

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет»

На правах рукописи

Михайлов Андрей Владимирович



РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ
ХРОМОНИКЕЛЕВЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ИЗ СРЕДЫ ЛЕГКОПЛАВКИХ
МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕЧЕЙ С ЗАЩИТНОЙ АТМОСФЕРОЙ

Специальность 2.6.17. Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Пряхин Е.И.

Санкт-Петербург – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 ОБЗОР ПО СОСТОЯНИЮ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ	11
1.1 Проблемы и пути борьбы с коррозией и износом металлических изделий.....	11
1.2 Механизм формирования поверхностнолегированных слоев из жидкометаллической среды	17
1.3 Оценка существующих методов поверхностного легирования из среды расплавов легкоплавких металлов.....	22
1.4 Легирующие элементы, повышающие стойкость к коррозии и износу изделий	29
1.5 Существующие проблемы технологии поверхностного легирования из жидкометаллической среды	33
1.6 Выводы по первой главе.....	37
ГЛАВА 2 ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	40
2.1 Исследуемые материалы	40
2.1.1 Образцы для исследования процесса поверхностного легирования	40
2.1.2 Состав жидкометаллической транспортной среды	43
2.1.3 Легирующие элементы	43
2.1.4 Высокотемпературный флюс	44
2.1.5 Защитный инертный газ	45
2.2 Основное оборудование для осуществления и изучения процесса поверхностного легирования	46
2.2.1 Экспериментальная установка для осуществления процесса поверхностного легирования.....	46
2.2.2 Исследовательское оборудование	50
2.3 Определение параметров износостойкости методом склерометрии	51
2.4 Описание разработанной технологии поверхностного легирования стальных изделий из жидкометаллической среды	54

2.4.1 Контроль качества поверхностнолегированного слоя	57
2.5 Выводы по второй главе	58
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОВЫШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СТАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ МЕТОДОМ ПОВЕРХНОСТНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ИЗ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ТРАНСПОРТНОЙ СРЕДЫ.....	59
3.1 Изучение взаимодействия легирующих элементов и обрабатываемого изделия с транспортной средой.....	59
3.2 Обоснование выбора легирующих элементов для обеспечения высоких показателей стойкости к коррозии и износу	64
3.3 Защита от высокотемпературного окисления	70
3.4 Технологические параметры поверхностного легирования стальных изделий из среды легкоплавких металлов.....	77
3.5 Рекомендации к технологии поверхностного легирования из среды расплавов легкоплавких металлов	79
3.6 Выводы по третьей главе.....	81
ГЛАВА 4 ИЗУЧЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНОЛЕГИРОВААННЫХ СЛОЕВ.....	83
4.1 Анализ микроструктуры.....	83
4.2 Определение элементного состава поверхностнолегированных слоев.....	86
4.3 Оценка распределения микротвердости	89
4.4 Оценка стойкости покрытий к коррозии в различных средах	94
4.5. Анализ параметров износостойкости диффузионных покрытий	96
4.6 Выводы по четвертой главе.....	98
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	100
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	103
ПРИЛОЖЕНИЕ А Патент на изобретение №2711701	118
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Патент на изобретение №2792992	119
ПРИЛОЖЕНИЕ В Акт о внедрении результатов диссертации	120

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Многие детали машин и механизмов, применяемые в ведущих отраслях промышленности - химической, нефтехимической, атомной, пищевой, авиационной и др. часто эксплуатируются в условиях воздействия агрессивных сред, повышенных и пониженных температур, истирающих нагрузок. В большинстве случаев, именно коррозия и износ при воздействии на рабочие поверхности таких деталей приводят к выходу из строя указанного оборудования. Одним из наиболее перспективных методов поверхностного упрочнения является технология поверхностного легирования стальных изделий из среды расплавов легкоплавких металлов, позволяющая формировать на их поверхности стойкие комплекснолегированные диффузионные слои, позволяющие одновременно повышать коррозионную стойкость и износостойкость изделий. Причиной ограниченного использования данной технологии в реальных производствах является необходимость применения специального вакуумного оборудования, обеспечивающего защиту от высокотемпературного окисления поверхности обрабатываемого изделия и жидкометаллической транспортной среды. В определенной степени эта проблема может быть решена за счет применения защитных флюсов, что позволяет рекомендовать применение данной технологии с использованием открытых термических печей, распространенных в термических цехах машиностроительных производств. Повысить эффективность защиты от окислительных процессов при реализации технологического перехода от вакуумного оборудования к более простым и доступным техническим решениям, возможно при концепции одновременного продува нагревательной камеры печи инертным газом и защиты транспортного расплава флюсом. При этом практически гарантируется полное исключение высокотемпературного окисления, что позволит получать качественные, равномерные и бездефектные поверхностнолегированные слои из легирующих комплексов, повышающих стойкость к коррозии и износу.

Степень разработанности темы исследования

Исследованиями в области методов химико-термической обработки, основанных на диффузионной металлизации из жидкометаллической среды, занимались Шатинский В.Ф., Максимович Г.Г., Соколов А.Г., Сивенков А.В., Чаевский М.И., Бичуя А.Л., Гойхманн М.С., Збожная О.М., Картер Г.Ф., Лахтин Ю.М., Рихштад А.Г., Смирнов М.А., Счастливец В.М., Журавлев Л.Г., Никифоров В.М. и другие ученые.

Идеи, приведенные в их работах, имеют широкую теоретическую и практическую значимость в области технологий, основанных на эффекте направленного массопереноса из жидкометаллической транспортной среды. Несмотря на широкую теоретическую и практическую значимость проведенных исследований и разработок, технология не получила широкого внедрения в производство по ряду причин. Основной причиной является необходимость борьбы с высокотемпературным окислением поверхности обрабатываемого изделия и жидкометаллической транспортной среды. Применение для защиты от окисления одновременного продува реакционной камеры печи инертным газом и защиты транспортного расплава флюсом вместо процесса вакуумирования пространства печи, позволит адаптировать процесс для его реализации в обычных термических печах. Решение этих вопросов требует проведения более углубленных теоретических и экспериментальных исследований.

Содержание диссертации **соответствует паспорту научной специальности 2.6.17. Материаловедение по п. 10. «Разработка способов повышения коррозионной стойкости металлических, неметаллических и композиционных материалов в различных условиях эксплуатации», п. 11. «Разработка функциональных покрытий различного назначения и методов управления их свойствами и качеством» и п. 12. «Разработка физико-химических процессов получения функциональных покрытий на основе новых металлических, неметаллических и композиционных материалов. Установление закономерностей влияния состава, структуры, технологии, а также эксплуатационных и других факторов на свойства функциональных покрытий».**

Объект исследования. Поверхностное легирование из среды легкоплавких металлов для повышения стойкости к коррозии и износу.

Предмет исследования. Cr-Ni легирующие комплексы, применяемые в технологии поверхностного легирования из среды легкоплавких металлов.

Цель работы – Разработка технологии, обеспечивающей формирование комплекснолегированного диффузионного слоя на поверхности стальных изделий путем массопереноса из среды расплавов легкоплавких металлов в открытых термических печах с использованием для защиты от окисления высокотемпературных флюсов и защитной газовой атмосферы.

Идея работы заключается в получении коррозионностойкого и износостойкого хромоникелевого диффузионного слоя на поверхности стальных изделий путем массопереноса из среды легкоплавких металлов в открытых термических печах с использованием для защиты от окисления высокотемпературных флюсов и защитной газовой атмосферы.

Поставленная в диссертационной работе цель достигается решением нижеуказанных задач:

1. Анализ и обобщение существующих методов химико-термической обработки, направленных на повышение стойкости к коррозии и износу;

2. Исследование влияния легирующих элементов и их комплексов на эксплуатационные характеристики металлоизделий, с определением наиболее эффективных комплексов для одновременного повышения стойкости к коррозии и износу;

3. Разработка основ технологии диффузионной металлизации Cr-Ni комплексами из среды расплавов легкоплавких металлов при использовании открытых термических печей с защитной от окисления высокотемпературными флюсами и инертным газом;

4. Разработка и изготовление экспериментального стенда;

5. Определение технологических параметров процесса поверхностного легирования Cr-Ni комплексами из легкоплавкой жидкометаллической среды, обеспечивающих получение равномерных, бездефектных слоев на стальных

изделиях из среды расплавов легкоплавких металлов в открытых печах с одновременным применением высокотемпературного флюса и инертного газа для защиты от окисления;

6. Проведение экспериментальных исследований по предлагаемой технологии;

7. Оценка качества получаемых поверхностнолегированных хромоникелевых слоев и их эксплуатационных характеристик.

Научная новизна работы:

1. Впервые, для защиты от высокотемпературного окисления, вместо вакуумирования, реализовано применение процесса одновременного продува рабочего пространства открытой термической печи инертным газом и защиты транспортного расплава флюсом при получении диффузионных комплекснолегированных слоев из среды расплавов легкоплавких металлов;

2. Научно обосновано и экспериментально доказано, что полученные по технологии поверхностного легирования из жидкометаллической среды диффузионные слои на основе Cr-Ni комплексов обеспечивают одновременный прирост стойкости поверхности стальных изделий к коррозии и износу.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Разработаны научные положения, обеспечивающие получение в обычных термических печах бездефектных, сплошных комплекснолегированных диффузионных слоев на поверхности стальных изделий при осуществлении технологического процесса направленного массопереноса легирующих элементов из жидкометаллической среды с одновременным использованием для защиты от окисления высокотемпературных флюсов и инертных газов.

2. Определено, что совместное применение защитной инертной газовой среды в рабочем пространстве открытой термической печи и высокотемпературных флюсов позволяет исключить окисление обрабатываемых изделий, транспортной среды и технологического оборудования, тем самым обеспечивая получение качественных комплекснолегированных диффузионных слоев на поверхности обрабатываемых изделий.

3. Установлено, что формирование диффузионного Cr-Ni слоя на поверхности изделий из конструкционных сталей по разработанной технологии поверхностного легирования из жидкометаллической среды позволяет одновременно повысить их стойкость к коррозии и износу. Для стали 20 скорость коррозии в кислотных средах уменьшилась в 15 раз, в щелочных – в 10 раз, по сравнению со значениями исходного материала, износостойкость увеличилась в 2 раза.

4. Разработанный и изготовленный в ходе проведения диссертационной работы экспериментальный стенд (Защищенный патентами РФ № 2711701 и № 2792992) позволяет проводить углубленные исследования в области поверхностного легирования из среды расплавов легкоплавких металлов, в частности апробацию различных легирующих элементов и их комплексов, а также исследовать влияние режимов термообработки.

5. Материалы диссертационной работы приняты к внедрению в ООО «Первое Проектное Бюро», г. Санкт-Петербург, рекомендации по оценке качества покрытий и поверхностнолегированных слоев металлических изделий будут использованы в работе лаборатории неразрушающего контроля, а также, предлагаемая технология будет рекомендоваться при проектировании изделий, работающих в условиях повышенного износа и коррозии. Акт о внедрении от 20.12.2022 г., утвержденный генеральным директором ООО «Первое Проектное Бюро» Павловым А.В. (приложение В).

Методология и методы исследования.

Работа выполнена на основании теоретических и экспериментальных методов исследования; проведен анализ отечественных и зарубежных источников по теме технологии поверхностного легирования из среды расплавов легкоплавких металлов; проведен патентный поиск; изучено влияние легирующих элементов и их комплексов на совместное повышение стойкости к коррозии и износу; разработан, изготовлен и апробирован экспериментальный стенд для формирования диффузионных покрытий по предлагаемой технологии.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Совместное применение высокотемпературного флюса и защитного инертного газа при осуществлении технологического процесса поверхностного легирования стальных изделий из среды расплавов легкоплавких металлов, позволяет получать качественные диффузионные слои на поверхности стальных изделий.

2. Диффузионные покрытия на основе Cr-Ni комплексов, полученные по технологии поверхностного легирования из среды расплавов легкоплавких металлов путем изотермической выдержки в обычных термических печах с эффективной защитой от окисления флюсом и инертным газом, обеспечивают одновременное повышение стойкости к коррозии и износу.

Степень достоверности результатов исследования подтверждена сходимостью результатов теоретических, лабораторных и экспериментальных изысканий, а также базируется на стандартизированных методах определения качества покрытий, определения параметров микротвердости, стойкости к коррозии.

Апробация результатов. Основные результаты и положения диссертации представлялись и обсуждались на следующих конкурсах и конференциях: XVI International forum-contest of students and young researchers «Topical issues of rational use of natural resources» breakout session «Innovations and Prospects for the developments of mining mechanical engineering» (г. Санкт-Петербург, 2020); XVIII Всероссийской конференции-конкурсе "Актуальные проблемы недропользования" (г. Санкт-Петербург, 2020 г.); Международной научно-практической конференции «Инновации и перспективы развития горного машиностроения и электромеханики: IPDME-2020» (г. Санкт-Петербург, 2020 г.); Международной выставке Hi-Tech в рамках Петербургской технической ярмарки (г. Санкт-Петербург, 2021 г.); Международной научно-практической конференции «Инновации и перспективы развития горного машиностроения и электромеханики: IPDME-2021» (г. Санкт-Петербург, 2021 г.); Научной конференции студентов и молодых ученых «Полезные ископаемые России и

использование» (г. Санкт-Петербург, 2022 г.); XVIII Международном форуме-конкурсе студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» (г. Санкт-Петербург, 2022 г.); XXV Московском салоне изобретений и инновационных технологий «Архимед 2022» (г. Москва, 2022 г.).

Личный вклад автора состоит в анализе отечественных и зарубежных литературных источников, патентном поиске по теме исследования; проектировании, разработке, изготовлении и апробации экспериментального стенда; непосредственном участии в проведении экспериментов по формированию поверхностнолегированных Cr-Ni слоев на поверхности стальных образцов, исследовании их микроструктуры, микротвердости, стойкости к коррозии и изнашиванию. Автором сформулированы цель, идея, задачи исследования, основные защищаемые положения и выводы по работе; разработаны практические рекомендации по осуществлению технологии поверхностного легирования стальных изделий Cr-Ni комплексами из среды расплавов легкоплавких металлов в открытых термических печах с совместной защитой флюсовым составом и инертным газом от процессов высокотемпературного окисления.

Публикации по работе. Результаты диссертации в достаточной степени освещены в девяти (пункты списка литературы № 71, 72, 73, 74, 76, 77, 121, 122, 123) печатных работах, в том числе в двух статьях – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), в двух статьях – в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получено два патента на изобретение (приложения А и Б).

Структура работы. Диссертация состоит из оглавления, введения, четырех глав с выводами по каждой из них, заключения, библиографического списка, включающего 126 наименований. Изложена на 121 странице машинописного текста и содержит 25 рисунков, 21 таблицу и 3 приложения на 4 страницах.

ГЛАВА 1 ОБЗОР ПО СОСТОЯНИЮ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1 Проблемы и пути борьбы с коррозией и износом металлических изделий

В настоящее время, ведущие отрасли промышленности, такие как авиационная, химическая, нефтехимическая, атомная, пищевая и т.п. задают высокие требования эксплуатационных характеристик для металлических деталей, элементов машин и механизмов. Эксплуатационные характеристики, являются комплексом показателей, характеризующих эксплуатационные возможности выдерживать различные нагрузки, работать в различных средах и условиях [63, 116].

Эксплуатационные характеристики, в первую очередь, определяются назначением изделия, условиями его работы, требующими определенных показателей механических, физических и химических свойств. Важнейшими характеристиками при эксплуатации металлических изделий, в условиях воздействия агрессивных сред и контактного трения, являются стойкость к коррозии и износу.

Проблема борьбы с коррозией и износом металлических деталей и иных элементов техники является важнейшей экономической проблемой.

Для стран с развитой промышленностью, убытки вследствие коррозии могут превышать 3% ВВП [92]. Потери металла в данном случае являются невосполнимыми. Контроль коррозионных потерь ведется в большинстве ведущих стран мира, так, по данным NACE (Национальная ассоциация инженеров-коррозионистов) ущерб и затраты на борьбу с коррозией составляют 3,1 % от ВВП Соединенных Штатов Америки, что соответствует 276 млрд. долларов, для Германии этот же показатель равен 2,8 % от ВВП страны [52].

Стоит отметить, что в странах, системно исследующих проблему коррозионных потерь, например в Японии, разработанная национальная система защиты от коррозии позволяет снизить потери до 1 % от ВВП [22].

Объем потерь вследствие механического износа несколько меньше потерь, вызванных коррозией, однако, они также склонны к ежегодному росту. Внедрение современных, ресурсосберегающих разработок в области триботехники позволило США сэкономить более 16 млрд. долларов на восстановлении абразивно изношенных деталей [16].

В нашей стране столь активного контроля экономических показателей, обусловленных потерями вследствие изнашивания и коррозии не проводится, однако большинство факторов указывает на то, что цифры составляют десятки млрд. рублей в год. Оценка Всероссийского НИИ коррозии, показала, что сумма прямых потерь от коррозии ежегодно составляют в среднем от 3 до 5 % от ВВП [22]. По данным Института физической химии РАН в Российской Федерации объемы ежегодной добычи товарной руды составляют 101-110 млн. тонн, 10 % от которых списывается на коррозионные потери. При этом, Россия располагает запасами железных руд, составляющими 110,3 млрд. тонн, учитывая объем коррозионных потерь – экономические убытки катастрофически велики [92].

Помимо ущерба экономике, вызванного вышеупомянутыми потерями, отдельно стоит выделить проблему промышленной безопасности. Процессы коррозии и износа вызывают неизбежное снижение несущей способности металлоконструкций различных сооружений и технических устройств [44]. Особенно остро этот вопрос стоит для нефтяной, газовой и перерабатывающей отраслей, широко использующих металлические конструкции для хранения, переработки и транспортирования нефтепродуктов. Нефть и ее производные - крайне агрессивные среды, как с точки зрения коррозии, так и абразивного износа. Регулярно проводимые анализы факторов аварийности на нефтехимических производствах, свидетельствуют о том, что подавляющее большинство отказов и выходов технологического оборудования из строя (от 25 до 50 %) так или иначе связано с коррозией и износом [90, 56].

Очевидно, что наиболее уязвимой для коррозии и износа является поверхность металлоизделий. Именно поверхностный слой, в ходе эксплуатации металлоизделия, принимает на себя воздействие внешних сред, абразивов,

повышенных температур, кавитации и т.п. Учитывая это, очевидно, что для снижения материальных затрат при планировании эксплуатационных характеристик стоит применять методы повышения свойств поверхности металлоизделий химико-термической обработкой или формированием функциональных покрытий.

Все существующие методы можно разделить на основные группы [26]:

1. Химико-термическая обработка (ХТО): азотирование, цементация, нитроцементация и др.;
2. Гальванические покрытия: никелирование, хромирование, борирование и др.;
3. Химические покрытия: никелевые, хромовые, кобальтовые и никель-кобальтовые;
4. Газотермические и газодинамические методы формирования покрытий;
5. Методы диффузионного насыщения поверхности.

Несмотря на то, что диффузионное насыщение выносится как отдельная подгруппа, по факту, является частным случаем химико-термической обработки. При этом, именно ХТО - один из наиболее перспективных методов, применяемых в промышленности. Подтверждается это, в первую очередь, хорошим сочетанием получаемых эксплуатационных свойств, а именно: высокой твердости и износостойкости; повышенной стойкостью к коррозии; усталостной прочностью за счет высоких сжимающих напряжений в поверхностных слоях [46].

Основным преимуществом ХТО является возможность получения изделий с заранее известным комплексом свойств и характеристик, чего не всегда можно достичь объемным легированием. Более того, применение подобных методов модификации поверхности позволяет осуществить замену высоколегированных сталей и сплавов специального назначения на более дешевые аналоги из низко- и среднелегированных сталей, упрочненных методами ХТО [45, 125].

подавляющее большинство методов химико-термической обработки осуществляется путем нагрева и выдержки изделий при заданных температурах в различных средах – твердых, жидких или газовых. Вследствие диффузии, в

кристаллической решетки с образованием твердых растворов внедрения [118, 120].

Учитывая вышесказанное, диффузионные слои, полученные методами ХТО, обладают следующими свойствами, выгодно отличающими их от иных технологий поверхностной обработки [116, 101, 62]:

1. Отсутствие четкой границы между металлом-основой и диффузантом, за счет градиента распределения;
2. Высокая адгезия;
3. Сохранение геометрии и габаритных размеров изделий при обработке;
4. Возможность совмещения процессов ХТО и термической обработки.

Рассматриваемая в данном исследовании технология поверхностного легирования (диффузионной металлизации) из среды расплавов легкоплавких металлов является одним из перспективных способов осуществления ХТО. Технология применима к большинству конструкционных и инструментальных сталей. В отличие от других методов ХТО, легирование из жидкой фазы позволяет получать как одно-, так и многокомпонентные слои. Наибольший интерес вызывает легирование Al, W, Ni, Cu, Cr, Mo, Ti [98], способное придавать конструкционным материалам уникальные характеристики.

К преимуществам технологии поверхностного легирования из жидкометаллической среды можно отнести следующее:

1. Возможность формирования сплошных диффузионных слоев равной толщины на изделиях любой геометрии (Внутренние полости, резьбы, острые грани, ребра жесткости и т.п.);
2. Минимальные затраты легирующих компонентов на единицу изделия;
3. Возможность комбинирования легирующих элементов и получаемых свойств в соответствии с требованиями к изделию [51];
4. Возможность применения технологии с целью восстановления незначительно изношенных поверхностей металлоизделий [53];
5. Возможность создавать неразъемные соединения [68].

Особый интерес вызывают два последних пункта, за счет своей уникальности среди ряда других технологий поверхностной обработки.

Результатами исследования [53] было доказано, что при формировании никелевого диффузионного слоя наблюдается незначительное изменение габаритных размеров обрабатываемых изделий. Основываясь на этом явлении, в работе [97] был успешно проведен ряд экспериментов по восстановлению поверхности изношенных пресс-форм из сталей 45 и 40Х, предназначенных для изготовления резинотехнических изделий.

Апробация возможности создания неразъемных соединений была проверена в работах [54, 68]. В случае исследования [54], в среде легкоплавких расплавов, насыщенных никелем, была осуществлена обработка поверхности совместно с соединением элементов теплообменников, состоящих из трубных решеток, изготовленных из стали 08Х18Н10Т. Плотная посадка труб в корпусе, при погружении изделия в расплав и дальнейшей его изотермической выдержке в течение 20 ч, обеспечила формирование сплошного никелевого слоя, заполнившего посадочные зазоры. При этом технология позволила совместить в один процесс сварку элементов теплообменника и защиту его поверхности от коррозионного воздействия. Положительные результаты так же были получены в ходе применения технологии для соединения деталей мостовидного зубного протеза [68].

Учитывая возрастающую потребность машиностроительных производств в новых, ресурсосберегающих технологиях, способных повышать эксплуатационный ресурс металлоизделий, стойкость в агрессивных средах и абразивному износу, технология поверхностного легирования из среды расплавов легкоплавких металлов может рассматриваться в качестве одного из возможных и весьма эффективных технологических решений.

1.2 Механизм формирования поверхностнолегированных слоев из жидкометаллической среды

В настоящее время существует множество успешно развивающихся методов формирования диффузионных покрытий на поверхности металлических изделий. Наиболее распространены технологии на основе лазерных методов, искрового электролегирования, тлеющего разряда, из шликеров, а также диффузионное насыщение в твердой и жидкой фазах [9, 3, 10].

У истоков технологии поверхностного легирования стоит эффект направленного массопереноса из жидкометаллической среды, впервые зафиксированный в атомной энергетике [117]. Свинцово-висмутовая эвтектика, являющаяся основой транспортной среды в разрабатываемой технологии поверхностного легирования, широко используется в качестве теплоносителя в некоторых разновидностях ядерных реакторов [107]. Экспертиза теплообменников, бывших в длительной эксплуатации показала, что толщина стенок трубопровода в начальной точке теплообменного цикла снизилась, обратное явление наблюдалось по мере продвижения к концу цикла теплообмена [59, 91]. Этот феномен стал свидетельством того, что при определенных условиях, жидкометаллическая среда, в данном случае легкоплавкая эвтектика Pb-Bi, способна выступать в роли «транспорта» для некоторых металлов имеющих более высокие температуры плавления.

Технология поверхностного легирования из среды расплавов легкоплавких металлов может быть охарактеризована как направленный изотермический массоперенос металлов (диффузантов) из среды расплавов легкоплавких металлов к поверхности обрабатываемого изделия, с последующим взаимным проникновением диффузанта в материал изделия и образованием нового поверхностного слоя [116, 117, 79, 97]. В результате данного процесса происходит изменение химического состава и структуры поверхностных слоев обрабатываемого металла. Эффективность осуществления диффузионных процессов из жидкометаллической среды была доказана в работах [93, 25, 66].

Очевидно, что для получения качественного диффузионного слоя, существуют критерии совместимости между насыщающими элементами и материалом изделия, что определяется следующими факторами:

1. Коэффициент линейного расширения формируемого слоя должен быть пропорционален коэффициенту линейного расширения металла-основы;
2. Необходимо наличие прочных межатомных связей между компонентами слоя и металла-основы;
3. Состав промежуточного, переходного слоя должен преимущественно состоять из мелкодисперсных включений [64].

Для активного протекания процесса поверхностного легирования из среды расплавов легкоплавких металлов необходимо выполнение ряда условий:

1. Корректный выбор состава транспортного расплава;
2. Выбор режима термообработки в системе температура-время;
3. Условия исключения процессов высокотемпературного окисления;
4. Обеспечение ювенильности поверхности обрабатываемого изделия;
5. Условия повышения интенсивности диффузионных процессов – перемешивание расплава для распределения диффузионных потоков;
6. Отсутствие взаимной реакции между транспортным расплавом и обрабатываемым материалов – нейтральность материалов друг к другу;
7. Правильность подбора легирующих элементов к конкретному материалу-основы, с возможностью формирования твердых растворов в ходе их взаимодействия [116, 117, 97].

Процесс диффузионной металлизации из жидкометаллической среды можно разделить на основные этапы:

1. Разрушение оксидных пленок на поверхности обрабатываемого изделия;
2. Растворение элементов формируемого слоя (диффузаната) в жидкометаллическом расплаве;
3. Транспортирование диффузанта к поверхности обрабатываемого изделия диффузионными потоками в объеме транспортного расплава;

4. Процесс адсорбции диффузанта на поверхности, формирование кристаллической структуры поверхностного слоя;

5. Диффузия в твердой фазе с взаимодействием компонентов и формирование диффузионного слоя равномерного состава;

6. Изменение структуры и состава поверхностных слоев металла-основы с дальнейшим нарастанием диффузионного слоя

Насыщающая среда является основным фактором, влияющим на структуру и фазовый состав формируемых диффузионных слоев. Изучение диаграмм состояния сплавов показало отсутствие реакций с образованием твердых растворов и химических соединений между такими металлами как Na, K, Li, Pb, Bi с компонентами сплавов на основе Fe. При этом, данным металлам при низкой активности характерна высокая степень растворимости. В ходе исследований, описанных в работах [4, 11, 12] выяснилось, что процесс формирования диффузионного слоя возможен из среды легкоплавких металлических расплавов различного фазового и структурного состава.

