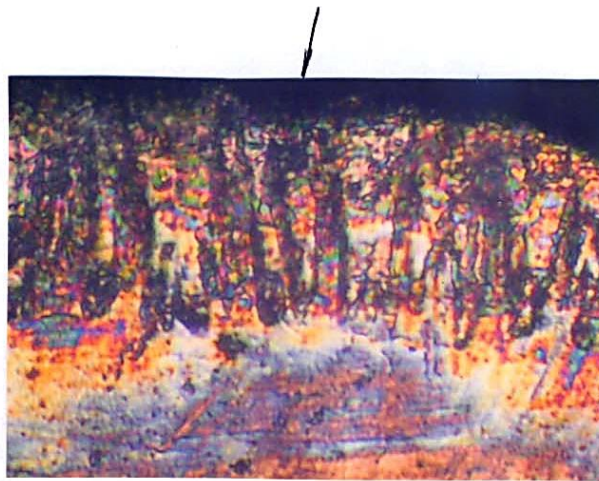
б)



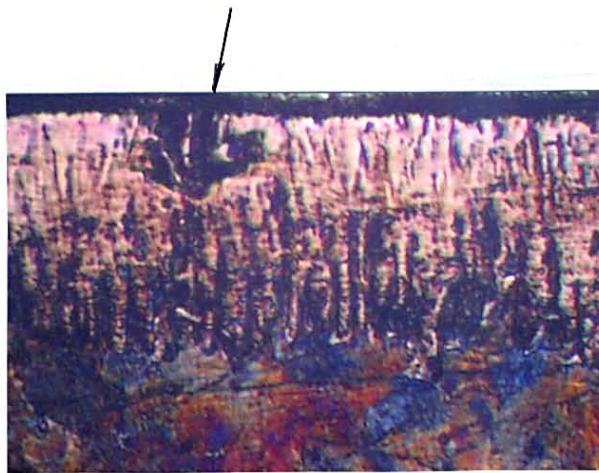
в)

a – 10 год., б – 30 год., в – 70 год.

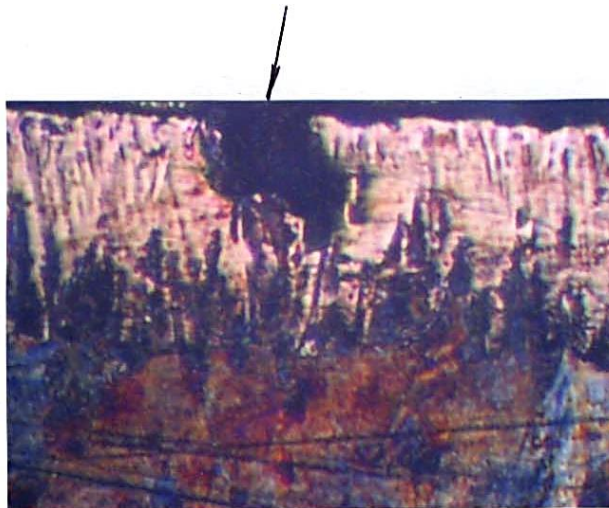
Рисунок 4.39 – Зміна мікроструктури азотованої поверхні сталі 40Х після випробувань на корозійну стійкість протягом певних годин, × 200



a)



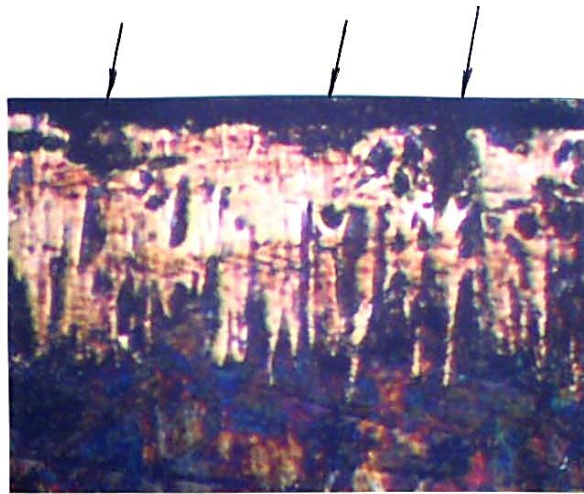
б)



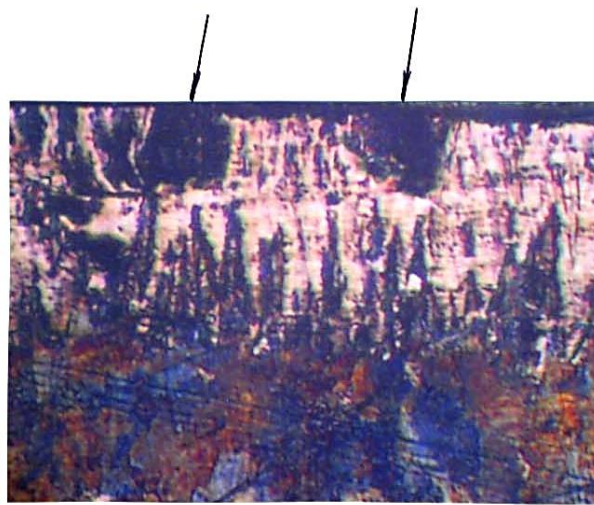
в)

a – 0,5 год., б – 1 год., в – 2 год.

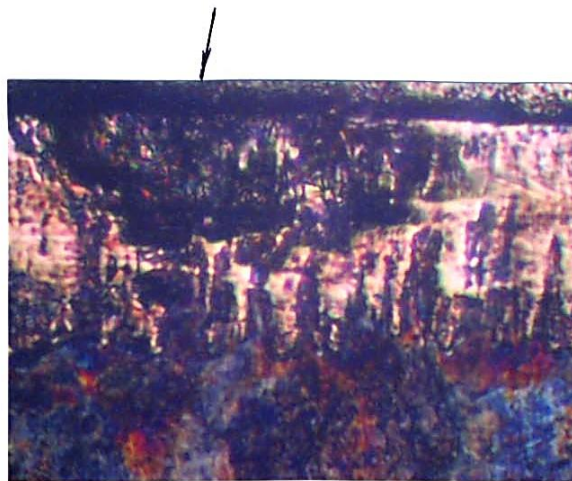
Рисунок 4.40 – Зміна мікроструктури борованої поверхні сталі 40Х після випробувань на корозійну стійкість протягом певних годин, × 200



a)



б)



в)

a – 10 год., б – 30 год., в – 70 год.

Рисунок 4.41 – Зміна мікроструктури борованої поверхні сталі 40Х після випробувань на корозійну стійкість протягом певних годин, × 200

4.8 Вплив азотування та борування на зміну розмірів зразків та зносостійкість сталей

Механізми утворення дифузійних шарів при азотуванні та боруванні різні. Азотовані шари утворюються завдяки дифузії азоту вглиб зразка, тому розміри виробу майже не змінюються (табл. 4.4). Шар боридів наростає зверху виробу, що призводить до збільшення розмірів деталей (табл. 4.4). Це слід враховувати при проектуванні виробу.

