

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

На правах рукописи

Сердюк Никита Александрович



**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ ДИФФУЗИОННЫХ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЯХ В
РАСПЛАВАХ ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ЗАЩИТНЫХ ФЛЮСОВ**

Специальность 05.16.09 – Материаловедение (Машиностроение)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

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

Санкт-Петербург – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ	10
1.1 Актуальность применения диффузионных покрытий.....	10
1.2 Формирование диффузионных металлических покрытий.....	13
1.3 Изотермический массоперенос при диффузионной металлизации	19
1.4 Анализ существующих технологий получения диффузионных металлических покрытий в расплавах легкоплавких металлов	22
1.5 Влияние окислительной среды на процесс высокотемпературной диффузионной металлизации.....	26
1.6 Применение флюсов для защиты металлов от высокотемпературного окисления	30
1.7 Термодинамическое описание влияния флюсов на защиту металлов от высокотемпературного окисления	34
1.8 Выводы по Главе 1.....	37
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ДИФУЗИОННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ В РАСПЛАВАХ ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ	39
2.1 Образцы для исследования процесса диффузионной металлизации.....	39
2.2 Металлы транспортного расплава для проведения процесса диффузионной металлизации	41
2.3 Исследуемые флюсы для защиты металлов от высокотемпературного окисления	42
2.3.1 Применение буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)	42
2.3.2 Применение смеси солей (NaCl - Na_2CO_3)	43
2.3.3 Применение флюса CaO - Li_2CO_3 - B_2O_3	46
2.4 Используемое оборудование	48
2.5 Описание разработанной технологии формирования диффузионных металлических покрытий в расплавах легкоплавких металлов	50
2.6 Выводы по Главе 2.....	53

ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ДИФфуЗИОННОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ В РАСПЛАВАХ ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ	54
3.1 Обоснование выбора состава транспортного расплава.....	54
3.2 Обоснование выбора технологических параметров процесса диффузионной металлизации	58
3.3 Обоснование выбора защитных флюсов	61
3.4 Анализ оксидов металлов на поверхности стальных образцов и транспортного расплава.....	65
3.5 Термодинамический расчет изобарно-изотермического потенциала химических реакций взаимодействия компонентов исследуемых флюсов с оксидами металлов	67
3.5.1 Использование буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) в качестве защитного флюса	67
3.5.2 Использование смеси солей ($\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{CO}_3$) в качестве защитного флюса	70
3.5.3 Использование флюса $\text{CaO}-\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ в качестве защитного флюса	71
3.6 Определение технологических параметров процесса диффузионной металлизации с использованием разработанной компьютерной программы	72
3.7 Выводы по Главе 3.....	74
ГЛАВА 4 КОМПЛЕКСНОЕ ИЗУЧЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ДИФфуЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ	76
4.1 Анализ микроструктуры.....	76
4.2 Анализ химического состава.....	80
4.3 Анализ распределения микротвердости	82
4.4 Статистическая обработка результатов	83
4.5 Анализ коррозионной стойкости	85
4.6 Выводы по Главе 4.....	86
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	88
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	90

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Современное развитие нефтехимической отрасли напрямую зависит от наличия материалов и технологий, обеспечивающих высокую коррозионную стойкость используемого оборудования. Таким оборудованием, в частности, является трубопроводная арматура, детали которой непосредственно контактируют с различными транспортируемыми средами.

Для обеспечения высокой работоспособности в агрессивных средах их изготавливают из высоколегированных дорогостоящих сталей и сплавов. Вместо этого, детали арматуры можно изготавливать из углеродистых сталей, при условии нанесения на их поверхность коррозионностойких диффузионных покрытий, в частности, в расплавах легкоплавких металлов. При таком варианте возможно решение проблемы импорта запасных частей нефтехимического оборудования деталями отечественного производства.

На сегодняшний день, технология получения диффузионных покрытий в расплавах легкоплавких металлов не нашла широкого применения, так как предполагает использование вакуумного оборудования и защитных газовых сред. Однако, такие диффузионные покрытия можно, в принципе, получать с использованием электропечей с воздушной средой, при обеспечении защиты поверхности деталей и транспортного расплава от высокотемпературного окисления с использованием флюсов.

Степень разработанности темы исследования

Решением вопроса получения диффузионных покрытий занимались Артемьев В.П., Соколов А.Г., Шатинский В.Ф., Никитин В.И., Максимович Г.Г., Чаевский М.И., Ананьевский В.А., Збожная О.М., Мансиа С., Carter G.F., Lemcke C.H., Leavitt A.L. и др. В своих работах авторы исследовали вопросы нанесения покрытий в расплавах легкоплавких металлов с использованием модернизированных вакуумных установок.

При использовании электропечей с воздушной средой вместо модернизированных вакуумных установок требуется защита поверхности деталей

и транспортного расплава от высокотемпературного окисления, которая возможна с применением защитных флюсов, также как в сварочных процессах флюсы используют для защиты жидкой ванны свариваемого металла от окисления. Однако, такой процесс до сих пор не нашел своего применения из-за ограниченного количества теоретических разработок и экспериментальных исследований.

Цель работы – разработка научных положений и технологии диффузионной металлизации стальных изделий в расплавах легкоплавких металлов с использованием электропечей с воздушной средой и защитных флюсов для получения коррозионностойких покрытий.

Поставленная в диссертационной работе цель достигается посредством решения нижеуказанных **задач**:

1. Анализ и обобщение теоретических и экспериментальных исследований по теме диссертации.

2. Разработка научных положений и технологии формирования диффузионных металлических покрытий на стальных изделиях в расплавах легкоплавких металлов на стальных изделиях с использованием электропечи с воздушной средой и защитных флюсов.

3. Выполнение термодинамического расчета изобарно-изотермического потенциала химических реакций взаимодействия компонентов исследуемых флюсов с оксидами, образующимися при осуществлении высокотемпературной диффузионной металлизации на поверхности стальных изделий и транспортного расплава.

4. Определение технологических параметров процесса диффузионной металлизации, обеспечивающей получение качественных покрытий в расплавах легкоплавких металлов с использованием электропечи с воздушной средой и защитных флюсов.

5. Проведение экспериментальных исследований по разработанным научным положениям и предложенной технологии формирования диффузионных

металлических покрытий на стальных изделиях в расплавах легкоплавких металлов с использованием электропечи с воздушной средой и защитных флюсов.

6. Оценка качества получаемых диффузионных покрытий и их эксплуатационных характеристик.

Исходя из вышесказанного, **актуальной задачей** является разработка технологии формирования диффузионных металлических покрытий на стальных изделиях в расплавах легкоплавких металлов с использованием защитных флюсов.

Идея работы состоит в научном и практическом обосновании возможности применения флюсов для получения диффузионных металлических покрытий с целью защиты поверхности стальных изделий и транспортного расплава от высокотемпературного окисления.

Научная новизна работы:

1. Научно обоснована и экспериментально доказана возможность получения диффузионных покрытий на стальных изделиях в расплавах легкоплавких металлов в электропечах с воздушной средой при использовании защитных флюсов.

2. Определение состава защитного флюса, путем термодинамического расчета изобарно-изотермического потенциала химических реакций взаимодействия компонентов исследуемых флюсов с оксидами, обеспечивающего получение качественных коррозионностойких диффузионных никелевых покрытий

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Разработаны научные положения по обеспечению защиты поверхности стальных изделий и транспортного расплава от высокотемпературного окисления при осуществлении диффузионной металлизации в воздушной среде электропечи с использованием защитных флюсов.

2. На основании термодинамического расчета изобарно-изотермического потенциала химических реакций разработаны принципы оценки использования защитных флюсов, компоненты которых взаимодействуют с оксидами,

образующимися на поверхности стальных изделий и транспортного расплава, при осуществлении высокотемпературной диффузионной металлизации.

3. Определено, что при использовании флюса $\text{CaO-Li}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ обеспечивается получение качественных диффузионных покрытий, состоящих из твердых растворов никеля с железом переменной концентрации с фазами Fe_3Ni и FeNi .

4. Установлено, что разработанная технология формирования диффузионных металлических покрытий подходит для нанесения никелевых покрытий, защищающих детали нефтехимического оборудования от коррозионного воздействия агрессивной среды.

Методология и методы исследования. Для реализации поставленной цели и решения задач использовались лаборатории кафедры Материаловедения и технологии художественных изделий и Центра коллективного пользования на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

В работе использованы теоретические и экспериментальные методы исследования; выполнен анализ отечественной и зарубежной литературы по вопросу получения диффузионных покрытий в расплавах легкоплавких металлов с применением модернизированных вакуумных установок; изучены существующие составы защитных флюсов, применяемых для различных технологических задач при термической обработке изделий; проведен патентный поиск.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено, что компоненты исследуемых защитных флюсов обеспечивают удаление оксидных пленок с поверхности стальных изделий и транспортного расплава при осуществлении процесса высокотемпературной диффузионной металлизации в воздушной среде электропечи.

2. Установлено, что флюс $\text{CaO-Li}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ обеспечивает получение однородных, беспористых, точно воспроизводящих форму насыщаемых изделий,

диффузионных коррозионностойких никелевых покрытий в электропечи с воздушной средой.

Степень достоверность результатов исследования подтверждается высокой сходимостью результатов теоретических, лабораторных и экспериментальных исследований, а также основывается на применении стандартизированных методов определения качества покрытий, определения их микротвердости, коррозионной стойкости и применение тонких методов изучения структуры и фазового состава покрытий.

Апробация результатов. Основные положения и результаты диссертации представлялись и обсуждались на следующих конкурсах и конференциях: XVII Всероссийской конференции-конкурсе студентов и аспирантов (г. Санкт-Петербург, 2019 г.); II Всероссийской национальной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Молодёжь и наука: актуальные проблемы фундаментальных и прикладных исследований» (г. Комсомольск-на-Амуре, 2019 г.); VI Международном семинаре «Инновации и перспективы развития горного машиностроения и электромеханики: IPDME-2019» (г. Санкт-Петербург, 2019 г.); 13 Freiberg – St. Petersburger Kolloquium junger Wissenschaftler (TU Bergakademie Freiberg, г. Фрайберг, Германия, 2019 г.); III Международном молодежном научно-практическом форуме «Нефтяная столица» (г. Нижневартовск, 2020 г.); VII Международном семинаре «Инновации и перспективы развития горного машиностроения и электромеханики: IPDME-2020» (г. Санкт-Петербург, 2020 г.); XV Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» (г. Санкт-Петербург, 2020 г.); VIII Международном семинаре «Инновации и перспективы развития горного машиностроения и электромеханики: IPDME-2021» (г. Санкт-Петербург, 2021 г.).

Личный вклад автора состоит в анализе отечественных и зарубежных литературных источников, непосредственном участии в экспериментах по получению диффузионных никелевых покрытий, определению их микроструктуры, химического анализа, микротвердости, стойкости к коррозии.

Сформулированы цель, идея, задачи, основные защищаемые положения и выводы; разработаны практические рекомендации по получению диффузионных никелевых покрытий с использованием электропечей с воздушной средой и защитных флюсов.

Публикации по работе. Результаты диссертации в достаточной степени освещены в 10 печатных работах, в том числе в 1 статье – в издании из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), в 1 статье – в издании, входящем в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Структура работы. Диссертация состоит из оглавления, введения, четырех глав с выводами по каждой из них, заключения, библиографического списка, включающего 117 наименований. Изложена на 101 странице машинописного текста и содержит 21 рисунок и 26 таблиц.

ГЛАВА 1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1 Актуальность применения диффузионных покрытий

Создание новых материалов и разработка прогрессивных технологий нанесения покрытий в значительной степени обеспечивают развитие нефтехимической отрасли. При взаимодействии с транспортируемыми агрессивными средами граница среда – металл деталей трубопроводной арматуры является наиболее уязвимой. Так как основная прочностная нагрузка приходится на материал основы, а верхний слой воспринимает на себя воздействие внешней среды, нанесение покрытий на поверхность деталей способно обеспечить их работоспособность на уровне той, которую имеют аналоги, изготовленные из высоколегированных материалов со специальными служебными свойствами [8].

Использование покрытий позволяет значительно снизить затраты черных и цветных металлов, сэкономить целый комплекс ресурсов, повысить эффективность работы технического оборудования, получать новые свойства изделий, повышать эксплуатационную стойкость деталей машин и инструментов, восстанавливать их изношенные поверхности и, следовательно, снижать потребности в запасных частях [16, 56].

Все покрытия, независимо от метода их нанесения и условий эксплуатации, должны, как минимум, удовлетворять следующим требованиям:

- быть однородными по химическому составу и равномерными по толщине;
- иметь хорошую адгезию с защищаемым материалом;
- представлять из себя надежный барьер для диффузии различных агрессивных компонентов из внешней среды по отношению к основному металлу;
- противостоять температурным ударам;
- не образовывать дефектов;
- обеспечивать требуемые механические свойства;

- не ухудшать механические свойства защищаемого материала;
- не ухудшать специальные свойства [43, 61].

Из числа покрытий, рассмотренных авторами работы [56], наибольший интерес представляют покрытия внутреннего типа, получаемые за счет изменения поверхностных слоев изделия, предусматривающие полное или частичное участие основного материала.

Наиболее эффективным методом формирования внутренних покрытий является химико-термическая обработка. С ее помощью различным металлам и сплавам возможно обеспечить получение специальных свойств: коррозионной стойкости, износостойкости, жаростойкости и пр. [88, 49].

Химико-термическая обработка включает в себя следующие стадии:

- образование ювенильной поверхности путем устранения оксидных плёнок;
- образование активных веществ (диффузантов) в создаваемой среде;
- транспортировка диффузантов к поверхности материала;
- адсорбция активных веществ поверхностью материала;
- диффузия адсорбированных веществ в поверхностный слой материала [20].

При химико-термической обработке образуется диффузионный слой с измененными химическим и фазовым составами, обеспечивающий получение специальных свойств поверхностных слоев [113]. В ходе химико-термической обработки происходят сложные реакции как в активной насыщающей среде, так и на поверхности материала. Процессы, протекающие в насыщающей среде, обеспечивают активную форму внедряемого элемента, приводят к росту концентрации атомов диффундирующего элемента в металле поверхностного слоя [99].

Протекание процесса диффузии невозможно без наличия химической связи между насыщаемым материалом и диффундирующим элементом. Это определяется термодинамическими условиями, важнейшее из которых заключается в необходимости уменьшения свободной энергии системы при

межфазном взаимодействии её компонентов [47]. Кроме того, необходимым условием для осуществления процесса диффузии при химико-термической обработке, является наличие разности концентраций диффундирующего элемента между насыщающей средой и поверхностным слоем. Поэтому количество активных атомов, перемещающихся к поверхности насыщения, должно быть больше числа атомов, отводимых от поверхности. В процессе диффузии происходит снижение этой разницы, что приводит к выравниванию распределения атомов диффундирующего элемента в объеме поверхностного слоя [20].

Процесс диффузии будет протекать только при значительной растворимости диффундирующего элемента в обрабатываемом металле. Кроме того, для этого нужна высокая температура и достаточная длительность процесса [44]. Получаемая структура диффузионных слоев может быть определена с помощью рассмотрения диаграммы состояния металла основы и насыщающего элемента. В процессе насыщения при высокой температуре образование смеси фаз исключено. Смесь фаз в диффузионном слое будет только при охлаждении в результате распада твёрдого раствора или химического соединения. Микроструктуры диффузионных слоев зависят от типа диаграммы состояния и могут существенно отличаться друг от друга [84].