Авторами работ [5, 6, 1, 105, 8] было экспериментально доказано, что использование эвтектического сплава свинец-висмут в качестве среды для транспортировки диффузанта к поверхности металлоизделия способно повысить скорость формирования диффузионного слоя в 4-8 раз по сравнению с однокомпонентными расплавами.

Недостатком диффузионных методов формирования поверхности является длительность процесса насыщения, однако, существуют условия, позволяющие повысить интенсивность:

1. Совмещением процесса удаления оксидных пленок и адсорбции элементов на поверхности обрабатываемого изделия;

2. Ускорение процесса массопереноса.

Одновременное удаление оксидных пленок и адсорбция диффузанта возможна при использовании вспомогательных средств, например, активных добавок, газовых сред, флюсов и т.п [97, 73, 74].

Для ускорения процесса массопереноса в большинстве случаев достаточно оптимизации технологии термообработки в части температурно-временных режимов, применяемых источников нагрева и поддержания однородности насыщающей среды по всему объему.

В соответствии с законом Фика, поток диффузанта к поверхности металлоизделия может быть изменен в зависимости от режима термообработки. При этом, скорость диффузии прямо пропорциональна температуре. Так, коэффициент диффузии твердых тел возрастает на порядок в интервале температур 1100 – 1300 °С [25]. Верхний температурный предел, в случае диффузионных технологий обработки металлоизделий, ограничен структурными переходами в объеме основного металла.

В большинстве исследований, посвященных диффузионной металлизации из расплавов легкоплавких металлов, выдержка образцов в насыщающей среде проводилась изотермически. Автором [97] было доказано, что наибольший прирост в толщине формируемого слоя за единицу времени был получен при изотермической выдержке в интервале температур 900 – 1200 °С.

При изотермическом режиме насыщения механизм формирования покрытий протекает по схеме, представленной на рисунке 1.2.

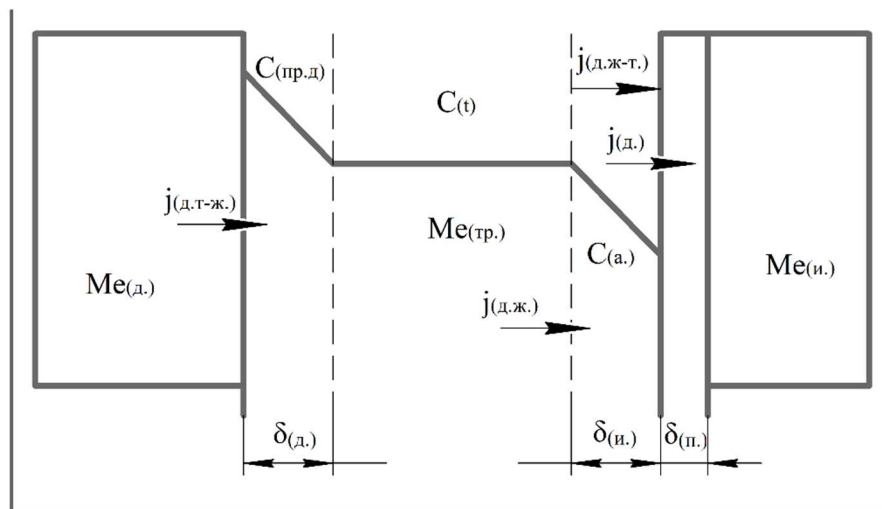


Рисунок 1.2 – Общая схема протекания процесса формирования диффузионного слоя в транспортном расплаве при изотермической выдержке [114]

Легирующий компонент-диффузانت $Me_{(д.)}$ с собственной концентрацией в 100 % помещен в объем транспортного расплава $Me_{(тр.)}$, способного к растворению $Me_{(д.)}$ при температуре процесса до предельной концентрации $C_{(пр.д.)}$ за время t при отсутствии убывания растворенного $Me_{(д.)}$ в металл изделия $Me_{(и.)}$. В каждый момент времени происходит изменение концентрации $Me_{(д.)}$ в транспортном расплаве $Me_{(тр.)}$ до значений $C_{(т.)}$. Растворение легирующего элемента рассматривается в зоне $\delta_{(д.)}$, прилежащей к его поверхности и ограничивается двумя диффузионными потоками: переходом твердого $Me_{(д.)}$ в металл $Me_{(тр.)}$ $j_{(д.т-ж)}$ и отвода растворенного $Me_{(д.)}$ транспортный расплав $j_{(д.ж.)}$. Аналогичная зона $\delta_{(и.)}$ наблюдается у поверхности металла изделия. В этой области действуют потоки $j_{(д.т-ж)}$ и $j_{(д.)}$, направленные в сторону $Me_{(и.)}$. при адсорбции растворенного диффузанта из $Me_{(тр.)}$ на поверхности изделия формируется тонкий слой $Me_{(д.п.)}$ с концентрацией близкой к 100 %, при этом концентрация $C_{(т.)}$ в расплаве $Me_{(тр.)}$ уменьшается до равновесной концентрации $Me_{(д.)}$ на границе жидкой и твердой фаз $C_{(а.)}$. В результате взаимной диффузии $Me_{(д.)}$ и $Me_{(и.)}$ в твердой фазе за счет потока $j_{(д.т)}$ образуется покрытие переменной концентрации в области $\delta_{(п.)}$ [114].

В процессе плавления транспортного расплава наблюдается конвективное перемешивание слоев, при этом, для получения сплошных, качественных диффузионных слоев естественной конвекции может быть недостаточно. Более того, низкая скорость перемещения слоев в объеме расплава может привести к неоднородности состава покрытия. Принудительное перемешивание с применением механических и электромагнитных методик способно снизить вероятность ликвации и повысить интенсивность диффузии. Основываясь на данных [115] скорость перемешивания транспортной среды снижает толщину пограничного слоя на границах фаз с увеличением потока атомов изделия, что делает возможным снижение рабочей температуры процесса.

1.3 Оценка существующих методов поверхностного легирования из среды расплавов легкоплавких металлов

Принимая во внимание тот факт, что развитие технологии диффузионной металлизации из среды расплавов легкоплавких металлов берет свое начало еще с 60-х годов, за прошедший период было предложено достаточно много технологий и методов осуществления данного процесса [117, 107]. При детальной оценке существующих решений выявляются недостатки, связанные как с техническими, так и с технологическими аспектами их эффективности и работоспособности.

В большей степени, к факторам, препятствующим их внедрению в производственные процессы, является сложность эксплуатации и обслуживания специального технологического оборудования, а также непригодность для серийного производства [97, 71, 124].

В одной из первых значимых работ на данную тематику, автором [117] был предложен экспериментальный ампульный метод диффузионного насыщения стальных образцов в среде расплавов легкоплавких металлов.

Схема контейнеров для осуществления данного процесса представлена на рисунке 1.3.

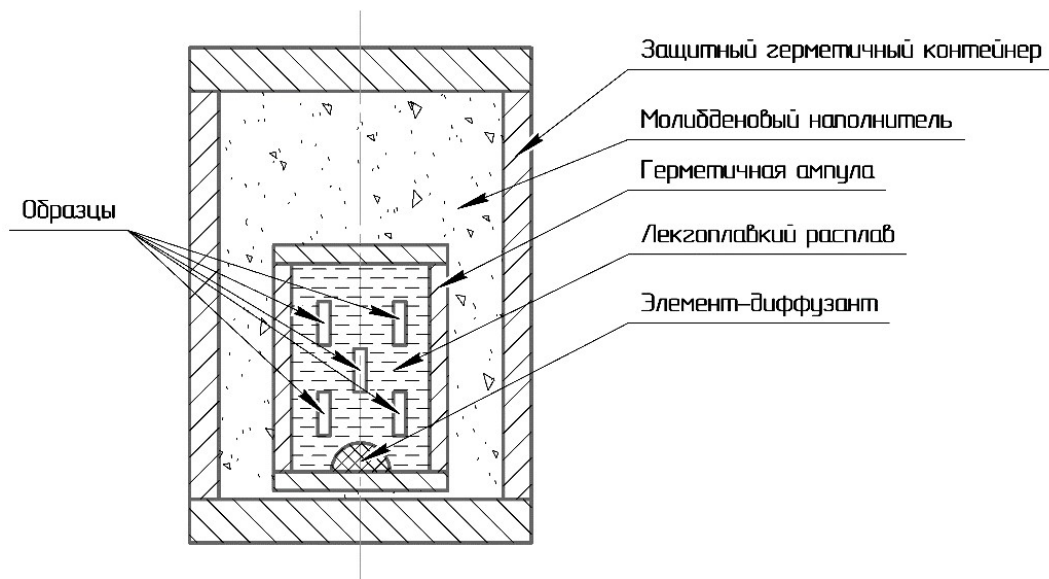


Рисунок 1.3 – Схема контейнера для насыщения в расплавах легкоплавких металлов [117]

Принцип осуществления процесса насыщения образцов состоял в следующем. Обрабатываемые образцы предварительно промывались в проточной воде и обезжиривались, после чего помещались в металлический контейнер, куда также помещалось определенное количество легирующих элементов. Легирующие элементы применялись в виде порошков или стружки, после чего осуществлялось заполнение ампулы легкоплавким расплавом и ее герметизация сваркой. Во избежание образования продуктов высокотемпературного окисления, все операции проводились в условиях атмосферы спектрально-чистого аргона [112, 113]. Изотермическая выдержка полученных герметичных ампул выполнялась в индукционных печах или печах сопротивления. Температурный диапазон выдержки находился в интервале от 800 до 1200 °С, временной интервал варьировался от 2,5 до 100 часов. На протяжении всего процесса выдержки, для ускорения процесса диффузии и равномерности ее протекания, осуществлялось перемешивание расплава, путем вращения ампулы от электродвигателя

Очевидно, что данный метод диффузионной металлизации из расплава может расцениваться исключительно как экспериментальный, без перспектив к внедрению в производство. Также это подтверждается трудоемкости подготовительных процессов, а также фактом одноразовости ампул и невозможности их повторного исследования. Обработка крупногабаритных изделий также полностью исключается.

Стоит отметить, что использование легирующих элементов в виде стружки или порошка подвержено сомнению. Плотность легирующих элементов намного ниже плотности применяемых транспортных расплавов, при этом большая часть порошка окажется на поверхности расплава, тем самым снижая площадь контакта с транспортной средой. Данное явление снижает скорость растворения легирующих в расплаве, тем самым снижая эффективность процесса диффузионного насыщения.

Однако, исследования, проведенные по вышеописанной технологии, показали перспективы метода диффузионной металлизации из среды расплавов

легкоплавких металлов и дали стимул для дальнейших исследований в данной сфере.

Последующие разработки были ориентированы на повышение технологичности процесса. Основной целью являлось отступление от изолированной ампульной технологии в пользу бесконтейнерных методов, предусматривающих ванну с транспортным расплавом и защиту от высокотемпературного окисления. Для защиты расплава от окислительных процессов, большинством исследователей предлагалось использование инертных газовых сред, вакуумирования [67], защитных порошков и паст [48, 94]. В ряде работ [64, 69] предлагались различные функциональные добавки, направленные на повышение интенсивности процессов металлизации.

Авторами работ [84, 86] были предложены двухкамерные установки, для диффузионной металлизации из среды расплавов легкоплавких металлов. Основой данных устройств послужили вакуумные печи, разделенные на две герметичные камеры. В патенте [85], помимо системы вакуумирования, конструкцией предполагалась циркуляция инертного газа в реакционной камере после удаления воздушной среды.

Верхняя камера установки предназначалась для охлаждения образца, после обработки в расплаве, в нижней камере располагался резервуар с транспортным расплавом. Вакуумные системы автономны для каждой камеры.

Осуществление технологии происходило следующим образом. После нагрева термической камеры и расположенного в ней резервуара с транспортным расплавом до заданных температур, обрабатываемое изделие при помощи штока загрузочного устройства через герметичный межкамерный шлюз вводилось в нагревательную камеру и погружалось в разогретый транспортный расплав. После чего следовала изотермическая выдержка и извлечение образца в верхнюю камеру для дальнейшего охлаждения до комнатных температур. Все вышеописанные операции проводились в условиях вакуума.

Схема устройства из патента [84] представлена на рисунке 1.4.

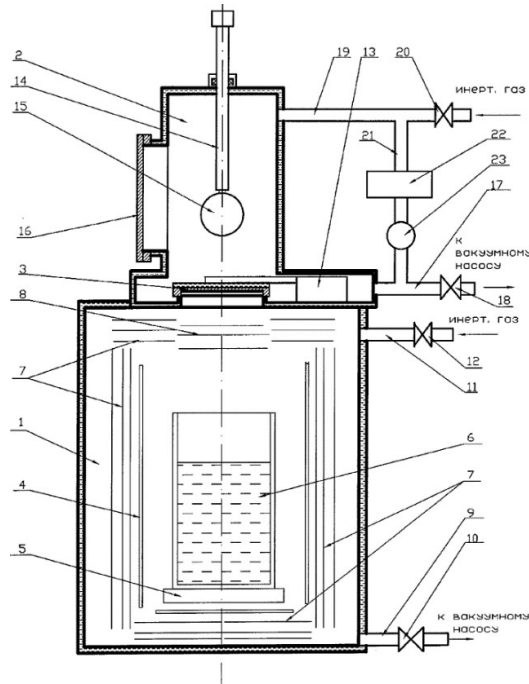


Рисунок 1.4 – Схема вакуумного устройства для диффузионной металлизации в среде легкоплавких металлических растворов: 1 – нижняя камера; 2 – верхняя камера; 3 – затвор; 4 – нагревательное устройство; 5 – предметный столик; 6 – ампула с металлическим раствором; 7 – теплозащитный экран; 8 – подвижный экран; 9 – вакуумная магистраль; 10 – запорный вентиль; 11 – магистраль инертного газа; 12 – запорный вентиль; 13 – механизм привода; 14 – подвижный шток; 15 – покрываемое изделие; 16 – загрузочный люк; 17 – вакуумная магистраль; 18 – запорный вентиль; 19 – магистраль инертного газа; 20 – запорный вентиль; 21 – трубопровод циркуляции инертного газа; 22 – теплообменник; 23 – насос [84]

Несмотря на то, что заявленные конструкции позволяют получать качественные диффузионные слои на поверхности металлоизделий, у них присутствует ряд недостатков, препятствующих их применению в производстве. Герметичная конструкция ограничивает объем реакционной камеры, и, как следствие, делает невозможным обработку крупногабаритных деталей. Наличие вакуумных насосов и сложной двухкамерной конструкции также вызывает затруднения в эксплуатации и обслуживании.

С целью возможности внедрения метода в производство, был предложен ряд конструкций, позволяющих проводить обработку металлоизделий серийно.

При этом сама технология и способы защиты от высокотемпературного окисления остались прежними.

Автором [82] было предложено трехкамерное устройство, в котором возможна обработка сразу двух изделий одновременно. Верхняя камера предназначена для предварительной выдержки изделий перед погружением в расплав и охлаждения изделий после обработки, две нижние камеры представляют собой термические печи с ваннами для жидкометаллического раствора, насыщенного диффундирующими элементами. На рисунке 1.5 представлена принципиальная схема данного устройства.

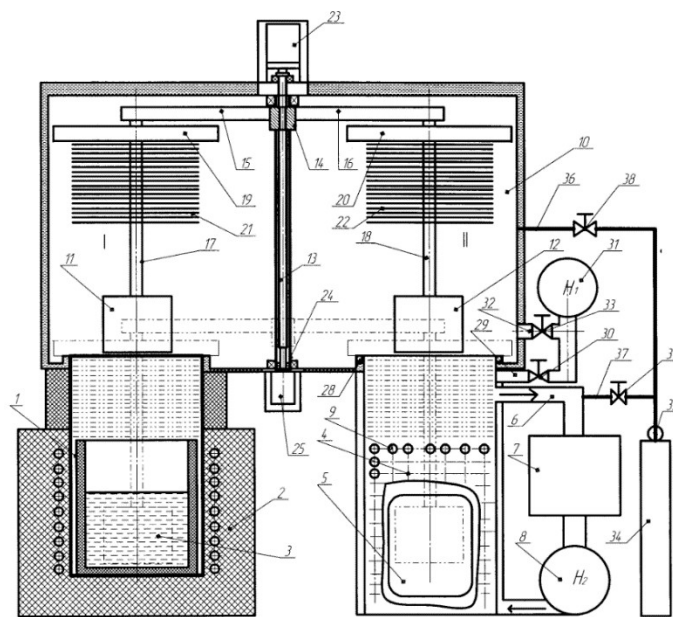


Рисунок 1.5 – Схема трехкамерного вакуумного устройства для диффузионной металлизации в среде жидкометаллических растворов: 1- нагревательная камера; 2 – шахтная печь; 3 – ванна с расплавом; 4 – шлюзовая камера; 5 – загрузочно-разгрузочный люк; 6 – патрубок; 7 – охладитель закалочной среды; 8 – насос; 9 – система подачи закалочной среды; 10 – манипуляционная камера; 11 и 12 – изделия, 13 – ходовой винт; 14 гайка; 15 и 16 – кронштейны; 17 и 18 – штоки; 19 и 20 – водоохлаждаемые диски; 21 и 22 – теплоотражающие экраны; 23 – мотор-редуктор; 24 – полый вал; 25 – мотор-редуктор; 26 и 27 – заслонки; 28 – уплотнение; 29 – трубопровод; 30 – вентиль; 31 – вакуумный насос; 32 – трубопровод; 33 – вентиль; 34 – баллон с инертным газом; 35 – редуктор; 36 и 37 – трубопровод; 38 и 39 – запорные вентили [82]

Попытка реализации серийного производства изделий и увеличения габаритов обрабатываемых изделий по технологии диффузионной металлизации в среде легкоплавких жидкометаллических растворов приведена в патенте [83], его схема представлена на рисунке 1.6.

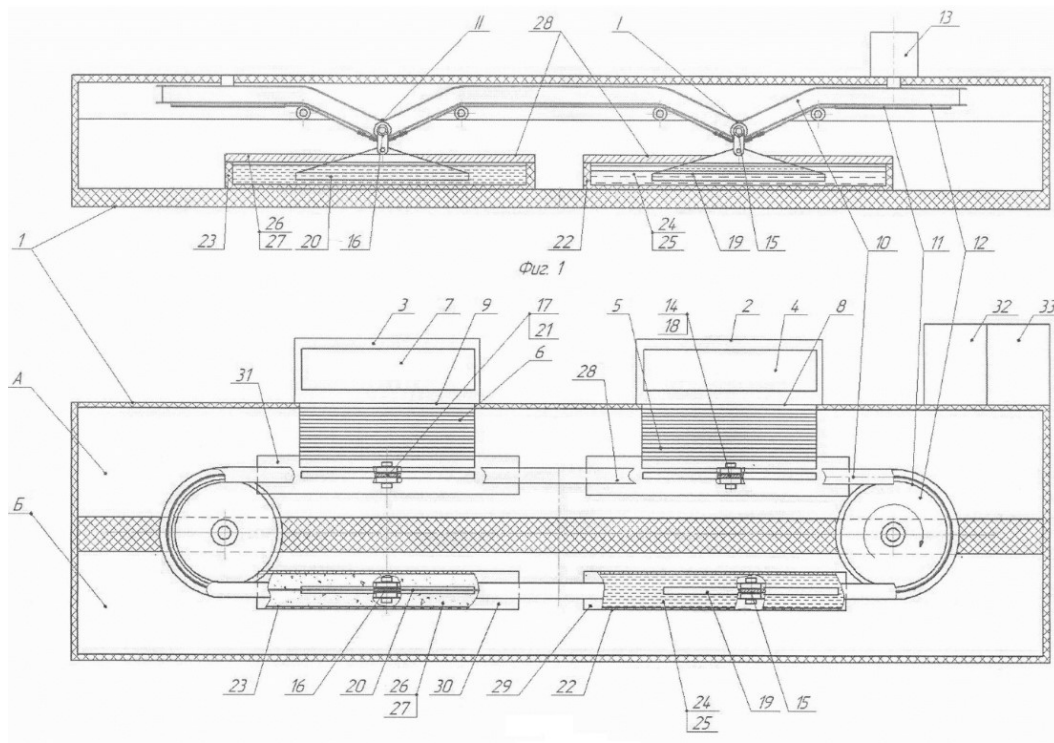


Рисунок 1.6 – Принципиальная схема вакуумного автоматизированного устройства для диффузионной металлизации в среде легкоплавких жидкометаллических растворов: 1 – корпус; 2 – загрузочная камера; 3 – разгрузочная камера; 4 – загрузочный люк; 5 – обрабатываемые изделия; 6 – обработанные изделия; 7 – загрузочный люк; 8 и 9 – затворы; 10 – конвейер; 11 – привод; 12 – звездочка привода; 13 – электропривод; 14, 15, 16 и 17 – каретки конвейера; 18, 19, 20, 21 – загрузочные контейнеры; 22 и 23 – термические печи; 24 ванна с расплавом; 25 – расплав; 26 – ванна с соевым расплавом; 27 – солевой расплав; 28, 29, 30, 31 – герметические крышки; 32 – вакуумная система; 33 – система наполнения инертным газом [83]

Данная конструкция представляет собой корпус в форме замкнутой шахты, разделенной на две камеры (горячую и холодную) герметичной перегородкой. В горячей камере расположены две печи с ваннами: одна ванна содержит легкоплавкий жидкометаллический расплав, вторая наполнена соевым

расплавом для очистки обработанных изделий от продуктов налипания жидкометаллического расплава на обработанных изделиях. Для автоматизации и ускорения процесса, устройство оборудовано подвесным монорельсовым конвейером с каретками для закрепления контейнеров для обрабатываемых изделий. Все операции в данном техническом устройстве выполняются в условиях вакуумирования.

Конструкция вышеописанного устройства позволяет судить о возросшей технологичности процесса. Возможность обработки партиями и повышение допустимых к обработке габаритов изделий является значительными преимуществами. Тем не менее, недостатком все также остается применение герметичного вакуумного оборудования [71]. Свидетельств применения данной конструкции в производстве найдено не было.

Для большей заинтересованности металлообрабатывающих предприятий в рассматриваемой технологии, процесс и средства для ее осуществления должны удовлетворять определенным требованиям: экономичности, доступности, простоте эксплуатации и обслуживания [50]. Принимая во внимание данные требования, возможность осуществления процесса диффузионной металлизации (поверхностного легирования) в среде расплавов легкоплавких металлов в условиях стандартного оборудования, с более простыми методами защиты от высокотемпературного окисления, может стать значительным стимулом для массового внедрения.

В ряде исследований предлагались методы борьбы с высокотемпературным окислением с помощью веществ-восстановителей, в том числе порошков Si, Mn, Ti и Zr [67]. В работах [46, 47] рассматривалась возможность нанесения на поверхность металлических образцов специальных обмазок на основе бетонита, предназначенных для изоляции поверхности насыщаемого изделия от окислительной среды. Данные методы не смогли в полной мере исключить процессы образования оксидных пленок и качество полученных покрытий не удовлетворяло требованиям, предъявляемым к диффузионным покрытиям, применяемым в машиностроении. Использованные в данных работах идеи были

ориентированы на сдерживание окислительных процессов на уровне химических реакций. Пористая структура предложенных составов не исключала контакт защищаемых поверхностей с окислительной средой.

Автором работы [96] для обеспечения защиты поверхности обрабатываемого изделия и транспортного расплава от высокотемпературного окисления было предложено применение специального флюсующего состава $\text{CaO-Li}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. При плавлении, флюс образовывал на поверхности расплава однородный стекловидный слой, надежно изолирующий поверхность от внешней среды, выступая в роли герметичной мембраны. В результате проведенных экспериментов были получены никелевые диффузионные покрытия на поверхности стали 45. Микроструктурные исследования показали наличие пор и включений в полученных диффузионных покрытиях, наличие которых не позволяет применять технологию для обработки ответственных деталей.

Изоляция поверхности транспортного расплава не решает проблему окалинообразования в полной мере, так как моменту погружения предшествует контакт поверхности изделия с окислительной средой нагревательной камеры. Принимая во внимание температуры технологического процесса (900 - 1100 °С), незначительного контакта с окислительной средой вполне достаточно для образования оксидной пленки.

Учитывая вышесказанное, для полноценного исключения окислительных процессов в условиях негерметичного термического оборудования при осуществлении технологии поверхностного легирования из жидкометаллической среды, предложено одновременное применение высокотемпературного флюса и продува реакционной камеры инертным газом [77].

1.4 Легирующие элементы, повышающие стойкость к коррозии и износу изделий

Применение легирующих элементов направлено на обеспечение требуемых физико-механических свойств. Каждый легирующий элемент влияет на свойства сталей по-разному, при этом комплексное их применение, при правильном

выборе комбинации, позволит получить преимущества свойств каждого из них. Так, легирующие элементы влияют на кристаллическую решетку, температуру плавления, жаростойкость, стойкость к износу, коррозионную стойкость, механические, электрические и другие свойства.

При объемном легировании, введение легирующих элементов осуществляется в процессе изготовления сырья для производства конечных металлоизделий и затрагивает весь его объем. В случае технологии диффузионной металлизации из среды расплавов легкоплавких металлов, процесс направленного массопереноса и дальнейшее формирование диффузионного слоя может рассматриваться как частный случай легирования – поверхностное легирование.

В зависимости от применяемых элементов, в материалах наблюдается образование твердых растворов, химических соединений, различных фаз, интерметаллидов, карбидов, нитридов и др.

С точки зрения влияния на структуру стали, легирующие элементы разделяются на следующие группы:

1. Способствующие формированию структуры [65]:

1.1. Элементы-аустенизаторы, формирующие аустенитную структуру, к которым относятся Ni, Cu, N, Mn и др.;

1.2. Элементы-ферритизаторы, образующие ферритную структуру, такие как: Al, Si, Cr, Mo.

2. Определяющие склонность к образованию химических соединений с углеродом – карбидов:

2.1. Карбидообразующие, способные связывать растворенный углерод в сложные малоподвижные комплексы карбидного типа (Cr, V, Mo, Mn, Ti).