Таблиця 4.4 – Зміна розмірів циліндричних зразків після азотування і борування

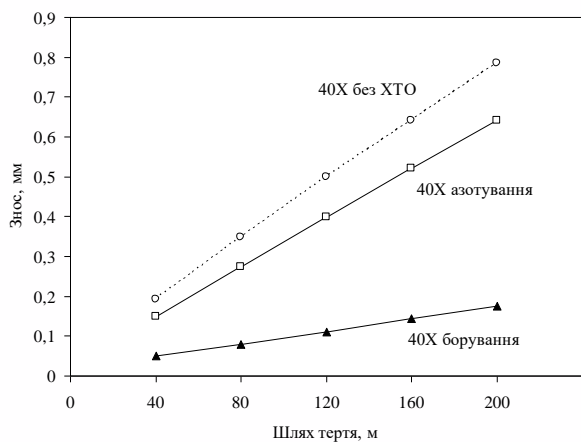
Марка сталі	Вид ХТО	Зміна діаметра зразка, мм (%)	Зміна висоти зразка, мм (%)
40X	Азотування	0,002...0,003 (0,02...0,025)	0,008...0,015 (0,04...0,07)
3X3M3Ф	--	0,008...0,01 (0,07...0,08)	0,002...0,003 (0,01...0,015)
30X13	--	0,006...0,007 (0,05...0,06)	0,001 (0,005)
P6M5	--	0,004...0,006 (0,03...0,05)	0,001 (0,005)
40X	Борування	0,125...0,171 (1,04...1,42)	0,053...0,062 (0,26...0,31)
3X3M3Ф	--	0,019...0,032 (0,16...0,26)	0,018...0,021 (0,09...0,105)
30X13	--	0,027...0,038 (0,23...0,32)	0,025...0,028 (0,12...0,14)
P6M5	--	0,031...0,047 (0,26...0,39)	0,002...0,005 (0,01...0,02)
5XHM	--	0,102...0,122 (0,85...1,02)	0,062...0,071 (0,31...0,35)

Абразивна зносостійкість сталей без ХТО та після азотування і борування за розробленими технологіями оцінювали за методикою, описаною в розд. 2.4.

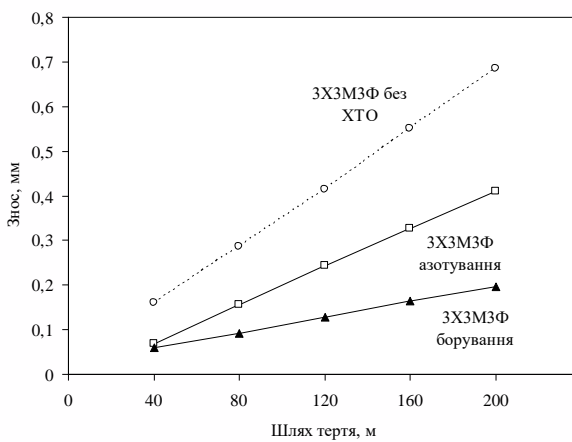
На рисунку 4.42 показаний лінійний знос зразків для сталей після різної хіміко-термічної обробки і без неї, на рисунку 4.43 наведені дані про зносостійкість сталей у тих самих станах. Як відомо, зносостійкість $I_{зст}$ оцінюють через інтенсивність зношування $I_{зн}$ ($I_{зст} = 1/I_{зн}$, де $I_{зн}$ – відношення зносу I до шляху L , на якому відбувалося зношування $I_{зн} = I/L$). При лінійному зносі, це безрозмірна величина [5].

З рисунка 4.42 виходить, що залежність зносу від шляху тертя для всіх сталей має лінійний характер як для азотованого, так і для борованого

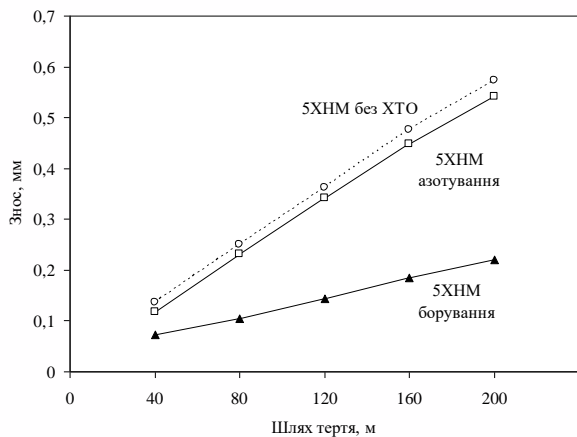
стану. Після буровання знос значно менший, ніж після азотування. На шляху випробувань 200 м величина зносу після буровання у 2,1...3,6 разів (залежно від марки сталі) менша у порівнянні з азотуванням. Це, в першу чергу, зумовлюється значно вищою твердістю боруваних шарів.



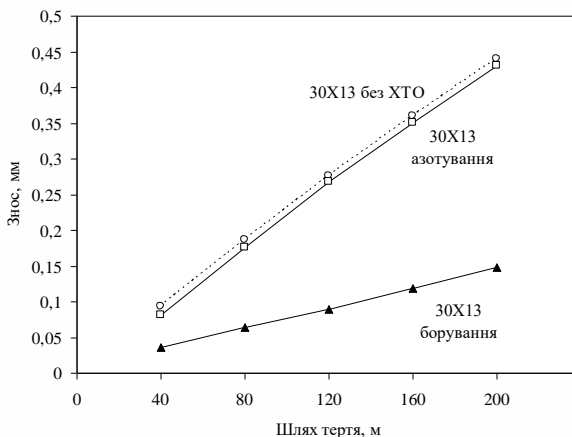
а)



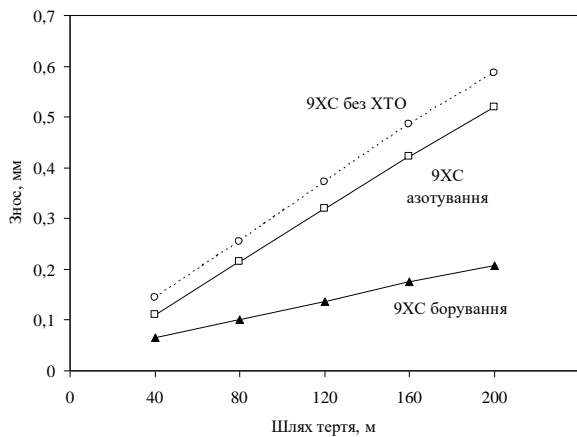
б)