Объемная встречная диффузия насыщающего элемента и компонентов покрываемого материала в твердом состоянии протекает с образованием твёрдых растворов или интерметаллидных химических соединений. Диффузия в твердых телах отвечает за соединение металлов при сварке, пайке, хромировании, никелировании, при спекании порошков, позволяет повысить твердость, прочность и жаропрочность металлов [86, 100]. В твердых растворах замещения диффузия осуществляется по вакансиям, а в твердых растворах внедрения между узлами кристаллической решетки [113].

Диффузионные покрытия обладают следующими свойствами:

- хорошим адгезивным сцеплением с материалом насыщаемого изделия;
- высокой плотностью и твердостью;

- высокой контактной выносливостью;
- сохранением габаритных размеров изделия при формировании покрытий;
- повышенным сроком службы;
- отсутствием границы раздела между основным металлом и покрытием, проникающим вглубь поверхности материала;
- совмещением диффузионного метода получения покрытий с термической обработкой изделия [106].

Поэтому диффузионные покрытия широко применяются для защиты изделий от воздействия различных агрессивных сред и повышения их эксплуатационных свойств.

1.2 Формирование диффузионных металлических покрытий

В процессе протекания диффузии на поверхности материала возникает диффузионная зона, в которой концентрация диффундирующего элемента изменяется от максимальной на поверхности материала до значений исходного содержания в насыщаемом материале. Материал изделия под диффузионной зоной называется сердцевинной зоной. Диффузионная и сердцевинная зона могут отличаться друг от друга химическим, фазовым составами и структурой [106].

Кратчайшее расстояние от верхней границы диффузионной зоны до сердцевины называется эффективной толщиной диффузионной зоны (рисунок 1.1). Под базовым параметром диффузионного слоя понимается любая характеристика материала, которая является критерием изменения качества в зависимости от удаления от поверхности насыщения. За базовый параметр обычно принимается или концентрация диффундирующего элемента, или свойство, или какой-то структурный признак покрытия. Переходной зоной диффузионного покрытия называется прилегающая к сердцевине покрытия зона, протяженность которой равна разности величин общей и эффективной толщин покрытия [56].

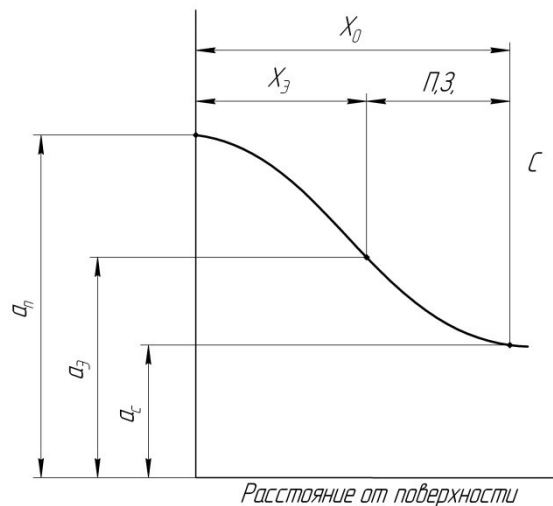


Рисунок 1.1 – Схема диффузионного покрытия:

П.З. – переходная зона; c – сердцевина; x_0 – общая толщина; x_3 – эффективная толщина; a_n – значение базового параметра у поверхности; a_3 – предельное значение базового параметра, установленного для x_3 ; a_c – значение базового параметра для сердцевины [56]

Диффузионная зона покрытия может иметь один или несколько диффузионных слоев. Диффузионным слоем покрытия является область диффузионной зоны, которая отличается от смежных областей химическим, фазовым составами и структурой. Диффузионный слой покрытия оценивается своей протяженностью и свойствами (твердостью, коррозионной стойкостью, износостойкостью и др.) [56].

Процесс получения диффузионного покрытия заключается в образовании метастабильного состояния на внешней границе поверхностного слоя с последующим ростом этого диффузионного слоя и переходной зоны между покрытием и основным металлом. Механизм формирования диффузионных покрытий определяется направлением роста слоев по отношению к первоначальной поверхности; направлением перемещения межфазных границ в процессе образования покрытия; химическим составом и структурой образовавшихся слоев [106].

При диффузионном насыщении могут образовываться как различные твердые растворы с кристаллической решеткой обрабатываемого металла, так и промежуточные фазы и твердые растворы на их основе. В процессе протекания

диффузионного насыщения поверхности не происходит образования новых фаз в процессе самой диффузии. Атомы диффундирующего элемента перемещаются в одной и той же фазе, представляющей собой твердый раствор внедряемого элемента в решетке металла – растворителя. Максимальная концентрация внедряемого элемента (рисунок 1.2) не может быть выше его предельной растворимости в твердом растворе при температуре диффузии, она плавно понижается по мере удаления от поверхности внутрь детали [45, 56].

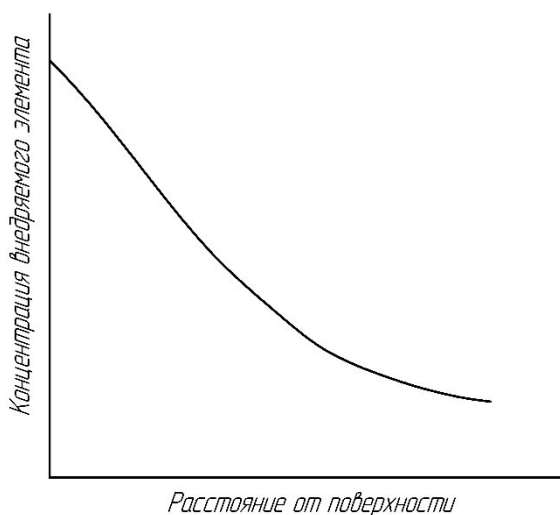


Рисунок 1.2 – Схема распределения концентрации внедряемого элемента по сечению диффузионной зоны при атомной диффузии [56]

Доставка легирующего компонента в процессе диффузионного насыщения к поверхности материала может осуществляться разными методами. Выбор метода диффузионного насыщения существенно влияет на качество получаемого покрытия: состав, толщину и свойства диффузионного слоя и определяется особенностями производства, габаритами изделия, требуемой толщиной [34]. Можно отметить пять основных методов получения диффузионных покрытий: диффузионное насыщение в газовых средах; в жидких средах; насыщение с использованием порошковых смесей; паст и суспензий; диффузионное насыщение с использованием вакуума.

1. Метод нанесения покрытия из компонентов, содержащихся в порошковой смеси, отличается простотой технологического процесса и обеспечивает высокое качество диффузионного покрытия [91]. Однако он малопроизводителен, поэтому его применяют в мелкосерийном и серийном производстве [66]. Исследования

нанесения покрытий насыщением из порошков проводились авторами в работах [19, 72, 93].

2. В методе газофазного насыщения металл основы взаимодействует с контролируемой газовой средой, содержащей диффундирующий элемент. Хотя данная технология и применяется в крупносерийном и серийном производстве, к недостаткам данного метода можно отнести большой расход диффузанта и компонентов газовой среды [13, 48, 95].

3. При шликерном методе на хорошо очищенную поверхность изделия различными способами наносится суспензия, состоящая из тонких порошков диффузантов и связующего. После нанесения изделие сушится и затем отжигается в контролируемой среде. Этот метод применяется ограниченно, так как не позволяет надежно обеспечивать получение равномерной толщины покрытия и высокого качества диффузионного слоя [92].

4. При вакуумном насыщении атомы легирующих компонентов диффундируют в поверхность из сублимированной фазы под действием высоких температур в вакууме. Насыщение в вакууме предполагает использование дорогостоящего оборудования, высококвалифицированного обслуживающего персонала и отдельного помещения [18].

Наибольший интерес из методов получения диффузионных покрытий с теоретической и практической точек зрения представляет метод формирования покрытий в жидких средах, обладающий рядом преимуществ и позволяющий:

- обеспечить возможность формирования на поверхности материала диффузионных покрытий равной толщины;
- создать защитные покрытия на изделиях сложной конфигурации одновременно как на внутренних, так и на наружных поверхностях;
- обеспечить формирование диффузионных покрытий на деталях, обладающих сложной геометрией и внутренними полостями, что невозможно обеспечить при твердофазном методе получения покрытий;
- обеспечить использование диффундирующих элементов в минимальных объемах и только на процесс нанесения покрытий на изделие;

- обеспечить возможность получения как однокомпонентных, так и многокомпонентных покрытий [43].

Это происходит за счет растворенного, а не расплавленного состояния диффузанта. Растворенное состояние возникает потому, что диффундирующий элемент не расплавляется, а существует в легкоплавком расплаве, выполняющем транспортную функцию. Диффузионное насыщение в жидких средах происходит активированными атомами элементов, которые появляются в результате протекания в расплаве химических реакций. Диффундирующий элемент не доводится до температуры плавления и находится в легкоплавком расплаве, который выполняет транспортную функцию [82].

Нанесение диффузионных металлических покрытий – наиболее эффективный метод повышения работоспособности деталей, изготовленных из конструкционных металлов и сплавов, работающих в условиях воздействия агрессивных сред. Металлические покрытия, нанесенные на стали, отличаются высокими адгезионными качествами и хорошо выдерживают механические и тепловые удары.

Покрытие должно быть совместимо с основным металлом, что обеспечивается при выполнении следующих условий:

- в результате взаимодействия диффундирующего элемента с основным металлом должна расти прочность межатомной связи;
- должны быть совместимыми коэффициенты линейного расширения покрытия и основного металла;
- переходный слой должен состоять из мелкодисперсных включений или промежуточных зон граничной диффузии [57].

Эффективность покрытия зависит не только от его метода, но и от среды нанесения [38]. Нанесение покрытий из жидкой фазы может быть осуществлено в следующих средах:

- 1) в расплавах металлов;
- 2) плазменным и детонационным напылением;
- 3) в расплавах солей;

- 4) электрофоретическим и электролитическим методами;
- 5) с использованием суспензий и паст [38].

Диффузионное насыщение в расплавах металлов дает возможность сократить длительность технологического процесса, обладает простотой и эффективностью технологических операций.

Автором работы [1] разработаны режимы получения диффузионных покрытий элементами Be, Cr, Ni, Pd, V, Ga, Al на таких конструкционных материалах как армко-железо, сталь 45, 12X18H9T, 2X13. В работе [60] приведена подробная технология получения диффузионных никель-медных покрытий на экономно-легированные твердые сплавы. В работе [82] были получены никелевые покрытия на СтЗкп в жидкометаллическом расплаве Pb-Bi. Получен патент на способ диффузионного насыщения титаном чугунов в легкоплавких жидкометаллических расплавах [51]. Получены хромовые, титановые, никелевые и никель-алюминиевые покрытия в расплавах свинца, эвтектики свинец-висмут и лития на образцах из порошкового железа ПЖ4М, ПЖ4М2 [9, 37, 54] и разработаны технологии нанесения диффузионных никель-медных покрытий на экономно-легированные твердые сплавы [60]. В работе [90] отмечается положительное влияние никелевых покрытий на статическую и циклическую трещиностойкость нанесенных различными методами на малоуглеродистые и среднеуглеродистые конструкционные стали Ст3 и 45. Установлено, что диффузионное никелирование оказывает влияние на рост прочности, вязкости поверхностных слоев. Результаты исследования [44] показали, что при диффузионной металлизации в легкоплавких металлических расплавах происходит изменение габаритных размеров образцов. На этом основании в работе [82] была проверена технология восстановления за счет осаждения никелевого слоя рабочей поверхности пресс-форм, изготовленных из стали 40Х. Установлено, что равномерность получаемого слоя не зависит от геометрии изделия.

Для реализации процесса получения диффузионных покрытий требуется подбор для конкретного металла изделия оптимальных составов

жидкометаллических ванн, температурного и временного режима. Анализ результатов исследований, представленных выше, показывает, что, в транспортных средах из легкоплавких металлов, можно получить множество различных вариантов покрытий. При этом возможно получать диффузионные покрытия разного фазового состава и структурного строения.

1.3 Изотермический массоперенос при диффузионной металлизации

Формирование покрытий методом диффузионного насыщения в жидкометаллических расплавах основано на явлении изотермического концентрационного массопереноса диффузионного элемента в поверхностный слой насыщаемого металла с образованием нового слоя в системе «наносимый элемент – легкоплавкий расплав транспортного металла – насыщаемый металл» [75, 87]. Концентрационный изотермический массоперенос происходит тогда, когда с расплавом контактируют одновременно два твердых металла, способных образовывать друг с другом твердые растворы или интерметаллические соединения [11, 106]. Повышение растворимости диффузионного элемента в транспортном расплаве при таком явлении сильно изменяет кинетику процесса массопереноса элементов. Анализ работы [65] позволил выявить возможность протекания массопереноса через жидкую фазу легкоплавкого металла с высокой скоростью диффузии.

Принципиальная схема механизма формирования диффузионных покрытий в жидкометаллических расплавах при изотермическом режиме насыщения компонентов приведена на рисунке 1.3.

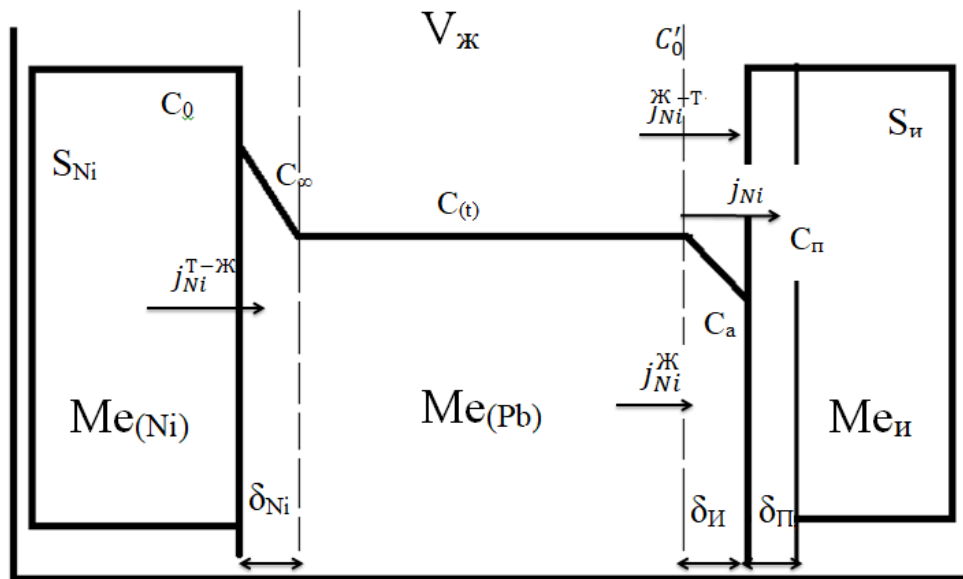


Рисунок 1.3 – Принципиальная схема процесса формирования покрытий в жидкометаллических транспортных расплавах при изотермическом режиме насыщения компонентов [103]

Насыщающий компонент – диффузانت $Me_{(Ni)}$ с концентрацией $C = 100\%$ на собственной поверхности S_{Ni} , размещается в транспортном расплаве $Me_{(Pb)}$, с объемом $V_{ж}$, способный растворять $Me_{(Ni)}$, при определенной температуре процесса до предельной концентрации $C_{н} = C_{\infty}$ за время t и при отсутствии оттока растворенного компонента $Me_{(Ni)}$, в металл изделия $Me_{и}$. В объеме транспортного расплава $Me_{(Pb)}$ в каждый текущий момент времени изменяется концентрация $Me_{(Ni)}$, достигая текущих значений $C(t)$. Растворение диффузанта идет в диффузионной пограничной зоне δ_{Ni} , прилежащей к поверхности $Me_{(Ni)}$, оно лимитируется двумя отдельными потоками: переходом твердого $Me_{(Ni)}$ в $Me_{(Pb)}$ ($j_{Ni}^{T-ж}$) и отводом растворенного $Me_{(Ni)}$ из расплава ($j_{Ni}^{ж}$). Аналогичная зона $\delta_{и}$ находится и в поверхностном слое металла изделия $Me_{и}$, помещенного в ту же ванну $Me_{(Pb)}$. В этой зоне имеются диффузионные потоки $j_{Ni}^{ж-T}$ и j_{Ni} , направленные в сторону $Me_{и}$. При адсорбции растворённого диффузанта из $Me_{ж}$ на насыщаемой поверхности $S_{и}$ металла

изделия $Me_{\text{и}}$ образуется слой $Me_{\text{д}}$ малой толщины (1-2 мкм) δ_a с концентрацией (C'_0), близкой к 100 %. Соответственно, концентрация $C_{(t)}$ в расплаве $Me_{(Pb)}$ уменьшается до величины равной C_a – равновесной концентрации $Me_{(Ni)}$ на границе жидкой и твёрдой фаз $Me_{(Pb)} - Me_{\text{и}}$. Формирование покрытия толщиной $\delta_{\text{п}}$ с переменной концентрацией диффузанта $C_{\text{п}}$ в результате взаимной диффузии $Me_{(Ni)}$ и $Me_{\text{и}}$ определяет поток j_{Ni}^T [103].