2.2. Некарбидообразующие, неспособные к образованию соединений с углеродом (Ni, Cu, Al, Si).

Выбор того или иного легирующего элемента напрямую зависит от требований, предъявляемых к конечному изделию, зависящих от условий его

эксплуатации. Каждому легирующему элементу характерна своя специфика влияния на характеристики получаемого сплава.

Например, никель получил широкое распространение в металлургии, так как в значительной степени способствует повышению пластичности и вязкости стальных сплавов, а также оказывает положительное влияние на твердость и прочность. Металл в значительной степени способствует повышению коррозионной стойкости.

Применение хрома в металлургии обусловлено его уникальным влиянием на свойства стальных сплавов. Легирование данным элементом повышает твердость и прочность, при снижении пластичности. Значительный прирост твердости, обусловлен образованием карбидов, отличающихся большей прочностью и устойчивостью при нагревании по сравнению с карбидами железа [103].

Справедливо предположить, что комплексное легирование хромом и никелем в правильной пропорции при определенных технологических условиях способно придать изделию уникальную комбинацию характеристик и свойств.

Несмотря на широкое распространение многокомпонентного легирования, многие нюансы до сих пор остаются не изученными, что позволяет создавать новые стали и сплавы с ранее недоступными характеристиками. Особый интерес комплексное легирование вызывает с точки зрения возможности комбинирования получаемых свойств и характеристик. Например, сложной технической задачей является получение материала, обладающего одновременно стойкостью к абразивному износу и повышенной стойкостью к коррозии, так как данные характеристики зачастую являются взаимоисключаемыми.

К весомым преимуществам комплексного легирования относится возможность сокращения дорогостоящих компонентов, например, в случае хромоникелевой стали, при введении в состав 0,5 – 0,8 % Cr возможно сокращение содержания никеля при сохранении прочностных и пластических характеристик.

Основываясь на данных работы [110] легирование такими комбинациями как (Cr+Ni+Mo), (Cr+Ni), (Cr+Mn+Si) в значительной степени влияют на прочностные характеристики стальных изделий, дополнение этих комплексов титаном, ванадием и ниобием в количестве не более 0,3 % позволяет уменьшить зернистость структуры и ощутимо увеличить уровень механических свойств.

Говоря о стойкости к коррозии, приоритет отдается элементам, способствующим к образованию однофазной структуры. Это могут быть элементы-аустенизаторы, такие как Ni и Mn, ферритизаторы (Cr, Si, Al, Mo) или их комплексы: Ni+Cr, Mn+Ni+Cr.

Представленные в работе [100] данные указывают на то, что легирование комплексом Ni+Cu способно до двух раз снизить энергетические потери и износ в парах трения, при этом наблюдается повышение усталостной прочности до 1,5 раз, а также значительный прост стойкости к коррозии в среде электролитов и сероводородосодержащих средах.

Как неоднократно упоминалось ранее, технология поверхностного легирования стальных изделий из среды расплавов легкоплавких металлов является достаточно перспективным способом реализации актуальной задачи, направленной на одновременное повышение стойкости к коррозии и износу. Во многом, перспективы технологии зависят от ее эффективности, как технологической, так и экономической, где на оба фактора оказывают влияние технологические параметры и применяемые расходные материалы. Стоимость процесса и себестоимость обработанного изделий напрямую зависит от стоимости легирующих элементов. Таким образом, для достижения поставленной цели, разрабатываемая в данной работе технология, ориентирована на легирование такими распространенными в промышленности элементами как Cr и Ni. Многокомпонентное легирование по рассматриваемой технологии позволит при минимальных затратах обеспечить совместное повышение коррозионной стойкости и стойкости к износу.

1.5 Существующие проблемы технологии поверхностного легирования из жидкометаллической среды

Проведенный анализ существующих методов, устройств и способов формирования диффузионных покрытий из жидкометаллической среды показал наличие значительных достижений, накопленных за годы плодотворных исследований по данному научному направлению. Однако, несмотря на это, технология до сих пор не приобрела должной конкурентоспособности по сравнению с иными существующими методами химико-термической обработки и технологиями формирования покрытий. Причиной тому служат технологические особенности, предполагающие применение специального вакуумного термического оборудования, ограничивающего применимость метода при обработке габаритных изделий и серийных производств. Ограниченность номенклатуры обрабатываемых изделий, высокая стоимость вакуумного оборудования, сложность в эксплуатации и обслуживании, совместно приводят к низким показателям экономической эффективности в условиях производственного процесса.

Повысить интерес к технологии и обеспечить ее внедрение в реальные металлообрабатывающие производства можно при условии ее адаптации к более простому и экономичному оборудованию с воздушной средой, с минимально возможными конструктивными и технологическими доработками.

Применение вакуумного оборудования обусловлено наличием процессов высокотемпературного окисления, неизбежно протекающих в условиях технологических температур, в интервале от 900 до 1100 °С.

Формирование диффузионных слоев из жидкометаллических расплавов в условиях воздушной среды возможно, однако, сопровождается рядом сложностей, которые следует принять во внимание.

Так как процесс подразумевает погружение изделия в легкоплавкий транспортный расплав, насыщенный элементом-диффузантом, обрабатываемое изделие неизбежно контактирует со окислительной средой нагревательной

камеры. В случае вакуумного оборудования, окислительная среда полностью отсутствует и процессы образования оксидов исключены. Принимая во внимание температуры процесса, в условиях воздушной среды, образование оксидов будет происходить мгновенно, препятствуя протеканию процесса диффузии. Оксидная пленка препятствует контакту транспортного расплава со всей площадью поверхности обрабатываемого изделия.

Технология предполагает формирование диффузионных слоев на поверхности большинства распространенных конструкционных материалов: углеродистых сталей (20, У8, 45, У10 и т.д.), малолегированных (20Х, 40Х), коррозионностойких (Х13, 08Х18Н10 и др.) при высокотемпературном окислении которых на поверхности будут формироваться оксиды железа, никеля, хрома, марганца, титана, кремния и т.д. в зависимости от состава материала. Образование оксидов происходит при участии компонентов материала изделия, что приводит к его количественной потере, и, как следствие изменению геометрии детали. В работе [13] было установлено, что в условиях осуществления технологического процесса, в интервале температур от 800 до 1200 °С, потери металла изделия на образование оксидов могут составлять от 10 до 200 мг/см². Изменение габаритных размеров изделия и его геометрии является недопустимым при контроле качества готового изделия. Учитывая вышесказанное, предварительная подготовка поверхности изделия и его предварительная механическая обработка в случае образования окалины становится полностью бесполезна.

При описании технологии и условий протекания процесса диффузионной металлизации неоднократно упоминалось понятие ювенильности поверхности, подразумевающее отсутствие оксидных и масляных пленок. Образующиеся при высоких температурах оксиды на поверхности металлоизделий исключают фактор ювенильности и неизбежно приводят к образованию локальных дефектов, таких как поры, неметаллические включения и несплошности. Не исключена полная блокировка протекания процесса диффузионного насыщения.

Еще одна важная проблема, связанная с переходом к открытому оборудованию – испарение и последующая конденсация транспортного расплава. После достижения температуры плавления в условиях воздушной среды эвтектический расплав на основе Pb-Vi начинает испаряться, при этом интенсивность процесса испарения напрямую зависит от достигнутой температуры. Так как транспортный расплав способен растворить в своем объеме строго определенное количество легирующих компонентов-диффузантов, нарушения их концентрации, необходимой для протекания процесса наблюдаться не должно. Система расплав-диффузант, стремится к равновесию, где убыль расплава компенсируется конденсацией диффузанта. Тем не менее во время уравнивающих концентрацию процессов могут быть нарушены естественные конвекционные и диффузионные потоки, происходящие в расплаве, что скорее всего окажет отрицательное влияние на интенсивность процесса диффузии и качество получаемого поверхностнолегированного слоя.

При свободном испарении и отсутствии защитных сред, испаренный металл транспортного расплава постепенно оседает на элементах нагревательной камеры печи. В случае использования открытых нагревательных спиралей большая часть конденсации испарений будет приходиться на их поверхность. Это чревато замыканием спиралей с дальнейшим выходом их из строя. Кроме того, оседающий металл также подвергнут высокотемпературному окислению, некоторые из образующихся оксидов способны к активному разрушению материала нагревательных элементов [14].

Также, стоит учитывать, что свинец, входящий в состав большинства эвтектических расплавов, применяемых в технологии поверхностного легирования из жидкометаллической среды, при испарении способен оказывать токсикологическое воздействие на здоровье человека. Соответственно, фактор испарения расплава при осуществлении процесса должен быть полностью исключен исходя из принципов безопасности жизнедеятельности.

В работах [96, 121] было предложено применение высокотемпературных флюсов, действенность которых подтверждалась их активным использованием в

сварочных процессах с применением жидкометаллических ванн [120]. Данная концепция оказалась достаточно действенной, при условии использования составов образующих стекловидную массу на поверхности расплава при плавлении. Слой флюса выступает в качестве защитной мембраны, не позволяющей кислороду взаимодействовать с расплавом. Помимо этого, во время погружения обрабатываемого изделия в расплав, ему необходимо преодолеть слой защитного флюса. Несмотря на кратковременность операции, при правильном подборе функциональных добавок флюса возможна «активация» поверхности металла и повышение интенсивности процесса диффузии. Восстановленные из оксидов металлы гораздо быстрее вступают в реакцию с диффузантами, растворенными в расплаве.

В результате апробации технологии диффузионной металлизации из среды расплавов легкоплавких металлов с защитой флюсом, на поверхности стальных образцов из стали 45 были получены сплошные, относительно бездефектные диффузионные покрытия на основе никеля. Однако, детальное изучение структуры показало, что несмотря на эффективность и снижение отрицательного воздействия продуктов окисления, в диффузионном слое присутствовали дефекты в виде пористости и неметаллических включений. Эффекта восстановления оксидов на поверхности изделия флюсом, в момент погружения в транспортный расплав, недостаточно для получения максимального качества диффузионного слоя. Необходимо полностью исключить окисление изделия в момент его присутствия в нагревательной камере установки до момента погружения в транспортную среду.

Учитывая факторы, препятствующие процессу диффузионной металлизации, для отступления от использования вакуумного оборудования, требуется комплексный подход, обеспечивающий защиту всех элементов технологической системы, контактирующих с повышенными температурами, которая включает в себя: транспортный расплав, обрабатываемое изделие, элементы термической камеры установки и т.д.

Одним из перспективных решений является совместное использование защитных высокотемпературных флюсов и продува реакционной камеры инертным газом.

1.6 Выводы по первой главе

1. Определено, что более 80 % выходов из строя технологического оборудования, работающего в агрессивных условиях химических и нефтехимических вызвано влиянием коррозии и износа.

2. Установлено, что из числа существующих методов повышения эксплуатационных характеристик металлоизделий наиболее перспективными являются методы химико-термической обработки, в частности поверхностное легирование из среды расплавов легкоплавких металлов.

3. Сформулированы условия и факторы, необходимые для протекания процесса поверхностного легирования из среды расплавов легкоплавких металлов.

4. Показано, что существующие способы и оборудование для осуществления процесса поверхностного легирования из среды расплавов легкоплавких металлов не обладают необходимой конкурентоспособностью по сравнению с другими методами ХТО, так как предполагают применение специального вакуумного оборудования и не обеспечивают серийность производства.

5. Заявлено, что отказ от специального вакуумного оборудования, предполагающий корректировку технологического процесса в части защиты от высокотемпературного окисления, позволит расширить область применения технологии и интерес со стороны металлообрабатывающих предприятий.

6. Предложено использование Cr-Ni легирующих комплексов в технологии поверхностного легирования из среды расплавов легкоплавких металлов для одновременного повышения стойкости поверхности металлоизделий к коррозии и износу.

7. Предложено комплексное решение, исключая фактор высокотемпературного окисления транспортного расплава, обрабатываемого изделия и элементов нагревательной камеры, путем одновременного продува камеры печи инертным газом и защитой поверхности транспортного расплава высокотемпературным флюсом.

Цели и задачи исследования

Целью работы является разработка технологии, обеспечивающей формирование комплекснолегированного диффузионного слоя на поверхности стальных изделий путем массопереноса из среды расплавов легкоплавких металлов в открытых термических печах с использованием для защиты от окисления высокотемпературных флюсов и защитной газовой атмосферы.

Идея работы заключается в получении коррозионностойкого и износостойкого хромоникелевого диффузионного слоя на поверхности стальных изделий путем массопереноса из среды легкоплавких металлов в открытых термических печах с использованием для защиты от окисления высокотемпературных флюсов и защитной газовой атмосферы.

Поставленная в диссертационной работе цель достигается решением нижеуказанных задач:

1. Анализ и обобщение существующих методов химико-термической обработки, направленных на повышение стойкости к коррозии и износу;

2. Исследование влияния легирующих элементов и их комплексов на эксплуатационные характеристики металлоизделий, с определением наиболее эффективных комплексов для одновременного повышения стойкости к коррозии и износу;

3. Разработка основ технологии диффузионной металлизации Cr-Ni комплексами из среды расплавов легкоплавких металлов при использовании открытых термических печей с защитной от окисления высокотемпературными флюсами и инертным газом;

4. Разработка и изготовление экспериментального стенда;

5. Определение технологических параметров процесса поверхностного легирования Cr-Ni комплексами из легкоплавкой жидкометаллической среды, обеспечивающих получение равномерных, бездефектных слоев на стальных изделиях из среды расплавов легкоплавких металлов в открытых печах с одновременным применением высокотемпературного флюса и инертного газа для защиты от окисления;

6. Проведение экспериментальных исследований по предлагаемой технологии;

7. Оценка качества получаемых поверхностнолегированных хромоникелевых слоев и их эксплуатационных характеристик.

ГЛАВА 2 ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исследуемые материалы

2.1.1 Образцы для исследования процесса поверхностного легирования

В качестве образцов, на поверхности которых формировался поверхностнолегированный слой, в работе были использованы металлические цилиндры диаметром 10 мм и длиной 55 мм, имеющие резьбу в верхней части для закрепления в штоке загрузочного устройства. Для чистоты исследования и минимизации факторов, вызывающих дефекты поверхностнолегированного слоя, шероховатость области обработки должна быть равна не менее значения $Ra\ 0,8$. Форма и размеры образцов обусловлены технологическими особенностями экспериментального стенда, а также учитывают возможность проведения дальнейших исследований по определению параметров микроструктуры, глубины проникновения формируемых слоев и иных характеристик поверхностного легирования. Схема изделия представлена на рисунке 2.1.

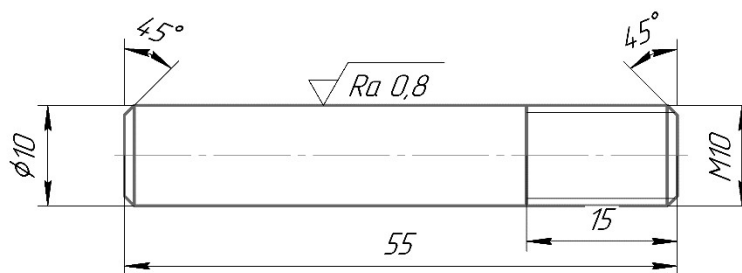


Рисунок 2.1 – Эскиз образца для апробации технологии поверхностного легирования из среды расплавов легкоплавких металлов [75]

В качестве базового материала была выбрана конструкционная углеродистая качественная сталь 20, распространенная в машиностроении и иных отраслях промышленности.

Несмотря на то, что материал предназначен для изготовления деталей, работающих в условиях низких нагрузок, путем химико-термической обработки, в частности цементации, сталь 20 успешно применяется для производства тонких

ответственных деталей, работающих на истирание, где главным требованием выступает высокий уровень прочности поверхностных слоев.

Химический состав и механические свойства стали 20 в соответствии с ГОСТ 1050-2013 [30] представлены в таблицах 2.1 и 2.2.

Таблица 2.1 – Химический состав стали 20 [30]

Марка стали	Массовая доля элемента, %								
	C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Cu	As
	Не более								
Сталь 20	0,17-0,24	0,17-0,37	0,35-0,65	0,04	0,04	0,25	0,25	0,25	0,08

Таблица 2.2 – Механические свойства стали 20 [30]

Марка стали	Значение показателя						
	Сечение, мм	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ_5 , %	Ψ , %	KCU, Дж/м ²	НВ, не более
Сталь 20	<100	195	390	26	55	59	111-156

Для приготовления транспортного расплава и дальнейшей обработки образцов в жидкометаллической среде, насыщенной легирующими элементами, были изготовлены специальные резервуары – тигли, представляющие собой цилиндрические емкости объемом 300 мл. Габаритные размеры подобраны из расчета рационального использования рабочего пространства применяемого термического оборудования. Тигли изготовлены из конструкционной углеродистой стали марки СтЗкп. Стоит отметить, что выбор материала емкости для транспортного расплава складывается из нескольких факторов, среди которых особая роль отдается составу обрабатываемого материала. В исследованиях [116, 117] при диффузионном насыщении образцов из стали 1Х18Н9Т в ампулах из стали 20 наблюдалось снижение интенсивности процесса формирования диффузионного слоя за счет значительного переноса никелевого диффузанта на стенки ампулы. Возможным решением при изготовлении тиглей из

низкоуглеродистых сталей является предварительная выдержка в них транспортного расплава до полного насыщения внутренних стенок диффузантом. В данной работе материал тиглей подбирался исходя из баланса содержания легирующих элементов материала образца и ампулы. Также необходимо учитывать, что при использовании высоколегированных материалов для изготовления резервуаров для транспортного расплава не исключен процесс обратной диффузии, при которой некоторые элементы, входящие в состав материала тигля, могут быть растворены в расплаве и транспортированы к поверхности обрабатываемого изделия, что приведет к нарушению технологии и снижению чистоты эксперимента.

Химический состав СтЗкп в соответствии с ГОСТ 380-2005 [34] представлен в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Химический состав СтЗкп [34]

Марка стали	Массовая доля элемента, %								
	C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Cu	As
СтЗкп	0,14-0,22	0,05	0,3-0,6	0,05	0,04	0,3	0,3	0,3	0,08

На рисунке 2.2 представлена схема резервуара для транспортного расплава.

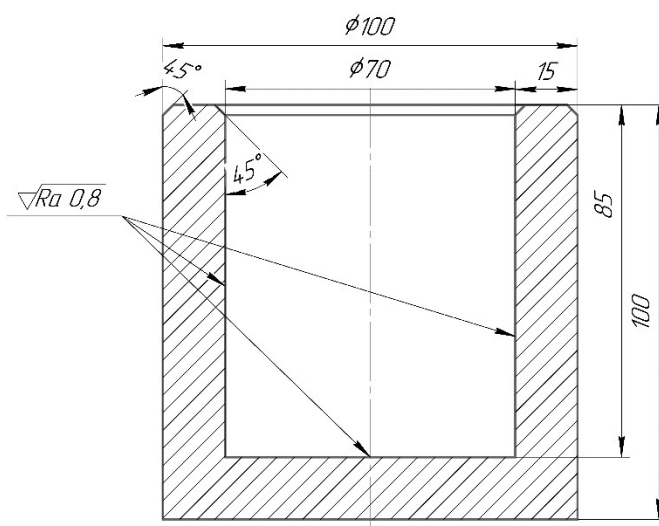


Рисунок 2.2 – Схема резервуара для осуществления процесса поверхностного легирования из среды расплава легкоплавких металлов [75]

2.1.2 Состав жидкометаллической транспортной среды

В данной работе жидкометаллическая транспортная среда представлена эвтектическим сплавом свинца и висмута в пропорции 44,5% и 55,5% соответственно. Физические свойства сплава: $t_{пл} = 123,5 \text{ } ^\circ\text{C}$, $t_{кип} = 1670 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Для его приготовления был использован свинец марки С0 и висмут марки Ви00. Химический состав свинца по ГОСТ 3778-98 [33] представлен в таблице 2.4, висмута по ГОСТ 10928-90 [31] в таблице 2.5.

Таблица 2.4 – Химический состав свинца С0 [33]

Марка	Массовая доля элемента, %								
	Pb min	Fe	Cu	As	Zn	Ag	Sb	Bi	Sn
		Не более							
С0	99,992	0,001	0,0005	0,0005	0,001	0,0003	0,0005	0,004	0,0005

Таблица 2.5 – Химический состав висмута Ви00 [31]

Марка	Массовая доля элемента, %				
	Bi min	Fe	Cu	Zn	Pb
		Не более			
Ви00	99,98	0,001	0,0001	0,0005	0,01

2.1.3 Легирующие элементы

В процессе выполнения работы для формирования на поверхности стальных образцов в качестве легирующих элементов были использованы такие металлы, как никель марки НП1 и хром Х99.

Физические свойства никеля НП1: $t_{пл} = 1455 \text{ } ^\circ\text{C}$, $t_{кип} = 2913 \text{ } ^\circ\text{C}$. Химический состав, в соответствии с ГОСТ 492-2006 [35], представлен в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Химический состав никеля НП1 [35]

Марка	Массовая доля элемента, %															
	Ni min	Fe	C	Si	Mn	S	P	Cu	As	Pb	Mg	Zn	Sb	Bi	Sn	Cd
		Не более														
НП1	99,9	0,01	0,03	0,002	0,001	0,001	0,001	0,015	0,001	0,001	0,01	0,005	0,001	0,001	0,001	0,001

Физические свойства металлического хрома марки Х99: $t_{пл} = 1856 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{кип} = 2671 \text{ }^\circ\text{C}$. Химический состав, в соответствии с ГОСТ 5905-2004 [38], приведен в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Химический состав хрома Х99 [38]

Марка	Массовая доля элемента, %												
	Cr min	C	Si	S	P	Al	Cu	As	Pb	Zn	Sb	Bi	Sn
	Не более												
Х99	99,9	0,03	0,2	0,02	0,02	0,5	0,02	0,01	0,001	0,01	0,008	0,0005	0,004

2.1.4 Высокотемпературный флюс

Для защиты поверхности транспортного расплава от продуктов высокотемпературного окисления в исследовании применялся флюс $\text{CaO-Li}_2\text{CO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, эффективность которого подтверждена работами [124, 96].

Для его приготовления были использованы компоненты степенью чистоты вещества - чистый для анализа (ч.д.а.).

Химический состав оксида кальция (CaO), в соответствии с ГОСТ 8677-76 [39], представлен в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Химический состав CaO (ч.д.а.) [39]

Наименование показателя	Норма, массовая доля, %
CaO не менее	97,5
CaO_3 не более	1,0
N не более	0,03
So_4 не более	0,02
Cl не более	0,005
Fe не более	0,01
Pb не более	0,005
Na+K не более	0,5

В соответствии с ТУ 6-09-3728-83 [108] карбонат лития (Li_2CO_3) должен соответствовать нормам, приведенным в таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Химический состав Li_2CO_3 (ч.д.а.) [108]

Наименование показателя	Норма, массовая доля, %
Li_2CO_3 не менее	99,04
CaO не более	0,038
Na_2O не более	0,057
Fe_2O_3 не более	0,0066
Cl не более	0,005
SO_4 не более	0,019
Mg не более	0,012
H_2O не более	0,028

Оксид бора (B_2O_3) был получен путем обезвоживания борной кислоты (H_3BO_3), соответствующей ГОСТ 9656-75 [42]. Нормы химического состава представлены в таблице 2.10.

Таблица 2.10 – Химический состав H_3BO_3 (ч.д.а.) [42]

Наименование показателя	Норма, массовая доля, %
H_3BO_3 не менее	99,8
SO_4 не более	0,0005
NO_4 не более	0,0003
Cl не более	0,0001
Fe не более	0,0001
Ca не более	0,002
Mg не более	0,0005
As не более	0,00005
Pb не более	0,0003

2.1.5 Защитный инертный газ

В качестве защитной атмосферы в работе применена технология продува реакционной камеры инертным газом, в частности аргоном первого сорта, соответствующим ГОСТ 10157-2016 [29].

Нормы физико-химических показателей Ar первого сорта представлены в таблице 2.11.

Таблица 2.11 – Физико-химические показатели Ar первого сорта [29]

Наименование показателя	Норма, объемная доля, %
Ar, не менее	99,987
O_2 , не более	0,002
N, не более	0,01

Продолжение таблицы 2.11

Наименование показателя	Норма, объемная доля, %
Водяные пары	0,001
Углеродосодержащие соединения	0,001

2.2 Основное оборудование для осуществления и изучения процесса поверхностного легирования

2.2.1 Экспериментальная установка для осуществления процесса поверхностного легирования

Первоначально, с целью осуществления технологического перехода от оборудования, оснащенного вакуумной системой удаления кислорода из рабочей камеры, к так называемому открытому методу, была предложена конструкция экспериментального стенда для осуществления процесса поверхностного легирования из среды расплавов легкоплавких металлов, защищенная патентом [87].

Вышеупомянутое устройство сконструировано на базе лабораторной шахтной печи типа СШОЛ-10/11, его принципиальная схема приведена на рисунке 2.3.

Процесс поверхностного легирования из среды расплавов легкоплавких металлов с использованием созданной экспериментальной установки происходит следующим образом.

На дно нагревательной камеры термической печи, в защитный экран устанавливается резервуар с транспортным расплавом, насыщенным легирующим компонентом или комплексом компонентов, после чего нагревательная камера закрывается крышкой. Далее производится нагрев установки до температур технологического процесса, находящихся в интервале от 950 до 1101 °С. По мере достижения требуемой температуры, образец, закрепленный на конце водоохлаждаемого штока погружается в расплав, где выдерживается в течение времени, необходимого для получения поверхностнолегированного слоя необходимой толщины. По окончании времени выдержки выключается нагрев и образец извлекается из расплава и камеры печи [87, 71,72, 122].