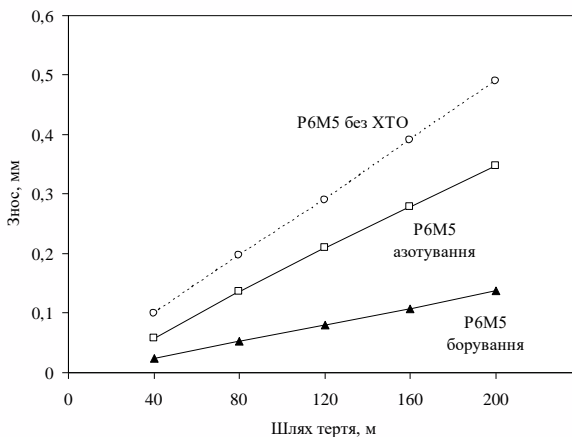
в)



г)



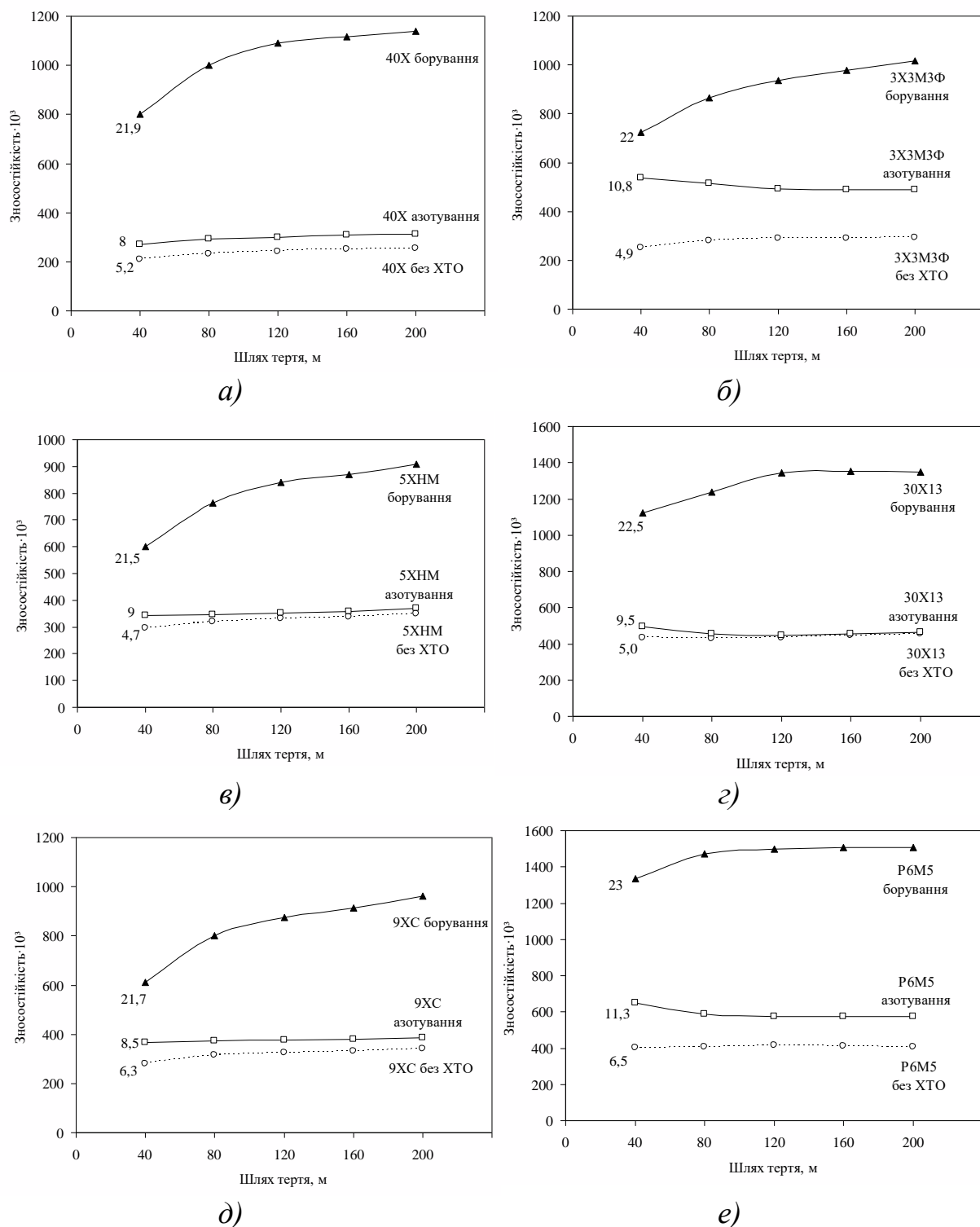
д)



е)

Сталі: а – 40Х, б – 3Х3М3Ф, в – 5ХНМ, г – 30Х13, д – 9ХС, е – Р6М5
Рисунок 4.42 – Зношування зразків зі сталей без ХТО після азотування та буровання

Звертає на себе увагу також різний характер кривих зносостійкості (рис. 4.43).



Цифри біля кривих – поверхнева твердість, ГПа

Сталі: а – 40X, б – 3X3M3Ф, в – 5XHM, г – 30X13, д – 9XC, е – P6M5

Рисунок 4.43 – Зносостійкість зразків зі сталей без ХТО, після азотування та борування

Для азотованих зразків ці криві або практично горизонтальні, тобто зносостійкість не залежить від шляху тертя (сталі 40X, 5XHM, 9XC) або незначно знижуються на початковій стадії випробувань (сталі 3X3M3Ф, 30X13, P6M5). Після борування для всіх сталей зносостійкість спочатку суттєво підвищується (~ до 120 м шляху тертя, для P6M5 – до 80 м), а потім вона змінюється повільно.

Різний характер кривих для азотованих і борованих сталей пов'язаний з меншою шорсткістю поверхні після азотування. Боровані ж зразки на початку випробувань припрацьовуються, після чого зношування переходить в усталену стадію [123].

Окремо слід зупинитися на впливі твердості після азотування на абразивну зносостійкість. З даних рисунків 4.42, 4.43 випливає, що її не можна пояснити тільки підвищенням твердості. Так, для сталі 40X при підвищенні твердості на 54 %, зносостійкість збільшується на 25 %, для сталі 5XHM твердість зросла на 91 %, а зносостійкість на 5 %, для сталі 30X13 ті самі показники становлять 90 і 2 % відповідно. Таким чином, абразивна зносостійкість залежить не тільки від поверхневої твердості.

З наведених даних можна висновити, що зносостійкість за рахунок азотування можна підняти не більше ніж на 25...77 % залежно від легованості сталі, а за рахунок борування – на 180...340 %.

ВИСНОВКИ

1. Аналізування сучасних методів поверхневого зміцнення деталей хіміко-термічною обробкою показав, що, незважаючи на застосування ряду нових насичувальних середовищ і обладнання, проблема прискорення процесів і зараз не є вирішеною. Тому розробка технологій, які забезпечували б значне скорочення часу оброблення, її спрощення, здешевлення без погіршення властивостей виробів залишається актуальним питанням.