Условия протекания изотермического массопереноса в расплавах легкоплавких металлов:

- наличие двух разных металлов в контакте с жидким металлом;
- подбор необходимого технологического режима;
- отсутствие взаимодействия легкоплавкого расплава и обрабатываемого металла;
- высокая растворимость диффундирующего элемента в легкоплавком расплаве;
- образование твердых растворов или интерметаллидных химических соединений в процессе взаимодействия диффундирующего элемента с обрабатываемым металлом;
- защита транспортного расплава и изделия от окислительных процессов [21, 82, 107, 108].

Количество работ по изучению изотермического массопереноса в расплавах легкоплавких металлов, незначительно. Наиболее серьезное обобщение литературных данных по изучению изотермического переноса в расплавах легкоплавких металлов приведено в монографии В.И. Никитина [65]. В этой монографии легкоплавкие металлы рассматривались как теплоносители энергетических установок, и исследования проводились при температурах порядка 500–600 °С низких для получения качественных диффузионных покрытий. Но эти данные тем не менее дают представление об особенности массопереноса в различных контактируемых парах через жидкую фазу

легкоплавкого металла, в которой скорость диффузии возрастает в 3-6 раз. Полученные результаты показывают, что согласно диаграммам состояния системы двух металлов, при образовании твердых растворов или соединений, будет возможность протекания изотермического переноса в расплавах легкоплавких металлов.

Рассмотренный в работе [87] с точки зрения теплоносителя энергетических установок, способ диффузионной металлизации в легкоплавких металлических расплавах, основанный на явлении изотермического массопереноса, позволил установить механизм высокой скорости диффузии массопереноса через жидкую фазу легкоплавкого металла. По результатам исследований была установлена возможность образования твердых растворов способных к изотермическому переносу при внедрении в расплав легкоплавких металлов.

1.4 Анализ существующих технологий получения диффузионных металлических покрытий в расплавах легкоплавких металлов

Метод получения покрытий из жидкой фазы можно считать универсальным, однако многие его технические и технологические аспекты нуждаются в серьезных доработках и модернизациях. Существующие технологии диффузионного насыщения металлических изделий в среде легкоплавких металлических расплавов основываются на применении специализированного оборудования, принцип работы которого основан на создании защитных газовых сред или вакуума [18, 82, 84].

В работе [107] представлена технология нанесения металлических покрытий в расплавах легкоплавких металлов в закрытом герметичном контейнере (рисунок 1.4).

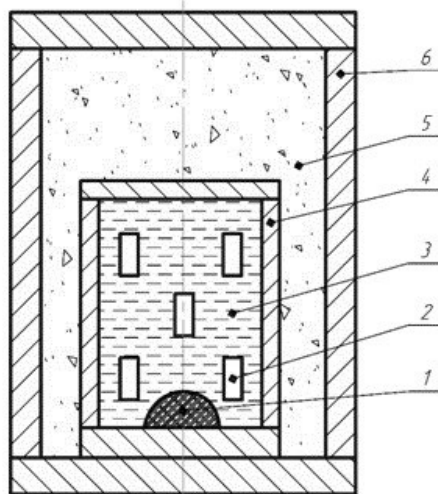


Рисунок 1.4 – Схема контейнера для нанесения покрытий в расплавах легкоплавких металлов: 1 – диффундирующая добавка; 2 – образцы; 3 – расплав; 4 – ампула; 5 – молибденовый наполнитель; 6 – защитный контейнер [62]

Образцы помещаются в ампулу, заполненную жидкометаллическим расплавом, которая герметично заваривается в среде спектрально – чистого аргона. Полученная герметичная емкость помещается в защитный контейнер из коррозионностойкой стали и подвергается изотермической выдержке в температурном диапазоне, составляющем 800–1200 °С. Данная технология предполагает использование крупногабаритной нагревательной печи со специальной конструкцией для вращения контейнеров (рисунок 1.5).

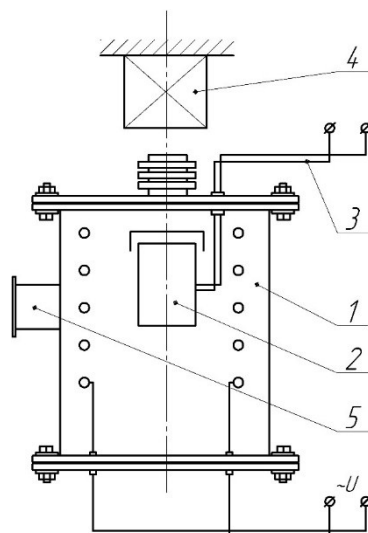


Рисунок 1.5 – Схема вакуумной установки, обеспечивающей перемешивание транспортного расплава: 1 – вакуумная электропечь; 2 – контейнер с образцами; 3 – термопара; 4 – вибратор; 5 – отводящая трубка вакуумного насоса [107]

При извлечении образцов после осуществления процесса диффузионной металлизации контейнер разгерметизируется и нагревается до температуры, превышающей температуру плавления расплава. Затем осуществляется удаление остатков расплава с поверхности извлеченных образцов. Такой способ осуществления процесса нанесения покрытий в среде легкоплавких расплавов является малотехнологичным, с которым невозможно совмещать термообработку для улучшения структуры покрываемой стали.

При переходе на более прогрессивный и технологичный бесконтейнерный способ насыщения появляется необходимость применения защиты поверхности насыщаемого изделия и легкоплавкого транспортного расплава от высокотемпературного окисления. В ряде исследований для защиты расплава и образца от окисления при диффузионном насыщении применялись нейтральные инертные среды, вакуум [60], применялись вещества – активаторы (например, NH_4Cl) из газовой фазы [38, 73, 107], защитные пасты [57], порошок магнезия, как восстановитель, или другие инертные добавки [61].

Автор работы [82] предложил такой способ, осуществляемый в ванне жидкометаллического расплава с применением установки, разработанной на базе вакуумной электропечи СШВ-1.2,5/25-И1. Схема разработанной установки представлена на рисунке 1.6.

Вакуумная печь применяется с целью создания инертной газовой среды для защиты поверхности изделия и транспортного расплава. Ампула с диффузантом и легкоплавким расплавом помещается в вакуумную печь с целью диссоциации малоустойчивых оксидов и удаления выделяющихся газообразных примесей. Затем проводится отжиг в среде инертного газа до полной растворимости диффузанта в легкоплавком металле. После рабочее пространство заполняется аргоном высокой чистоты и производится нагрев до рабочей температуры. После достижения заданной рабочей температуры металлический образец погружается в ампулу с легкоплавким расплавом и выдерживается заданное время. После завершения процесса нанесения покрытия образец извлекается из расплава, а печь

охлаждается до полного остывания. Затем вакуумная печь открывается, и образец с покрытием достается.

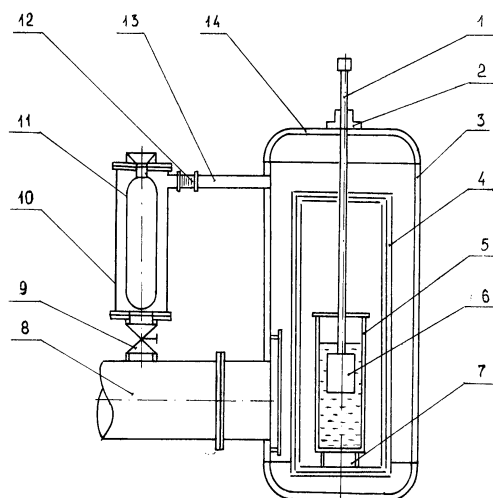


Рисунок 1.6 – Схема установки для осуществления бесконтейнерного способа нанесения покрытий: 1 – водоохлаждаемый шток; 2 – уплотняющий штуцер; 3 – водоохлаждаемый корпус; 4 – нагреватель; 5 – ампула с транспортным расплавом; 6 – образец; 7 – предметный столик; 8 – отводящая труба вакуумного насоса; 9 – вакуумный вентиль; 10 – корпус теплообменника; 11 – сосуд для размещения сжиженного газа; 12 – вакуумный сильфон; 13 – подводящий трубопровод; 14 – водоохлаждаемая крышка [82]

При большом количестве преимуществ данной технологии ее недостатком является то, что нагрев должен проводиться в герметичном объеме с инертной средой, что ограничивает размер обрабатываемых изделий. Отсутствие сведений о наличии специального оборудования для поведения диффузионного насыщения в жидкометаллических расплавах сдерживает его внедрение в промышленность [104]. Поэтому применение простого оборудования в совокупности с разработкой простых и доступных технологических приемов для проведения данного процесса открывает огромные возможности и является перспективным направлением исследования.

Главным препятствием для использования простого оборудования – высокотемпературное окисление в воздушной среде при осуществлении диффузионной металлизации, следовательно, при использовании обычной

электropечи требуется дополнительная защита с помощью веществ – восстановителей. В различных работах для защиты от окисления в печи было использовано: покрытие поверхности тонкими слоями слабоокисляющихся жидких металлов, никелевыми осадками, стеклопорошками, вводом раскислителей Si, Mn, Ti [60] и ингибиторов Zr [65] в транспортную среду, нанесение обмазок на базе бентонита [34, 35]. Перечисленные способы являются непригодными для защиты от окисления при проведении процесса диффузионного насыщения в обычных нагревательных печах, поэтому предложено использование высокотемпературных флюсов, которые защитят поверхность изделия и транспортный расплав от высокотемпературного окисления, позволят создание ювенильной поверхности насыщаемого металла и обеспечат проведение процесса без использования дорогостоящего вакуумного оборудования [76, 80].

1.5 Влияние окислительной среды на процесс высокотемпературной диффузионной металлизации

Конкурентоспособность высокотемпературного диффузионного осаждения в расплавах легкоплавких металлов в сравнении с другими средами, для осуществления диффузионной металлизации, заключается в перспективе применения простого и экономичного оборудования, а также в возможности его быстрой адаптации для изготовления новых видов изделий без существенных затрат. Для высокотемпературной диффузионной металлизации в расплавах легкоплавких металлов возможно использование электropечей с воздушной средой. Однако, при применении такого оборудования, потребуется разрешить ряд проблем, связанных с процессами воздействия окислительной среды печи в совокупности с высокими температурами на качество покрытий в процессе диффузионного насыщения в среде легкоплавких расплавов [116]. При отсутствии такой защиты в печах с воздушной средой возникают следующие негативные последствия:

1) Слой оксидов и поражения поверхности, полученные в процессе пребывания образца в печной среде до погружения в транспортный расплав, являются препятствием для осуществления диффузионного насыщения, т.е. способствуют неравномерному осаждению на изделии диффундирующего элемента покрытия, так как оксидные пленки, образующиеся на поверхности изделия, мешают смачиванию металла металлом, что хорошо известно из практики пайки [69]. Кроме того, образование оксидов свидетельствует о количественной потере металла изделия.

2) При помещении изделия в транспортную среду с наличием любых оксидов на поверхности расплава оказывается бесполезным создание ювенильной поверхности на изделии на подготовительном этапе, что может привести к локальным дефектам получаемого покрытия или вовсе ему воспрепятствовать. Также возможно образование новых кристаллических фаз на поверхности изделия вследствие взаимодействия с оксидной пленкой. Из-за этого диффундирующий элемент может неравномерно осаждаться на изделие.

В железе при нагреве кристаллические оксидные пленки образуются с самого начала нагревания. Автором [7] отмечено, что если транспортная среда содержит оксиды легкоплавкого металла, то при температурах осуществления процесса диффузионного насыщения за один час в эти расплавы переходит от 10 до 200 мг/см² металла изделия, в зависимости от агрессивности оксида. Такая значительная потеря металла изделия во время проведения процесса диффузионной металлизации является недопустимой.

3) Испарение с внешней поверхности жидкометаллического расплава происходит при любой температуре. Значит, что с её увеличением активность процесса испарения возрастет. Так как высокотемпературное диффузионное насыщение в среде легкоплавких расплавов проходит в интервале 800–1200 °С, становится понятно, что величина испарения транспортного расплава без специальной защиты может быть значительной. Во-первых, происходит уменьшение объема транспортного расплава, что повышает процентное содержание диффузанта в расплаве и соответственно приводит к нарушению

технологического процесса осаждения покрытия. Во-вторых, при применении термического оборудования с открытыми нагревательными элементами, происходит конденсация и осаждение металла на них и на внутренних поверхностях термического оборудования установки, которые могут привести к замыканию спиралей и к выходу из строя установки [62].

4) В углеродистых сталях образуются богатые железом оксиды, количество которых растет при повышении температуры. Взаимодействие углеродистой стали с оксидом углерода и углекислым газом в пространстве печи тормозит процесс создания защитных оксидных слоев, приводя к образованию трещин и пузырей. Под пузырями располагается тонкая оксидная пленка, между пузырями поверхность материала поражена сильной коррозией. В работе [53] показано, что скорость окисления нелегированных сталей замедляется с ростом содержания в них углерода.

Для получения диффузионных покрытий в системе «металл – металл» необходимо иметь активную поверхность образца, то есть поверхность без оксидных пленок, которые мешают диффузионному насыщению поверхности.