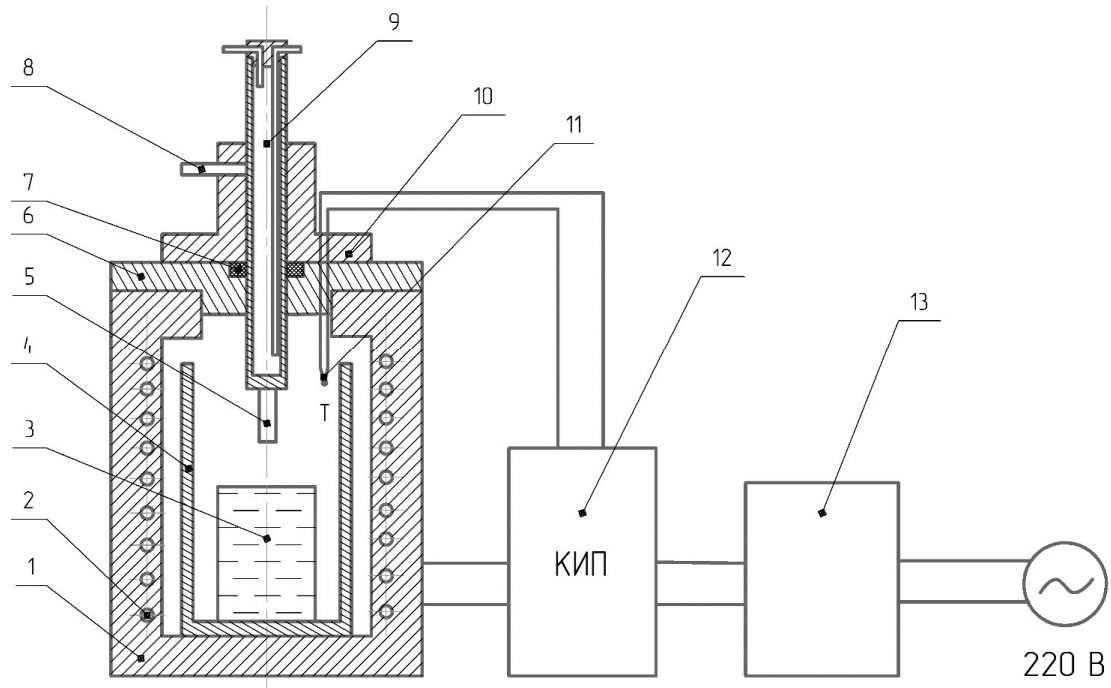


Рисунок 2.3 – Принципиальная схема экспериментального стенда для поверхностного легирования из среды расплавов легкоплавких металлов в условиях воздушной среды: 1 – шахтная печь; 2 – нагревательная спираль; 3 – резервуар с транспортным расплавом; 4 – защитный экран; 5 – образец; 6 – крышка; 7 – термоустойчивый фланец; 8 – фиксатор штока; 9 – водоохлаждаемый шток; 10 – направляющая загрузочного устройства; 11 – термопара ТХА; 12 – контроллер; 13 – вариатор тока [87, 71]

В качестве мер защиты от высокотемпературного окисления, препятствующего правильному протеканию процесса диффузионной металлизации, в данном устройстве впервые был апробирован метод изоляции транспортного расплава от окислительной среды с помощью стекловидного флюсового состава. Однако, анализ результатов, описанных в исследовании [124, 96], показал, что одного флюса недостаточно для полного исключения окисления, о чем свидетельствуют дефекты на поверхности полученных образцов.

Так, для повышения качества получаемых поверхностнолегированных слоев и интенсификации процесса было предложено дооснащение существующего экспериментального стенда системой продувки инертным газом.

В данном случае продувка предполагает подачу газа в реакционную камеру установки, вытеснение окислительной воздушной среды с постоянным подпором газа, для поддержания инертной среды. Данная концепция позволяет в дальнейшем использовать для осуществления технологического процесса стандартное негерметичное оборудование с минимальными конструктивными изменениями.

В то же время, комбинированный метод защиты транспортного расплава, с одновременным применением защитного высокотемпературного флюса и продува термической камеры инертным газом, способен в полной мере удовлетворить условиям протекания процесса диффузии, так как учитывает преимущества каждого метода по отдельности.

Применение защитного флюса на поверхности транспортного расплава позволяет:

1. Изолировать поверхность транспортного расплава от окислительной среды;
2. Исключить испарение транспортного расплава, тем самым исключить уменьшение его объема;
3. Исключить осаждение испаряющихся компонентов расплава на внутренние детали установки;
4. Обеспечить удаление тонкого слоя оксидной пленки с обрабатываемого изделия в момент его прохождения через слой флюса при погружении в транспортный расплав.

В то же время, продувка инертным газом:

1. Исключает окислительные процессы внутренних элементов установки, увеличивая срок эксплуатации;
2. Исключает образование окалины на поверхности обрабатываемого изделия до момента погружения в транспортный расплав;
3. Позволяет отказаться от полной герметизации реакционной камеры.

Учитывая вышесказанное, существующий экспериментальный стенд был дооснащен системой подачи инертного газа в реакционную камеру.

Принципиальная схема экспериментального стенда с предлагаемым техническим решением представлена на рисунке 2.4.

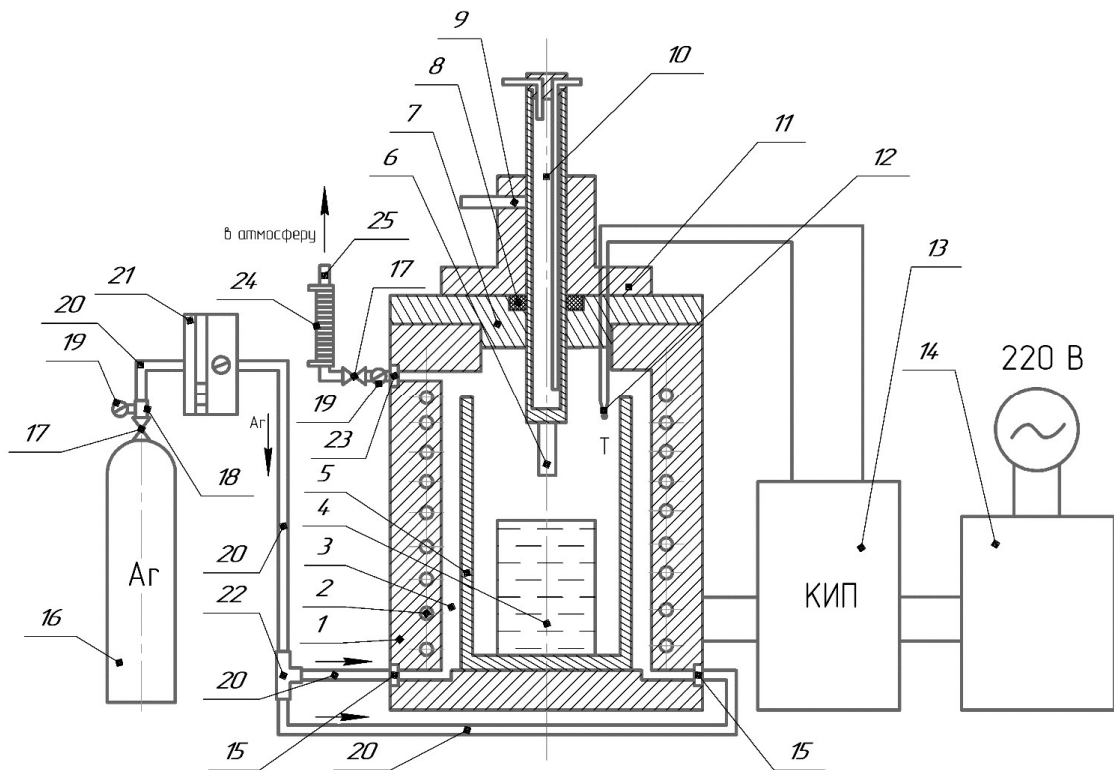


Рисунок 2.4 – Принципиальная схема лабораторной установки, оснащенной системой подачи инертного газа в реакционную камеру: 1 – печь; 2 – нагревательный элемент; 3 – камера печи; 4 – емкость с металлическим раствором; 5 – защитный экран; 6 – изделие; 7 – крышка; 8 – фланец; 9 – фиксатор; 10 – штوك; 11 – направляющая; 12 – термопара; 13 – блок управления; 14 – вариатор регулирования тока; 15 – штуцер; 16 – баллон с сжатым инертным газом; 17 – запорный клапан; 18 – газовый редуктор; 19 – манометр; 20 – патрубок; 21 – газовый расходомер; 22 – тройник; 23 – выводной штуцер; 24 – водный теплообменник; 25 – патрубок сброса газа [77, 88].

Принцип работы разработанного устройства аналогичен процессу поверхностного легирования, проводимому на ранее упомянутом устройстве с воздушной атмосферой, однако, одновременно с началом нагрева осуществляется подача инертного газа в реакционную камеру и продолжается на протяжении всего цикла термообработки.

Общий вид экспериментального стенда для осуществления процесса поверхностного легирования, изготовленный по результатам работы представлен на рисунке 2.5.



Рисунок 2.5 – Экспериментальный стенд для осуществления процесса поверхностного легирования из среды расплавов легкоплавких металлов

2.2.2 Исследовательское оборудование

Исследование микроструктуры металлографических шлифов и поверхности образцов, обработанных по технологии поверхностного легирования из среды расплавов легкоплавких металлов, проводилось на металлографических микроскопах Leica DM ILM и Axio Observer A1m.

Leica DM ILM – инвертированный металлографический микроскоп, предназначенный для широкого спектра металлографических исследований, промышленного контроля и измерений. Данный оптический прибор обеспечивает высокое разрешение и контрастность в падающем свете и светлом поле. Степень увеличения прибора находится в интервале от $50\times$ до $500\times$ [55].

Инвертированный микроскоп Axio Observer A1m предназначен для исследований и измерений линейных размеров микроструктуры твердых тел.

Прибор оснащен оптикой сверхвысокого разрешения, контраста и цветовой коррекции [126].

Определение элементного состава поверхностнолегированных слоев выполнено с помощью энергодисперсионного безазотного спектрометра Inca X-Act [119].

Исследования микроструктуры обработанных образцов проводилось в соответствии с ГОСТ 5640-2022 [37]. Для обеспечения качества исследуемой поверхности, заготовки были зафиксированы специальным полимерным составом, исключаям возможным завала кромки. Проявление структурных элементов шлифа выполнено составом для травления конструкционных сталей – 3 % спиртовой раствор азотной кислоты (HNO_3) [81].

Определение параметров твердости полученных поверхностнолегированных слоев осуществлялась с помощью прибора ПМТ-3, путем измерения длин диагоналей отпечатков алмазных инденторов типа Виккерс [70]. Работа осуществлялась в соответствии с ГОСТ 9450-76 [41].

Определение скорости коррозии поверхностнолегированных слоев проводилось по ГОСТ Р 9.905-2007 [43]. Испытания на общую коррозию предполагали выдержку образцов в различных коррозионных средах, а именно: 10 и 40 % водный раствор гидроксида калия (KOH), 10% водном растворе хлорида натрия (NaCl) и 5 % растворах соляной (HCl) и серной кислоты (H_2SO_4). Выдержка проводилась при нормальных условиях, 2016 часов для KOH и 720 ч в остальных случаях. Убыль материала вследствие коррозии определялась аналитическим методом, путем взвешивания образцов на аналитических весах WA-33 [23] до и после выдержки в реактивах.

2.3 Определение параметров износостойкости методом склерометрии

Одна из основных задач данного исследования – повышение эксплуатационных характеристик металлоизделий из конструкционных сталей, в частности одновременное повышение стойкости к коррозии и износу.

В соответствии с ГОСТ 276774-88 [32] износостойкость определяется как свойство материала сопротивляться износу при определенных условиях трения, что оценивается величиной обратной скорости или интенсивности износа. Естественно, характеристика напрямую зависит от состава изделия, его структуры, твердости и шероховатости поверхности.

На данный момент существует широкий спектр испытаний на стойкость к износу, однако, подавляющее большинство относятся к разрушающим, т.к. основаны на принципе контроля массы изделия до и после абразивного воздействия под определенной нагрузкой. Более того, оценка характеристики для изделий с покрытиями или упрочненными поверхностными слоями весьма затруднительна [17].

Предлагаемая методика определения износостойкости покрытий и поверхностных слоев металлоизделий основана на широко известном методе склерометрии – на поверхность исследуемого изделия наносилась царапина при постоянной нагрузке.

Постоянная нагрузка P (Н) подбиралась из расчета получения на поверхности образца царапины заданной ширины b (μм), как правило $b=10$ μм.

Для нанесения царапины и определения параметров ее ширины предлагается использовать стандартный микротвердомер ПМТ-3 [70, 77].

Испытания проводились следующим образом:

1. На устройство нагружения устанавливался стандартизированный груз, масса которого выбиралась исходя из расчета нагрузки P , необходимой для получения борозды шириной $b=10$ мкм. В качестве индентора применялся наконечник НПМ [78] типоразмера микро-Виккерс, представляющий собой четырехгранную призму с углом вершины в 136° .

2. Испытуемый образец прочно фиксировался на предметном столике струбциной в пределах оптической оси микроскопа, после чего в объективе устанавливалось резкое и четкое изображение поверхности образца и меток окуляр-микрометра. На поверхности определось наиболее подходящее место для нанесения склерометрической борозды (при качественной настройке прибора

расположение конечной точки полученной борозды будет соответствовать перекрестию меток окуляр-микрометра).

3. Поворотом предметного столика на 180° образец перемещался под нагружающее устройство с индентором, после чего рукоятка устройства нагружения переводилась в положение нагрузки. Предметный столик приводился в движение по оси X соответствующим микровинтом, при этом скорость его вращения была равномерной и составляла 10 ± 5 мм/с, что соответствовало одному непрерывному повороту винта. При выполнении данных действий на поверхности образовалась борозда длиной от 1,5 до 2 мм. Схема процесса образования борозды представлена на рисунке 2.6.

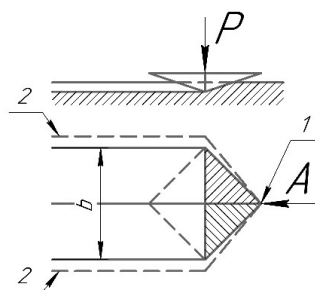


Рисунок 2.6 – Четырехгранная пирамида в процессе формирования борозды. 1 – ребро пирамиды; 2 – наплыв; h – глубина борозды; b – ширина борозды [77]

4. Рукоятка устройства нагружения переводилась в нейтральное положение, исследуемый образец перемещался под объектив поворотом предметного столика на 180° в обратную сторону.

5. Ширина полученной борозды определялась с помощью окуляр-микрометра совмещением его нитей с границами царапины (Рисунок 2.7). При этом фиксировались соответствующие значения L показаний окуляр-микрометра, в делениях шкалы барабана, правой L_1 и левой L_2 .

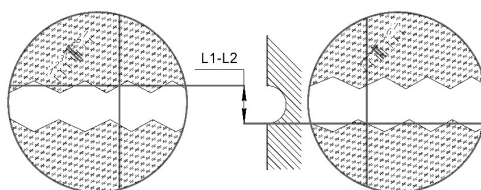


Рисунок 2.7 – Схема измерения ширины склерометрической борозды окуляр-микрометром [77]

Ширина царапины b определяется по следующей формуле (2.1):

$$b = (L_1 - L_2)\varepsilon, \quad (2.1)$$

где L_1 и L_2 – показания окуляр-микрометра для правой и левой границ царапины, в делениях измерительной шкалы;

ε – цена деления барабана окуляр-микрометра, $\mu\text{м}$.

Износостойкость покрытия H_c характеризуется шириной царапины $b_{\text{ср}}$, вычисленной как среднее арифметическое результатов минимум пяти измерений.

H_c , в свою очередь, определялось отношением постоянной нагрузки P к ширине проекции царапины $b_{\text{ср}}$ и определяется по формуле (2.2):

$$H_c = \frac{P}{b_{\text{ср}}^2/4} = \frac{4P}{b_{\text{ср}}^2} \quad (2.2)$$

2.4 Описание разработанной технологии поверхностного легирования стальных изделий из жидкометаллической среды

Технологический регламент выполнения процесса поверхностного легирования стальных изделий из среды расплавов легкоплавких металлов может быть разделен на три основных стадии или этапа: подготовительный, основной и завершающий [123].

Предварительная подготовка

Подготовительный этап имеет наибольшую важность для получения качественного бездефектного поверхностнолегированного слоя, так как именно на этой стадии происходит подготовка транспортного расплава, легирующих комплексов и поверхности обрабатываемого изделия.

Далее представлен порядок действий при подготовке к осуществлению технологического процесса:

1). Приготовление транспортного расплава

Основой транспортного расплава является эвтектика Pb-Bi, которая может быть приготовлена из соответствующих компонентов в термической камере экспериментального стенда, путем их загрузки в резервуар для расплава и

дальнейшего нагрева до температуры на 50-100 °С выше температуры плавления наиболее тугоплавкого компонента (в данном случае Рb, $t_{пл} = 327$ °С [33]).

В подготовленную основу, пока расплав пребывает в расплавленном состоянии, помещаются один или несколько (в зависимости от требуемого состава поверхностнолегированного слоя) легирующих элементов. Их количество не должно превышать 3 % от массы легкоплавкого расплава, в соответствии с данными исследования [117]. Допустимо применение металлов в виде гранул, проволоки, прутков и т.п, применение порошков не представляется возможным из-за того, что в большинстве случаев плотность легирующих металлов в разы меньше плотности эвтектики Рb-Vi. В связи с этим, рекомендуется зафиксировать компоненты к одной из стенок резервуара при помощи проволоки из стали СтЗкп так, чтобы они были максимально погружены в расплав (рисунок 2.8).

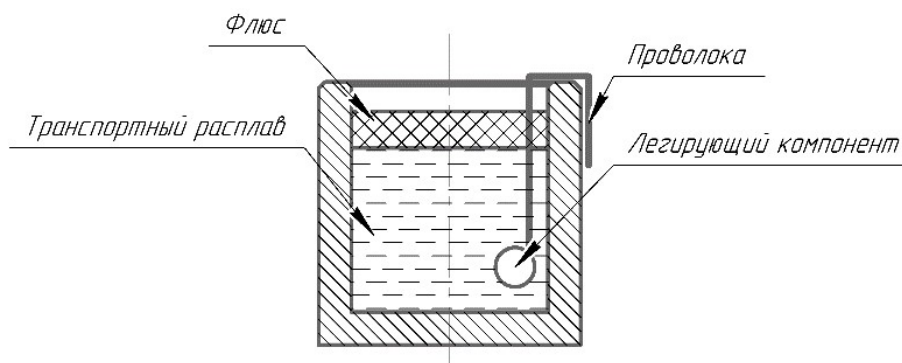


Рисунок 2.8 – Схема загрузки легирующего компонента

После выполнения вышеуказанных действий резервуар извлекается из нагревательной камеры и остужается до температуры кристаллизации расплава ($\leq 123,5$ °С [15]).

2). Подготовка флюса

Высокотемпературный флюс $\text{CaO-Li}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ представляет собой порошкообразную смесь белого цвета, для его приготовления каждый из компонентов взвешивается в соответствии со строгой рецептурой и перемешиваются до однородности.

Для наибольшей эффективности, в момент термообработки флюс уже должен изолировать поверхность транспортного расплава от внутренней среды реакционной камеры, поэтому предварительно порошкообразный флюс

разогревается в отдельной емкости до расплавления всех компонентов. Горячий жидкий стекловидный состав наливается на поверхность кристаллизованного транспортного расплава, подготовленного в предыдущем пункте.

3). Насыщение транспортного расплава легирующими компонентами

Для повышения интенсивности процесса поверхностного легирования, транспортный расплав на основе эвтектики Pb-Vi должен быть насыщен легирующими комплексами, формирующими поверхностнолегированный слой. Данная операция также необходима для выделения возможных газообразных примесей и диссоциации малоустойчивых оксидов, содержащихся в транспортном расплаве [57]. Для этого приготовленный резервуар с транспортным расплавом, погруженными в него легирующими компонентами и слоем флюса на поверхности устанавливается на дно реакционной камеры установки. После закрытия крышки и проверки готовности установки включается нагрев с одновременной подачей инертного газа в камеру. Нагрев осуществляется до температуры технологического процесса – 950 °С, время изотермической выдержки составляет не менее 4-х часов до полной растворимости диффузантов в расплаве.

4). Подготовка образцов

Перед началом обработки необходимо обеспечить ювенильность поверхности образцов, путем их обезжиривания бензином Нефрас С2-80/120 или иным органическим растворителем.

По окончании процесса насыщения транспортного расплава легирующими компонентами, подготовленный образец фиксируется в водоохлаждаемом штоке загрузочного устройства.

Основной этап

Шток по направляющей опускается в реакционную камеру и постепенно погружает закрепленный на нем образец в транспортный расплав через слой защитного флюса. Запускается циркуляция воды в системе охлаждения.

Основная стадия процесса поверхностного легирования осуществляется при температурах 950-1100 °С. Дальнейшая выдержка может осуществляться

изотермически или термоциклически. Весь цикл термообработки сопровождается подачей инертного газа (аргон по ГОСТ 10157-2016 [29]) в реакционную камеру.

Заключительный этап

По истечению времени термической обработки нагрев отключается. По мере охлаждения транспортного расплава до температур в интервале от 500 до 600 °С образец достается из расплава и реакционной камеры для дальнейшего охлаждения на воздухе и извлечения из фиксатора загрузочного устройства. Подача газа прекращается.

После обработки, на образце допустимо налипание незначительного количества расплава, который можно удалить механически, либо химическим травлением в 60 % растворе пероксида водорода (H_2O_2). Крупные капли расплава, которые также могут остаться на поверхности образца после извлечения удаляются путем нагрева до температуры плавления эвтектического расплава – 123,5 °С с дальнейшей протиркой ветошью. При необходимости образцы обрабатываются в вышеупомянутом растворе пероксида. После полного удаления остатков расплава образцы промываются в проточной воде и просушиваются.

2.4.1 Контроль качества поверхностнолегированного слоя

Контроль качества полученных поверхностных слоев проводился в соответствии с ГОСТ 9.302-88 [40].

Экспресс-контроль проводился визуально. Основными критериями качества являлось сплошность поверхности, отсутствие инородных включений и иных артефактов.

Измерение толщины получаемых диффузионных слоев, также исследование микроструктуры проводилось на поперечных шлифах, изготовленных по ГОСТ 5640-2020 [36] после травления 3 % раствором HNO_3 .

Контроль качества термической обработки и толщина диффузионного слоя выполнялась путем измерения микротвердости от поверхности к центру поперечного металлографического шлифа по ГОСТ 9450-76 [41].

2.5 Выводы по второй главе

1. Приведены химические составы, механические и физические свойства материалов и веществ, применяемых в данном исследовании для изготовления образцов, вспомогательного оборудования, насыщающей и защитной сред;
2. Представлено описание основного экспериментального оборудования, специально разработанного для осуществления процесса поверхностного легирования стальных изделий из среды расплавов легкоплавких металлов с комплексной защитой высокотемпературным флюсом и продувом реакционной камеры инертным газом;
3. Приведен перечень необходимого оборудования для осуществления исследований структуры и свойств образцов, подвергшихся обработке по разработанной технологии поверхностного легирования;
4. Приведены методы определения и оценки микроструктуры, микротвердости, стойкости к коррозии и износу;
5. Приведены методические указания для реализации методики определения параметров износостойкости поверхностного слоя диффузионных слоев;
6. Представлено описание методики реализации технологии поверхностного легирования стальных изделий из легкоплавкого расплава в условиях разработанного экспериментального стенда с применением одновременной продувки реакционной камеры печи инертным газом и защиты транспортного расплава высокотемпературным флюсом;
7. Указаны критерии качества поверхностнолегированных слоев, полученных по разработанной технологии.

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОВЫШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СТАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ МЕТОДОМ ПОВЕРХНОСТНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ИЗ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ТРАНСПОРТНОЙ СРЕДЫ

3.1 Изучение взаимодействия легирующих элементов и обрабатываемого изделия с транспортной средой

Технология поверхностного легирования из среды расплавов легкоплавких металлов является диффузионным методом, основанным на эффекте направленного изотермического массопереноса. Массоперенос, иными словами транспортирование диффундирующего элемента к поверхности обрабатываемого изделия, осуществляется за счет так называемой транспортной среды – жидкометаллического расплава. Очевидно, что для корректного протекания процесса необходим комплексный подход к выбору всех составляющих, где особая роль отдана транспортному жидкометаллическому расплаву.

Во многом выбор транспортной среды зависит от того, какие металлы будут использованы в качестве элементов легирования, где правильная комбинация транспортный расплав – диффузант станет решающей для получения качественного поверхностнолегированного слоя [7].

Учитывая результаты многочисленных трудов [116, 117, 97, 101], посвященных диффузионной металлизации из жидкометаллической среды, справедливо установить следующие обязательные требования к транспортной среде:

1. Полная инертность или минимальное взаимодействие с материалом изделия;
2. Температура плавления транспортной среды должна быть на порядок ниже температуры плавления обрабатываемого изделия;
3. Технологические температуры осуществления процесса диффузионной металлизации должны быть ниже температуры кипения расплава;

4. Способность к растворению элементов-диффузانتов в объеме, обладать способностью к адсорбции;

5. Обеспечение транспортирования элементов-диффузантов к поверхности обрабатываемого изделия.

В полной мере удовлетворить требования к температуре плавления транспортной среды могут легкоплавкие металлы, такие как - Pb, Bi, Na, K, Li, Sn, при этом, добиться снижения температуры плавления возможно применением эвтектических сплавов на их основе [61]. Температуры плавления вышеупомянутых металлов и их эвтектик на порядок ниже температур плавления сталей и сплавов, применяемых в промышленности. Температурные характеристики данных элементов представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Температурные характеристики металлов [24, 99]

Металл	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$
Fe	1538	2862
Pb	327	1749
Bi	272	1564
Na	98	883
K	63	759
Li	181	1351
Sn	232	2620

Согласно диаграммам состояния, данные элементы относительно инертны по отношению к железу и большинству компонентов, входящих в состав сталей и не образуют с ними химических соединений и твердых растворов.

Легкоплавкие щелочные металлы, представленные рядом Na, K и Li, могут быть использованы в качестве транспортного расплава весьма ограниченно, причиной тому ряд факторов, таких как: крайне низкие температуры кипения; низкая растворимость металлов и высокая реакционная активность с кислородом [101, 2, 99].

Высокая активность с кислородом данных металлов полностью исключает их использование в технологии, адаптированной к применению стандартного оборудования, не оснащенного вакуумными системами.

Температура кипения Na и K, 883 °C и 759 °C соответственно, на порядок ниже температур осуществления процесса диффузионной металлизации из жидкометаллической транспортной среды (900 - 1100 °C). Помимо того, что кипение сопровождается активным испарением с последующей конденсацией, выделение газов препятствует корректному протеканию процесса диффузии, напрямую зависящему от естественных конвекционных потоков в объеме расплава.

Немаловажным является свойство растворимости диффузанта в транспортном расплаве. Данная характеристика может быть определена с помощью правила Юм-Розери [104]. Согласно правилу, образование твердых растворов металлов происходит при разнице атомных радиусов не более, чем на 15 %, при этом оптимально процесс взаимного растворения будет протекать при равных валентностях. В случае, если валентность одного компонента выше другого, то компонент с большей будет стремиться растворить в себе элемент с меньшей валентностью.