2. Запропоновано нове насичувальне середовище на основі нанодисперсного порошку меламіну (розмір частинок 20...30 нм), яке прискорює процес азотування сталевих виробів, у порівнянні з традиційним азотуванням в аміаку, у 10 разів. При цьому процес не потребує спеціального обладнання, здійснюється в контейнері, який може бути поміщений в будь-яку піч. Оптимальними параметрами процесу є: температура 550 °С, час витримки 5 год., кількість меламіну 0,1...0,12 г/см² оброблюваної поверхні.

3. Суттєве зростання швидкості азотування пояснюється значно вищою кількістю атомарного азоту при використанні меламіну замість аміаку (відповідно 70 і 40 %) і практично одночасним розпадом нанодисперсних частинок при досягненні температури азотування. На підставі аналізування закономірностей структуроутворення дифузійних шарів встановлено, що при азотуванні у меламіні, на відміну від звичайного процесу в аміаку, швидкість росту азотованого шару збільшується з підвищенням кількості вуглецю і легувальних елементів у сталі. Це явище пов'язане з тим, що при короткочасному азотуванні (5 год.) головну роль грає прискорення дифузії азоту за рахунок більшої кількості дефектів кристалічної будови у таких сталях, а її гальмування через взаємодію з вуглецем та легувальними елементами ще не відбувається.

4. Запропоновано нове насичувальне середовище у вигляді обмазки на основі нанодисперсного аморфного бору, яке при пічному нагріванні прискорює процес у 2...3 рази у порівнянні з існуючими технологіями. Збільшення швидкості росту боридних шарів пояснюється високим вмістом аморфного бору (85 %) і великою поверхнею нанодисперсних частинок суміші, що інтенсифікує протікання хімічних реакцій та дифузійних процесів. Індукційне нагрівання виробів у розробленому середовищі дозволяє отримати необхідну товщину боридного шару (до 150 мкм) протягом 2..5 хв. При цьому серцевина залишається практично холодною, що виключає ріст зерна і пов'язане з цим окрихчення металу.

5. Для більшості сталей оптимальним є борування при температурі, яка співпадає з нагрівом під гартування, що дозволяє суміщати ці процеси.

Тривалість борування вибирається залежно від вимог до деталі, але не менше 30 хв. для конструкційних сталей, 45 хв. – для вуглецевих інструментальних та 120 хв. – для високолегованих. Швидкорізальні сталі спочатку піддають гартуванню за звичайним режимом (температура 1 220...1 280 °С залежно від марки), потім виконується борування при 1 000 °С і кінцевою обробкою є відпуск.

6. Розроблено процес бороазотування (азотування 5 год. при 550 °С, наступне борування 1...2 год. при 850 °С), який забезпечує поверхневу твердість 22 ГПа, товщину зміцненого шару 0,4...0,5 мм з плавним розподілом твердості від поверхні до серцевини. Такий режим знижує бал мікрокрихкості борованих шарів майже вдвічі.

7. Експлуатаційні випробування показали, що для підвищення корозійної стійкості більш ефективним є азотування, для отримання високої абразивної зносостійкості – борування. Азотування збільшує корозійну стійкість до 20 разів, зносостійкість – не більше ніж у 1,3...2 рази, борування підвищує корозійну стійкість у 1,7..2 рази, а зносостійкість у 3...4 рази.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. **Герасимов, С. А.** Новые идеи о механизме образования структуры азотированных сталей [Текст] / С. А. Герасимов, А. В. Жихарев, Е. В. Березина // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2004. – № 1.
2. **Лахтин, Ю. М.** Химико-термическая обработка металлов : учебное пособие [для вузов] / Ю. М. Лахтин, Б. Н. Арзамасов. – М. : *Металлургия*, 1985. – 256 с.
3. Многокомпонентные диффузионные покрытия / [Ляхович Л. С., Ворошнин Л. Г., Панич Г. Г., Щербаков Э. Д.]. – Минск : *Наука и техника*, 1974. – 288 с.
4. **Ai, J. H.** Hydrogen diffusion and trapping in a precipitation-hardened nickel–copper–aluminum alloy Monel K-500 (UNS N05500) / Ai, J. H., Ha, H. M., Gangloff, R. P., Scully, J. R. // *Acta Materialia.* – 2013. – Т. 61. – №. 9. – С. 3186-3199. doi:10.1016/j.actamat.2013.02.007.
5. *Матеріалознавство : підручник* / С. С. Дяченко, І. В. Дощечкіна, А. О. Мовлян, Е. І. Плешаков. – Харків : *ХНАДУ*, 2007. – 440 с.
6. **Минкевич, А. Н.** Химико-термическая обработка металлов и сплавов / А. Н. Минкевич. – Второе переработ. изд.. – М. : *Машиностроение*, 1965. – 432 с.
7. Химико-термическая обработка металлов и сплавов : справочник / Борисенок Г. В., Васильев Л. А., Ворошнин Л. Г. [и др.]; под ред. Л. С. Ляховича. – М. : *Металлургия*, 1981. – 424 с.
8. Теория и технология азотирования / Лахтин Ю. М., Коган Я. Д., Шпис Г. И., Бемер З. – М. : *Металлургия*, 1991. – 320 с.
9. Контроль качества термической обработки стальных полуфабрикатов и деталей : Справочник / Белинский А. Л., Булгаков В. А., Горюшин В. В. [и др.]; под общ. ред. В. Д. Кальнера. – М. : *Машиностроение*, 1984. – 384 с.
10. **Прокошкин, Д. А.** Химико-термическая обработка металлов – карбонитрация / Д. А. Прокошкин. – М. : *Металлургия ; Машиностроение*, 1984. – 240 с.
11. Азотирование и карбонитрирование / Чаттерджи-Фишер Р., Эйзелл Ф. В., Гофман Р. [и др.] ; пер. с нем. В. А. Федоровича ; под ред. А. В. Супова. – М. : *Металлургия*, 1990. – 280 с.
12. **Шпис, Х.-Й.** Контролируемое азотирование / Х.-Й. Шпис, Х. Ле Тьен, Х. Бирманн // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2004. – № 7. – С. 7–11.
13. Развитие азотирования в России / Банных О. А., Зинченко В. М., Прусаков В. А., Сыропятов В. Я. – М. : *МГУ им. Н.Э. Баумана*, 1998. – 67 с.
14. **Герасимов, С. А.** Прогрессивные методы азотирования / С. А. Герасимов. – М. : *Машиностроение*, 1985. – 32 с.
15. **Хижняк, В. Г.** Будова та властивості азотованих шарів сталі 12Х28 / В. Г. Хижняк, О. В. Більченко // *Металознавство та обробка металів.* – 2005. – № 2. – С. 20–23.

16. Структура и износостойкость азотированной стали / Л. И. Куксенова, В. Г. Лаптева, Е. В. Березина [и др.] // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2004. – № 1. – С. 31–35.

17. **Базалеева, К. О.** Механизмы влияния азота на структуру и свойства сталей / К. О. Базалеева // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2005. – № 10 (604). – С. 17–23.