В работах [99, 111] была проведена оценка возможности образования свободной от оксидных пленок поверхности материала изделия в расплаве свинца путем восстановления оксидных пленок при высоких температурах процесса диффузионной металлизации. Установлено, что свинец не может полностью восстанавливать оксидные пленки основных компонентов покрываемых сталей. В исследовании [9] данный вывод подтверждается, а также отмечается недостаточная восстановительная способность свинца, обладающим одним недостатком – энергия Гиббса образования его оксида не превышает по отрицательной величине энергию образования пленки из оксидов железа на образце [89]. Кроме этого, на поверхности самого транспортного расплава имеется пленка оксидов, загрязняющая помещаемый в неё образец. Поэтому, для получения качественных покрытий на металлических изделиях в расплавах легкоплавких металлов при использовании электропечи с воздушной средой,

необходима защита их поверхности и поверхности транспортного расплава от высокотемпературного окисления [79, 115].

Такая защита является принципиально возможной при использовании защитных флюсов, также как это применяется в сварочных процессах, где флюсы используются для защиты жидкой ванны свариваемого металла от окисления [113]. Это аналогия послужила основанием для рассмотрения флюсов как инструмента очистки от оксидов покрываемого изделия и поверхности транспортного расплава.

Поступление кислорода из среды печи к поверхности транспортного расплава происходит в основном в процессе конвективной диффузии, но его протекание затрудняется из-за необходимости прохождения его через две межфазные границы (газ – флюс и флюс – металл). Благодаря защитному слою флюса влияние кислорода на стальной образец и транспортный расплав будет незначительно. Металлы, свежавосстановленные из оксидов, становятся более активными и легче вступают во взаимодействие с диффундирующим элементом в жидкометаллическом расплаве.

Использование флюсов позволяет эффективно защищать как транспортный расплав, так и изделие от окисления и осуществлять процесс диффузионной металлизации без использования специального оборудования. Данное решение также позволяет сократить длительность процесса диффузионной металлизации. Помимо этого, обеспечиваются дополнительные функции флюса – защита электрической печи от продуктов парения транспортного расплава и защита поверхности насыщаемого изделия.

В связи с интенсивным парением расплава, коррозионным действием оксида свинца на образец и необходимостью удаления оксидных пленок на образце, применение защитного флюса в печах с воздушной средой является отличным решением.

1.6 Применение флюсов для защиты металлов от высокотемпературного окисления

Флюсы – это химически активные вещества, часто применяемые в машиностроении как защитные комплексы, предохраняющие обрабатываемые изделия от воздействия окружающей среды, снижения поверхностного натяжения паемого материала и т.д. Как правило, флюсы, представляют собой смесь различных компонентов, каждый из которых выполняет конкретную задачу в данном технологическом процессе. При использовании флюсов в технологии диффузионной металлизации в расплавах легкоплавких металлов их химический состав должен взаимодействовать с оксидными пленками, возникающими как поверхности насыщаемого металла, так и транспортного расплава. Флюсы, позволяющие очистить поверхность изделия и транспортного расплава от оксидов, а также не допускать образование новых оксидов, также подходят для защиты термического оборудования от продуктов парения транспортного расплава. При необходимости это может достигаться грамотным подбором флюсующих веществ, активных с оксидной пленкой как основного металла, так и расплава.

Флюсующие составы подразделяются на окислительные и восстановительные. Восстановительные предназначены для удаления из сплавов нежелательных оксидов, а окислительные – вредных примесей металлов. В зависимости от значений рабочих интервалов температур флюсы делятся на высокотемпературные ($>450\text{ }^{\circ}\text{C}$) и низкотемпературные ($\leq 450\text{ }^{\circ}\text{C}$) [23]. Технологический процесс диффузионной металлизации создает необходимость применения лишь высокотемпературных флюсов. При плавлении таких флюсов на поверхности расплава образуется сплошной стекловидный слой, защищающий от процессов парения расплава и окисления образца [42]. В процессе пайки происходят следующие взаимодействия компонентов флюса:

- химическое взаимодействие компонентов флюса с оксидной пленкой металла и припоя, образующих соединения, растворимые во флюсе;
- химическое взаимодействие компонентов флюса с металлом, при котором происходит разрушение оксидной пленки, отрыв ее от основного металла и переход в шлак;
- растворение оксидной пленки основного металла и припоя во флюсе;
- восстановление оксидной пленки [70, 94].

Требования, предъявляемые к флюсу при пайке:

- растворять имеющиеся остатки оксидов;
- иметь достаточную вязкость, так как от вязкости флюса зависит его подвижность;
- иметь низкое поверхностное натяжение, чтобы в расплавленном состоянии обеспечивать хорошую смачиваемость и покрываемость насыщаемой поверхности;
- иметь малую плотность;
- сохранять флюсующие свойства в течение всего процесса пайки;
- содержать минимальное количество воды и влаги;
- защищать изделие и расплав от окисления посредством образования глазуревидного покрытия;
- смачивать покрываемую поверхность для снижения поверхностного натяжения расплава и увеличении его растекаемости по поверхности (способствовать повышению жидкотекучести припоя);
- иметь высокую скорость реакции, т.е. темп растворения имеющихся оксидов должен быть выше скорости образования новых оксидов [55].

Химическое соединение флюса с металлом изделия и с поверхностью транспортного расплава определяется физическими явлениями, которые происходят в зоне фазового контакта. Качественный флюс должен обладать необходимыми физическими характеристиками, особенно в расплавленном состоянии.

В отличие от металлов и солей, флюсы не обладают фиксированной температурой перехода из жидкого состояния в твердое. Вязкость сильно зависит от температуры диффузионного насыщения. Вязкость флюса – переменная функция его состава. С одной стороны, вязкость должна быть низкой, чтобы не растекался припой, но, с другой стороны, она должна быть достаточной, чтобы флюс надежно покрывал транспортный расплав и насыщаемую поверхность изделия.

Плотность флюса должна быть меньше, чем у защищаемого металла, так как величина плотности определяет скорость удаления продуктов, прореагировавших с флюсом, из ванны с транспортным расплавом и образцом. При низких показателях плотности шлак легко всплывает на поверхность транспортного расплава [7].

Газонепроницаемость определяет физическую и химическую непроницаемость для жидких и газовых агрессивных сред. Данное свойство оказывает влияние на количество газов и паров в зоне диффузионного насыщения. Высокая газонепроницаемость ведет к хорошему отделению шлаковой корки. Флюсы с высокой газопроницаемостью не рекомендуется применять для осуществления технологии диффузионного насыщения [50].

Поверхностное натяжение определяет интенсивность действия поверхностных междумолекулярных сил на единице длины. Это один из важнейших факторов, влияющих на адгезию флюсов и способность их распределяться по твердым поверхностям в виде равномерных тонких слоев. От поверхностного натяжения сильно зависит процесс растекания флюса и процесс удаления пузырей из расплавленных флюсов. Флюсы, которые имеют низкий коэффициент поверхностного натяжения, обеспечивают отличное растекание. Флюс будет улучшать растекание транспортного расплава по поверхности твердого металла в том случае, если он увеличивает поверхностное натяжение за счет удаления оксидной пленки [9].

Смачивание является одним из важнейших физических свойств флюсов, предшествует растворению и диффузии и проявляется на практике либо в форме

растекания капель флюса по образцу, либо в форме отека, то есть свертывания пленок жидкости в капли. Изоляция транспортного расплава и образца от действия окружающей среды обеспечивается только после расплавления флюса и смачивания им [69, 78].

Требования к флюсу при диффузионной металлизации:

- должен легко всплывать на расплавленную поверхность транспортного расплава и равномерно располагаться по всей его поверхности;
- рабочая температура транспортного расплава и температура активного действия флюсов должны согласовываться между собой. Температура, при которой флюс активно растворяет и убирает оксиды, должна быть ниже на 50–100 °С по сравнению с рабочей температурой транспортного расплава;
- скорость растворения оксидов должна быть выше скорости появления новых оксидов;
- одновременно активировать поверхность, подлежащую насыщению, обеспечивая связь между основным металлом и транспортным расплавом;
- компоненты флюса должны полностью ошлаковать загрязнения и убирать их из зоны покрытия (Не приемлемо, если флюс только растворяет остатки оксидов, он должен еще и удалять продукты растворения оксидов. В противном случае, образующийся вязкий слой шлака будет снижать его подвижность и не позволять активно действовать новым порция компонентов флюса на насыщаемой поверхности);
- хорошо растекаться по поверхности металла с образованием сплошного защитного слоя, препятствующего вредному воздействию окружающей среды;
- уменьшать поверхностное натяжение транспортного расплава, обеспечивая полное смачивание им образца;
- не должен вступать в химическое взаимодействие с печными газами, футеровкой печи, расплавленным металлом;
- сохранять флюсующие свойства на протяжении всего процесса диффузионного насыщения;

- не снижать активность в предусмотренном интервале температур, из-за изменения своего химического состава при испарении отдельных компонентов;
- плотно соприкасаться с поверхностью расплава для препятствия образованию оксидов;
- не вызывать коррозии элементов печи;
- удалять оксиды [58, 101].

1.7 Термодинамическое описание влияния флюсов на защиту металлов от высокотемпературного окисления

Термодинамическое описание работы флюсов в рамках равновесной термодинамики основано на применении закона действующих масс с использованием данных по значениям свободных энергий образования соединений и твёрдых растворов между компонентами на границах фаз системы. В результате изменения числа реагентов, вступивших в реакцию, по отношению к числу продуктов реакции происходит изменение термодинамических характеристик [39, 14].

При формировании диффузионных покрытий в расплавах легкоплавких металлов, процесс которого основан на явлении изотермического переноса, для термодинамического описания в качестве термодинамических характеристик используется свободная энергия Гиббса G или изобарно-изотермический потенциал. Данная характеристика является единственной из производных от термодинамических функций состояния, совпадающей с полной функцией и независимой от количества вещества [45].

Возможность очистки поверхности изделия от оксидных плёнок флюсом определяется путем сравнения изобарно-изотермических потенциалов образования оксидов металла изделия и оксидов компонентов расплава со значением изобарно-изотермических потенциалов компонентов флюса. Если

отрицательная величина энергии Гиббса ΔG образования оксидов расплава и изделия больше, чем величина ΔG основных компонентов флюса, то происходит очищение от оксидных пленок [41, 65].

Для исследования реакций, протекающих в процессе диффузионной металлизации в расплавах легкоплавких металлов, применяется термодинамический метод [104]. Данным методом определяется наиболее вероятное направление протекания реакции.

Воздействие флюса (Φ) на оксидную пленку (Me_mO_n) происходит по реакции (1.1):



где $\text{Me}_m\text{O}_n\Phi$ – продукт реакции, состоящий из одного или нескольких компонентов.

Изобарно-изотермический потенциал ΔG является критерием оценки самопроизвольности протекания данной реакции. Определяется по уравнению (1.2):

$$\Delta G_T = \Delta G_{\text{Me}_m\text{O}_n\Phi} - \Delta G_{\text{Me}_m\text{O}_n} - \Delta G_\Phi, \quad (1.2)$$

где $\Delta G_{\text{Me}_m\text{O}_n\Phi}$, $\Delta G_{\text{Me}_m\text{O}_n}$, ΔG_Φ – энергия Гиббса соответственно продуктов реакции, окислов и флюса, кДж/моль.

Если $\Delta G_T < 0$, то реакция возможна, и идет самопроизвольно, т.е. флюс сможет очистить поверхность от оксидов. При $\Delta G_T > 0$ реакция будет невозможна и вещество, находящееся в составе флюса, не обладает флюсующими свойствами. При $\Delta G_T = 0$ система находится в химическом равновесии [17].

Термодинамические характеристики разных веществ, соединений и растворов, необходимых для оценки равновесных условий химических реакций не всегда присутствуют в существующих справочниках [52] или других источниках информации. Следовательно, необходим их расчет.

Термодинамическая возможность протекания реакции между флюсом и оксидом покрываемого металла или оксидом транспортного расплава может быть оценена расчетом изобарно-изотермического потенциала [17]. Расчет основан на известном термодинамическом уравнении (1.3):

$$\Delta G_{p-ции} = \Delta H_{p-ции} - T \Delta S_{p-ции}, \quad (1.3)$$

где величина $\Delta H_{p-ции}^0$ – разность между величинами абсолютных энтальпий продуктов реакции и исходных веществ, Дж/моль; $\Delta S_{p-ции}^0$ – разность между величинами абсолютных энтропий продуктов реакции и исходных веществ, Дж/(моль·К); Т – температура реакции, К. Определяются по уравнению (1.4) и (1.5):

$$\Delta H_{p-ции}^0 = \sum H_{кон}^0 - \sum H_{исх}^0, \quad (1.4)$$

$$\Delta S_{p-ции}^0 = \sum S_{кон}^0 - \sum S_{исх}^0, \quad (1.5)$$

где $\sum H_{кон}^0$ и $\sum S_{кон}^0$ соответственно суммарные энтальпии и энтропии конечных продуктов реакции, $\sum H_{исх}^0$ и $\sum S_{исх}^0$ соответственно суммарные энтальпии и энтропии исходных веществ. Определяется по уравнению (1.6):

$$\sum H_{кон}^0 = n_1 \cdot H_1^0 + n_2 \cdot H_2^0 + \dots + n_m \cdot H_m^0, \quad (1.6)$$

где n_m – количество моль; H_m^0 – стандартная энтальпия m – го конечного продукта реакции.

Аналогично вычисляется $\sum S_{кон}^0$, для $\sum H_{исх}^0$ и $\sum S_{исх}^0$ – алгоритм расчета тот же, но применяются значения для исходных веществ.

Возможность протекания реакции только по данным ΔG_T может быть недостоверной. Оценка протекания реакции может быть проведена по расширенным условиям, исходя из параметров таблицы 1.1. Необходимо отметить, что для протекания реакции величина ΔG_T должна быть по своей абсолютной величине большой (≈ 41 кДж/моль), что характерно для стойких соединений [9].

Таблица 1.1 – Оценка возможности протекания реакции [55]

ΔH	ΔS	ΔG	Направление реакции
<0	>0	<0	возможна при любой температуре
>0	<0	>0	невозможна при любой температуре
<0	<0	<0 и >0	возможна при низких температурах
>0	>0	<0 и >0	возможна при высоких температурах

1.8 Выводы по Главе 1

1. Установлено, что из числа различных методов химико-термической обработки, диффузионная металлизация в расплавах легкоплавких металлов является наиболее эффективной для нанесения покрытий на изделия сложной конфигурации одновременно как на внутренние, так и на наружные поверхности.

2. Отмечено, что диффузионная металлизация в легкоплавких металлических расплавах при изотермических условиях позволяет получать качественные покрытия, точно воспроизводящие форму насыщаемых деталей.

3. Показано, что существующие технологии получения диффузионных покрытий в жидкометаллических расплавах не нашли широкого применения, так как предполагают использование вакуумного оборудования и защитных газовых сред.

4. Заявлено, что необходима корректировка технологического процесса диффузионной металлизации в расплавах легкоплавких металлов при использовании электропечей с воздушной средой.

5. Предложено использование защитных флюсов при осуществлении технологии получения диффузионных покрытий в жидкометаллических расплавах с использованием электропечей с воздушной средой, также как в сварочных процессах флюсы используют для защиты жидкой ванны свариваемого металла от окисления.

6. Сформулированы необходимые требования к защитным флюсам при их использовании в диффузионной металлизации в расплавах легкоплавких металлов.

7. Определено, что для выбора эффективного флюса необходимо произвести термодинамический расчет изобарно-изотермического потенциала химических реакций взаимодействия компонентов исследуемых флюсов с оксидами, образующимися при осуществлении высокотемпературной диффузионной металлизации на поверхности стальных изделий и транспортного расплава.