Так, учитывая основные требования к расплаву, наиболее подходящими для осуществления транспортной функции в процессе направленного массопереноса являются свинец, висмут и олово.

Принимая во внимание результаты работы [5, 8, 7, 97], наилучший эффект был достигнут при использовании эвтектики свинец-висмут, что позволило повысить скорость процесса формирования диффузионного слоя на основе никеля в 4-8 раз. Отмечается технологичность данного сплава, обусловленная низкой температурой плавления (125 °C), что упрощает удаление остатков транспортного расплава с поверхности изделий сложной геометрии. Очевидно, что обязательное технологическое условие разницы температур плавления выполняется в полной мере.

Эвтектический сплав свинца и висмута не взаимодействует с большинством компонентов сталей и сплавов, подвергаемых обработке по рассматриваемой технологии. В соответствии с правилом Юм-Розе, образования химических соединений и твердых растворов между железом и эвтектикой не происходит, так

как атомные радиусы элементов расплава превышают атомный радиус железа более чем на 15 %. Для сравнения, атомные радиусы свинца и висмута составляют 1,75 и 1,82 Å соответственно, железа – 1,26 Å.

Эвтектический сплав обладает значительной степенью адсорбции для элементов-диффузанта.

Процесс диффузии является двухсторонним и сопровождается явлением обратной диффузии. В случае эвтектики свинец-висмут, растворение железа при температуре 1000 °С ограничено и не превышает 0,004 % от первоначальной массы [97].

Как упоминалось ранее, интенсивность процесса диффузионной металлизации и качество получаемого поверхностнолегированного слоя напрямую зависит от правильного выбора всех составляющих системы. Также, как и транспортный расплав, применяемые элементы-диффузаны должны удовлетворять ряду требований:

1. Растворяться в транспортном расплаве без образования с его компонентами химических соединений и твердых растворов;
2. Иметь температуру плавления и кипения много выше температуры осуществления процесса насыщения;
3. Обеспечивать возможность формирования химических соединений, интерметаллидов и твердых растворов с основными компонентами обрабатываемого изделия [61, 109].

В работе [117] был проведен ряд экспериментов по определению растворимости элементов-диффузанта в расплавах некоторых легкоплавких материалов. Результаты исследования приведены в таблице 3.2. В таблице приняты следующие обозначения: «О» - ограниченная растворимость; «Х» - хорошая растворимость; «П» - плохая растворимость.

Таблица 3.2. – Растворимость элементов-диффузантов в расплавах легкоплавких металлов [117]

Легкоплавкий расплав	$t_{пл}, °C$	$t_{кип}, °C$	Растворимость при 700-1000 °C							
			Fe	Al	Cr	In	Nb	Ni	Pd	Ti
Bi	271	1627	П	Х	П	-	П	Х	О	П
Pb	327	1740	О	Х	О	-	П	Х	О	О
Na	97,4	883	П	Х	П	Х	П	Х	Х	Х
Li	179	1317	П	Х	О	Х	П	Х	Х	Х

Ограниченная растворимость - условное понятие, характеризующее интенсивность процесса растворения легирующего элемента в транспортном расплаве и не исключает протекание процесса, тем не менее, от этой характеристики зависит скорость осуществления технологического процесса, основой которого является процесс взаимной диффузии.

Наблюдается значительная разница растворимости диффузантов в различных легкоплавких расплавах. В случае двухкомпонентной эвтектики Pb-Bi, некоторые характеристики могут быть нивелированы. Так, например, плохая растворимость хрома в висмуте может быть компенсирована ограниченной растворимостью в свинце. Это свойство позволяет расширить перечень возможных к применению элементов-диффузантов.

Как видно из таблицы, для рассматриваемых металлов способность к растворению в расплавах на основе легкоплавких металлов весьма различна. При этом, наиболее перспективная картина наблюдается у Bi и Pb, преимущественно с хорошей или ограниченной растворимостью.

Учитывая вышесказанное, в данной работе в качестве жидкометаллической транспортной среды выбран эвтектический расплав Pb-Bi. Данный состав полностью удовлетворяет требованиям к транспортной среде для осуществления процессов направленного изотермического массопереноса, является инертным по отношению к элементам, входящим в состав большинства стальных изделий и обладает достаточной способностью к растворению широкого спектра элементов-диффузантов.

3.2 Обоснование выбора легирующих элементов для обеспечения высоких показателей стойкости к коррозии и износу

Одной из основных задач данного исследования являлась разработка технологии поверхностного легирования из среды расплавов легкоплавких металлов, с целью одновременного повышения стойкости обрабатываемых изделий к коррозии и износу.

Как было сказано в предыдущем пункте, при протекании процесса поверхностного легирования, основным фактором является правильный выбор транспортной жидкометаллической среды. Для достижения высоких показателей эксплуатационных характеристик обрабатываемых изделий, в свою очередь, важнейшую роль играет выбор применяемых элементов-диффузантов.

Диффузионное насыщение может быть выполнено как однокомпонентно, так и комплексно – сразу несколькими легирующими элементами. Многокомпонентное легирование позволяет передать обрабатываемому изделию свойства каждого из применяемых элементов, что является крайне актуальным при эксплуатации металлоизделий в условиях единовременного присутствия нескольких агрессивных факторов, например, повышенных и пониженных температур, коррозии, износа, кавитации и эрозии. Более того, зачастую, некоторые требуемые характеристики металлоизделий крайне затруднительно получить одновременно.

В процессе диффузионного насыщения между атомами основного металла и диффузантами происходит активное образование интерметаллидов, твердых растворов и химических соединений [117, 116, 97]. Эта особенность позволяет изменять свойства поверхностных слоев в широком интервале.

Для того, чтобы процесс поверхностного легирования из среды расплавов легкоплавких металлов протекал корректно, подбор легирующих элементов должен быть выполнен в соответствии с основными требованиями:

1. Легирующий элемент или комплекс элементов должен обеспечить заданный уровень физических и механических свойств поверхностных слоев обрабатываемых металлоизделий [89];

2. Выбор легирующих элементов должен быть обусловлен термодинамической возможностью к образованию поверхностнолегированных слоев;

3. Легирующие элементы должны быть растворимы в транспортной жидкометаллической среде.

Одним из основных критериев протекания технологического процесса является растворимость элементов-диффузانتов в транспортном расплаве, при этом, лучшая растворимость будет способствовать интенсификации процесса диффузии в поверхность обрабатываемого изделия. Интенсивность процесса насыщения характеризуется скоростью проникновения диффузанта в поверхностные слои металлоизделий при заданной температуре.

Критерием растворимости являются особенности кристаллических решеток, определяемые соотношением атомных диаметров элементов-диффузантов и элементов в составе обрабатываемого изделия, и подчиняется правилу Юм-Розе, описанному в предыдущем пункте [19]. Процесс активно протекает при разнице атомных диаметров растворяемого элемента и растворителя не превышающей 15-16%, при этом напряжения, возникающие в кристаллической решетке, не превышают ее предел устойчивости.

В работе [89] установлено, что элементы с атомным диаметром более 0,294 нм не способны к образованию диффузионных слоев в железе и его сплавах, даже при необходимом показателе растворимости.

Также, на скорость диффузии сильное влияние оказывают коэффициенты диффузии легирующих элементов. Элементы с высоким значением коэффициента диффузии будут проникать в кристаллическую решетку основного металла с большей скоростью при той же температуре выдержки.

В литературном обзоре был проведен анализ различных легирующих элементов и их комплексов, ориентированных на повышение различных

характеристик металлоизделий, в частности стойкости к износу и коррозии. В данной работе, для достижения требуемого уровня упомянутых эксплуатационных характеристик предлагается применение комплекса на основе Cr и Ni. Характеристики этих металлов, определяющие возможность осуществления диффузионной металлизации, в сравнении с железом приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Характеристики металлов системы диффузанти-основной металл [24]

Металл	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	Атомный радиус, Å
Cr	1856,9	2945	1,27
Ni	1453	2732	1,24
Fe	1539	2862	1,26

Никель и хром полностью удовлетворяют требованиям, предъявляемым к элементам-диффузантам:

4. Хорошо растворимы в транспортной среде [117];
5. Инертны по отношению к компонентам транспортного расплава;
6. Имеют предрасположенность к диффузии в сплавы на основе железа, за счет малого атомного радиуса;
7. Образуют твердые растворы, химические соединения и интерметаллиды с компонентами металла-основы (для никеля, в большей степени, характерно образование твердых растворов и интерметаллидов; хром, помимо образования твердых растворов, способен образовать карбиды при взаимодействии с углеродом в сталях);
8. Температуры кипения и плавления много больше температур протекания технологического процесса.

Возможность получения однокомпонентных диффузионных покрытий на железистых сплавах из среды расплавов свинца и висмута подтверждена в исследовании [19].

Для подтверждения целесообразности применения именно Cr-Ni комплекса легирования требуется более детальное рассмотрение каждого элемента и его особенностей в части формирования диффузионных слоев на железных сплавах.

Никель – переходный металл, недостроенная d-электронная оболочка которого особенности его взаимодействия с другими элементами. При взаимодействии никеля с железом образуется твердый раствор γ -Fe, при этом обоим элементам присуща изоморфная кристаллическая структура. Атомные радиусы Ni и Fe очень близки по значениям.

Так как никель относится к некарбидообразующим элементам, углерод - неотъемлемая составляющая любых сталей, практически не оказывает влияния на процесс диффузионного насыщения.

При формировании никелевых диффузионных слоев в сталях следует отметить следующую особенность. Процесс диффузии обусловлен взаимным проникновением атомов диффузанта вглубь кристаллической решетки металла-основы, процесс также сопровождается встречной диффузией элементов металла-основы. Однако, процессу взаимного массопереноса характерна своего рода избирательность, так при формировании слоя, элементы металла-основы, не взаимодействующие с диффузантом сдвигаются вглубь обрабатываемого изделия. В случае однокомпонентных никелевых слоев происходит отеснение углерода, что приводит к образованию слоя с повышенной его концентрацией.

Диффузионные покрытия на основе никеля оказывают благоприятное влияние на механические характеристики стальных изделий, в том числе способствуют повышению усталостной и статической прочности, благодаря значительному приросту вязкости поверхностных слоев. Такие покрытия, как правило, представляют собой беспористые равномерные слои из γ -твердого Ni в Fe. Характерна высокая вязкость и микротвердость в пределах 2000-2500 МПа [103]. Также никелевым покрытиям характерны высокие показатели коррозионной стойкости, жаропрочности и жаростойкости.

Схема процесса формирования диффузионных слоев некарбидообразующими элементами представлена на рисунке 3.1.

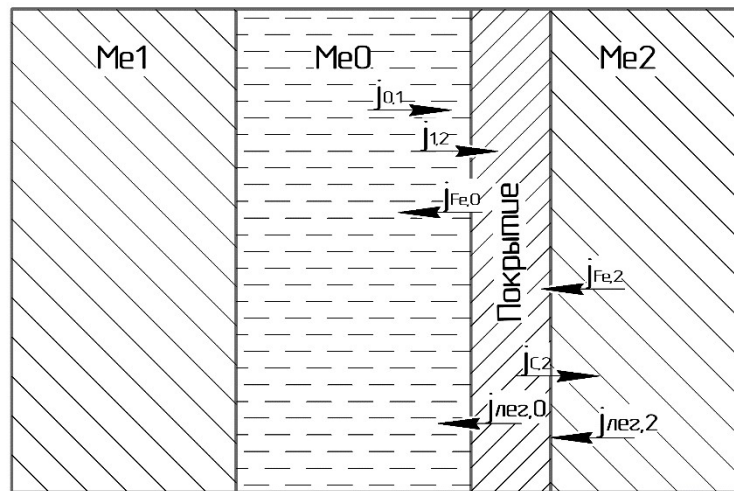


Рисунок 3.1 – Схема диффузионных потоков при формировании поверхностнолегированного слоя на основе некарбидообразующего элемента-диффузанта: Me1 – диффузانت; Me0 – транспортный расплав; $j_{0,1}$ – поток диффузанта в транспортной среде; $j_{1,2}$ – поток диффузанта в изделии; $j_{Fe,0}$ – поток Fe в транспортной среде; $j_{Fe,2}$ – поток Fe в покрытии; $j_{лег,0}$ – поток легирующих элементов в транспортной среде; $j_{лег,2}$ – поток легирующих элементов в покрытии; $j_{C,0}$ – поток углерода в транспортной среде; $j_{C,2}$ – поток углерода в покрытии [103]

Хром – металл переходной группы, при взаимодействии с Fe образует твердые растворы. Диффузионные покрытия на его основе имеют двухуровневую структуру, где верхний уровень представлен карбидами и α – фазой, а нижний – твердым раствором. Двухуровневая структура способствует упрочнению связи с основным металлом.

Верхний, карбидный уровень представлен карбидами группы $Me_{23}C_6$ и Me_7C_3 и обеспечивает повышенную твердость, порядка 1800 МПа, которая может варьироваться в зависимости от содержания углерода.

Диффузионные слои на основе хрома, за счет повышенной твердости и наличия карбидов, способны в значительной степени повысить стойкость к абразивному износу, более того, такие покрытия позволяют добиться высокой окалинстойкости и стойкости к коррозии в различных агрессивных средах. Такие покрытия могут успешно применяться в условиях повышенных температур, не превышающих 950-1000 °С [116].

Схема процесса формирования диффузионного покрытия на основе карбидообразующего элемента представлена на рисунке 3.2.

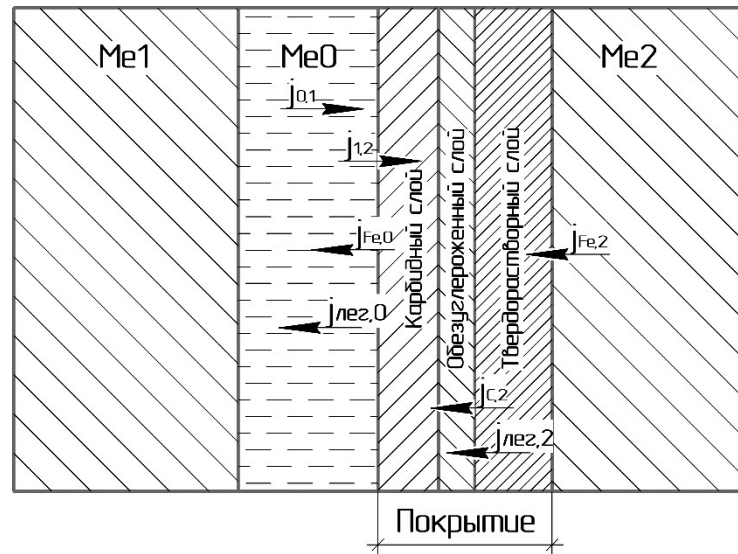


Рисунок 3.2 – Схема диффузионных потоков при формировании поверхностнолегированного слоя на основе карбидообразующего элемента-диффузанта: Me_1 – диффузанта; Me_0 – транспортный расплав; $j_{0,1}$ – поток диффузанта в транспортной среде; $j_{1,2}$ – поток диффузанта в изделие; $j_{Fe,0}$ – поток Fe в транспортной среде; $j_{Fe,2}$ – поток Fe в покрытии; $j_{лег,0}$ – поток легирующих элементов в транспортной среде; $j_{лег,2}$ – поток легирующих элементов в покрытии; $j_{C,0}$ – поток углерода в транспортной среде; $j_{C,2}$ – поток углерода в покрытии [103]

Формирование поверхностнолегированного диффузионного слоя на основе карбидообразующего элемента на поверхности стального изделия протекает двухстадийно. Для первой стадии характерен активный поток углерода, содержащегося в стали, к поверхности, что способствует образованию карбидов, и, как следствие, образованию обезуглероженного промежуточного слоя металла-основы. Во время второй стадии происходит проникновение диффузанта вглубь металла-основы, чему способствует обеднение углеродом или достижение температур, тормозящих образование карбидов [103].

Данной работой предложено комплексное поверхностное легирование стальных изделий Cr и Ni из транспортной легкоплавкой среды на основе эвтектики Pb-Bi. Использование данных элементов направлено на

единовременное повышение эксплуатационных характеристик поверхностных слоев обрабатываемых металлоизделий, в частности стойкости к износу и коррозии. Принимая во внимание особенности процессов, происходящих в ходе формирования однокомпонентных диффузионных слоев на основе хрома и никеля, справедливо предположить, что их одновременное использование в процессе металлизации позволит не только добиться требуемого уровня механических свойств, но и повысить интенсивность процесса диффузии. В процессе реакции хром стремится к образованию карбидов на первой стадии, тем самым оттягивая на себя углерод в составе стали. Процесс карбидообразования снижает барьерную функцию участвующего в нем углерода и обеспечивает никелю активное формирование твердого раствора с железом. Таким образом, в процессе реакции будет получен комплекснолегированный поверхностный слой, состоящий из нескольких уровней. Верхний уровень, состоящий из карбидов хрома; промежуточный уровень, содержащий твердые растворы никеля и хрома в железе; нижний уровень, упрочненный углеродом, не участвовавшим в процессе карбидообразования и оттесненным диффузионным потоком никеля. Трехуровневая структура диффузионного слоя обеспечивает повышенную твердость на поверхности, обусловленную наличием карбидов и достаточную пластичность за счет наличия никеля.

3.3 Защита от высокотемпературного окисления

Ранее было заявлено, что осуществление процесса поверхностного легирования из среды расплавов легкоплавких металлов при отказе от вакуумного оборудования возможно лишь при минимизации или полном исключении высокотемпературных окислительных процессов, возникающих как на поверхности транспортной жидкометаллической среды, так и на поверхности обрабатываемого изделия.

Формирование оксидов и шлака на поверхности расплава, а также окисление обрабатываемого изделия в момент его пребывания в нагревательной камере печи и до момента погружения в расплав, может привести к

значительному замедлению процесса или вовсе исключить его протекание. Наличие оксидов напрямую влияют на качество формируемых диффузионных слоев. В работе [121] наблюдалось образование диффузионного покрытия не на всех участках поверхности со значительным количеством пор и иных дефектов.

Одним из перспективных способов защиты от высокотемпературного окисления является применение специальных флюсов, описанное в работах [121, 124]. Несмотря на положительный результат, достигнутый в данных исследованиях, защита флюсом в большей степени направлена на изоляцию транспортного расплава от окисления и испарения и в меньшей степени обеспечивает защиту обрабатываемого изделия путем очистки его поверхности в момент погружения.

Для обеспечения всесторонней защиты от высокотемпературных процессов требуется комплексный подход, учитывающий все нюансы и возможные проблемы отказа от вакуумных печей, описанные в литературном обзоре данной работы. Так, успешным решением данной задачи может быть одновременное использование защитного высокотемпературного флюса и обдува реакционной камеры печи инертным газом.

Выбор вышеупомянутых защитных методов должен учитывать множество факторов, в большей степени это касается защитного флюса.

Флюс должен удовлетворять определенным требованиям [49]:

1. Высокая стойкость к разложению при длительных циклах изотермической выдержки;
2. Обеспечивать удаление оксидных пленок с поверхности обрабатываемого изделия;
3. Не вызывать коррозионного воздействия на изделие и транспортный расплав;
4. Быть инертным по отношению к материалу из которого изготовлен резервуар для транспортного расплава.
5. Образовывать на поверхности транспортного расплава сплошной однородный слой.

6. Иметь температуру плавления ниже температуры осуществления технологического процесса.

Очевидно, что для выполнения функции очистки обрабатываемого изделия, применяемые флюсы должны иметь определенный характер химического действия. В частности, для восстановления образующихся оксидных пленок флюс должен быть восстановительным, при этом степень его эффективности должна быть охарактеризована как коррозионная, для возможности удаления твердых остатков продуктов окисления.

На данный момент, в промышленности используется огромное множество функциональных флюсов, однако, их применение не позволяет добиться требуемого уровня качества. Во многом, это обусловлено низкой химической активностью, а также потерей функциональных свойств в силу длительности термообработки и взаимодействию с воздушной средой [121, 75, 71]. Также, большинство промышленных флюсов после плавления образует пористую структуру, не обеспечивающую изоляцию расплава от окружающей среды.

Наибольший интерес вызывают составы, представляющие в расплавленном состоянии стекловидную массу, изолирующую защищаемую поверхность от контакта с кислородом.

Одним из таких составов является широко используемый при высокотемпературной пайке тетраборат натрия ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) – бура. Температура плавления состава - 664 °С, при нагреве расплава до 741 °С происходит диссоциация на функциональные метаборат натрия и борный ангидрид [71, 75, 121]. Последний способен активно растворять оксиды и различные загрязнения металла, метабораты, в свою очередь реагируют с продуктами разложения оксидов и осуществляют их отведение от места образования [14, 60]. Длительность процесса напрямую зависит от наличия оксидов, при их полном удалении реакция прекращается.

Изобарно-изотермический расчет применения тетрабората натрия в качестве защитного флюса в технологии диффузионной металлизации из жидкометаллической среды, проведенный в исследовании [124, 96] показал, что

состав является весьма функциональным и действенным, способен удалять продукты образования оксидов без вреда транспортному расплаву и другим элементам, участвующим в технологическом процессе. Однако, экспериментально было доказано, что при применении данного флюса на поверхности стального образца было получено несплошное, пористое и неравномерно распределенное по поверхности никелевое диффузионное покрытие, что указало на его непригодность.

Расплавы солей, часто применяемые в металлургии, показали свою непригодность в силу низких эксплуатационных температур. Из-за данной особенности, уже при 800 °С наблюдался активный процесс испарения с последующей конденсацией солей на поверхности элементов термической установки [124, 96, 121]. Помимо того, что по мере испарения объем защитного слоя из соляного расплава на основе смеси солей (NaCl и Na₂CO₃) снижался, осаждение состава на рабочие элементы в дальнейшем могло привести к неисправностям и коррозии металлических частей.

В соответствии с изобарно-изотермическим расчетом, наибольшей эффективности удалось добиться при использовании высокотемпературного флюса CaO-Li₂CO₃-B₂O₃, процентное соотношение компонентов 20 %, 30 % и 50 % соответственно. Предложенный состав направлен на восстановление оксидных пленок на поверхности обрабатываемого изделия в момент его погружения в расплав, стекловидная структура, получаемая при полном плавлении состава, позволяет надежно и равномерно укрывать поверхность транспортной среды, тем самым изолируя ее от воздействия внешней среды [97].

Концентрации активных веществ подобраны с целью снижения порога температуры плавления флюса, так как важным условием является его жидкотекучее состояние в момент погружения образца [121].

Каждый компонент в составе выбранного флюса ориентирован на решение определенных задач. Так, оксид кальция (CaO) выполняет функцию стабилизации структуры состава, при длительной изотермической выдержке. Данный

компонент выступает в качестве связующего звена и обеспечивает способность флюса принимать вид стекловидной массы при плавлении [13].

Углекислый литий (Li_2CO_3) – поверхностно-активное вещество, которое путем снижения поверхностного натяжения состава обеспечивает его наилучшую смачивающую способность [102, 106]. Несмотря на высокую активность вещества, взаимодействие с диффузантами, обрабатываемыми изделиями и транспортной средой практически полностью отсутствует [14].

Борный ангидрид (B_2O_3) направлен на активное взаимодействие с оксидами транспортной жидкометаллической среды и обрабатываемого изделия. Взаимодействуя с оксидами происходит активное образование стеклообразных боратов, способных также выполнять функцию изоляции расплава от внешней среды [80].

Эффективность данного флюса в восстановлении оксидных пленок основных металлов доказана в работах [121, 97]. Также, при его применении был зафиксирован незначительный прирост эффективности процесса диффузионного насыщения, при том же времени выдержки, на поверхности был получен диффузионный слой большей толщины.

Несмотря на значительный потенциал применения флюсов, данной меры недостаточно для полноценного исключения высокотемпературных процессов в рабочей зоне термической установки. Угроза окалинообразования в ходе пребывания обрабатываемого изделия в нагревательной камере печи до момента погружения в транспортную среду неизбежна без дополнительных мер.

Количество оксидов и скорость их образования прямо пропорциональны времени пребывания изделия в воздушной среде печи в условиях технологических температур (900 - 1100 °С). Проведенные исследования доказали эффективность флюса в удалении оксидных пленок, но времени прохождения изделия через его слой на поверхности транспортного расплава недостаточно для полного восстановления возможного толстого слоя окалины.

Более того, принимая во внимание высокие требования к качеству обрабатываемых изделий, применяемых в ведущих отраслях промышленности,

изменение геометрических параметров и ухудшение качества поверхностных слоев изделий, вызванных окислением недопустимы.

Соответственно, необходима дополнительная мера, способная минимизировать окислительное влияние среды внутри нагревательной камеры. В большинстве технологий, описанных в пункте 1.3, для решения этой проблемы были использованы вакуумные печи, полностью исключаящие присутствие кислорода в зоне поверхностного легирования. Однако, проведенный литературный обзор показал, что применение подобного оборудования является одной из причин низкой заинтересованности технологией поверхностного легирования из жидкометаллической среды со стороны металлообрабатывающих производств. Подобное оборудование отличается высокой стоимостью, а также сложностью эксплуатации и обслуживания.

Одним из решений является использование инертного газа, исключаящего окислительное влияние воздушной среды при ее вытеснении из рабочего объема термической камеры. Учитывая необходимость адаптации технологии поверхностного легирования к условиям металлообрабатывающих предприятий, крайне актуально предложить метод защиты и осуществления технологического процесса с использованием существующего на предприятии термического оборудования с незначительными доработками. Так как большинство термических печей не являются герметичными, полного удаления воздушной среды с заполнением нагревательной камеры инертным газом добиться невозможно, поэтому единственно верным решением является применение метода продува рабочего объема печи.

Данный метод направлен на постепенную подачу инертного газа в рабочую зону печи, где за счет более высокой плотности, подаваемый газ постепенно вытесняет воздушную среду до полного ее удаления. Постоянный подпор газа обеспечивает продолжительность процесса защиты от окисления.

Газовые атмосферы широко применяются в промышленности при термической обработке различных материалов. Они могут быть использованы как для улучшения свойств обрабатываемого материала, так и выполнять исключительно

защитную функцию, будучи к нему инертными. По характеру воздействия на обрабатываемые материалы подразделяют: насыщающие, восстановительные и инертные газовые среды.

Насыщающие среды предназначены для насыщения обрабатываемых изделий потенциалом определенного химического элемента, например, при газовой цементации и азотировании.