18. **Прусаков, Б. А.** Хроника и итоги 9-го Международного семинара «Технология азотирования. Теория и практика» / Б. А. Прусаков // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2004. – № 7. – С. 3–4.

19. Газобарическое азотирование сталей / С. А. Герасимов, В. А. Голиков, М. А. Пресс [и др.] // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2004. – № 6. – С. 7–9.

20. **Костик, К. О.** Інноваційний метод підвищення довговічності деталей машин хіміко-термічною обробкою // *Технологический аудит и резервы производства.* – Харьков, 2014. – № 1/3(15). – С. 20–21.

21. Формирование однофазного слоя γ' -нитрида при контролируемом азотировании в газовой среде / Й. Михальски, Й. Тасиковски, П. Вах [та ін.] // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2005. – № 11 (605). – С. 35–38.

22. **Куксенова, Л. И.** Влияние условий нагрева при азотировании на структуру и износостойкость поверхностных слоев на стали 38Х2МЮА / Л. И. Куксенова, М. С. Мичугина // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2008. – № 2 (632). – С. 29–34.

23. **Бернс, Г.** Преимущества азотирования нержавеющей сталей в области твердого раствора / Г. Бернс // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2007. – № 12 (630). – С. 29–32.

24. **Югай, С. С.** Азотирование низкоуглеродистой мартенситной стали 12Х2Г2НМФТ / С. С. Югай, Л. М. Клейнер, А. А. Шацов // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2006. – № 3 (609). – С. 27–31.

25. **Зинченко, В. М.** Управление процессом газового азотирования с помощью кислородного зонда / В. М. Зинченко, В. Я. Сыропятов // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2001. – № 8. – С. 28–34.

26. **Александров, В. А.** Азотирование инструмента из высокохромистых и быстрорежущих сталей / В. А. Александров, К. В. Богданов // *Упрочняющие технологии и покрытия.* – 2005. – № 5. – С. 14–20.

27. **Петрова, Л. Г.** Высокотемпературное азотирование аустенитной стали / Л. Г. Петрова, Д. М. Зюзин // *Упрочняющие технологии и покрытия.* – 2005. – № 3. – С. 29–36.

28. **Baranowska, J.** Functional characteristics of nitride layers on austenitic steel produced by gas nitriding / Jolanta Baranowska // *Material Science.* – Lithuania, 2005. 11. – № 3. – С. 226–307.

29. **Чернета, О. Г.** Формирование характеристик поверхностного слоя стали 50ХФА, подвергнутого азотированию в шахтной печи / О. Г. Чернета, А. Н. Коробочка, А. В. Загробский // *Вісник двигунобудування.* – 2006. – № 2. – С. 113–115.

30. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment time / A. Fossati, F. Borgioli, E. Galvanetto [etc.] // *Surface and Coat. Technol.* – 2006. – № 11. – С. 3511–3517.

31. **Соколова, В. Н.** Некоторые особенности процесса азотирования в тлеющем разряде / В. Н. Соколова // *Вестник Московского государственного агроинженерного университета.* – 2004. – № 1. – С. 73–75.

32. Microstructure and corrosion behaviour of DC-pulsed plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel / P. Corengia, G. Ybarra, C. Moina [etc.] // *Surface and Coat. Technol.* – 2004. 187. – № 1. – P. 63–69.

33. **Васильев, М. А.** Азотирование алюминия и его сплавов (обзор) / М. А. Васильев, В. Е. Панарин, А. А. Ткачук // *Металлофизические новейшие технологии.* – 2003. – Т. 25, № 11. – С. 1383–1407.

34. Behavior of carbon in low temperature plasma nitriding layer of austenitic stainless steel / M. Tsujikawa, N. Yamauchi, N. Ueda [etc.] // *Surface and Coat. Technol.* – 2005. 193. – № 1–3. – P. 309–313.

35. **Oliveira Sandro D.** Simultaneous plasma nitriding and ageing treatments of precipitation hardenable plastic mould steel / Sandro D. Oliveira, Andre P. Tschiptschin, Carlos E. Pinedo // *Mater. and Des.* – 2007. 28. – № 5. – P. 1714–1718.

36. **Куост, М.** Азотирование в плазме деталей из алюминиевых сплавов / М. Куост, Х.-Р. Шток, П. Майер // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2004. – № 7. – С. 33–39.

37. Langmuir probe characterization of nitrogen plasma for surface nitriding of AISI-4140 steel / M. Shah Shoaib, Saleem Murtaza, R. Ahmad [etc.] // *J. Mater. Process. Technol.* – 2008. 199. – № 1–3. – P. 363–368.

38. **Костик, В. О.** Увеличение долговечности пуансонов-толкателей пресс-форм литейных машин методом низко-температурной нитроцементации / В. О. Костик, Е. А. Костик // *Металлургия машиностроения.* – М. : «Литейное производство», 2013. – № 3. – С. 40-42.

39. Tsujimura Hiroyuki. Electrochemical surface nitriding of SUS 430 ferritic stainless steel / Tsujimura Hiroyuki, Goto Takuya, Ito Yasuhiko // *Material Science and Engineering A.* – 2003. 355. – № 1–2. – P. 315–319.

40. **Фунатани, К.** Низкотемпературное азотирование сталей в соляных ваннах / К. Фунатани // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2004. – № 7. – С. 12–17.

41. **Айрапетян, Н. А.** Повышение износостойкости конструкционных сталей с помощью низкотемпературного насыщения углеродом и азотом / Н. А. Айрапетян // *Упрочняющие технологии и покрытия.* – 2005. – № 5. – С. 23–26.

42. **Воскобойников, Д. В.** Использование безцианистых соляных ванн для низкотемпературного цианирования конструкционных сталей // *Материалы и упрочняющие технологии – 2006 : Сб. материалов 13 Российской науч.-техн. конф. с международным участием, 17–19 окт. 2006 г. – Курск : Курский государственный технический университет, 2006. – Ч. 1. – С. 127–132.*

43. **Тарасов, А. Н.** Высокотемпературная нитроцементация и низкотемпературное никотрирование стали 16Х-ВИ для повышения износостойкости / А. Н. Тарасов, А. Г. Нятин, П. Р. Шевченко // Ремонт, восстановление, модернизация. – 2007. – № 5. – С. 27–31.

44. **Mohanad, M. K.** Modeling of the case depth and surface hardness of steel during ion nitriding / Mohanad, M. K., Kostyk, V., Domin, D., Kostyk, K. // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – Т. 2. – №. 5 (80). – С. 45-49. DOI: 10.15587/1729-4061.2016.65454.

45. **Kostyk, K. O.** Research of influence of gas nitriding duration on formation of diffusion layer of steel 20Kh2N4A // Праці Одеського політехнічного університету. – 2015. – №. 2. – С. 14-18. DOI 10.15276/ору.2.46.2015.04

46. **Борисов, Д. П.** Ионно-плазменное азотирование легированной стали с применением дугового плазмогенератора низкого давления / Д. П. Борисов, В. В. Гончарова, В. М. Кузьмиченко [и др.] // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2006. – № 12. – С. 11–15.