Задачи исследования:

1. Анализ и обобщение теоретических и экспериментальных исследований по теме диссертации.
2. Разработка научных положений и технологии формирования диффузионных металлических покрытий на стальных изделиях в расплавах легкоплавких металлов на стальных изделиях с использованием электропечи с воздушной средой и защитных флюсов.
3. Выполнение термодинамического расчета изобарно-изотермического потенциала химических реакций взаимодействия компонентов исследуемых флюсов с оксидами, образующимися при осуществлении высокотемпературной диффузионной металлизации на поверхности стальных изделий и транспортного расплава.
4. Определение технологических параметров процесса диффузионной металлизации, обеспечивающей получение качественных покрытий в расплавах легкоплавких металлов с использованием электропечи с воздушной средой и защитных флюсов.
5. Проведение экспериментальных исследований по разработанным научным положениям и предложенной технологии формирования диффузионных металлических покрытий на стальных изделиях в расплавах легкоплавких металлов с использованием электропечи с воздушной средой и защитных флюсов.
6. Оценка качества получаемых диффузионных покрытий и их эксплуатационных характеристик.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ДИФФУЗИОННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ В РАСПЛАВАХ ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

2.1 Образцы для исследования процесса диффузионной металлизации

В данной работе, в качестве базового материала была взята сталь 45, применяемая в нефтехимической отрасли в качестве материала нагруженных деталей трубопроводного оборудования. Из этой стали изготавливались шлифованные цилиндрические образцы для высокотемпературной диффузионной металлизации в расплавах легкоплавких металлов. Чертеж образца с обозначением размеров приведен на рисунке 2.1.

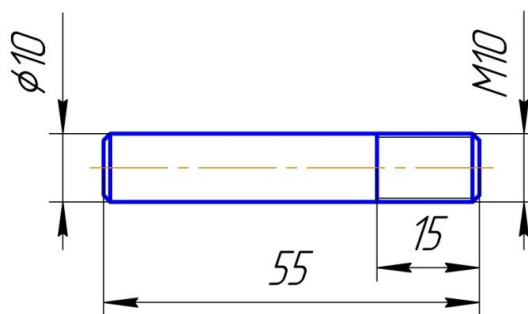


Рисунок 2.1 – Чертеж образца для нанесения и изучения диффузионных покрытий
[62]

Принятые размеры образца позволяют в должной степени изучить комплексное влияние транспортного расплава и защитного слоя, а также подходят для изготовления металлографических шлифов, с целью определения толщины и иных характеристик диффузионного слоя.

Химический состав и механические свойства стали 45 по ГОСТ 1050-2013 [22] приведены в таблице 2.1. и в таблице 2.2.

Таблица 2.1 – Химический состав стали 45 [22]

Марка стали	Массовая доля элементов, %			
	углерода	кремния	марганца	хрома, не более
45	0,42-0,50	0,17-0,37	0,50-0,80	0,25

Таблица 2.2 – Механические свойства стали 45 [22]

Марка стали	Массовая доля элементов, %			
	Предел текучести σ_T Н/мм ² (кгс/мм ²)	Временное сопротивление σ_B Н/мм ² (кгс/мм ²)	Относительное удлинение δ_5 , %	Относительное сужение ψ , %
45	355 (36)	600 (61)	16	40

Для плавления транспортного расплава, а также проведения диффузионной металлизации изготавливались тигли из стали Ст3кп по ГОСТ 380-2005 [25] Химический состав стали Ст3кп приведен в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Химический состав стали Ст3кп [25]

Марка стали	Массовая доля элементов, %		
	углерода	марганца	кремния
Ст3кп	0,14-0,22	0,30-0,60	Не более 0,05

Размеры тиглей для плавки транспортного расплава определяли в соответствии с рассчитанными параметрами рабочей камеры печи и используемыми в исследовании образцами. Схема тигля с обозначением размеров приведена на рисунке 2.2.

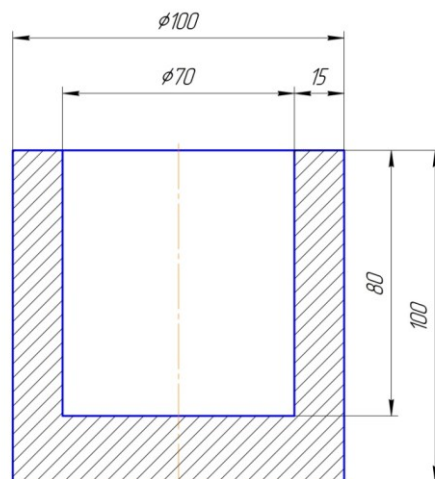


Рисунок 2.2 – Чертеж тигля для проведения процесса диффузионной металлизации [62]

2.2 Металлы транспортного расплава для проведения процесса диффузионной металлизации

Основой легкоплавкого транспортного расплава является свинец марки С0. Физические свойства: $t_{пл} = 327^{\circ}\text{C}$, $t_{кп} = 1740^{\circ}\text{C}$. Химический состав по ГОСТ 3778-98 [24] приведен в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Химический состав свинца марки С0

Марка свинца	Массовая доля элементов, %										
	Pb	Ag	Cu	Zn	Bi	As	Sn	Sb	Fe	Mg, Ca, Na	Всего
	не более										
С0	99,992	0,0003	0,0005	0,001	0,004	0,0005	0,0005	0,0005	0,001	0,002	0,008

Для изучаемого процесса диффузионной металлизации использовался никель полуфабрикатный марки НП1. Физические свойства: $t_{пл} = 1453^{\circ}\text{C}$, $t_{кп} = 2913^{\circ}\text{C}$. Химический состав по ГОСТ 492-2006 [27] приведен в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Химический состав никеля марки НП1

Марка никеля	Массовая доля элементов, %															
	Pb	Fe	C	Si	Mn	S	P	Cu	As	Pb	Zn	Sb	Bi	Sn	Cd	Всего
	не более															
НП1	99,9	0,04	0,01	0,03	0,002	0,001	0,001	0,015	0,001	0,001	0,005	0,001	0,001	0,001	0,001	0,1

2.3 Исследуемые флюсы для защиты металлов от высокотемпературного окисления

2.3.1 Применение буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)

Химический состав буры по ГОСТ 8429-77 [29] приведен в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Физико-химические показатели буры

Наименование показателя	Норма для марки	
	А	Б
Массовая доля буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), %, не менее	99,5	94,0
Массовая доля остатка, не растворимого в воде, %, не более	0,04	0,10
Массовая доля карбонатов (CO_2), %, не более	0,1	0,2
Массовая доля сульфатов (SO_4), %, не более	0,1	0,2
Массовая доля тяжелых металлов (Pb), %, не более	0,005	0,010
Массовая доля мышьяка (As), %, не более	0,001	0,001

2.3.2 Применение смеси солей (NaCl-Na₂CO₃)

По ГОСТ 4233-77 [26] по химический составу хлористого натрия должен соответствовать нормам, указанным в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Химический состав хлористого натрия

Наименование показателя	Норма для химически чистой марки (х.ч.)	Норма чистой для анализа марки (ч.д.а.)	Норма для чистой марки (ч.)
Массовая доля хлористого натрия (NaCl) в прокаленном препарате, %, не менее	99,9	99,9	99,8
Массовая доля нерастворимых в воде веществ, %, не более	0,003	0,005	0,010
Массовая доля потерь при прокаливании, %, не более	0,5	0,5	1,0
Массовая доля общего азота, %, не более	0,0005	0,001	0,0010
Массовая доля йодидов (I), %, не более	0,001	0,001	Не нормируется
Массовая доля бромидов (Br), %, не более	0,005	Не нормируется	Не нормируется
Массовая доля карбонатов (CO ₂), %, не более	0,001	0,002	0,010
Массовая доля сульфатов (SO ₄), %, не более	0,0005	Не нормируется	Не нормируется

Продолжение таблицы 2.7

Наименование показателя	Норма для химически чистой марки (х.ч.)	Норма чистой для анализа марки (ч.д.а.)	Норма для чистой марки (ч.)
Массовая доля бария (Ba), %, не более	0,001	0,003	0,010
Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,0001	0,0002	0,0010
Массовая доля магния (Mg), %, не более	0,0005	0,0010	0,0050
Массовая доля мышьяка (As), %, не более	0,00002	0,00005	0,00010
Массовая доля тяжелых металлов (Pb), %, не более	0,0002	0,0005	0,0010
Массовая доля калия (K), %, не более	0,005	0,010	0,020
Массовая доля кальция (Ca), %, не более	0,002	0,002	0,010
рН раствора препарата с массовой долей 5 %	5-8	5-8	Не нормируется

По ГОСТ 83-79 [28] химический состав углекислого натрия должен соответствовать нормам, указанным в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Химический состав углекислого натрия

Наименование показателя	Норма для химически чистой марки (х.ч.)	Норма чистой для анализа марки (ч.д.а.)	Норма для чистой марки (ч.)
Массовая доля углекислого натрия (Na_2CO_3) в прокаленном препарате, %, не менее	99,8	99,8	99,8
Массовая доля потерь при прокаливании, %, не более	0,25	0,5	0,5
Массовая доля не растворимых в воде веществ, %, не более	0,004	0,007	0,02
Массовая доля общего азота (N), %, не более	0,001	0,001	Не нормируется
Массовая доля кремнекислоты (SiO_2), %, не более	0,003	0,003	0,01
Массовая доля общей серы в пересчете на сульфаты (SO_4), %, не более	0,002	0,005	0,01
Массовая доля фосфатов (PO_4), %, не более	0,001	Не нормируется	Не нормируется
Массовая доля хлоридов (Cl), %, не более	0,001	0,002	0,005
Массовая доля алюминия (Al), %, не более	0,0003	0,001	Не нормируется
Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,0003	0,0005	0,001

Продолжение таблицы 2.8

Наименование показателя	Норма для химически чистой марки (х.ч.)	Норма чистой для анализа марки (ч.д.а.)	Норма для чистой марки (ч.)
Массовая доля калия (K), %, не более	0,005	0,005	Не нормируется
Массовая доля кальция и магния в пересчете на Mg, %, не более	0,005	0,01	Не нормируется
Массовая доля мышьяка (As), %, не более	0,00002	0,00002	0,00005
Массовая доля тяжелых металлов (Pb), %, не более	0,0005	0,0005	0,001

2.3.3 Применение флюса $\text{CaO-Li}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

По ГОСТ 8677-76 [30] по химическому составу оксид кальция должен соответствовать нормам, указанным в таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Химический состав оксида кальция (ч.д.а)

Чистый для анализа (ч.д.а.)		Массовая доля, %
Оксид кальция (CaO), не менее		97,5
не более	Углекислый кальций (CaCO_3)	1,0
	Нерастворимые в соляной кислоте вещества	0,01
	Азот (N)	0,03
	Сульфаты (SO_4)	0,02
	Хлориды (Cl)	0,005
	Железо (Fe)	0,01

Продолжение таблицы 2.9

	Чистый для анализа (ч.д.а.)	Массовая доля, %
не более	Тяжелые металлы (Pb)	0,005
	Сумма калия и натрия (K+Na)	0,5

Согласно ТУ 6-09-3728-83 [98] по химическим показателям литий углекислый должен соответствовать нормам, указанным в таблице 2.10.

Таблица 2.10 – Химический состав лития углекислого (х.ч.)

	Химически чистый (х.ч.)	Массовая доля, %
	Литий углекислый (Li_2CO_3), не менее	99,9
не более	Сульфаты	< 0,005
	Фосфаты	< 0,002
	Хлориды	< 0,002
	Нитраты	< 0,001
	Кальций	0,003
	Железо	0,001
	Магний	0,001
	Тяжелые металлы сероводородной группы (Pb)	0,001
	Щелочные металлы (K+Na)	< 0,005

Согласно ГОСТ 9656-75 [32] по химическому содержанию борная кислота должна соответствовать нормам, указанным в таблице 2.11.

Таблица 2.11 – Химический состав борной кислоты (ч.д.а.)

	Чистая для анализа (ч.д.а.)	Массовая доля, %
	Борная кислота (B_2O_3), не менее	99,8
не более	Вещества, нелетучие при обработке этанолом	0,05
	Нерастворимые в воде вещества	0,005

Продолжение таблицы 2.11

Чистая для анализа (ч.д.а.)		Массовая доля, %
не более	Хлориды (Cl)	0,0001
	Сульфаты (SO ₄)	0,0005
	Фосфаты (PO ₄)	0,0003
	Кальций (Ca)	0,002
	Магний (Mg)	0,0005
	Железо (Fe)	0,0001
	Мышьяк (As)	0,00005
	Тяжелые металлы (Pb)	0,0003

2.4 Используемое оборудование

Для проведения технологического процесса высокотемпературной диффузионной металлизации использовалась лабораторная установка, разработанная авторским коллективом [68] на базе шахтной термической печи СШОЛ-10/11 с воздушной средой (рисунок 2.3).

В данном устройстве применяется водоохлаждаемый шток, который позволяет повысить безопасность эксплуатации и исключает окисление его поверхности в условиях высоких температур.

Процесс нанесения покрытия в данном устройстве осуществляется следующим образом. На дно камеры печи, в защитный экран помещается емкость с транспортным расплавом. Затем осуществляется нагрев до заданных температур. Далее образец, закрепленный на конце штока, погружается в расплав и выдерживается в течение заданного времени до получения металлизированного слоя требуемой толщины. Далее шток с образцом извлекается из камеры печи.