Восстановительные среды содержат высокую концентрацию водорода, восстановительная способность которого при взаимодействии с поверхностью изделия полностью удаляет возможные оксиды и обеспечивает ювенильность.

Так как предлагаемая концепция предполагает применение газового продува совместно с высокотемпературным флюсом, роль активного вещества, способствующего восстановлению высокотемпературных оксидов на поверхности обрабатываемых металлоизделий отдана последнему. Соответственно, применение дорогостоящих восстановительных газовых сред нецелесообразно, также стоит учитывать повышенный класс опасности данных веществ и токсикологическое воздействие на организм человека.

По данному принципу для продува была выбрана инертная среда. Наибольшее распространение в промышленности получили аргон и гелий, применяемые в различных вариациях степени чистоты.

Принцип продува и вытеснения нежелательной среды из реакционной камеры может быть достигнут при разности плотности вытесняемого и вытесняющего газов, где плотность последнего должна быть выше. По этому принципу гелий не может быть использован для данной задачи, плотность при нормальных условиях которого составляет $0,178 \text{ кг/м}^3$. Для сравнения, плотность воздуха при тех же условиях составляет $1,205 \text{ кг/м}^3$. В данном случае инертный газ будет улетучиваться из объема печи быстрее вытеснения воздушной среды.

Таким образом, наиболее подходящей средой является аргон, плотность которого при нормальных условиях составляет $1,7839 \text{ кг/м}^3$, что в полной мере удовлетворяет требованиям.

3.4 Технологические параметры поверхностного легирования стальных изделий из среды легкоплавких металлов

При осуществлении любой технологии химико-термической обработки, важнейшую роль играют технологические режимы процессов, отвечающие за качество получаемых покрытий и слоев. В технологии поверхностно легирования из среды расплавов легкоплавких металлов к основным контролируемым параметрам относятся температура и продолжительность изотермической выдержки. В конечном счете, именно эти параметры регулируют структуру, толщину, скорость формирования диффузионных слоев.

Как известно из теории диффузии, интенсивность процесса взаимного массопереноса прямо пропорциональна температуре, при которой этот процесс протекает, что подтверждается законом Фика, справедливым как при диффузии в жидкостях, так и в твердых телах [28]. Так, оптимально подобранная температура выдержки позволит при меньшем времени формировать диффузионные слои достаточной толщины для их применения в машиностроении и иных отраслях промышленности.

Стоит отметить, что образование химических соединений, твердых растворов и иных агломерации, способствующих приобретению изделием требуемых характеристик, происходит при строго определенных температурах.

В большинстве работ [18, 20, 21], посвященных получению поверхностнолегированных слоев на металлоизделиях, рекомендуемый интервал технологических температур от 900 до 1100 °С. Обоснование нижнего температурного предела обусловлено началом процесса растворения диффузанта в транспортной среде, переходом их в атомарное состояние для адсорбции поверхностью обрабатываемого изделия. Увеличение температуры будет способствовать интенсификации данного процесса. Верхний температурный предел обусловлен необходимостью сохранения рабочих характеристик сердцевины обрабатываемого изделия, химический состав которой не меняется в ходе диффузионных процессов [97]. При температуре свыше 1100 °С в

большинстве конструкционных сталей наблюдается значительное укрупнение зерна, образование диффузионной пористости и прочие процессы, несовместимы с качественным и безопасным применением готового изделия.

В результате множества проведенных экспериментальных исследований [97, 121], а также с помощью математического планирования эксперимента [97] из вышеуказанного интервала была определена температура, наиболее благоприятная для осуществления технологии получения качественных диффузионных слоев, которая составила 950 °С.

Продолжительность изотермической выдержки отвечает за глубину формирования диффузионного слоя. Очевидно, что глубина проникновения диффузанта в толщу металлоизделия прямо пропорциональна времени. Однако, длительный режим выдержки и большая глубина проникновения не является гарантом качества формируемого слоя.

Так как при формировании диффузионного слоя распределение диффузантов на поверхности металлоизделия происходит по градиенту концентрации, где концентрации снижается от поверхности изделия к его центру, длительная выдержка будет способствовать повышению концентрации диффузанта. Встречный диффузионный поток, при этом, продолжит миграцию элементов изделия в транспортный расплав, что снизит вероятность формирования полезных соединений по типу интерметаллидов, химических соединений и карбидов [14, 61, 101].

Более того, длительность процесса значительно повышает затраты на эксплуатацию термического оборудования, что в условиях металлообрабатывающих предприятий является не рентабельным.

В работах [116, 97, 114, 111] было подтверждено, что наибольшая интенсивность формирования диффузионного никелевого слоя на поверхности стального образца при температуре 950 °С наблюдалась в первые два часа выдержки, далее скорость диффузии сокращалась.

В исследовании [97] проводилось формирование никелевого диффузионного слоя на сталях марок СтЗкп, 45 и У7 из транспортного расплава

на основе эвтектики свинец-висмут. Насыщение проводилось при температурах 950 °С, 1000 °С, 1100 °С и 1200 °С в течение 10 часов. Несмотря на то, что наибольший прост толщины диффузионного слоя был получен при наибольшем значении температуры, исследование структуры шлифа показало значительное увеличение зерен, и, как следствие утрату изделием механических характеристик центральной части.

Как известно, интенсивность процесса поверхностного легирования также может быть повышена при выполнении следующих условий:

1. Совмещение процесса адсорбции диффузанта с удалением оксидных пленок, формирующихся на поверхности обрабатываемых изделий;
2. Достижением равновесной концентрации системы расплав-изделие;
3. Ускорение процесса диффузии [106].

Выбранный в данном исследовании температурный режим в 950 °С обусловлен несколькими факторами:

1. Достаточной активностью диффузионных процессов;
2. Формированием сплошного поверхностнолегированного слоя;
3. Получением мелкозернистой структуры сердцевины обрабатываемого изделия;
4. Большей экономической эффективностью.

Несмотря на то, что большинством исследований было показано, что при данной температуре процесс диффузии протекает медленнее практически в 1,5 раза по сравнению с верхним значением интервала технологических температур, этот эффект нивелируется за счет функционального флюса $\text{CaO-Li}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, способствующего возможности одновременного протекания процессов адсорбции и удаления оксидных пленок с поверхности обрабатываемого изделия.

3.5 Рекомендации к технологии поверхностного легирования из среды расплавов легкоплавких металлов

Технологический переход к использованию стандартного оборудования при исключении вакуумных печей в технологии поверхностного легирования из

среды расплавов легкоплавких металлов требует комплексного подхода, обеспечивающего получение качественных, бездефектных поверхностнолегированных слоев за счет исключения окислительных факторов и правильного подбора режимов обработки.

Проведенное исследование позволяет дополнить описанный в пункте 2.4. данной работы алгоритм исполнения технологического процесса.

1. Процесс продувки нагревательной камеры печи должен проводиться с начала пуска установки для обеспечения полного удаления окислительной воздушной среды, с постоянным поддержанием уровня инертности. Данная особенность обусловлена тем, что образование любых оксидов препятствует процессу массопереноса. Окисление большинства конструкционных сталей начинается уже после 200 °С, видимая окалина возникает при 300 °С. Данная операция направлена на исключения окисления в момент пребывания обрабатываемого изделия в камере установки до момента погружения в транспортный расплав.

2. Слой защитного флюса должен быть достаточной толщины для выполнения функции восстановления оксидных пленок на поверхности обрабатываемого изделия. Для этого количество состава, в расплавленном виде помещаемого на поверхность защищаемого транспортного расплава, должно быть не менее 10% от объема резервуара.

3. Погружение обрабатываемого изделия в расплав должно производиться постепенно, что также обеспечит протекание восстановительных реакций оксидных пленок и флюса;

4. Во избежание неравномерного проникновения элементов диффузанта в поверхность образца, характеризующегося как процесс зональной ликвации [95], необходимо периодически осуществлять перемешивание транспортного расплава путем нескольких поднятий и опусканий штока на высоту не более 15 мм. Также перемешивание расплава необходимо в ходе его насыщения легирующими элементами.

3.6 Выводы по третьей главе

1. Определены особенности взаимодействия легирующих элементов, транспортной среды и обрабатываемых изделий.

2. Теоретически обоснован выбор транспортной жидкометаллической среды для осуществления процесса поверхностного легирования из среды расплавов легкоплавких металлов. Наибольшая эффективность процесса массопереноса в рассматриваемых условиях может быть достигнута путем применения эвтектического расплава Pb-Bi, полностью отвечающего требованиям к транспортной среде.

3. Определены схемы протекания диффузионных процессов в системе диффузانت – расплав – изделие, при использовании некарбидообразующих, карбидообразующих легирующих элементов, а также их совместного применения.

4. Обоснован выбор легирующих Cr-Ni комплексов для формирования на поверхности стальных изделий диффузионных слоев. Выбранный комплекс полностью удовлетворяет требованиям для протекания процесса массопереноса и в полной мере обеспечивает требуемый уровень свойств, в частности повышение стойкости поверхностного слоя к коррозии и износу.

5. Обоснована концепция способа защиты транспортного расплава и обрабатываемого изделия от процессов высокотемпературного окисления путем совместного применения высокотемпературных флюсов и продува нагревательной камеры инертным газом. Инертная среда исключает взаимодействие обрабатываемого изделия и элементов установки с окислительной воздушной средой, в то время как флюс способствует восстановлению возможных окислов на поверхности изделия в момент его погружения, а также исключает испарение компонентов транспортного расплава в ходе изотермической выдержки.

6. Теоретически обоснован выбор технологических параметров осуществления процесса поверхностного легирования из среды расплавов легкоплавких металлов. Определено, что наиболее благоприятной для протекания

процессов массопереноса является температура 950 °С, обеспечивающая достаточную интенсивность процесса и качество сердцевины обрабатываемого изделия, неподверженного легированию.

7. Выработаны рекомендации к осуществлению процесса поверхностного легирования в условиях отказа от вакуумного оборудования.

ГЛАВА 4 ИЗУЧЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНОЛЕГИРОВАНЫХ СЛОЕВ

4.1 Анализ микроструктуры

Анализ микроструктуры металлографических образцов после их обработки по разработанной технологии поверхностного легирования из среды расплавов легкоплавких металлов с предложенным способом защиты от высокотемпературного окисления предполагал исследование поперечных шлифов на металлографическом микроскопе, с целью определения таких критериев качества поверхностного слоя как: толщина формируемого слоя, отсутствие дефектов в виде пор и включений, а также равномерности распределения слоя по поверхности.

Шлифы были изготовлены из обработанных по разработанной технологии цилиндрических образцов из стали 20. В качестве легирующих элементов были использованы Cr, Ni и их совместное применение. Для всех случаев был выбран единый режим термообработки, предполагающий изотермическую выдержку при 950 °С в течение 4-х часов, обоснованный в пункте 3.4.

Проведенный после диффузионной металлизации визуальный осмотр образцов во всех случаях показал наличие сплошного металлизированного слоя, без видимых макроскопических дефектов, что предварительно позволяет судить о действенности предложенного способа защиты от высокотемпературного окисления, включающего продув камеры термической печи инертным аргоном и применение функционального флюса $\text{CaO-Li}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$.

Далее, на рисунках 4.1-4.3 представлены микроструктуры поперечных шлифов образцов с поверхностным легированием Cr, Ni и Cr-Ni соответственно.

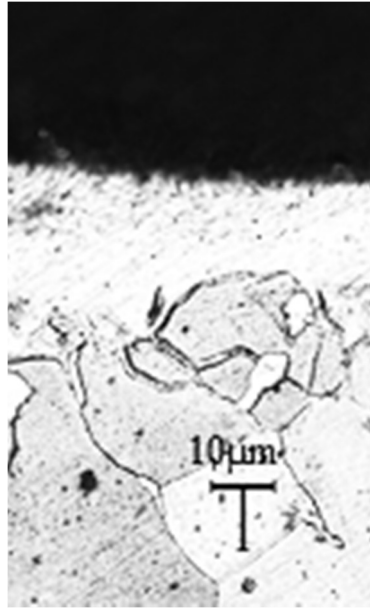


Рисунок 4.1 – Микроструктура Ni диффузионного слоя на стали 20
($t=950\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau=4$ часа) $\times 500$

Видимый однокомпонентный никелевый поверхностнолегированный слой представляет собой сплошное, бездефектное покрытие. Анализ микроструктуры не выявил дефектов в виде пор и включений, характерных для диффузионных покрытий, полученных в условиях окислительной атмосферы. Средняя толщина видимого никелевого слоя составила 17 мкм

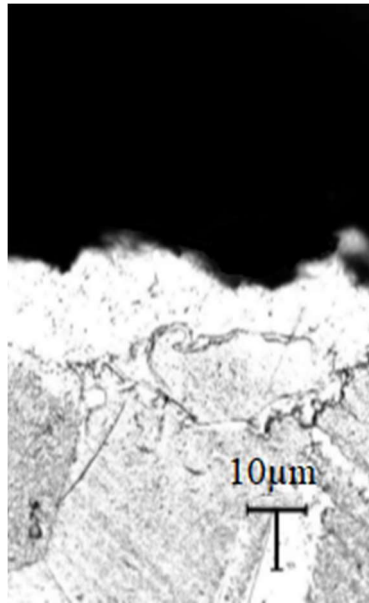


Рисунок 4.2 - Микроструктура Sr диффузионного слоя на стали 20
($t=950\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau=4$ часа) $\times 500$

Дефекты покрытия на однокомпонентном поверхностнолегированном слое на основе хрома также не зафиксированы. Средняя толщина видимого слоя составила 16 мкм.

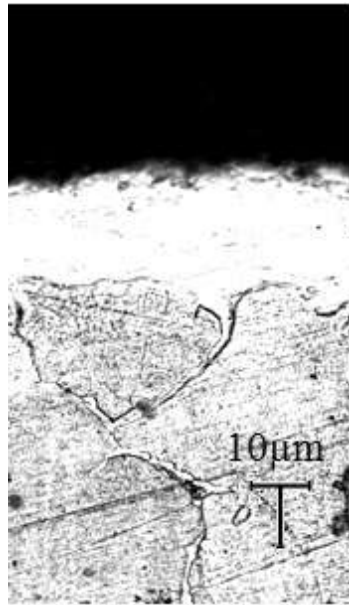


Рисунок 4.3 - Микроструктура Cr-Ni диффузионного слоя на стали 20
($t=950\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau=4$ часа) $\times 500$

Комплекснолегированный Cr-Ni диффузионный слой на поверхности стали 20, полученный по описываемой технологии также был сформирован без дефектов, препятствующих эксплуатации обрабатываемых изделий. Поры и включения не зафиксированы. Средняя толщина видимой области составила 14 мкм.

Во всех трех случаях толщина видимого диффузионного слоя при одинаковых технологических условиях оказалась разной. Это связано с разностью механизма диффузии в случае карбидо- и некарбидообразующих легирующих элементов, особенности которых описаны в пункте 3.2. Стоит отметить, что диффузионным покрытиям характерно двухуровневое строение, включающее видимую область и область диффузионного проникновения, которую невозможно зафиксировать на шлифе визуально. Для этого рекомендуется исследование распределения микротвердости, изменение которого позволит зафиксировать изменения микротвердости в зависимости от изменения состава диффузионного слоя.

Отсутствие пор и включений свидетельствует о работоспособности предлагаемого метода защиты от высокотемпературного окисления.

Применяемый защитный флюс $\text{CaO-Li}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ обладает достаточной газонепроницаемостью, что подтверждается качеством полученного однокомпонентного никелевого диффузионного слоя, где никелю характерна склонность к образованию пористости.

Использование инертного газа на протяжении всего процесса формирования диффузионных слоев исключило образование окалины на образцах в момент их помещения в нагревательную камеру, что способствовало сохранению ювенильной поверхности, полученной при подготовке.

4.2 Определение элементного состава поверхностнолегированных слоев

Результаты определения элементного состава поверхностнолегированных слоев на образцах из стали 20 представлены в таблицах 4.1-4.3.

Таблица 4.1 – Элементный состав поверхностнолегированного Ni слоя от поверхности к центру образца

Расстояние от поверхности, мкм	Массовая доля элемента, %					
	Si	S	Mn	Fe	Ni	Cr
0	0	0	0	58,53	41,47	0
5	0	0	0	62,11	37,85	0,04
10	0,12	0	0,54	70,11	29,12	0,11
15	0	0	0	76,37	23,45	0,18
20	0	0,05	0	85,54	14,21	0,2
25	0	0	0	93,78	6,02	0,2
30	0	0	0	96,73	3,07	0,2

В случае однокомпонентного легирования Ni, его содержание на поверхности составило 41,47 %. По мере продвижения к центру образца, наблюдалось равномерное снижение концентрации.

Зависимость распределения Ni и Fe в исследуемой области представлено на графике рисунка 4.4.



Рисунок 4.4 – Распределение концентрации Ni и Fe в области поверхностного легирования

Таблица 4.2 – Элементный состав поверхностнолегированного Cr слоя от поверхности к центру образца

Расстояние от поверхности, мкм	Массовая доля элемента, %					
	Si	S	Mn	Fe	Ni	Cr
0	0	0	0,23	64,06	0,03	35,68
5	0,16	0	0	70,98	0,12	28,74
10	0	0	0	77,68	0,14	22,18
15	0,22	0	0	82,99	0,14	16,65
20	0	0	0	89,65	0,2	10,15
25	0	0	0	94,58	0,21	5,21
30	0	0	0	96,7	0,22	3,08

Концентрация Cr на поверхности области легирования составила 35,68 %, данные значения соответствуют содержанию в данной области карбидов группы $Cr_{23}C_6$. Дальнейшее снижение концентрации в области от 28,74% до 16,65% указывает на присутствие карбидов группы Cr_7C_3 .

Зависимость распределения Cr и Fe в области поверхностного легирования представлена на рисунке 4.5.

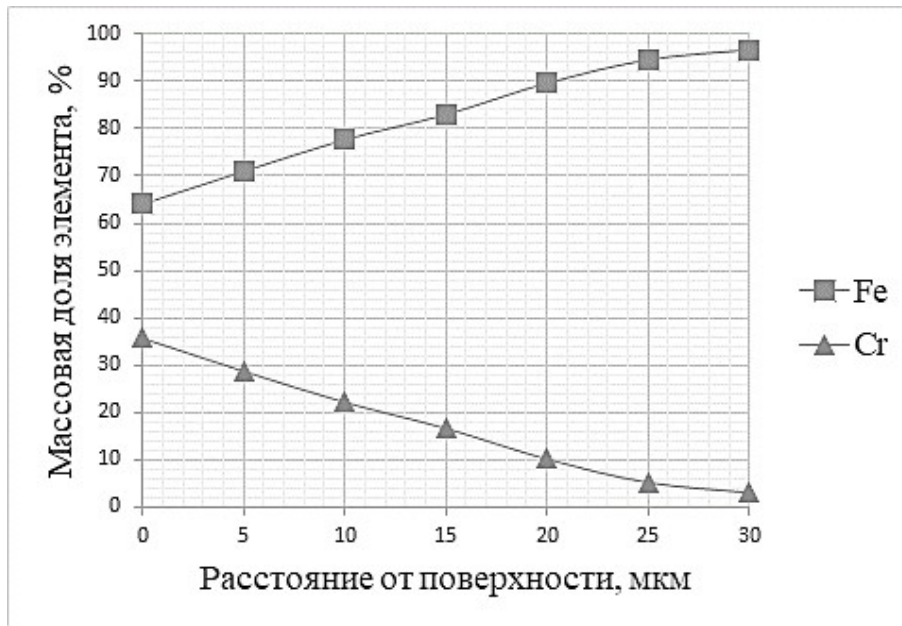


Рисунок 4.5 – Распределение концентрации Ni и Fe в области поверхностного легирования

Таблица 4.3 – Элементный состав поверхностнолегированного Cr-Ni слоя от поверхности к центру образца

Расстояние от поверхности, мкм	Массовая доля элемента, %					
	Si	S	Mn	Fe	Ni	Cr
0	0	0	0	55,31	23,25	21,44
5	0,17	0,03	0	61,21	20,34	18,25
10	0	0	0	68,97	16,21	14,82
15	0	0	0	77,2	12,47	10,33
20	0	0	0,34	83,38	8,34	7,94
25	0	0	0	93,46	4,46	2,08
30	0	0	0	96,37	2,12	1,51

При комплексном легировании, концентрация легирующих компонентов на поверхности составила 23,25% для никеля и 21,44% для хрома.

Зависимость распределения Cr, Ni и Fe в области поверхностного легирования приведена на рисунке 4.6.



Рисунок 4.6 – Распределение концентрации Ni и Fe в области поверхностного легирования

4.3 Оценка распределения микротвердости

Измерение микротвердости является крайне важным исследованием в изучении диффузионных покрытий. Градиентное распределение концентрации легирующих элементов (диффузантов), с большей концентрацией у поверхности, а также особенность формирования структуры покрытия и переходного слоя покрытие-основной металл приводит к тому, что диффузионный слой разделен на две основные зоны: видимую и невидимую (диффузионную). Видимая зона отчетливо видна и может быть успешно исследована на примере поперечного шлифа, что подтверждено в пункте 4.1. В диффузионной зоне концентрация диффузантов и полученных в ходе протекания процесса химических соединений, интерметаллидов и твердых растворов незначительно, и не может быть проявлено при стандартном травлении структуры химическими реактивами. Однако, для данной области также характерно изменение свойств, в частности показателей твердости. Таким образом, при проведении измерений микротвердости диаметрально от поверхности к центру изделия, при постоянном шаге измерений можно получить данные, свидетельствующие о ее изменении в соответствии с концентрацией диффузантов и формируемой структурой.

Результаты измерений распределения микротвердости по глубине образцов из стали 20 с однокомпонентным и комплексным Cr-Ni диффузионным слоем представлены на рисунке 4.4.

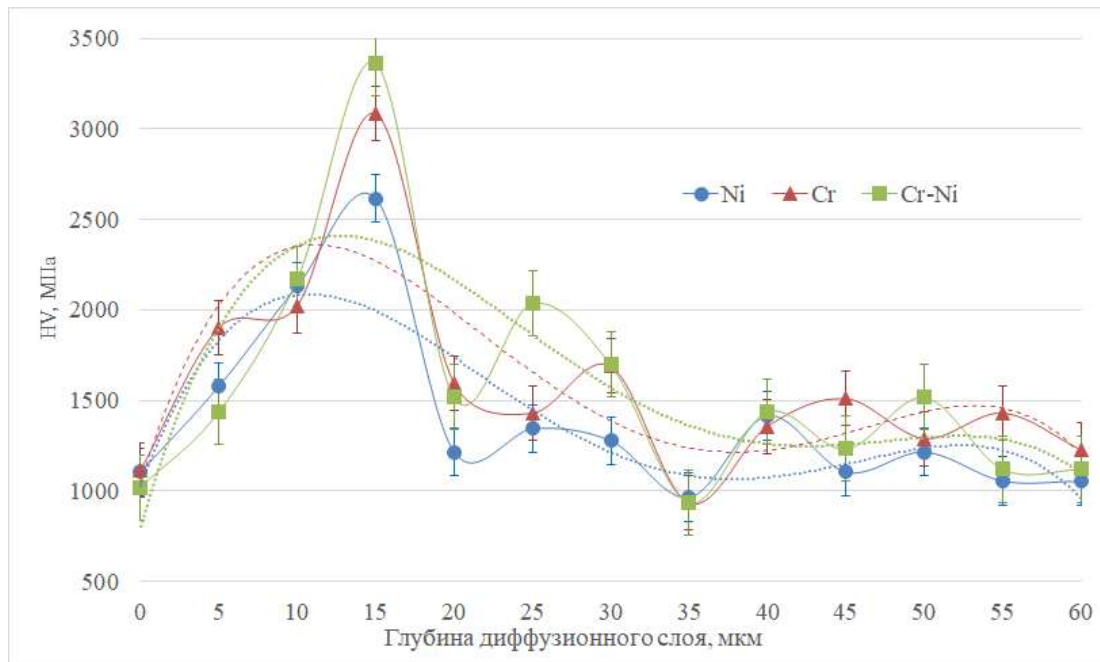


Рисунок 4.4 – Распределение микротвердости диффузионных покрытий на образцах из стали 20

Исходя из полученных результатов, во всех трех случаях прослеживается тенденция роста микротвердости от поверхности к центру изделия до пиковых значений с последующим убыванием значений и выходом на плато, соответствующее микротвердости необработанного изделия.

Учитывая особенности формирования диффузионных слоев из карбидообразующих и некарбидообразующих элементов, описанный в пункте 3.2, внешнему слою покрытия характерна повышенная концентрация легирующей компонент. В случае покрытия на основе никеля, слой преимущественно состоит из упорядоченного твердого раствора FeNi, с содержанием никеля до 41,47 %, толщина данного слоя, исходя из данных определения микротвердости, находится в диапазоне от 8 до 10 мкм. Дальнейший прирост микротвердости и пиковое значение в области 10 – 15 мкм от поверхности, равное 2615 МПа обусловлено образованием в данном слое упорядоченного твердого раствора Fe₃Ni, где содержание никеля снижено до 23,45 %. Колебания микротвердости от

20 до 40 мкм объясняются изменениями концентрации углерода, оттесняемого диффундирующим никелем вглубь изделия. Таким образом, истинная глубина поверхностнолегированного никелевого слоя составляет 30-35 мкм, при видимом слое в 17 мкм.

Однокомпонентный поверхностнолегированный слой на основе Cr имеет схожую траекторию изменения микротвердости, однако в данном случае значительный прирост микротвердости обусловлен образованием двух уровней карбидов. Внешний уровень состоит из карбидов группы $Cr_{23}C_6$, глубже залегает слой с повышенным содержанием карбидов группы Cr_7C_3 . Глубина данного слоя составляет от 15 до 16 мкм, при пиковых значениях микротвердости в 3080 МПа. Резкое снижение значений твердости характерно для снижения содержания углерода, участвовавшего в процессе образования карбидов. Истинная глубина диффузионного слоя на основе хрома составляет 35 мкм, и обусловлена расположением в данной области участка, обедненного углеродом, после которого следует плавный выход значений на уровень свойственный необработанному материалу.

В случае комплексного легирования, при одновременном использовании Ni и Cr наблюдается значительный прирост микротвердости в области 13-14 мкм от поверхности, с пиковым значением в 3361 МПа, высокая твердость которого обусловлена образованием твердых растворов карбида хрома в никеле. Упроченной области также характерно наличие твердого раствора FeNi и карбидов хрома. В области от 33 до 34 мкм наблюдается обедненный углеродом слой, по мере приближения к сердцевине изделия принимающий значения необработанного изделия. Данный уровень также соответствует истинной глубине поверхностнолегированного Cr-Ni слоя.