47. **Артемьев, В. П.** Влияние ионного азотирования на износостойкость сплавов / В. П. Артемьев // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2001. – № 4. – С. 10–11.

48. **Артемьев, В. П.** Ионное азотирование покрытий, нанесенных из жидкометаллического носителя / В. П. Артемьев // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2004. – № 1. – С. 43–45.

49. **Будилов, В. В.** Ионное азотирование в тлеющем разряде с эффектом полого катода / В. В. Будилов, Р. Д. Агзамов, К. Н. Рамазанов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2007. – № 7 (625). – С. 33–36.

50. Ионное азотирование феррито-перлитной и аустенитной сталей в газовых разрядах низкого давления / А. Д. Короатев, С. В. Овчинников, А. Н. Тюменцев [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2004. – № 1. – С. 22–27.

51. **Белоус, В. А.** Ионное азотирование сталей в дуговом разряде низкого давления / В. А. Белоус, Г. И. Носов // Технология машиностроения. – 2004. – № 3. – С. 35–39.

52. **Селиванов, К. С.** Технологические методы диффузионного упрочнения азотом сталей 12Х2Н4А и 38ХМЮА / К. С. Селиванов, Р. Р. Невьянцева, А. М. Смыслов // Ремонт, восстановление, модернизация. – 2004. – № 10. – С. 22–23.

53. Сопротивление изнашиванию газобарических азотированных слоев на стали 12Х18Н10Т / С. А. Герасимов, М. А. Гресс, В. Г. Лаптева [и др.] // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2008. – № 2 (632). – С. 34–37.

54. **Liu Junyou.** Nitridation of iron by the mixing technology with laser and plasma beams / Liu Junyou, Sun Fenqjiu, Yu Hanjinq // Appl. Surface Sci. – 2005. 252. – № 4. – P. 921–928.

55. Ионно-плазменное азотирование легированной стали с применением дугового плазмодогенератора низкого давления / Д. П. Борисов, В. В. Гончарова, В. М. Кузьмиченко [и др.] // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2006. – № 12. – С. 11–15.

56. **Петрова, Л. Г.** Упрочнение аустенитных сталей и сплавов за счет формирования твердого раствора при азотировании / Л. Г. Петрова // *Упрочняющая технология и покрытия.* – 2007. – № 4. – С. 9–17.

57. **Кунавин, С. А.** Сопротивление разрушению конструкционных сталей после лазерного легирования и азотирования / С. А. Кунавин, О. В. Чудина // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2006. – № 7 (613). – С. 27–31.

58. **Чудина, О. В.** Азотирование стали, легированной при лазерном нагреве / О. В. Чудина // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2004. – № 1. – С. 35–40.

59. Dhafer Wadee Al-Rekaby, V. Kostyk, K. Kostyk, A. Glotka, M. Chechel The choice of the optimal temperature and time parameters of gas nitriding of steel // *Східно-Європейському журналі передових технологій/ - Хар-ків, 2016. – № 3/5 (81). – С. 44-50. DOI 10.15587/1729-4061.2016.69809*

60. **Костик, К. О.** Порівняльний аналіз впливу газового та іонно-плазмового азотування на зміну структури і властивостей легованої сталі 30X3BA / Костик К. О., Костик В. О. // *Вісник Національного технічного університету «ХПІ».* Серія: Нові рішення у сучасних технологіях. – 2014. – №. 48. – С. 21-41.

61. **Костик, В. О.** .Поверхневе зміцнення деталей автомашин та тракторів методом низькотемпературної нітроцементації в порошковому середовищі / Костик В. О., Костик К. О. Долженко А. С // *Автомобильный транспорт.* – Харьков : ХНАДУ, 2013. – Вып. 33. – С. 115–119.

62. **Куксенов, Л. И.** Влияние условий нагрева при азотировании на структуру и износостойкость поверхностных слоев на стали 38X2МЮА [Текст] / Л. И. Куксенов, М. С. Мичугин // *МиТОМ.* 2008. – № 2. – С. 29 – 35.

63. Saha R., Ueji R., Tsuji N. Fully recrystallized nanostructure fabricated without severe plastic deformation in high-Mn austenitic steel // *Scripta Materialia.* – 2013. – Т. 68. – №. 10. – С. 813–816. doi: 10.1016/j.scriptamat.2013.01.038

64. Thanh, D. T. M., Nam, P. T., Phuong, N. T., Que, L. X., Van Anh, N., Hoang, T., & Dai Lam, T. Controlling the electrodeposition, morphology and structure of hydroxyapatite coating on 316L stainless steel // *Materials Science and Engineering: C.* – 2013. – Т. 33. – №. 4. – С. 2037-2045. doi:10.1016 / j.msec.2013.01.018

65. **Belkin, P. N.** Plasma electrolytic hardening of steels: Review / Belkin P. N., Kusmanov S. A. // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* – 2016. – Т. 52. – №. 6. – С. 531–546. DOI: 10.3103/S106837551606003X

66. **Tsujikawa, M.** Behavior of carbon in low temperature plasma nitriding layer of austenitic stainless steel [Text] / M. Tsujikawa, N. Yamauchi, N. Ueda [etc.] // *Surface and Coat. Technol.* – 2005. 193. – № 1–3. – P. 309–313.

67. **Patwari, M. A. U.** Investigation of machinability responses during magnetic field assisted turning process of preheated mild steel / Patwari, M. A. U., Mahmood, M. N., Noor, S., Shovon, M. Z. H. // *Procedia Engineering*. – 2013. – Т. 56. – С. 713-718. doi:10.1016/j.proeng.2013.03.183

68. **Ворошнин, Л. Г.** Борирование стали / Л. Г. Ворошнин, Л. С. Ляхович. – М. : Металлургия, 1978. – 240 с.

69. **Широков, В. В.** Особливості борування залізовуглецевих сплавів у розплаві натрію / В. В. Широков, Х. Б. Василів, Л. А. Арендар // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. – 2004. – № 2. – С. 99–104.

70. **Костик, В. О.** Борирование пресс-форм для литья под давлением / Костик В. О., Литус Е. А. // *Оборудование и инструмент для профессионалов. Серия Металлообработка*. – Харьков : ЦентрИнформ, 2010. – № 1(121). – С. 58–59.

71. **Kulka, M.** The influence of carbon content in the borided Fe-alloys on the microstructure of iron borides / M. Kulka, A. Pertek, L. Klimek // *Mater. Charact.* – 2006. 56. – № 3. – P. 232–240.

72. **Поляк, М. С.** Технология упрочнения / М. С. Поляк. – Т. 2. – М. : Машиностроение ; Л. В. М. – СКРИПТ, 1995. – 688 с.

73. **Лоскутов, В. Ф.** Властивості легованих боридних покриттів на сталях / В. Ф. Лоскутов, М. М. Бобіна // *Металознавство та обробка металів*. – 1995. – № 1. – С. 46–50.