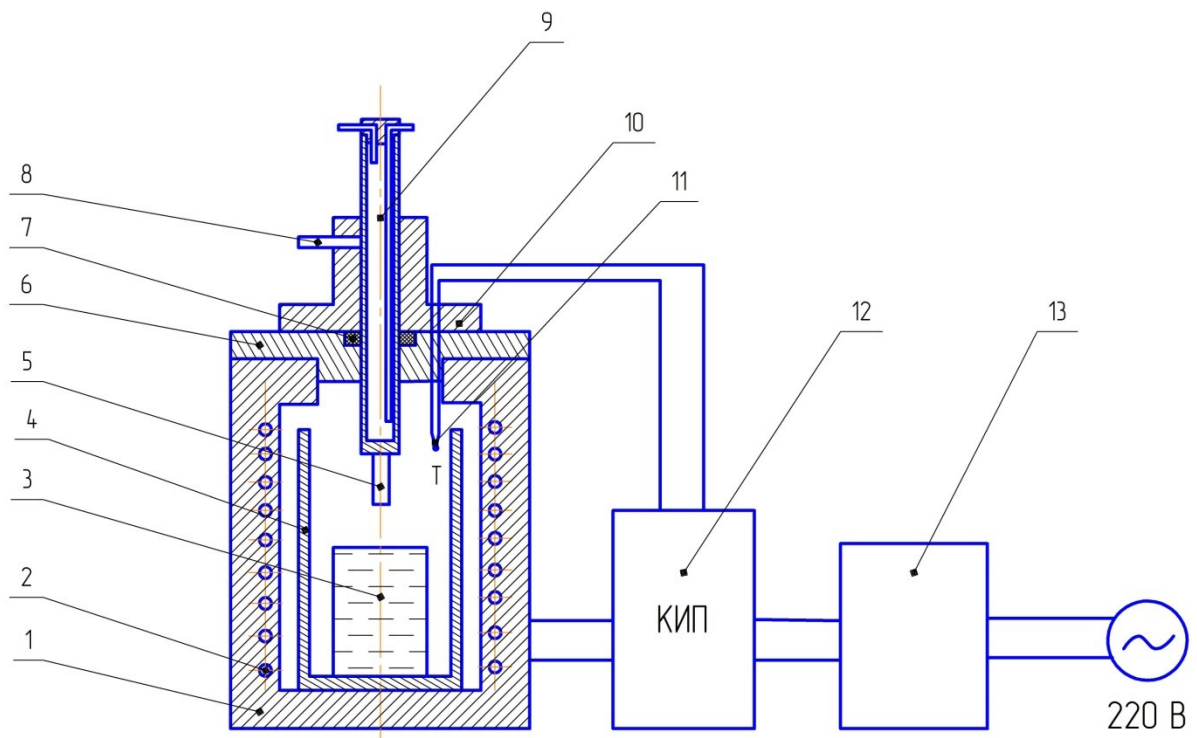


Рисунок 2.3 – Принципиальная схема установки для осуществления диффузионной металлизации в расплавах легкоплавких металлов с использованием шахтной электрической печи с воздушной средой: 1 – шахтная печь электросопротивления; 2 – нагревательный элемент (спираль); 3 – жидкометаллический расплав; 4 – защитный экран; 5 – крепление под образец; 6 – крышка термической печи; 7 – термоустойчивый фланец из огнеупорной ваты; 8 – фиксатор; 9 – водоохлаждаемый шток; 10 – устройство загрузки обрабатываемых образцов; 11 – термопары; 12 – контроллера температур [68]

Для изучения микроструктуры диффузионного слоя использовался инвертированный металлографический микроскоп Axio Observer A1m. Микроскоп имеет сверхвысокое разрешение, возможность получения контраста и цветовой коррекции изучаемой структуры [109].

Металлографические исследования включали оценку толщины диффузионного слоя, структуру матрицы. Травление шлифов с диффузионными никелевыми покрытиями проводилось в 3 % спиртовом растворе азотной кислоты.

Для измерения содержания химических элементов диффузионного покрытия использовался энергодисперсионный безазотный спектрометр Inca X-

Аст. Принцип действия прибора основан на явлении генерации электронно-дырочных пар носителей тока в полупроводниках под воздействием фотонов рентгеновского диапазона спектра [110].

Для определения твердости диффузионного слоя использовался стационарный твердомер ПМТ-3 [71]. Твердость покрытий определялась по ГОСТ 9450-76 [31].

С целью определения коррозионной стойкости полученных диффузионных никелевых покрытий проводились испытания образцов на общую коррозию по ГОСТ Р 9.905-2007 [33]. Образцы с покрытиями испытывались на общую коррозию в 10 и 40 % водных растворах КОН при температуре 20 °С в течение 2016 ч. Также были проведены исследования на коррозионную стойкость сталей с никелевыми покрытиями в 10 % водном растворе NaCl и в 5 % водных растворах HCl и H₂SO₄ при температуре 20 °С в течение 720 ч. Коррозионные потери определяли взвешиванием образцов до и после испытания на аналитических весах модели WA-33 [117] с точностью до ±0,5 мг в лабораторных условиях при относительной влажности окружающего воздуха 30–80 % и температуре (20 ± 2) °С.

2.5 Описание разработанной технологии формирования диффузионных металлических покрытий в расплавах легкоплавких металлов

Процесс диффузионного насыщения включает в себя три этапа: подготовительный, основной и заключительный.

Подготовительный этап

1) Плавление транспортного расплава

В специально изготовленный стальной тигель в компактном виде помещаются компоненты транспортного расплава в необходимом процентном соотношении. Тигель, с помещенными в него компонентами, опускается в электропечь и нагревается для получения жидкого состояния транспортного

расплава. После этого тигель извлекается из электропечи и оставляется остывать на воздухе.

2) Плавнение флюса

Компоненты изучаемого флюса, предварительно взвешиваются в соответствии с их процентным содержанием в составе флюса и перемешиваются до однородного состояния. Затем полученная смесь размещается в специальном стальном тигле, который помещается в электропечь для расплавления смеси. Затем расплавленный флюс разливается на поверхность остывшего транспортного расплава. После чего расплав оставляется остывать на открытом воздухе до затвердевания.

3) Насыщение транспортного расплава диффузионным элементом

Затвердевший транспортный расплав со слоем защитного флюса помещается в электропечь для насыщения диффузионным элементом при заданной температуре диффузионного насыщения.

4) Подготовка образцов

Цилиндрические образцы механически обрабатываются до шероховатости Ra 2,5. Перед опусканием в транспортный расплав поверхность образцов обезжиривается бензином.

5) Закрепление образцов

В разработанной экспериментальной установке [81] имеется узел, предназначенный для загрузки образцов в камеру печи и дальнейшего их погружения в транспортный расплав. Данный узел вмонтирован в массивную крышку и содержит следующие основные элементы (рисунок 2.4)

После того, как произошло насыщение транспортного расплава диффузионным элементом, подготовленный образец помещается в отверстие цилиндрического штока данного устройства и фиксируется в выбранном положении винтом фиксатором.

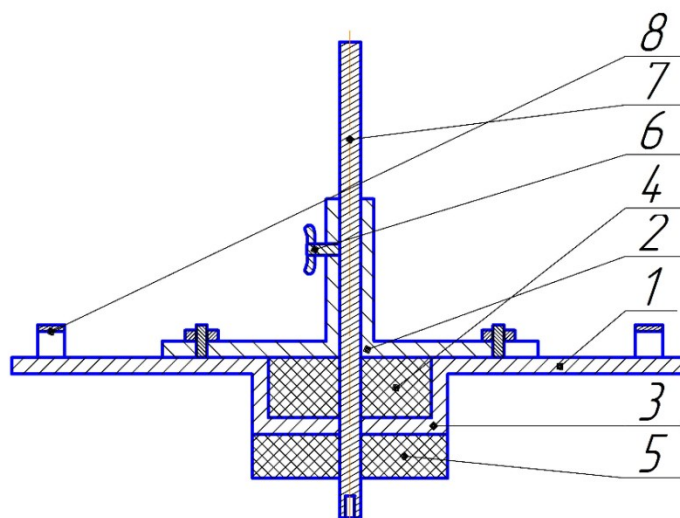


Рисунок 2.4 – Устройство вертикальной загрузки изделий:

1 – крышка – основа; 2 – направляющая; 3 – фланец; 4 – вкладыш; 5 – изолирующая плитка; 6 – винт фиксатор; 7 – шток; 8 – ручки [68]

Основной этап

Шток с закрепленным цилиндрическим образцом опускается через слой расплавленного флюса в расплавленный транспортный расплав. Далее осуществляется диффузионное насыщение образца в течение заданного времени при заданной температуре.

Заключительный этап

По истечению времени, отведенного для насыщения, шток с закрепленным образцом извлекается из пространства электропечи, затем образец охлаждается на воздухе до температуры окружающей среды. Охлаждение в расплаве свинца недопустимо из-за кристаллизации элемента покрытия на поверхности образца, а также из-за снижения прочности стали образца вследствие формирования в нем крупнозернистой структуры.

После извлечения образца из печи удаляются остатки транспортного расплава при их наличии. Далее образец промывается в проточной воде и просушивается.

2.6 Выводы по Главе 2

1. Приведены химические составы, механические и физические свойства используемых материалов в данном исследовании.

2. Приведен перечень необходимого оборудования для проведения диффузионной металлизации в расплавах легкоплавких металлов; металлографического анализа полученных покрытий, определения их микротвердости, химического состава и коррозионной стойкости.

3. Приведены методы оценки микроструктуры поверхностного слоя диффузионных покрытий, исследования их химического состава, микротвердости, коррозионной стойкости.

4. Приведены методические указания для реализации разработанной технологии формирования диффузионных металлических покрытий на стальных изделиях в расплавах легкоплавких металлов с использованием защитных флюсов, состоящей из подготовительного, основного и заключительного этапов.

ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ДИФФУЗИОННОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ В РАСПЛАВАХ ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

3.1 Обоснование выбора состава транспортного расплава

При осуществлении процесса диффузионной металлизации, транспортный расплав должен обеспечивать активацию поверхности насыщаемого изделия и создавать направленный изотермический массоперенос диффундирующего элемента к его поверхности. Поэтому правильный выбор транспортного жидкометаллического расплава является важнейшим этапом процесса формирования диффузионного покрытия [112].

Выбранный транспортный расплав должен удовлетворять следующим условиям:

- не взаимодействовать совсем или слабо взаимодействовать с металлом насыщаемого изделия;
- иметь более низкую температуру плавления по сравнению с температурой плавления обрабатываемого металла;
- температура проведения диффузионного процесса насыщения поверхности должна быть ниже температуры кипения металлов транспортного расплава;
- растворять диффундирующий элемент;
- иметь удовлетворительную скорость растворения диффузанта (значительная скорость растворения может привести к пористости структуры, что в свою очередь может привести к коррозионному поражению поверхности изделия);
- обладать адсорбционной способностью (адсорбция возможна, при условии, что взаимодействие между атомами растворенного элемента и атомами растворителя меньше, чем взаимодействие между атомами растворителя);
- обеспечивать доставку диффундирующего элемента к поверхности изделия [6, 9, 41].

Легкоплавкие металлы – свинец, висмут, натрий, калий, литий и олово, а также их возможные эвтектики согласно диаграммам состояния, не образуют твердых растворов и химических соединений с основными компонентами сплавов на основе железа и имеют температуры плавления ниже, чем у железа [13, 96]. Характеристики рассматриваемых материалов предоставлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Характеристики металлов

Материал	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Атомный радиус, Å	Валентность, группа	Электроотри- цательность
Pb	327	1749	1,75	2,4	1,87
Bi	272	1564	1,82	3,4	2,02
Na	98	883	1,90	1,0	0,93
K	63	759	2,35	1,0	0,82
Li	181	1351	1,42	1,0	0,98
Sn	232	2620	1,62	2,4	1,96
Ni	1452	2913	1,24	2,0	1,91
Fe	1538	2862	1,26	2,3	1,83

В работах [83, 84] определено, что металлы, относящиеся к группе щелочных металлов (кальций, литий, натрий) не подходят в качестве транспортного расплава по причине ограничения следующими факторами:

- малой растворимостью в них металлов, используемых для нанесения покрытий;
- высокой химической активностью с кислородом;
- низкой температурой кипения.

При определении растворимости диффундирующего элемента в транспортном расплаве было использовано правило Юм-Розери, согласно которому атомы диффундирующего элемента и атомы основы транспортного расплава будут образовывать твердые растворы, если их атомные радиусы

отличаются не более, чем на 15 %. Если атомы диффундирующего элемента и атомы основы имеют одинаковую валентность, то они будут максимально растворяться друг в друге, и металлы с меньшей валентностью будут стремиться раствориться в металлах с большей валентностью. Кроме того, диффундирующий элемент и элемент транспортного расплава должны иметь близкую электроотрицательность (различие не должно превышать 0,2–0,4). В противном случае рассматриваемые элементы вместо твёрдых растворов будут стремиться к образованию интерметаллических соединений [89].

Вышеперечисленным требованиям соответствуют такие легкоплавкие металлы как олово, свинец и висмут. Согласно результатам работы [82] применение олова в качестве транспортного расплава нежелательно из-за большого коррозионного поражения покрываемых сплавов на основе железа. В работах [2, 3, 4] предлагается использование эвтектики свинец – висмут в качестве транспортного расплава, исходя из того, что данная среда способствует повышению скорости формирования диффузионного слоя в 4-8 раз по сравнению с однокомпонентными расплавами. Однако, в исследовании [5] отмечается, что возможность работы с эвтектикой свинец – висмут ограничивается рабочим интервалом температур 500–700 °С. Нижний предел связан с плохим сцеплением получаемого слоя с поверхностью покрываемого изделия, а верхний со структурными изменениями и со снижением механических свойств металла основы изделия. Поэтому эвтектика свинец – висмут была исключена из рассмотрения. Использование висмута исключалось по причине высокой стоимости. Свинец соответствует всем требованиям, предъявляемым к материалу транспортного расплава:

- слабо взаимодействует с основными химическими элементами стального изделия;
- температура плавления свинца значительно ниже температуры плавления железа: $t_{плPb} = 327\text{ °C} \ll t_{плFe} = 1538\text{ °C}$;
- растворяет железо в ограниченном количестве (Интенсивное растворение происходит в течение первых 14-15 минут, после чего из-за насыщения

расплава железом оно замедляется. В работе [82] экспериментально показано, что при температуре 1000 °C в процессе диффузионной металлизации растворение составляет не более 0,004 %;

- на стальных поверхностях, очищенных от оксидных пленок, в свинце протекает процесс адсорбции диффундирующих элементов;
- не диффундирует в железо, так как его атомный радиус (1,75 Å), отличается более чем на 15 % от атомного радиуса железа (1,24 Å) [9, 89, 103].

После осуществления процесса диффузионной металлизации, образец с покрытием насыщаемого элемента должен обеспечивать коррозионную стойкость в различных агрессивных средах. Поэтому правильный выбор диффузанта является важнейшим этапом процесса формирования диффузионного покрытия.

Диффузионный элемент должен удовлетворять следующим условиям:

- должен растворяться в транспортной среде и не образовывать с ней соединений;
- температура плавления диффундирующего элемента должна быть выше температуры процесса;
- температура кипения диффундирующего элемента должна быть выше температуры процесса (Чтобы не испаряться в течение процесса диффузионного насыщения);
- должен растворяться и (или) образовывать соединения с основным элементом покрываемого сплава;
- обеспечивать коррозионные свойства полученного покрытия [99, 51].

Качественное никелевое покрытие защищает железо от электрохимической коррозии за счет образования тонкой прочной оксидной пленки, проявляет высокую устойчивость к окислению при повышенных температурах к коррозии в морской и пресной воде [87]. Никель обеспечивает рост статической и усталостной прочности материала изделия путем повышения вязкости поверхностных слоев, снижает возможность хрупкого разрушения. Особенность никелевого покрытия – в процессе нанесения покрытия наблюдается затягивание микровпадин и залечивание поверхностных трещин и царапин [9].

Никель, выбранный в качестве диффундирующего элемента, соответствует требованиям, предъявляемым к диффузионному элементу:

- легко диффундирует в сталь (атомный радиус никеля ($1,24 \text{ \AA}$), почти равен атомному радиусу железа ($1,25 \text{ \AA}$) и отличается 100% растворимостью в железе);
- не взаимодействует с углеродом стали;
- температуры плавления и кипения значительно выше температур процесса диффузионной металлизации ($t_{\text{плNi}} = 1452 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кипNi}} = 2913 \text{ }^{\circ}\text{C}$) [89].

При проведении диффузионной металлизации с использованием никеля, влияние легирующих элементов стали на кинетику формирования покрытий незначительно [21]. Образовавшаяся комбинация свинец (транспортный расплав) – никель (диффундирующий элемент) также выбрана в связи с тем, что в расплаве свинца никель имеет большую растворимость, чем в расплавах щелочных металлов, либо в эвтектике свинец – висмут, что подтверждено в работе [103]. Согласно экспериментальным исследованиям в работах [9, 82] оптимальной концентрацией никеля в расплав свинца является 3 % от итоговой массы, так как при более высоких концентрациях происходит налипание отдельных частиц никеля на поверхность, что ухудшает качество поверхности изделия.