Для подтверждения объективности данных, приведенных на графике рисунка 4.4 была проведена статистическая обработка результатов.

Совокупность полученных значений диагоналей отпечатка индентора подчиняется закону нормального распределения, в соответствии с которым

среднее значение диагонали \bar{l} определяется как среднее арифметическое результатов измерений по формуле (4.1):

$$\bar{l} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n l_i, \quad (4.1)$$

где $\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n l_i$ – сумма значений диагоналей отпечатка индентора в делениях микрометра; n – количество замеров.

Погрешность отдельных измерений s равна среднему квадратическому отклонению и определяется по формуле (4.2):

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (l_i - \bar{l})^2}{n-1}}, \quad (4.2)$$

где $\sum_{i=1}^n (l_i - \bar{l})^2$ – сумма квадратов отклонения от среднего значения.

Коэффициент вариации ω определяется отношением погрешности отдельных измерений и среднего значения диагонали и рассчитывается по формуле (4.3):

$$\omega = \frac{s}{\bar{l}} * 100\% \quad (4.3)$$

Доверительный интервал зависит от вышеописанных значений \bar{l} , s и табличных значений критерия Стьюдента t , выбираемых исходя из количества измерений. Так Δl определялась по формуле (4.4):

$$\Delta l = \frac{s}{\sqrt{n}} t \quad (4.4)$$

\bar{d} , d_{max} , d_{min} – среднее, максимальное и минимальное значения диагонали отпечатка индентора соответственно, определяемые по формулам (4.5-4.7):

$$\bar{d} = A\bar{l}, \quad (4.5)$$

$$d_{max} = A(\bar{l} + \Delta l), \quad (4.6)$$

$$d_{min} = A(\bar{l} - \Delta l), \quad (4.7)$$

где A – цена деления градуировки измерительного барабана окуляр-микрометра.

Среднее значение микротвердости H определялось исходя из значений нагрузки P и угла между противоположными гранями α и соответствует формуле (4.8):

$$H = \frac{2P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1.8544 \frac{P}{d^2} \quad (4.8)$$

Таблица 4.3 – Результаты статистической обработки замеров микротвердости Cr-Ni диффузионных слоев

№ изм.	l_i	$l_i - l_{cp}$	$(l_i - l_{cp})^2$	s	$\omega, \%$	Δl	d	d_{max}	d_{min}	H_μ	H_{min}	H_{max}
							МКМ			МПа		
1	44,52	7,15	51,17	6,14	16,45	5,21	11,20	9,64	12,77	1447,68	1955,67	1114,67
2	37,52	0,15	0,02									
3	30,52	-6,84	46,86									
4	24,52	-12,8	165,02									
5	36,52	-0,84	0,71									
6	31,52	-5,84	34,17									
7	34,52	-2,84	8,10									
8	46,52	9,15	83,79									
9	37,52	0,15	0,02									
10	40,52	3,15	9,94									
11	36,52	-0,84	0,71									
12	42,52	5,15	26,56									
13	42,52	5,15	26,56									
l_{cp}	37,36	-	453,69									

Учитывая полученные данные можно судить о том, что приведенные значения параметров микротвердости для поверхностнолегированных слоев укладываются в среднестатистический разброс и объективно характеризуют зависимость, представленную на графике рисунка 4.4

4.4 Оценка стойкости покрытий к коррозии в различных средах

Оценка стойкости к коррозионным поражениям полученных образцов из стали 20 с поверхностнолегированными слоями на основе Cr, Ni и их комплексом проводилась в соответствии с ГОСТ Р 9.905-2007 [43]. Исследование предполагало испытания на общую коррозию образцов в агрессивных средах различной концентрации. Испытания проводились при нормальных условиях в течение 720 ч.

Для сравнения эффективности обработки по предлагаемой технологии поверхностного легирования, испытанию был подвержен образец свидетель, изготовленный из стали 20 без предварительной обработки.

Для моделирования агрессивного воздействия химических среды были использованы водные растворы кислот и щелочей различной концентрации, а

именно: 10 и 40 % растворы KOH, 10 % растворе NaCl, 5 % растворах HCl и H₂SO₄. Использование данных реактивов обусловлено тем, что их влияние приближено к воздействию, оказываемому на поверхность изделий, эксплуатируемых в широком спектре отраслей промышленности, в том числе с целью хранения и транспортирования химического и нефтехимического сырья, технологических жидкостей, компонентов пищевой и текстильной промышленности.

Результаты сравнительных испытаний на общую коррозию представлены в таблице 4.4

Таблица 4.4 – Скорость коррозии образцов из стали 20 без обработки и с поверхностным легированием

Тип образца	Скорость к коррозии в среде испытания				
	10% KOH	40% KOH	10% NaCl	5% HCl	5% H ₂ SO ₄
	мм/год	мм/год	мм/год	мм/год	мм/год
Сталь 20 без обработки	0,01	0,05	0,5	5,0	7,0
Сталь 20 легирование Ni	0,003	0,001	0,004	0,5	0,45
Сталь 20 легирование Cr	0,001	0,001	0,05	0,45	0,45
Сталь 20 комплекс Cr-Ni	0,001	0,005	0,03	0,35	0,045

Результаты испытаний показали, что поверхностное легирование с формированием как однокомпонентных диффузионных слоев на основе Cr и Ni, так и при их комплексном применении позволяет добиться значительного снижения скорости коррозии в представленных химических реагентах.

Как видно из таблицы, значения скорости коррозии для всех поверхностнолегированных образцов имеют близкие значения, однако, учитывая лучшие показатели микротвердости, зафиксированные в пункте 4.3, образцы с комплексным Cr-Ni диффузионным слоем имеют преимущество.

Так, скорость коррозии образцов из стали 20 с Cr-Ni поверхностнолегированным слоем в 10 и 40 % растворах щелочи (KOH) снизилась в 10 раз, в 10 % соляном растворе (NaCl) – в 16 раз, в 5 % растворе соляной кислоты – в 14 раз, а в 5 % растворе серной кислоты – в 15 раз.

Стойкость к коррозии достигнута за счет значительного уровня пассивации поверхностных слоев, содержащих достаточно количество хрома и никеля.

4.5. Анализ параметров износостойкости диффузионных покрытий

Исследование параметра износостойкости выполнено методом склерометрии, описанным в пункте 2.3. Износостойкость покрытия H_c характеризуется шириной склерометрической борозды b_{cp} , вычисленной как среднее арифметическое результатов как минимум пяти измерений. H_c , в свою очередь, определяется отношением постоянной нагрузки P к ширине проекции царапины b_{cp} .

Нанесение склерометрических борозд проводилось с помощью индентора микро-Виккерс и нагружающего устройства микротвердомера ПМТ-3 с постоянной нагрузкой 10 г.

На рисунке 4.5 показаны склерометрические борозды на поверхности образцов с однокомпонентными покрытиями на основе Cr и Ni, а также с комплекснолегированным Cr-Ni слоем. На фотографиях видна разница ширины склерометрических борозд, свидетельствующая об изменении параметра износостойкости. Меньшей ширине соответствует большее значение искомого параметра.

Для определения влияния поверхностнолегированного диффузионного слоя на изменение параметра износостойкости, измерения также были выполнены на образце стали 20 без предварительной обработки.

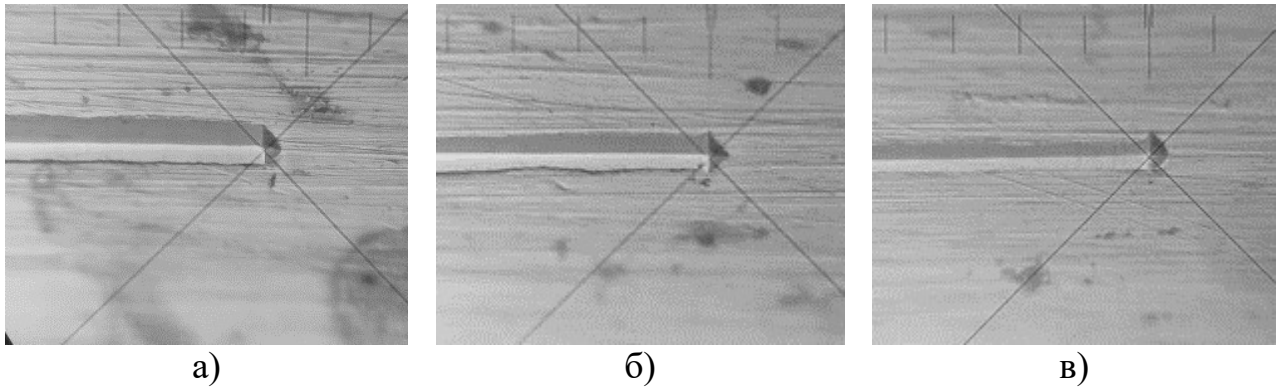


Рисунок 4.5 – Поверхность образцов со склерометрическими бороздами: а). Ni диффузионный слой; б). Cr диффузионный слой $\times 200$; в). Cr-Ni диффузионный слой $\times 200$

Полученные результаты измерений параметра износостойкости представлены на столбчатой диаграмме (Рисунок 4.6).

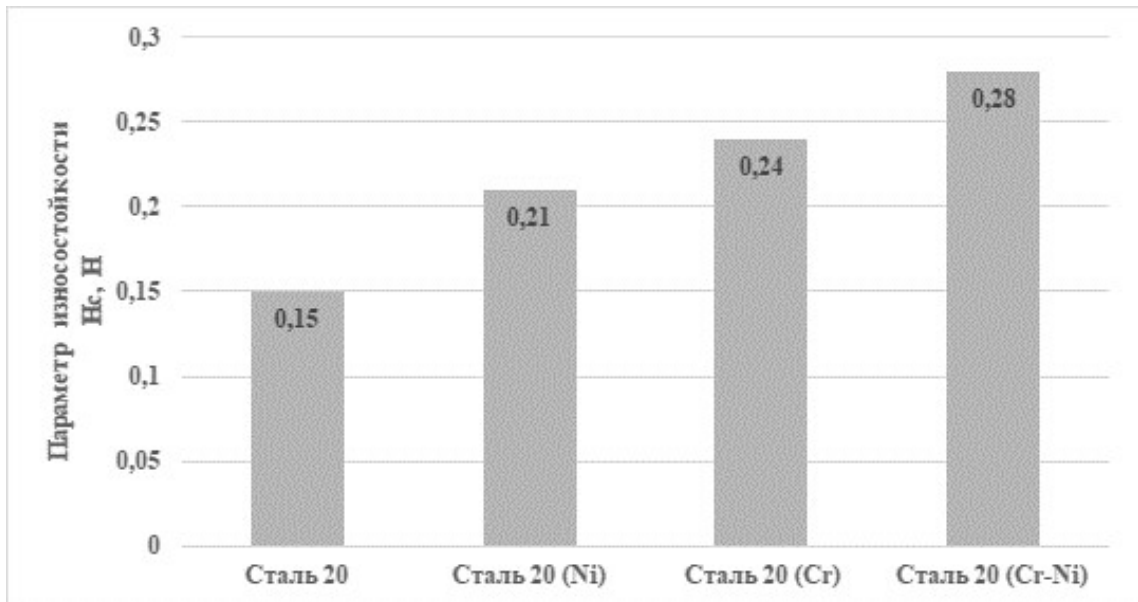


Рисунок 4.6 – Результаты измерения параметров износостойкости поверхностнолегированных образцов в сравнении с исходным материалом

Все поверхностнолегированные образцы показали прирост износостойкости, где наибольшее значение показателя получено у образца с комплексным Cr-Ni слоем – 0,28 Н. При этом значение практически в 2 раза превышает параметры необработанного образца из стали 20.

4.6 Выводы по четвертой главе

1. Экспериментально подтверждено, что одновременное использование защитного флюса на поверхности транспортного расплава и продува нагревательной камеры печи инертным газом (аргоном) для исключения высокотемпературного окисления способствует получению однородных, сплошных поверхностнолегированных слоев, воспроизводящих поверхность обрабатываемых металлоизделий.

2. Анализ металлографических поперечных шлифов позволил зафиксировать видимую глубину поверхностнолегированных слоев на основе Cr, Ni и их комплекса, глубина видимого слоя составила 17, 16 и 14 мкм соответственно.

3. Исследование распределения микротвердости показало истинную глубину формирования поверхностнолегированных слоев на образцах из стали 20, включающую видимую и диффузионную зоны, для однокомпонентного слоя на основе Cr эта величина составила 30-35 мкм, для Ni – 35 мкм, для Cr-Ni – 33-34 мкм.

4. Максимальные показатели микротвердости характерны для комплекснолегированного Cr-Ni диффузионного слоя, пиковые значения которой составили 3361 МПа за счет образования твердых растворов карбида хрома в никеле.

5. Статистическая обработка результатов определения микротвердости показала, что значения измерений укладываются в среднестатистический разброс.

6. Определено, что поверхностнолегированные слои на основе Cr и Ni в несколько раз снижают скорость коррозии образцов из стали 20 в различных агрессивных средах. Наиболее значимые показатели зафиксированы для комплексного Cr-Ni слоя, где скорость коррозии в 10 и 40 % водном растворе КОН снизилась в 10 раз, в 10 % растворе NaCl в 16 раз, в 5 % растворе HCl в 14 раз, в 5 % водном растворе H₂SO₄ в 15 раз.

7. Комплекснолегированный Cr-Ni диффузионный слой на поверхности стали 20 показал наилучшие значения параметров износостойкости,

определенных методом склерометрии, значения параметра после обработки в 2 раза превысили значения для необработанного материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации разработан способ, позволяющий при исключении вакуумных нагревательных установок, обеспечивать формирование комплекснолегированного качественного диффузионного слоя на поверхности стальных изделий путем массопереноса из среды расплавов легкоплавких металлов в открытых термических печах с использованием для защиты от окисления специальных флюсов и защитной газовой атмосферы. Предлагаемые решения могут быть успешно использованы для изготовления ответственных деталей и элементов химического, нефтехимического и иного оборудования, эксплуатируемого в агрессивных условиях.

Основные научные результаты и практические рекомендации отражены в следующих выводах:

1. На основании проведенного анализа установлено, что до 80 % выходов из строя технологического оборудования химических и нефтехимических производств связано с дефектами, вызванными коррозией и износом.

2. Предложена концепция технологического перехода от вакуумного оборудования к термическим печам, оснащенным системой продува реакционной камеры инертным газом совместно с применением высокотемпературного флюса.

3. Разработаны основы технологии поверхностного легирования стальных изделий из среды расплавов легкоплавких металлов с использованием открытых термических печей с системой продува их рабочего пространства инертным газом и защитой поверхности транспортного расплава высокотемпературным флюсом.

4. Разработан, изготовлен и апробирован экспериментальный стенд для осуществления технологии поверхностного легирования стальных изделий из среды расплавов легкоплавких металлов с системой защиты от высокотемпературного окисления методом продува инертным газом совместно с защитным флюсом.

5. На основании сформулированных научных положений и разработанных технологических особенностей поверхностного легирования из среды расплавов

легкоплавких металлов проведены экспериментальные исследования по формированию диффузионных Cr-Ni слоев на образцах из конструкционной стали.

6. Определено, что совместное использование продува рабочего пространства термической печи совместно с применением защитного флюса обеспечивает формирование качественного поверхностнолегированного слоя на основе Cr и Ni, за счет исключения процессов высокотемпературного окисления обрабатываемого изделия транспортного расплава.

7. Выполнена оценка качества и основных характеристик полученных поверхностнолегированных слоев на основе Cr и Ni. Установлено, что в ходе экспериментов получены однородные, сплошные, беспористые диффузионные слои, точно воспроизводящие геометрию обрабатываемых изделий.

8. Проведено определение основных эксплуатационных характеристик обработанных изделий – микротвердости, износостойкости и стойкости к коррозии. Установлено, что наилучшие показатели получены на образцах с комплексным Cr-Ni легированием, пиковые значения микротвердости составили 3361 МПа, что в 1,5 раза превышает значения микротвердости для необработанного изделия из стали 20, зафиксирован прирост параметров износостойкости в 2 раза.

9. Определено, что поверхностнолегированные слои на основе Cr и Ni в несколько раз снижают скорость коррозии образцов из стали 20 в различных агрессивных средах. Наиболее значимые показатели зафиксированы для комплексного Cr-Ni слоя, где скорость коррозии в 10 и 40 % водном растворе КОН снизилась в 10 раз, в 10 % растворе NaCl в 16 раз, в 5 % растворе HCl в 14 раз, в 5 % водном растворе H₂SO₄ в 15 раз.

10. Результаты исследования были приняты к внедрению лабораторией неразрушающего контроля ООО «Первое Проектное Бюро», г. Санкт-Петербург.

11. Разработанная технология поверхностного легирования из расплавов легкоплавких металлов предлагается для применения на металлообрабатывающих и машиностроительных предприятиях, с целью повышения эксплуатационных

характеристик металлоизделий, применяемых в химической, нефтехимической и других отраслях промышленности.

Предлагаемые идеи и решения по защите рабочего пространства открытой термической печи, транспортного расплава и обрабатываемых изделий от высокотемпературного окисления направлены на расширение конкурентоспособности технологии поверхностного легирования из среды расплавов легкоплавких металлов по сравнению с другими методами химико-термической обработки. Возможность применения широко распространенного термического оборудования без вакуумных систем позволяет упростить технологию и повысить ее доступность для машиностроительных и металлообрабатывающих предприятий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.с. 1016397 СССР, МКИ540 С 23 С 9/10. Способ получения металлических покрытий : заявл. 15.12.81 : опубл. 07.05.83 / М.И. Чаевский, А.Б. Калинин, С.В. Тарасов (СССР). - Бюл. №17. – 4 с.
2. А.с. 1560615 СССР, МПК С 23 С 8/00. Устройство для нанесения диффузионных покрытий : №4280895/31-02 : заявл. 08.07.87 : опубл. 30.04.87 / В.Ф. Шатинский, Н.Н. Филинов, Е.М. Рудковский, П.М. Худых (СССР). - Бюл. №16. – 6 с
3. А.с. 298701 СССР, МКИ520 С 23 С 9/08. Способ получения покрытия на основе молибдена : №1286927/22-1 : заявл. 29.11.68 : опубл. 12.5.71 / М.И. Чаевский, М.С. Гойхманн (СССР). - Бюл. №11. – 1 с.
4. А.с. 582329 СССР, МКИ520 С 23 С 9/10. Способ диффузионного насыщения меди и армко-железа : №2131593/22/02 : заявл. 07.05. 75 : опубл. 30.11.77 / О.И. Кравчук, М.С. Гойхман, Б.Л. Павлюкевич, В.Ф. Шатинский (СССР). - Бюл. №44. – 2 с
5. А.с. 802398 СССР, МКИ530 С 23 С 9/10, С 23 С 17/00. Способ получения многокомпонентных диффузионных покрытий : заявл. 27.06.78 : опубл. 07.02.81 / М.И. Чаевский, В.П. Артемьев. - Бюл. №5. – 3 с.
6. А.с. 827593 СССР, МКИ530 С 23 С 9/10. Способ получения диффузионных алюминиевых покрытий : заявл. 25.06.79 : опубл. 07.05.81 / М.И. Чаевский, А.В. Калинин (СССР). - Бюл. №17. – 2 с.
7. А.с. 863710 СССР, МПК С 23 С 9/10. Способ диффузионного насыщения металлов и сплавов : №2836268/22-02 : заявл. 06.11.79 : опубл. 15.09.81 / М.С. Гойхман, В.Ф. Шатинский, С.В. Рыбаков (СССР). - Бюл. №34. – 2 с.
8. А.с. 994171 СССР, МКИ530 В 23 К 1/00, В 23 К 28/00. Способ высокотемпературного диффузионного соединения материалов : заявл. 26.01.81 : опубл. 07.02.83 / М.И. Чаевский, А.Г. Соколов (СССР). - Бюл. №5. – 2 с.

9. А.с. 280158 СССР, МКИ520 С 23 С 9/10. Способ химико-термической обработки : №1286924/22-1 : заявл. 29.11.68 : опубл. 09.11.71 / М.И. Чаевский, А.Л. Бичуя (СССР). - Бюл. №27. – 1 с.

10. А.с. 510532 СССР, МКИ520 С 23С 9/10. Способ нанесения платинового покрытия : №1919490/01 : заявл. 10.05.73 : опубл. 18.06.76 / В.Ф. Шатинский, О.М. Збожная (СССР). - Бюл. №14. – 2 с.

11. А.с. 916593 СССР, МКИ530 С 23 С 9/10. Способ нанесения жаростойких покрытий на изделия из ниобиевых сплавов : №2933629/22-02 : заявл. 27.02.80 ; опубл. 30.03.82 / Г.Г. Максимович, В.С. Павлина, О.М. Збожная, Б.Н. Стахняк (СССР). - Бюл. №12. – 3 с. : ил.

12. А.с. 954511 СССР, МКИ530 С 23 С 9/10. Способ химико-термической обработки металлических сплавов : №3236261/22-02 ; заявл. 04.11.80 ; опубл. 30.08.82 / Г.Г. Максимович, М.С. Гойхман, В.Ф. Шатинский, С.В. Рыбаков (СССР). - Бюл. №32. – 3 с.

13. Аппен, А.А. Температуроустойчивые неорганические покрытия / А.А. Аппен. – Л.: Химия, 1967. – 242с.

14. Артемьев, В.П. Разработка научных и технологических основ химико-термической обработки сталей в жидкометаллических расплавах: дис. на соиск. уч. степ. докт. техн. наук: 05.02.01/ В.П. Артемьев. – Краснодар, 2001. – 346 с.

15. База данных по теплофизическим свойствам жидкометаллических теплоносителей перспективных ядерных реакторов. Теплофизические свойства жидкого свинца и эвтектического сплава свинца и висмута. Теплофизические свойства жидкометаллических теплоносителей – [Электронный ресурс] <https://gsssd-rosatom.mephi.ru/DB-tp-01/PbBi.php> (дата обращения: 14.03.2023).

16. Бахадур, С. Экономическое значение износа материалов в современном обществе / С. Бахадур // Проблемы трения и смазки. 1978. - №2. - С. 14

17. Бернштейн, М.Л. Механические свойства металлов / М.Л. Бернштейн – М.: Metallurgia, 1979. – 495 с.

18. Биркс, Н. Введение в высокотемпературное окисление металлов / Н. Биркс, Дж. Майер. – М.: Metallurgia, 1987. – 93 с.

19. Бобылев, Э.Э. Повышение эксплуатационных свойств режущего твердосплавного инструмента за счет диффузионной металлизации из среды легкоплавких жидкометаллических расплавов : дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. 05.16.09/ Э.Э. Бобылев. – Новочеркасск, 2019. – 180 с.

20. Бялобжевский, А.В. Высокотемпературная коррозия и защита сверхтугоплавких металлов / А.В. Бялобжевский, М.С. Цирмин, В.И. Расилов. – М. : Атомиздат, 1977. – 224 с.

21. Бялобжевский, А.В. Высокотемпературные защитные покрытия тугоплавких металлов и сплавов на их основе – В кн.: Коррозия и защита от коррозии. / А.В. Бялобжевский, М.С. Цирлин. – М. : Изд-во ВИНТИ, 1971. – 213 с.

22. Вахрушева, А.А. Современные подходы к экономической оценке ущерба от коррозии / А.А. Вахрушева, А.А. Назмутдинова, А.В. Сафина // Экономическое развитие в XXI веке: тенденции, вызовы, перспективы: Сборник научных трудов VII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Казань, 26 апреля 2019 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2019. – С. 25-28.

23. Весы лабораторные WA 32, WA 33 - [Электронный ресурс] <http://td-str.ru/file.aspx?id=17862&ysclid=lf83jswzc6388314587> (дата обращения: 14.03.2023).

24. Волков, А.И., Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М. Жарский. – Мн.: Современная школа, 2005. – 608 с.

25. Ворошин, Л.Г. Диффузионные покрытия на порошковых материалах для работы в условиях гидроабразивного изнашивания / Л.Г. Ворошин, Л.Н. Дьячкова, Л.И. Фрайман // МиТО. - 1991. - №8. - С. 34-36.

26. Гафаров, А.М. Некоторые аспекты повышения износостойкости деталей машин технологическими способами / А.М. Гафаров, П.Г. Сулейманов,

В.А. Гафаров, Ф.М. Калбиев // Вестник Азербайджанской Инженерной Академии. – 2013. - № 4. - С. 41–51.

27. Герасимова, Н.С. Химико-термическая обработка: учеб. пособие по курсу «Материаловедение» / Н.С. Герасимова. – Калуга : Изд-во КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017 г. – 51 с.

28. Гойхман, М.С. Кинетика формирования покрытий в металлических расплавах в изотермических условиях / М.С. Гойхман, Р.Н. Карпинский, Е.Р. Бондарь // ФХММ. – 1985. – №5. – С. 30–35.

29. **ГОСТ 10157-2016.** Аргон газообразный и жидкий. Технические условия - [Электронный ресурс] <https://docs.cntd.ru/document/1200140735?ysclid=lf82zf9ue2581623638> (дата обращения: 14.03.2023).

30. **ГОСТ 1050-2013.**Metalлопродукция из нелегированных конструкционных качественных и специальных сталей. Общие технические условия – [Электронный ресурс] <https://docs.cntd.ru/document/1200114294?ysclid=lf7zjbja8183302770> (дата обращения: 14.03.2023).

31. **ГОСТ 10928-90.** Висмут. Технические условия - [Электронный ресурс] <https://docs.cntd.ru/document/1200018113?ysclid=lf80y6jyvl822748587> (дата обращения: 14.03.2023).

32. **ГОСТ 276774-88.** Трение, изнашивание и смазка - [Электронный ресурс] <https://docs.cntd.ru/document/1200010805?ysclid=lf835oc67w594154998> (дата обращения: 14.03.2023).

33. **ГОСТ 3778-98.** Свинец. Технические условия - [Электронный ресурс] <https://docs.cntd.ru/document/1200018113?ysclid=lf80y6jyvl822748587> (дата обращения: 14.03.2023).

34. **ГОСТ 380-2005.** Сталь углеродистая обыкновенного качества. Марки - [Электронный ресурс] <https://docs.cntd.ru/document/1200052847?ysclid=lf7zmdrfr2162068441> (дата обращения: 14.03.2023).

35. **ГОСТ 492-2006.** Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые, обрабатываемые давлением. Марки - [Электронный ресурс] <https://docs.cntd.ru/document/1200048963?ysclid=lf810gckzc424288433> (дата обращения: 14.03.2023).