74. **Грачев, С. В.** Закономерности формирования диффузионных слоев при комплексном борировании инструментальных сталей / С. В. Грачев, П. В. Бушманов // *Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов : 17 Уральская школа металловедов-термистов, 2-6 февр. 2004 г.* – Киров, Екатеринбург : ВятГУ, 2004. – С. 65.

75. Genel K. Kinetics of boriding of AISI W1 steel / K. Genel, I. Ozbek, C. Bindal // *Material Science and Engineering A*. – 2003. 347. – № 1–2. – P. 311–314.

76. **Баландин, Ю. А.** Кинетика борирования инструментальных сталей в виброкипящем слое / Ю. А. Баландин // *Изв. Челяб. науч. центра*. – 2003. – № 1. – С. 76–78.

77. Sen Saduman. An approach to kinetic study of borided steels / Sen Saduman, Sen Ugur, Bindal Cuma // *Surface and Coating Technologies*. – 2005. 191. – № 2–3. – P. 274–285.

78. Спиридонова, И. М. Повышение пластичности боридного слоя модифицированием переходными металлами / И. М. Спиридонова, В. Д. Колочая, В. И. Мостовой // *Вісник Дніпропетровського університету. Фізика. Радіоелектроніка*. – 2001. – № 7. – С. 21–25.

79. **Соркин, Л. М.** Упрочнение деталей борированием / Л. М. Соркин. – М. : Машиностроение, 1972. – 64 с.

80. **Савинцев, М. И.** Упрочнение сталей термодиффузионным борированием / М. И. Савинцев // *Технология металлов*. – 2004. – № 9. – С. 20–23.

81. А. с. 1452182 СССР, МКИ³ С 23 С 8/68. Способ борирования стальных изделий и состав для борирования стальных изделий / Ю. А. Шинкевич, Л. С. Ляхович, Н. В. Корнопольцев (СССР). – № 4244695/02 ; заявл. 13.05.87 ; опубл. 20.12.95, Бюл. № 35.

82. **Stergioudis, G.** Formation of boride layers on steel substrates / G. Stergioudis // Cryst. Res. And Technol. – 2006. 41. – № 10. – P. 1002–1004.

83. **Серебровский, В. В.** Упрочнение сталей борированием / В. В. Серебровский, Р. И. Сафронов // Материалы и упрочняющие технологии – 2006 : Сб. материалов 13 Российской науч.-техн. конф. с международным участием, 17-19 окт. 2006 г. – Курск : Курский государственный технический университет, 2006. – Ч. 2. – С. 30–33.

84. А. с. 1712461 СССР, МКИ³ С 23 С 8/70. Способ борирования стальных изделий / А. Н. Минков, Н. М. Колесник, А. Е. Гатченко [и др.] (СССР). – № 4314350/02 ; заявл. 09.10.87 ; опубл. 15.02.92, Бюл. № 6.

85. **Помельникова, А. С.** Борирование штамповой стали 4Х5МФС / А. С. Помельникова, О. Г. Коновал // Состояние, проблемы и перспективы развития металлургии и обработки металлов давлением : Сб. трудов Московского государственного вечернего металлургического института. – М. : МГВМИ, 2005. – Вып. 5. – С. 355–357.

86. **Kartal, G.** Investigating the morphology and corrosion behavior of electrochemically borided steel / G. Kartal, O. Kahvecioglu, S. Timur // Surface and Coating Technologies. – 2006. 200. – № 11. – P. 3590–3593.

87. **Веропаха, Н. В.** Влияние жидкостного борирования на износ- и коррозионную стойкость длинномерных изделий / Н. В. Веропаха, Д. Н. Веропаха, А. В. Скориков [и др.] // Известие вузов. Сев.-Кавк. регион. техн. наук, 2006. – Спец. вып. Актуальные проблемы машиностроения. – С. 20–21.

88. **Czerwinski, F.** Thermochemical Treatment of Metals [Text] / F. Czerwinski. – Heat Treatment – Conventional and Novel Applications, 2012. – P. 73–112. doi: 10.5772/51566

89. **Алиев, А. А.** Диффузионное борирование стали и шероховатость поверхности / А. А. Алиев, В. П. Булгаков, Б. С. Приходько // Вестник Астраханского государственного технического университета. – 2005. – № 2. – С. 91–94.

90. **Сизов, И. Г.** Механические свойства боридных слоев, полученных с использованием электронно-лучевого нагрева / И. Г. Сизов // Вестник Восточно-Сибирского государственного университета.– 2004.– № 3.–С. 31–36.

91. **Сизов, И. Г.** Мессбауэровская спектроскопия боридного слоя после электронно-лучевой обработки / И. Г. Сизов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2003. – № 9. – С. 22–25.

92. **Крымов, В. Н.** Дугоразрядное борирование стали / В. Н. Крымов, Л. Г. Абрагамович // Металловедение черных и цветных сплавов : Сб. науч. ст. – Донецк : Донецкий национальный технический университет, 2003. – Вып. 9. – С. 15–22.

93. Сизов, И. Г. Механические свойства боридных слоев, полученных с использованием электронно-лучевого нагрева / И. Г. Сизов // Вестник Вост.-Сиб. гос. технол. ун-та. – 2004. – № 3. – С. 31–36.

94. Metal surface modification by plasma boronizing in a two-temperature-stage process / Nam Kee-Seok, Lee Ku-Hyun, Lee Deuk Yong [etc.] // Surface and Coating Technologies. – 2005. 195. – № 1. – P. 51–55.

95. Smirnyagina, N. N. Thermodynamic modeling of the vacuum synthesis of transition metal borides for electron beam borating / N. N. Smirnyagina, A. P. Semenov, B. B. Tsyrynzhapov // 7 International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows, 25–30 July 2004 : Proceedings. – Tomsk : Inst. Atmos. Opt. SB RAS, 2004. – P. 384–387.

96. Microstructural and microchemical modifications on interrupted boriding of medium carbon steel / P. Gopalakrishnan, P. Shankar, Balamurugan, [etc.] // Journal Material Science and Technologies. – Bulgaria, 2002. 10. – № 4. – P. 45–57.

97. Борирование стали при индукционной обработке / М. В. Марусин, В. Г. Щукин, В. Н. Филимоненко [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2003. – № 4. – С. 54–62.

98. Лыгденов, Б. Д. Влияние режимов борирования на упрочнение поверхности уплотнительного кольца из стали 40ХН2МА / Б. Д. Лыгденов, А. М. Гурьев, И. А. Гармаева // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2007. 4. – № 2. – С. 90–93.

99. Айпик, Р. Исследование трения и износа цементованных, нитроцементованных и борированных сталей AISI 1020 и 5115 / Р. Айпик, Б. Сельжук, М. Б. Карамиди // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2001. – № 7. – С. 29–34.