3.2 Обоснование выбора технологических параметров процесса диффузионной металлизации

Температура и длительность технологического процесса определяют состав, структуру, толщину покрытия, характер распределения содержания элементов, скорость процесса диффузионной металлизации и в конечном итоге, эксплуатационные свойства покрытий. Изменением температуры можно варьировать процесс перемещения диффузанта к покрываемой поверхности и его диффузию в объем основного металла. Указанная зависимость описывается законом Фика, при котором повышение температуры увеличивает скорость процесса диффузии элементов как в расплаве металлов, так и в твердофазном состоянии материала изделия [21].

Соблюдение правильного температурного режима позволит избежать ухудшения свойств и структуры сердцевины изделия и слоя покрытия, наблюдающееся при завышенных температурах процесса. Поэтому каждый конкретный случай требует системного индивидуального выбора температуры процесса [56]. Нижний предел температуры процесса определяется необходимостью обеспечения полного растворения материала покрытия, получения его в атомарном состоянии и адсорбции на покрываемом материале. Температура процесса при изотермической выдержке должна быть достаточной для активного диффузионного взаимодействия материала изделия и элемента покрытия в твёрдой фазе. С увеличением температуры процесса происходит существенное возрастание массопереноса компонентов основного металла в легкоплавкий расплав, получения оптимальных слоев покрытия. Также следует помнить, что в рабочем пространстве печь – воздух чем выше температура процесса, тем выше интенсивность окисления транспортного расплава и изделия, в котором происходит интенсивнее обезуглероживание для стали [51]. Верхний предел температуры процесса определяется исключением возможности ухудшения структуры и свойств сердцевины изделия, возможным созданием условий для образования диффузионной пористости [82]. На основе анализа ряда работ [12, 15, 16] рекомендуется температура для проведения процесса диффузионной металлизации в интервале 800–1200 °C.

Используемые в промышленности флюсы имеют определенные температурные интервалы активности. Нижним пределом этого интервала является минимальная температура, при которой флюс начинает взаимодействие с оксидами на поверхности стального изделия. С повышением температуры активность флюса возрастает. По достижении верхнего предела максимальной температуры активность флюса начинает снижаться из-за выгорания, испарения или улетучивания его отдельных компонентов [36].

При температуре диффузионного насыщения выше 1100 °C, происходит активное создание покрытия, но одновременно происходит значительный рост зерна и абсорбирование газов. Это приводит к ухудшению механических свойств

деталей. Оптимальной для осуществления процесса диффузионной металлизации является температурный режим при 950 °С, который успешно опробован в ряде работ [82, 104, 105].

Важное значение для эффективного процесса диффузионного насыщения поверхности стальных изделий имеет также продолжительность металлизации.

Время насыщения должно быть минимальным, но достаточным для обеспечения требуемой глубины защитного слоя, достижения квазистационарного равновесия постоянного состава на внешней границе «транспортный расплав – поверхность изделия».

Высокая продолжительность времени процесса нецелесообразна по следующим причинам:

- значительное изменение соотношения компонентов основного сплава при длительных диффузионных процессах на границе диффузионная зона покрытия – основной металл;
- увеличение скорости встречного диффузионного потока;
- появления новых оксидов;
- экономическая неоправданность [9, 84, 51].

На основе анализов результатов работ [102, 106] было выяснено, что в течении первых часов диффузионной металлизации осуществляется наиболее интенсивно. Эффективность получения никелевого покрытия при выбранных параметрах процесса подтверждена в исследованиях [82, 103].

Изменением параметров формирования покрытий можно интенсифицировать процесс их формирования, так как будут изменены термодинамические и кинетические характеристики физико – химических процессов на границе фаз насыщающий легкоплавкий транспортный расплав – металл покрываемого изделия [107].

Интенсификация процесса диффузионной металлизации может быть достигнута путем:

- раздельного или совместного влияния различными методами на устранение оксидных пленок и совмещением процессов адсорбции диффузантов с удалением пленок с насыщаемых изделий;
- уменьшением времени латентного периода до достижения равновесной концентрации компонентов на границе «насыщающий легкоплавкий транспортный расплав – металл изделия»;
- ускорением процесса, диффузионного массопереноса [82].

Принятая технология насыщения в расплаве легкоплавких металлов приводит к значительному росту скорости формирования покрытия и увеличению его толщины при увеличении разности химических потенциалов между покрываемой сталью и элементом покрытия [57].

3.3 Обоснование выбора защитных флюсов

В технологии высокотемпературного диффузионного насыщения в воздушной среде электропечи возможность получения качественного покрытия во многом зависит от правильного выбора флюса. При выборе должны быть учтены следующие основные факторы: материал покрываемого изделия, легкоплавкий металл транспортного расплава, температура и длительность процесса насыщения. При длительном диффузионном насыщении, флюс может быть менее активным, но при этом он должен обладать стойкостью против разложения и достаточной рафинировочной способностью. Реакционная способность флюса должна позволять удаление оксидных пленок, не оказывать коррозионного воздействия на изделие и на транспортный расплав, быть индифферентным по отношению к материалу тигля [40].

Учитывая высокие температуры процесса насыщения и характер требуемого химического действия для исследования были выбраны высокотемпературные флюсы. По характеру химического действия они должны быть

восстановительными, т.к. способны взаимодействовать с оксидами металла изделия. Из-за необходимости удаления оксидной пленки по степени эффективности действия твердых остатков, выбранные флюсы должны быть коррозионными.

Промышленные флюсы, подходящие по рабочей температуре и имеющие восстановительную природу химического действия, исключались по причинам:

- недостаточной химической активности;
- токсичности (Промышленные флюсы содержат в своем составе тетрафторборат калия, который при нагреве распадается с образованием ядовитого газообразного фтористого бора при температуре 900–1200 °С);
- пористости защитного слоя;
- потери активности из-за взаимодействия с окружающей воздушной средой и большой длительностью нагрева [104].

В данной работе для проведения исследований были выбраны следующие флюсы: бура ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), смесь солей $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$, флюс $\text{CaO-Li}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, предложенный к.т.н. Бруснициным Ю.Д. (ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей»).

Наиболее часто при высокотемпературной пайке используется тетраборат натрия ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), представляющий в расплавленном состоянии глазуревидную массу, которая защищает металл от доступа кислорода. При нагреве до 741 °С бура диссоциирует на метаборат натрия и борный ангидрид. Борный ангидрид растворяет оксиды и удаляет загрязнения металла, образуя метабораты, растворяющиеся уже имеющимися метаборатами натрия, отводит их прочь от места образования, чтобы новые частицы трехоксида бора могли достичь оксидов металлов и также вступить с ними в реакцию. Процесс будет продолжаться до тех пор, пока все оксиды не будут полностью растворены [9, 50].

Расплавы солей достаточно часто применяются в металлургии для осуществления закалки изделий. С использованием хлористого натрия проводится термическая обработка деталей машин и инструмента. Карбонат натрия широко используется в закалочных ваннах, применяется в качестве водного раствора для

промывки деталей после термической обработки. Чаще всего применяются смеси расплавов солей [77].

От состава смесей зависит температура плавления, а соответственно и температура термической обработки. Процентное соотношение компонентов смеси солей $\text{NaCl}(35\%)$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3(65\%)$ подобрано с целью получения относительной нейтральности к материалу изделия и к компонентам транспортного расплава [105]. При температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$ смесь хлористого натрия и карбоната натрия плавится и образует с оксидами металлов карбонаты, которые поднимаются на поверхность в виде шлаков. Использование соляного состава обеспечивает возможность дополнительной очистки поверхности стального изделия для создания у нее ювенильной поверхности [104].

Флюс $\text{CaO-Li}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ по значению изобарно-изотермических потенциалов своих компонентов способен выполнять несколько функций: восстанавливать оксидные пленки на детали непосредственно во время погружения ее в расплав и защищать поверхность расплава от парения и окисления [82]. Процентное соотношение компонентов флюса $\text{CaO}(20\%)$ - $\text{Li}_2\text{CO}_3(30\%)$ - $\text{B}_2\text{O}_3(50\%)$ подобрано с целью, чтобы температура размягчения флюса, стала близкой к температуре интенсивного окисления и парения транспортного расплава, для того чтобы в момент погружения образца в транспортный расплав флюс находился бы в расплавленном состоянии [104]. В этом случае достигается лучший результат, так как процесс взаимодействия с жидкой фазой намного ускоряется.

Оксид кальция, широко применяемый в металлургии, обладает стеклообразующим эффектом. Достаточная толщина слоя флюса – является наилучшим изолятором транспортного расплава от влияния среды. Его наличие в составе определяется необходимостью стабилизации структуры флюса, что требуется при длительном высокотемпературном нагреве. Расплавление этого стеклообразующего компонента способствует задерживанию диффузии кислорода в слой флюса, обеспечивая герметичность металлизации [7].

Литий углекислый является поверхностно-активным веществом, он обеспечивает снижение поверхностного натяжения расплава, улучшение

смачивания поверхности детали и понижение вязкости расплава, проявляя тем самым способность к растеканию по покрываемой поверхности детали [85]. Соль лития обеспечивает взаимодействие с кислото-образующими оксидами металлов, увеличивает смачивающую способность [92]. Преимуществом лития как компонента флюса является то, что он не взаимодействует с насыщаемым материалом и его компонентами с образованием химических соединений или твердых растворов, не токсичен [9, 64]. По сравнению с другими щелочными металлами совокупность требуемых процессом физических и химических свойств и высокий спрос по использованию в технологии диффузионной металлизации определяет преимущество наличия соли лития.

Борный ангидрит, обладая кислыми свойствами, обеспечивает взаимодействие с основными оксидами транспортного расплава и образца [7]. Широко применяется для использования при температурах выше 900 °С. Изобарно-изотермический потенциал борного ангидрида при рабочей температуре составляет -950 кДж/моль, что выше потенциала оксидов, находящихся на поверхности изделия [107]. Обладает малой летучестью и слабой реакцией с железом [63]. В воздушной среде улучшает смачивание, так как оно зависит от кислотно-основного взаимодействия пары оксид – флюс. Смачиваемость кислыми флюсами улучшается при образовании на поверхности образца оксидов с сильными основными свойствами и наоборот. Обеспечивает защиту от вторичного окисления поверхности шва во время пайки [59]. Борный ангидрид, взаимодействуя с металлическими оксидами на поверхности образца и транспортного расплава, образует плавкие аморфные стеклообразные бораты, которые выводятся на поверхность жидкометаллической ванны, тем самым, создаёт дополнительный защитный слой на поверхности [67].

В оксиде бора без добавок модификаторов при температуре ниже 900 °С метаборат выделяется в виде инертного, неподвижного шлакового слоя B_2O_3 , который располагается на поверхности транспортного расплава и не позволяет активным веществам проникать в металл [50]. Поэтому слой шлаков, доставленных на поверхность жидкометаллической ванны, не будет

препятствовать оксиду бора на пути к окисленной поверхности транспортного расплава. Несмешиваемость всех получаемых фаз препятствует выполнению оксидом бора флюсования окисленной поверхности. При температуре выше 900 °С борный ангидрид становится очень подвижным и смешивается со шлаками – боратами, которые от поверхности металла переходят во внешний слой флюса [104]. Таким образом обеспечивается доступ активного оксида бора к поверхности металла и образуется дополнительный слой защиты от окислительной среды печи.

В работах [82, 104, 105] приведены примеры использования флюса $\text{CaO-Li}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, способствующего восстановлению оксидных пленок основных металлов, и, как следствие, сокращение длительности технологического процесса диффузионной металлизации.

Оксиды лития, кальция и борный ангидрид не взаимодействуют с железом. Разрушение железа в расплавах, состоящих из этих оксидов, происходит в результате прямой реакции железа с кислородом, диффундирующим из воздуха. Образующаяся при окислении закись железа легко растворяется в расплаве. В результате флюс будет создавать газонепроницаемый слой. Толщина слоя расплава над металлом имеет важное значение. При малой толщине слоя кислород воздуха быстрее диффундирует через расплав, что усиливает процесс коррозии.

3.4 Анализ оксидов металлов на поверхности стальных образцов и транспортного расплава

Воздушная среда электропечи в совокупности с высокими температурами диффузионной металлизации агрессивно действуют на поверхность образцов, создавая прочную оксидную пленку. Использование флюсов не ограничивается только для защиты поверхности транспортного расплава от высокотемпературного окисления, что является их основной задачей. Дополнительными задачами для применяемых флюсов является удаление с поверхности стальных образцов, оксидных пленок, образующихся в момент нахождения изделия в среде печи до

погружения в транспортный расплав, а также предотвращение парения транспортного расплава. Для этого необходимо проанализировать возможные оксиды свинца, никеля и стали.

Окисление свинца в процессе диффузионного насыщения приводит к образованию пленки оксидов на поверхности транспортного расплава. Свинец обладает сложным механизмом окисления. Расплавленный свинец окисляется на воздухе при 250–320 °С до глётта α -PbO красного цвета. В составе оксидной пленки также образуются оксиды PbO₂ и Pb₃O₄, которые в равновесии разлагаются на воздухе при температуре около 400 °С. При температуре 486 °С происходит полиморфное превращение: α -PbO превращается в массивот β -PbO желтого цвета. Таким образом, все оксиды свинца, кроме PbO, при повышенных температурах становятся нестойкими и диссоциируют [67]. Оксид свинца плотно прилегает к поверхности, отличается высокой коррозионной активностью к железу и разрушает его.

При высокотемпературном окислении никеля образуется оксид NiO – тугоплавкое соединение, затрудняющее движение диффундирующего никеля в транспортном расплаве, вызывая тем самым образование некачественного покрытия. Оксид никеля оказывает сильное коррозионное действие на железо [10]. Пленка оксидов на поверхности транспортного расплава может быть полезной при нанесении на нее флюса, так как при этом повышается смачиваемость из-за большого сродства флюса к оксидам.

За время нахождения стального образца в среде печи до погружения в жидкометаллический расплав на поверхности образуются оксиды железа FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄. При температурах 20–200 °С образуется пленка γ -Fe₂O₃, затем до 400 °С на внешней стороне окарины образуется следующая модификация α -Fe₂O₃. В интервале 400–575 °С на внутренней стороне окарины возникает Fe₃O₄. Далее до 730 °С – внутренний подслои FeO. Смешанный оксид железа Fe₃O₄ является составом FeO·Fe₂O₃, поэтому при анализе взаимодействия компонентов флюса с оксидами не учитывался [59].

3.5 Термодинамический расчет изобарно-изотермического потенциала химических реакций взаимодействия компонентов исследуемых флюсов с оксидами металлов

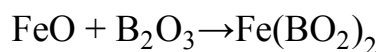
В связи с интенсивным парением, коррозионным действием оксидов свинца, никеля, железа на поверхность образцов и транспортного расплава, препятствующих получению качественного коррозионностойкого покрытия, необходимо провести термодинамический расчет возможности взаимодействия компонентов исследуемых флюсов и оксидов на поверхности изделия и транспортного расплава путем расчета изобарно-изотермического потенциала данных реакций [17, 97].