36. **ГОСТ 5640-2020.** Металлографический метод оценки микроструктуры проката стального плоского - [Электронный ресурс] <https://docs.cntd.ru/document/1200177624?ysclid=lf9i0zk9p5368761478> (дата обращения: 15.03.2023).

37. **ГОСТ 5640-2022.** Сталь металлографический метод оценки микроструктуры проката стального плоского - [Электронный ресурс] <https://docs.cntd.ru/document/1200177624?ysclid=lf831eli7v981078271> (дата обращения: 14.03.2023).

38. **ГОСТ 5905-2004.** Хром металлический. Технические требования и условия поставки - [Электронный ресурс] <https://docs.cntd.ru/document/1200037479?ysclid=lf811rotky821660019> (дата обращения: 14.03.2023).

39. **ГОСТ 8677-76.** Реактивы. Кальция оксид. Технические условия - [Электронный ресурс] <https://docs.cntd.ru/document/1200017411?ysclid=lf813cco4r684301712> (дата обращения: 14.03.2023).

40. **ГОСТ 9.302-88.** Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля - [Электронный ресурс] <https://docs.cntd.ru/document/1200004819> (дата обращения: 15.03.2023).

41. **ГОСТ 9450-76.** Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников - [Электронный ресурс] <https://docs.cntd.ru/document/1200012869?ysclid=lf832weok0217081691> (дата обращения: 14.03.2023).

42. **ГОСТ 9656-75.** Кислота борная. Технические условия - [Электронный ресурс] <https://docs.cntd.ru/document/1200017419?ysclid=lf817gpc9p80237460> (дата обращения: 14.03.2023).

43. **ГОСТ Р 9.905-2007.** Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний - [Электронный ресурс] <https://docs.cntd.ru/document/1200054051/titles?ysclid=lf834iki67757154401> (дата обращения: 14.03.2023).

44. Грамузов, Е.М. Анализ технико-экономических показателей защиты корпусных конструкции судов от коррозии / Е.М. Грамузов, А.В. Родькина, О.А. Иванова // Вестник волжской государственной академии водного транспорта. – 2019. – № 60. – С. 77-90.

45. Гурьев, А.М. Интенсификация процессов химико-термической обработки металлов и сплавов / А.М. Гурьев, Б.Д. Лыгденов, О.А. Власова // Фундаментальные исследования. – 2008. – № 8. – С. 10.

46. Гурьев, А.М. Диффузионные покрытия сталей и сплавов / А.М. Гурьев, С.Г. Иванов, И.А. Гармаева. – Барнаул.: НИЦ «Системы управления», 2013. – 221 с.

47. Гурьев, А.М. Новые материалы и технологии для литых штампов / А.М. Гурьев – Барнаул : Изд-во АлтГТУ, 2000. – 226 с.

48. Дубинин, Г.Н. Диффузионные покрытия на металлах / Г.Н. Дубинин – Киев.: Наукова думка, 1965 г. – 265 с.

49. Жеребцов, С.Н. Основы сварки плавлением. Физико–химические закономерности / А.А. Ерохин – М.: «Машиностроение», 1973. – 448 с.

50. Захарова, Л.Н. Организация производства на предприятии / Л.Н. Захарова, М.О. Мачуков // Международный журнал гуманитарных и естественных наук № 2-1 (51) – 2021. – С. 194-197.

51. Земсков, Т.В. Многокомпонентное диффузионное насыщение металлов и сплавов / Т.В. Земсков, Р.Л. Коган. – М.: Металлургия, 1978. – 207 с.

52. Зырянова, Ю.Б. К вопросу о финансово-экономическом обосновании оценки коррозионных потерь в нефтехимической отрасли / Ю.Б. Зырянова //

Проблемы современной экономики: материалы IV Междунар. науч. конф. — Челябинск: Два комсомольца, 2015. — С. 33-36.

53. Иванова, Т.И. Изучение характера разрушения материалов с поверхностноизмененным слоем для конструкций высокотемпературных установок, повышение работоспособности деталей и их восстановление за счет нанесения покрытий: отчет о НИР (заключительный) / Т.И. Иванова. - Л.: 1988. - 115 с.

54. Иванова, Т.И. Разработка технологии сварки в легкоплавких расплавах труднодоступных соединений трубных систем. Повышение работоспособности деталей за счет нанесения диффузионных покрытий / Т.И. Иванова. - Л.: 1989. - 31 с.

55. Инвертированный микроскоп Leica DM ILM - [Электронный ресурс] <https://axalit.ru/catalog/opticheskie-mikroskopy-invertirovannyy-metallograficheskiy-mikroskop/invertirovannyy-0?ysclid=lf84x8dv2g173708150> (дата обращения: 14.03.2023).

56. Исхаков, И.Г. Оценка экономического ущерба в нефтегазовой отрасли, наносимого коррозией оборудования / И.Г. Исхаков, Ф.Ш. Забиров // Вопросы современной науки: проблемы, тенденции и перспективы: Материалы IV Международной научно-практической конференции, Новокузнецк, 03–04 декабря 2020 года. – Новокузнецк: Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 2020. – С. 139-143.

57. Касаткин, Б.С. Экспериментальные методы исследования деформаций и напряжений. Справочное пособие. / Б.С. Касаткин, А.Б. Кудрин, Л.М. Лобанов, В.А. Пивторак – Киев.: «Наукова думка», 1981. – 583 с.

58. Киреев, В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В.А. Киреев. - М.: Химия, 1970. – 519 с.

59. Кириллов, П.Л. Тепломассообмен в ядерных энергетических установках / П.Л. Кириллов, Г.П. Богословская – Москва: Энергоатомиздат, 2000. - 456 стр.

60. Конищев, Б.П. Сварочные материалы для дуговой сварки : справочное пособие : в 2 т. Т. 1. Защитные газы и сварочные флюсы / Б.П. Конищев, С.А. Курланов, Н.Н. Потапов и др. – М. : Машиностроение, 1989. – 544 с.
61. Крайнев, Н.А. Влияние технологических режимов и условий диффузионного титанирования из среды легкоплавких жидкометаллических растворов на коррозионную стойкость и стойкость к износу сплавов на основе железа: дисс. на соиск. уч. степ. канд. Техн. наук. 05.16.09/ Н.А. Крайнев. – СПб, 2011. – 204 с.
62. Лахтин, Ю.М. Термическая обработка в машиностроении: справочник / Ю. М. Лахтин, А.Г. Рихштад. – М.: Машиностроение, 1980. – 783 с.
63. Лахтин, Ю.М. Химико-термическая обработка металлов / Ю. М. Лахтин, Б.Н. Арзамасов. - М.: Металлургия, 1985. - С. 204-206.
64. Лыгденов, Б.Д. Интенсификация процессов формирования структуры диффузионного слоя при химико-термической обработке сталей: дис. канд. техн. наук: 05.02.01 / Б.Д. Лыгденов. – Барнаул, 2008. – 354 с.
65. Макеев, Д.Н. Влияние вводимых легирующих элементов на свойства стали / Д.Н. Макеев // Вестник СГТУ. - 2012. - №1 (67). – С. 91-98.
66. Максимович, Г.Г. Диффузионные покрытия драгоценными металлами / Г.Г. Максимович, В.Ф. Шатинский, М.С. Гойхман. – Киев: Наукова думка, 1978. - 167 с.
67. Мансиа, С. Повышение эксплуатационного ресурса твердосплавных режущих пластин химико-термической обработкой: дис. канд. техн. наук: 05.16.09 / С. Мансиа. – СПб., 2011. – 181 с.
68. Медведев, А.Ю. Использование в ортопедической стоматологии способа высокотемпературного диффузионного соединения материалов / А.Ю. Медведев, А.Т. Зелинский, А.Г. Соколов, А.В. Сивенков // Проблемы совершенствования медицинской помощи населению Ленинграда // Научно-практическая конференция: тезисы докл. / под. ред. С.Н. Голикова, А.С. Иванова. - Л.: ГУЗЛ, 1988. - С. 247.

69. Мельник, П.И. Технология диффузионных покрытий. / П.И. Мельник – Киев: Техника, 1978. – 151 с.
70. Микротвердомер ПМТ-3М АО «ЛОМО» - [Электронный ресурс] <https://www.lomo.ru/production/grazhdanskogo-naznacheniya/mikroskopy/mikroskopy-tekhnicheskie/pmt-3m/?ysclid=lf83slqhf5138931800> (дата обращения: 14.03.2023).
71. **Михайлов, А.В.** Разработка экспериментальной установки поверхностного легирования из среды легкоплавких металлов металлических расплавов / А.В. Михайлов, А.В. Сивенков, Н.А. Сердюк, Е.И. Пряхин, // Научные технологии в машиностроении. – 2020. – № 5 (107). – С. 9 – 14.
72. **Михайлов, А.В.** Актуальность применения метода поверхностного легирования из легкоплавких расплавов / Н.А. Сердюк, А.В. Михайлов, Г.Р. Шарафутдинова, Е.И. Пряхин, А.В. Сивенков // VII Международная научно – техническая конференция «Инновации и перспективы развития горного машиностроения и электромеханики: IPDME 2020». – 2020. – С. 253–255.
73. **Михайлов, А.В.** Использование флюсов в технологии нанесения защитных покрытий из легкоплавких расплавов / Н.А. Сердюк, А.В. Сивенков, Е.И. Пряхин, А.В. Михайлов // II Всероссийская национальная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Молодёжь и наука: актуальные проблемы фундаментальных и прикладных исследований». – 2019. – С. 177–179.
74. **Михайлов, А.В.** Применение флюсов в химико-термической обработке из легкоплавких расплавов / Н.А. Сердюк, А.В. Михайлов, Д.А. Кончус // III Международный молодежный научно-практический форум «Нефтяная столица». – 2020. – С. 274–278.
75. **Михайлов, А.В.** Разработка экспериментальной установки нанесения диффузионных металлических покрытий из среды легкоплавких металлов : дис. маг. / А.В. Михайлов; Санкт-Петербургский горный университет. – СПб., 2020. – 76 с.

76. **Михайлов, А.В.** Связь физико-механических и технологических свойств двойных сплавов с качественными изменениями интервалов кристаллизации / А. В. Михайлов, К. Ю. Шахназаров // Информационно-технологический вестник. – 2020. – № 4(26). – С. 134-144.

77. **Михайлов, А.В.** Технологические особенности поверхностного легирования металлических изделий Cr-Ni комплексами в среде расплавов легкоплавких металлов / А.В. Михайлов, Е.И. Пряхин, А.В. Сивенков // Черные металлы. - 2023. - № 2. - С.58-65.

78. Наконечники и бойки алмазные для измерения твердости металлов и сплавов. Технические условия - [Электронный ресурс] <https://docs.cntd.ru/document/1200023386?ysclid=lf836y3wis75884119> (дата обращения: 14.03.2023).

79. Никитин, В.И. Физико-химические явления при воздействии жидких металлов на твердые / В.И. Никитин. - М.: Атомиздат, 1967. - 442 с.

80. Орлов, А.К. Metallургия свинца и цинка : учеб. пособие / А. К. Орлов. – Спб. : Санкт-Петербургский горный университет, 2004. – 71 с.

81. Панченко, Е.В. Лаборатория металлографии / Е.В. Панченко, Ю.А. Скаков, Б.И. Кример, П.П. Арсентьев, К.В. Попов, М.Я Цвилинг – М.: Metallургия, 1965. -439 с.

82. Патент 2 423 546 С1 Российская Федерация, МПК С23С 10/22 (2006.01), С23С 2/00 (2006.01), С23С 28/02 (2006.01). Устройство для диффузионной металлизации в среде легкоплавких жидкометаллических растворов : № 2009145495/02; заявл. 08.12.2009 : опубл. 10.07.2011 / А.Г. Соколов, В.П. Артемьев, С.А. Шашерина; заявитель ГОУВПО Кубанский государственный технологический университет.

83. Патент 2 692 142 С1 Российская Федерация, МПК С23С 10/18 (2006.01), С23С 2/04 (2006.01). Устройство для диффузионной металлизации в среде легкоплавких жидкометаллических растворов : № 2019103636; заявл. 08.02.2019 : опубл. 21.06.2019 / А.Г. Соколов, Р.Л. Плоmodityяло; заявитель ГОУВПО Кубанский государственный технологический университет.

84. Патент № 2 293 791 С1 Российская Федерация, МПК С23С 10/22 (2006.01), В05С 3/02 (2006.01), С23С 2/00 (2006.01). Устройство для диффузионной металлизации в среде легкоплавких жидкометаллических растворов : № 2005127124/02 : заявл. 29.08.2005 : опубл. 20.02.2007 / А.Г. Соколов, В.П. Артемьев; заявитель ГОУВПО Кубанский государственный технологический университет.

85. Патент № 2 521 187 С2 Российская Федерация, МПК С23С 10/18 (2006.01), С23С 2/04 (2006.01). Устройство для диффузионной металлизации в среде легкоплавких жидкометаллических растворов : № 2012145691/02 : заявл. 25.10.2012 : опубл. 27.06.2014 / А.Г. Соколов; заявитель Общество с ограниченной ответственностью «Биметалл Плюс».

86. Патент № 2 553 155 С1 Российская Федерация, МПК С23С 2/04 (2006.01), С23С 10/18 (2006.01). Способ получения диффузионных покрытий на металлических изделиях и устройство для его осуществления : № 2014112867/02 : заявл. 02.04.2014 : опубл. 10.06.2015 / А.Г. Соколов; заявитель Общество с ограниченной ответственностью «Биметалл Плюс».

87. Патент № 2 711 701 С1 Российская Федерация, МПК F27В 1/10 (2006.01), С23С 10/18 (2006.01), С23С 2/08 (2006.01), С23С 2/10 (2006.01). Установка для нанесения покрытий в среде легкоплавких материалов : № 2019127996 : заявл. 03.04.2019 : опубл. 21.01.2020 / А.В. Сивенков, А.В. Михайлов, Д.А. Кончус, Е.И. Пряхин; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

88. Патент № 2 792 992 С1 Российская Федерация, МПК F27В 1/10 (2006.01), С23С 10/18 (2006.01), С23С 2/08 (2006.01), С23С 2/10 (2006.01). Установка для нанесения покрытия на стальное изделие в легкоплавком металлическом растворе : № 2022119085 : заявл. 13.07.2022 : опубл. 28.03.2023 / А.В. Сивенков, А.В. Михайлов, Д.А. Кончус, И.В. Житин; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

89. Петрова, Л.Г. Повышение стойкости к изнашиванию деталей из углеродистых сталей комбинированными методами диффузионного поверхностного легирования / Л.Г. Петрова, В.А. Александров, П.Е. Демин // Вестник Московского автомобильно-дорожного государственного технического университета (МАДИ). – 2017. - № 2 (49). – с. 29-40.

90. Подковырова, А.Д. Анализ коррозионного состояния технического оборудования / А.Д. Подковырова // Е-SCIО. – 2021. – № 10(61). – С. 23-28.

91. Поплавский, В.М. Натрий - теплоноситель для быстрых реакторов / В.М. Поплавский, А.Д. Ефанов, Ф.А. Козлов // Атомная энергия. – 2010. – Т. 108, № 4. – С. 222-229.

92. Роствинская, А.С. Коррозия - ущерб экономике и способы борьбы с ней / А.С. Роствинская, В.С. Роствинская // Трибуна ученого. – 2020. – № 2. – С. 57-64.

93. Самсонов, Г.В. Защитные покрытия на металлах / Г. В. Самсонов, Л.С. Ляхович, Л.А. Сосновский, В.Г. Пермяков. – Киев: Наукова думка.,1976. – 215 с.

94. Самсонов, Г.В. Тугоплавкие покрытия. / Г.В. Самсонов. – М.: Металлургия, 1973. – 286 с.

95. Сенопальников, В.М. О связи конвекции с развитием неоднородности в слитке спокойной стали / В.М. Сенопальников, В.Л. Сивков // Труды НГТУ им. Р.Е. Алексеева. – 2011. – № 4(91). – С. 233-243.

96. Сердюк, Н.А. Разработка технологии формирования диффузионных металлических покрытий на стальных изделиях в расплавах легкоплавких металлов с использованием защитных флюсов: дис. канд. техн. наук: 05.16.09 / Н.А. Сердюк; Горный университет. – СПб, 2020. – 101 с.

97. Сивенков, А.В. Повышение коррозионной стойкости деталей машиностроения путем нанесения защитных покрытий способом высокотемпературного диффузионного осаждения из среды легкоплавких расплавов: дис. канд. техн. наук: 05.02.01 / А.В. Сивенков ; СЗТУ. – СПб, 2009. – 149 с.

98. Сивенков, А.В. Химико-термическая обработка сталей в среде легкоплавких растворов / А.В. Сивенков // Записки Горного института. – 2014. – Т. 209. – С. 244-248.
99. Смитлз, К.Дж. Металлы: Справочник / К.Дж. Смитлз – М.: Мир, 1980. – С. 157–170.
100. Соколов, А.Г. Металлические сплавы и технологии повышения их эксплуатационных свойств в изделиях / А.Г. Соколов. – М.: ИНФРА-М, 2019. – 289 с.
101. Соколов, А.Г. Диффузионное поверхностное легирование конструкционных и инструментальных сталей в среде легкоплавких жидкометаллических растворов / А.Г. Соколов. – Краснодар: Издательский Дом – ЮГ, 2019. – 252 с.
102. Соколов, А.Г. Исследование защитных свойств никельсодержащих диффузионных покрытий, получаемых при диффузионной металлизации стальных изделий в сероводородных средах / А.Г. Соколов, В.П. Артемьев, А.А. Чалов – Нефтегазовое дело – 2006. – С. 2–11.
103. Соколов, А.Г. Разработка теоретических и технологических основ повышения стойкости режущего и штампового инструмента за счет диффузионной металлизации из среды легкоплавких жидкометаллических растворов/ дис. на соиск. уч. степ. докт. техн. наук: 05.02.01 / А.Г. Соколов. - Краснодар, 2008. - 384 с.
104. Соколов, А.Г. Технологии формирования требуемых механических и физико–химических свойств поверхностей изделий в машиностроении / А.Г. Соколов, В.В. Иосифов, А.Г. Схиртладзе – Краснодар: Юг, 2016. – 212 с.
105. Соколов, Е.Г. Влияние пор в порошковых материалах на формирование диффузионных титановых и хромовых покрытий / Е.Г. Соколов, В.П. Артемьев // МиТОМ. - 2002. - №10. - С. 42-43.
106. Солнцев, С.С. Защитные покрытия металлов при нагреве : Справочное пособие. – 2-е изд., доп. – Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009. – 248 с.

107. Субботин, В.И. Применение расплавов эвтектики свинец-висмут и свинца в качестве теплоносителя ЯЭУ / В.И. Субботин, М.Н. Ивановский, Г.И. Тошинский // Атомная энергия. - 1992. - №1. - С.19-24

108. ТУ 6-09-3728-83. Литий карбонат (литий углекислый) - [Электронный ресурс] <https://nd.gostinfo.ru/document/3221819.aspx> (дата обращения: 14.03.2023).

109. Упрочнение сталей и сплавов механико-химико-термической обработкой, нанесение диффузионных и кавитационностойких покрытий : отчет о НИР (промежут.) / ЛМИ ; рук. Иванова Т.И. – Л., 1988. – 87 с. – № ГР 01860125249.

110. Филиппов, М.А. Материаловедение в автомобилестроении / М.А. Филиппов, М.А. Гервасьев, А.С. Жилин. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2015. – 310 с.

111. Чаевский, М.И. О некоторых направлениях в научных исследованиях, посвященных взаимодействию деформируемого металла с жидким легкоплавким металлом / М.И. Чаевский // Сопротивление материала в агрессивных средах. – 1979. – Вып. № 94. – С. 23–43.

112. Чаевский, М.И. Получение атмосферы спектральночистых инертных газов при исследовании физико-механических свойств металлов / М.И. Чаевский, В.Ф. Шатинский. – Киев.: ФХММ., 1967. Т. 3. - № 2. – с. 218 – 227.

113. Чаевский, М.И. Повышение работоспособности сталей в агрессивных средах при циклическом нагружении / М.И. Чаевский, В.Ф. Шатинский. – Киев: Наукова думка., 1970 – 312 с.

114. Чалов, А.А. Разработка упрочняющей химико-термической обработки деталей на основе многокомпонентного диффузионного покрытия: дис. канд. техн. наук: 05.02.01 / А.А. Чалов - Краснодар, 2006. - 166 с.

115. Чиркин, В.С. Теплофизические свойства материалов ядерной техники. Справочник. / В.С. Чиркин - М.: «Атомиздат», 1967. – 484 с.

116. Шатинский, В.Ф. Защитные диффузионные Покрытия / В.Ф. Шатинский, А.И. Нестеренко. – Киев: Наукова думка, 1988. - 272 с.

117. Шатинский, В.Ф. Получение диффузионных покрытий в среде легкоплавких металлов / В.Ф. Шатинский, О.М. Збожная, Г.Г. Максимович. – Киев: Наукова думка., 1976. - 97 с.

118. Щербединский, Г.В. Физические аспекты формирования многофазных покрытий на металлических материалах / Г.В Щербедински // МиТОМ. - 2002. - №10. - С. 29-30.

119. Inca X-Act – [Электронный ресурс] <https://all-pribors.ru/opisanie/69544-17-inca-x-act-78978> (дата обращения: 05.06.2023).

120. Mehrer, H. Diffusion in Solid. / H. Mehrer // – Springer. – 2007. – 645 p.

121. **Mikhailov, A.V.** Development of flux for protection of the surface of liquid-metallic low-melting-point fusible melt / A.V. Mikhailov, A.V. Sivenkov, O.S. Chirkova, D.A. Konchus // Key Engineering Materials. – 2020, 854. – P. 126-132.

122. **Mikhailov, A.V.** Development of the experimental device for surface alloying from the medium of fusible metal melts / A.V. Mikhailov, N.A. Serdiuk, A.V. Sivenkov, E.I. Pryakhin // XVI International forum-contest of students and young scientists «Topical issues of rational use of natural resources» - 2020 – Vol.2. – P. 175-176.

123. **Mikhailov, A.V.** Surface alloying from the fusible metal melts / A.V. Mikhailov, N.A. Serdiuk, A.V. Sivenkov, E.I. Pryakhin // XII Russian-German Raw Material Forum: Youth Day. – 2019. – P. 101–102.

124. Serdiuk, N.A. Technological basis for the process of application of diffusion coatings in liquid metal melts with use of electric furnaces with air atmosphere / Serdiuk N.A., Pryakhin E.I., Sivenkov A.V. // CIS Iron and Steel Review. - 2022. - №22. - P. 61-66.

125. Sharma Rajan T.V. Heat Treatment: Principles and Techniques / Sharma Rajan T.V., Sharma C.P., Ashok Kumar Sharma. - New Delhi.: PHI Learning Pvt., 2011. – 408 p.

126. ZEISS Axio Observer - [Электронный ресурс] <https://dmicro.ru/wp-content/uploads/2022/05/axio-observer-broshyura-na-anglijskom-yazyke.pdf?ysclid=lf84bsx0xg67730930> (дата обращения: 14.03.2023).

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Патент на изобретение №2711701

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2711701

**УСТАНОВКА ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ В СРЕДЕ
ЛЕГКОПЛАВКИХ МАТЕРИАЛОВ**

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет" (RU)*

Авторы: *Сивенков Алексей Валентинович (RU), Михайлов Андрей Владимирович (RU), Кончус Дарина Александровна (RU), Пряхин Евгений Иванович (RU)*

Заявка № 2019127996

Приоритет изобретения 03 апреля 2019 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 21 января 2020 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 03 апреля 2039 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев



ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Патент на изобретение №2792992

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2792992

**УСТАНОВКА ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЯ НА
СТАЛЬНОЕ ИЗДЕЛИЕ В ЛЕГКОПЛАВКОМ
МЕТАЛЛИЧЕСКОМ РАСТВОРЕ**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет" (RU)*

Авторы: *Сивенков Алексей Валентинович (RU), Михайлов Андрей Владимирович (RU), Кончус Дарина Александровна (RU), Житин Иван Владимирович (RU)*

Заявка № 2022119085

Приоритет изобретения 13 июля 2022 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 28 марта 2023 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 13 июля 2042 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов



ПРИЛОЖЕНИЕ В**Акт о внедрении результатов диссертации**

Утверждаю

Генеральный директор
ООО «Первое Проектное Бюро»

Павлов А.В.

Дата «20» декабря 2022 г.

**АКТ**

о внедрении результатов кандидатской диссертации Михайлова Андрея Владимировича на тему: «Разработка технологии поверхностного легирования хромоникелевыми комплексами из среды легкоплавких металлов с использованием печей с защитной атмосферой» по научной специальности 2.6.17 - Материаловедение

Комиссия ООО «Первое Проектное Бюро» в составе:

Председатель Павлов А.В.Члены комиссии: Овдин И.О., Федотов Ю.А., Никитина В.О.

составили настоящий акт, подтверждающий принципиальное решение о намерении внедрения результатов диссертации Михайлова А.В. на тему «Разработка технологии поверхностного легирования хромоникелевыми комплексами из среды легкоплавких металлов с использованием печей с защитной атмосферой», представленного на соискание ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.17 – «Материаловедение» в деятельности ООО «Первое Проектное Бюро» по использованию в деятельности лаборатории неразрушающего контроля (ЛНК) в части оценки эксплуатационных характеристик металлоизделий, работающих в агрессивных условиях коррозии и повышенного износа, а также проектировании технологического оборудования химических и нефтехимических производств в период 2022-2023 г.

Форма внедрения результатов диссертационной работы:

- экспериментальные данные исследования с рекомендациями для применения в разработке деталей и элементов оборудования, работающего в агрессивных условиях;
- методика оценки эксплуатационных характеристик металлоизделий с диффузионными покрытиями и поверхностно упрочненными слоями.

Использование указанных результатов позволяет:

- проведение оценки остаточного ресурса металлоизделий с диффузионными покрытиями и поверхностно упрочненными слоями при выполнении экспертизы технических устройств;
- прогнозирование срока службы металлоизделий, планирование своевременных работ по замене и ремонту.

Решение принято членами комиссии ООО «Первое Проектное Бюро».


Председатель комиссии

Генеральный директор  Павлов А.В.
(подпись) Ф.И.О.

Члены комиссии:

Должность Подпись ФИО

Главный инженер  Овдин.И.А.
(подпись) Ф.И.О.

Начальник ЛНК  Федотов Ю.А.
(подпись) Ф.И.О.

Ведущий инженер  Никитина В.О.
(подпись) Ф.И.О.