100. Kulka, M. Microstructure and properties of borocarbided and laser-modified 17CrNi6–6 steel [Text] / M. Kulka, N. Makuch, A. Pertek, A. Piasecki // Optics and Laser Technology. – 2012. – Vol. 44, Issue 4. – P. 872–881. doi: 10.1016/j.optlastec.2011.11.016

101. Костик, К. О. Розробка швидкісної технології борування легованої сталі // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2015. – № 6 (11). – С. 8–15.

102. Костик, К. О. Зміцнення прес-форм лиття під тиском по нанотехнології [Текст] / К. О. Костик // Машинобудування. – 2013. – № 12. – С. 113–118.

103. Пат. 2194793 Российская Федерация, МПК⁷ С 23 С 8/26, 8/70, 12/00. Способ бoroазотирования стальных изделий в псевдоожигенном слое / Баландин Ю. А. ; заявитель и патентообладатель Магнитогорский гос. техн. ун-т им. Г. И. Носова. – № 2001119686/02 ; заявл. 16.07.01 ; опубл. 20.12.02, Бюл. № 35.

104. Баландин, Ю. А. Бороазотирование штамповых сталей в псевдоожигенном слое / Ю. А. Баландин // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2004. – № 9. – С. 25–27.

105. Boro-nitriding of steel US 37-1 / N. E. Maragoudakis, G. Stergioudis, H. Omar [etc.] // Material Letter – 2002. 57. – № 4. – P. 949–952.

106. Марочник сталей и сплавов / Сорокин В. Г., Волосникова А. В., Вяткин С. А. [и др.] ; под ред. В. Г. Сорокина. – М. : Машиностроение, 1989. – 640 с.

107. Декл. пат. **31768 Україна, МПК⁷ С 23 С 8/26**. Спосіб азотування сталених виробів / винахідник і власник Каратеев А. М., Волосюк В. М., Орлов В. Д. – № 98105704 ; заявл. 29.10.98 ; надрук. 15.12.00, Бюл. № 7–II.

108. Пат. **42478 Україна, МПК⁸ С 23 С 8/26–32**. Склад для азотування сталевих і титанових виробів / Костик В. О., Літус К. О. (Костик К. О.) ; винахідник і власник Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». – № u200900225 ; заявл. 13.01.09; надрук. 10.07.09, Бюл. № 13.

109. ГОСТ **7579-98**. Меламин. Технические условия. – Взамен ГОСТ 7579-76 ; Введ. 01.01.78. – М. : Изд-во стандартов, 1978. – 6 с.

110. А. с. **1216249 СССР, МПК⁷ С 23 С 8/70**. Состав обмазки для борирования стальных изделий / Л. Т. Шашина, Д. М. Махаров (СССР). – № 3793701/22–02 ; заявл. 24.09.84 ; опубл. 07.03.86, Бюл. № 9.

111. А. с. **1712462 СССР, МПК⁷ С 23 С 8/70**. Порошкообразный состав для борирования стальных изделий / Г. И. Янцен, В. И. Асташенко, Е. И. Сергеева [и др.] (СССР). – № 4792103/02 ; заявл. 13.02.90 ; опубл. 15.02.92, Бюл. № 6.

112. Пат. **33654 Україна, МПК⁸ С 23 С 8/00**. Склад для борування сталевих виробів / Павлюченко О. О., Костик В. О., Костик К. О.; винахідник і власник Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». – № u200800226 ; заявл. 04.01.08 ; надрук. 10.07.08, Бюл. № 13.

113. ГОСТ **9013-95**. Металлы. Метод измерения твердости по Роквеллу. – Взамен ГОСТ 9013-59 ; Введ. 11.09.91. – М. : Изд-во стандартов, 1991. – 11 с.

114. ГОСТ **9450-76**. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. – Взамен ГОСТ 9450-60 ; Введ. 01.01.77. – М. : Изд-во стандартов, 1978. – 52 с.

115. **Сахненко, М. Д.** Основи теорії корозії та захисту металів : навч. посіб. / Сахненко М. Д., Вєдь М. Б., Ярошок Т. П. – Харків : НТУ «ХПІ», 2005. – 240 с.

116. **Горелик, С. С.** Рентгенографический и электроннооптический анализ / Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. – 2-е изд. – М. : Металлургия, 1970. – 368 с.

117. ASTM Card File (Diffraction Data Cards and Alphabetical and Grouped Numerical Index of X-ray Diffraction Data). – Philadelphia : Ed. ASTM. – 1969.

118. **Костик, В. О.** Предпосылки для интенсификации процесса борирования сталей 40X и У8 / В. О. Костик, Е. А. Костик, О. А. Олейник

// Вісник НТУ "ХП". Збірник наукових праць. Тематичний випуск : Технології в машинобудуванні. – Харків : НТУ "ХП", 2005. – № 23. – С. 131–136.

119. **Костик, В. О.** Формирование микроструктуры борированного слоя на поверхности углеродистой конструкционной и инструментальной сталях из обмазок при печном нагреве / В. О. Костик, О. В. Сапуцкая, Е. А. Костик // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2005. – № 5/1 (17). – С. 63–68.

120. **Костик, В. О.** Исследование микроструктуры и свойств поверхностного слоя углеродистых сталей после борирования из обмазок при печном нагреве / В. О. Костик, Е. А. Костик // Розвиток наукових досліджень 2005. – Полтава : ІнтерГрафіка, 2005. – Т. 8. – С. 42–43.

121. **Костик, В. О.** Интенсификация процесса борирования сталей Р6М5 и Р18 из обмазок при индукционном нагреве токами высокой частоты / В. О. Костик, А. А. Павлюченко, Т. А. Оприщенко, Е. А. Костик // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2007. – № 4/3 (28). – С. 43–47.

122. **Костик, К. О.** Порівняльний аналіз корозійної стійкості сталі 40Х після ХТО з використанням нанодисперсних порошків / К. О. Костик // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2008. – № 6/1 (36). – С. 52–55.

123. **Дьяченко, С. С.** Повышение долговечности изделий методом борирования в пастах из нанодисперсных порошков / С. С. Дьяченко, Е. А. Литус, В. О. Костик // Вісник Харківського національного технічного університету сільського господарства ім. П. Василенка : Проблеми надійності машин та засобів механізації сільськогосподарства виробництва. – Харків, 2009. – Вип. 80. – С. 174–179.

Наукове видання

**КОВАЛЬОВ Віктор Дмитрович
КОСТІК Вікторія Олегівна
КОСТІК Катерина Олександрівна
ВАСИЛЬЧЕНКО Яна Василівна
ШАПОВАЛОВ Максим Валерійович**

ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ ЗМІЦНЕННЯ ВИРОБІВ У МАШИНОБУДУВАННІ

Монографія

Редагування і комп'ютерне верстання І. І. Дьякова

139/2018. Формат 60 x 84/8. Ум. друк. арк. .7,67.
Обл.-вид. арк. 4,28. Тираж 300 пр. Зам. № 49.

Видавець і виготівник
Донбаська державна машинобудівна академія
84313, м. Краматорськ, вул. Академічна, 72.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК № 1633 від 24.12.2003