3.5.1 Использование буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) в качестве защитного флюса

При 741 °С бура плавится и диссоциирует на метаборат натрия и борный ангидрид [104]:



Оксид железа не взаимодействует с метаборатом натрия, т.к. кислотные и амфотерные оксиды взаимодействуют с солями только при условии выделения более летучего оксида [105].



$$\sum \Delta H_{\text{р-ции}}^{\circ} = 1 \cdot (-1519620) - (1 \cdot (-1272900) + 1 \cdot (-265000)) = 18280 \text{ Дж/моль}$$

$$\sum \Delta S_{\text{р-ции}}^{\circ} = 1 \cdot 215,18 - (1 \cdot 54 + 1 \cdot 60,8) = 100,38 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$

$$\sum \Delta G_{\text{р-ции}} = 18280 - 1223 \cdot 100,38 = -104484 \text{ кДж/моль}$$

$\sum \Delta H_{\text{р-ции}}^{\circ} > 0$, $\sum \Delta S_{\text{р-ции}}^{\circ} > 0$, $\sum \Delta G_{\text{р-ции}} < 0$ – реакция возможна при высоких температурах.

Пример расчета, который выполнялся в Microsoft Excel, представлен на рисунке 3.1. Результаты расчетов представлены в таблицах 3.2 – 3.9

	A	B	C	D
8		FeO	B₂O₃	Fe(BO₂)₂
9	H, Дж/моль	-265000	-1272900	-1519620
10	S, Дж/(моль·К)	60,8	54	215,18
11	кол-во моль	1	1	1
12	T/К	1223		
13	ΔH, Дж/моль	=D11*D9-(C11*C9+B11*B9)	>0	
14	ΔS, Дж/(моль·К)	=D11*D10-(C11*C10+B11*B10)	>0	
15	ΔG, Дж	=B13-B12*B14	<0	

Рисунок 3.1 – Пример расчета изобарно-изотермического потенциала ΔG в Microsoft Excel (режим показа формул)

Таблица 3.2 – Оценка возможности протекания реакции

	FeO	B ₂ O ₃	Fe(BO ₂) ₂
H°, Дж/моль	-265000	-1272900	-1519620
S°, Дж/(моль·К)	60,8	54	215,18
Количество моль	1	1	1
T, К	1223	—	—
ΔH, Дж/моль	18280	>0	—
ΔS, Дж/(моль·К)	100,38	>0	—
ΔG, Дж	-104484,74	<0	—

$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}(\text{BO}_2)_3$ – реакция возможна при высоких температурах

Таблица 3.3 – Оценка возможности протекания реакции

	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Fe(BO ₂) ₃
H°, Дж/моль	-822000	-1272900	-1591700
S°, Дж/(моль·К)	87	54	214,45
Количество моль	1	3	2
T, К	1223	—	—
ΔH, Дж/моль	1457300	>0	—
ΔS, Дж/(моль·К)	179,9	>0	—
ΔG, Дж	1237282,3	>0	—

$\text{NiO} + 2\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ni}(\text{BO}_2)_2$ – реакция возможна при высоких температурах

Таблица 3.4 – Оценка возможности протекания реакции

	B_2O_3	NiO	$\text{Ni}(\text{BO}_2)_2$
H° , Дж/моль	-239740	-1272900	-1148900
S° , Дж/(моль·К)	37,99	54	197,51
Количество моль	1	2	1
T , К	1223	–	–
ΔH , Дж/моль	1636640	>0	–
ΔS , Дж/(моль·К)	51,52	>0	–
ΔG , Дж	1573631,04	>0	–

$\text{PbO} + \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{BO}_2)_2$ – реакция возможна при любой температуре

Таблица 3.5 – Оценка возможности протекания реакции

	B_2O_3	PbO	$\text{Pb}(\text{BO}_2)_2$
H° , Дж/моль	-217610	-1272900	-1545820
S° , Дж/(моль·К)	68,7	54	201,83
Количество моль	1	1	1
T , К	1223	–	–
ΔH , Дж/моль	-55310	<0	–
ΔS , Дж/(моль·К)	79,13	>0	–
ΔG , Дж	-152085,99	<0	–

Компоненты буры удаляют оксидную пленку с поверхности образца и не взаимодействуют с компонентами транспортного расплава.

3.5.2 Использование смеси солей (NaCl-Na₂CO₃) в качестве защитного флюса

$\text{FeO} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{FeCO}_3$ – реакция возможна при высоких температурах

Таблица 3.6 – Оценка возможности протекания реакции

	FeO	Na ₂ CO ₃	Na ₂ O	FeCO ₃
H°, Дж/моль	-265000	-1129430	-414840	-738150
S°, Дж/(моль·К)	60,8	135	75,3	9540
Количество моль	1	1	1	1
T, К	1073	–	–	–
ΔH, Дж/моль	241440	>0	–	–
ΔS, Дж/(моль·К)	9419,5	>0	–	–
ΔG, Дж	-9865683,5	<0	–	–

$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{NaFeO}_2 + \text{CO}_2$ – реакция возможна при любой температуре

Таблица 3.7 – Оценка возможности протекания реакции

	Fe ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃	NaFeO ₂	CO ₂
H°, Дж/моль	-822000	-1129430	-4148400	-393510
S°, Дж/(моль·К)	87	135	201,83	213,67
Количество моль	1	1	2	1
T, К	1073	–	–	–
ΔH, Дж/моль	-6738880	<0	–	–
ΔS, Дж/(моль·К)	395,33	>0	–	–
ΔG, Дж	-7163069,1	<0	–	–

$\text{NiO} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NiCO}_3 + \text{Na}_2\text{O}$ – реакция возможна при высокой температуре

Таблица 3.8 – Оценка возможности протекания реакции

	NiO	Na ₂ CO ₃	NiCO ₃	Na ₂ O
H°, Дж/моль	-239740	-1129430	-694000	-414840
S°, Дж/(моль·К)	37,99	135	86,2	75,3
Количество моль	1	1	1	1
T, К	1073	–	–	–
ΔH, Дж/моль	260330	>0	–	–
ΔS, Дж/(моль·К)	11,49	>0	–	–
ΔG, Дж	248001,23	>0	–	–

$\text{PbO} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{PbCO}_3 + \text{Na}_2\text{O}$ – реакция возможна при высоких температурах

Таблица 3.9 – Оценка возможности протекания реакции

	PbO	Na ₂ CO ₃	PbCO ₃	Na ₂ O
H°, Дж/моль	-217610	-1129430	-699560	-414840
S°, Дж/(моль·К)	68,7	135	130,96	75,3
Количество моль	1	1	1	1
T, К	1073	–	–	–
ΔH, Дж/моль	232640	>0	–	–
ΔS, Дж/(моль·К)	2,56	>0	–	–
ΔH, Дж/моль	232640	>0	–	–

3.5.3 Использование флюса CaO-Li₂CO₃-B₂O₃ в качестве защитного флюса

Борный ангидрид был получен из борной кислоты путем расплавления ее в тигле в электропечи. При нагревании до 100 °С кислота отдает молекулу воды, вследствие чего образуется метаборная кислота:



Метаборная кислота при дальнейшем нагревании до 500 °С распадается на тетраборную кислоту и воду:



При нагревании тетраборной кислоты до 700–800 °С образуется борный ангидрид [105]:



В разделе 3.5.1 было выяснено, что борный ангидрит удаляет все оксиды, возникающие при осуществлении диффузионной металлизации.

3.6 Определение технологических параметров процесса диффузионной металлизации с использованием разработанной компьютерной программы

Результаты экспериментов, полученные при использовании модернизированных вакуумных установок с защитными средами в работах [9, 82, 88], показали, что на значение толщин получаемых никелевых покрытий на углеродистых сталях влияют такие параметры как температура, продолжительность процесса металлизации, количество углерода в насыщаемой стали, процентный состав материалов транспортного расплава и т.д. Наличие такого большого количества факторов, влияющих на процесс формирования покрытий, затрудняет возможность анализа результатов процесса металлизации с применением традиционных уравнений диффузии.

Поэтому для прогнозирования продолжительности диффузионной металлизации и состава транспортного расплава были применены программно-математические методы обработки экспериментальных данных. Функционал Microsoft Excel позволил осуществить регрессионный анализ этих данных и получить уравнения регрессии, а также произвести оценку их достоверности.

В данной работе была разработана компьютерная программа на языке CSharp, которая в зависимости от выбранной марки углеродистой стали, необходимой толщины никелевого покрытия и температуры процесса химико-

термической обработки осуществляла расчет состава транспортного расплава и продолжительности диффузионной металлизации. Разработанная программа получила свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ (заявка №2021616350 от 29.04.2021) [74]. Интерфейс разработанной программы представлен на рисунке 3.2.

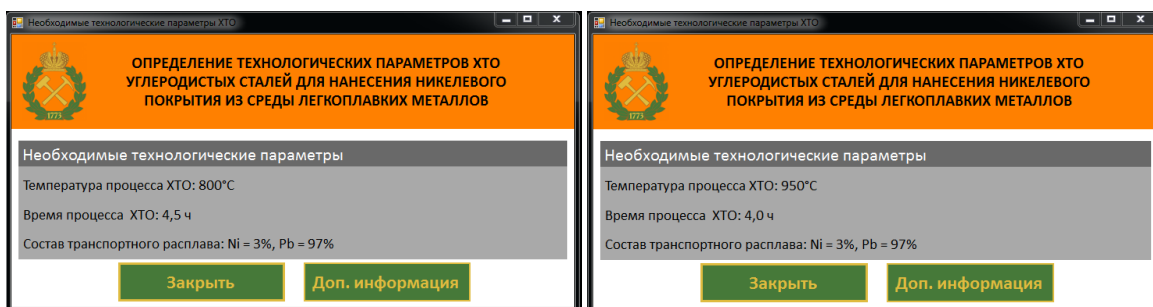
Рисунок 3.2 – Интерфейс программы «Определение технологических параметров ХТО углеродистых сталей для нанесения никелевого покрытия из среды легкоплавких металлов»

Используя функционал программы, определили необходимые технологические параметры для получения никелевого покрытия толщиной 30 мкм на стали 45 при температурах 800 °С и 950 °С (рисунок 3.3).

а)
б)

Рисунок 3.3 – Определение технологических параметров диффузионного никелирования стали 45: а) при 800 °С; б) при 950 °С

Разработанная программа определила следующие необходимые технологические параметры, представленные на рисунке 3.4.



а)

б)

Рисунок 3.4 – Определение необходимых технологических параметров диффузионного никелирования стали 45: а) при 800 °С; б) при 950 °С

Для осуществления диффузионной металлизации никеля на поверхность образцов из стали 45 в электропечи с воздушной средой и защитных флюсов были использованы необходимые технологические параметры, полученные с помощью разработанной компьютерной программы.

3.7 Выводы по Главе 3

1. Теоретически обоснован выбор состава транспортного расплава для осуществления процесса диффузионной металлизации поверхности стальных образцов в электропечи с воздушной средой согласно сформулированным условиям. Из числа проанализированных различных металлов основы и диффундирующего элемента определена комбинация свинец – никель, обеспечивающая получение коррозионностойких покрытий на стальных образцах.

2. Теоретически обоснован выбор технологических параметров процесса диффузионной металлизации. Определен интервал рабочих температур, необходимый для осуществления процесса диффузионной металлизации. Учитывая рабочие температуры исследуемых флюсов, определены оптимальные температуры для осуществления процесса диффузионной металлизации: 800 °С и 950 °С. Определено, что продолжительность проведения диффузионной металлизации свыше 4 ч нецелесообразна, по причине изменения соотношения

компонентов основного сплава при длительных диффузионных процессах на границе диффузионная зона покрытия – основной металл и ряда других причин.

3 Определены оксиды на поверхности стального образца и транспортного расплава, возникающие при осуществлении высокотемпературной диффузионной металлизации в жидкометаллическом расплаве с использованием электропечи с воздушной средой: PbO , NiO , FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 .

4. Для оценки возможности защиты поверхности образца и транспортного расплава от высокотемпературного окисления в воздушной среде электропечи проведен термодинамический расчет взаимодействия компонентов исследуемых флюсов и оксидов на поверхности изделия и транспортного расплава путем расчета изобарно-изотермического потенциала данных реакций. Согласно результатам расчета, используемые флюсы способны удалить эти оксиды.

5. Для получения никелевого покрытия толщиной 30 мкм на стали 45 при температурах 800 °C и 950 °C в электропечи с воздушной средой были определены необходимые технологические параметры диффузионной металлизации, полученные с помощью разработанной компьютерной программы.

ГЛАВА 4 КОМПЛЕКСНОЕ ИЗУЧЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ДИФфуЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

4.1 Анализ микроструктуры

Первоначально, для возможности сравнительной оценки эффективности защитного действия используемых флюсов, изучали структуру поверхностного слоя образца, прошедшего весь цикл диффузионного насыщения, но без защиты флюсом. Для этого была проведена диффузионная металлизация никелем стальных образцов в расплаве свинца при 950 °С в течение 4 ч. При анализе микроструктур отчетливо видна нарушенная геометрия поверхности образцов вследствие высокотемпературного коррозионного поражения, ненасыщенные диффузионным элементом участки, небольшие участки с фрагментами никеля на поверхности (Рисунок 4.1).

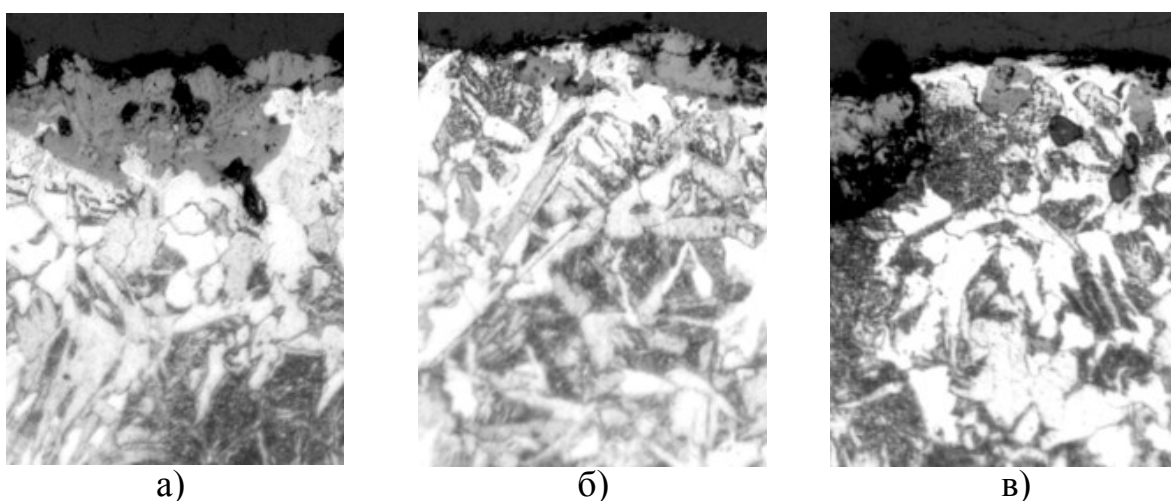


Рисунок 4.1 – Микроструктуры стали 45 без использования флюса (950 °С, 4 ч) $\times 200$: а) коррозионное поражение поверхности; б) ненасыщенные никелем участки; в) незначительные области покрытия с фрагментами никеля на поверхности

Полученный результат подтверждает предположение, что без использования защитного флюса нельзя получить качественное диффузионное никелевое покрытие в расплаве легкоплавкого свинца при проведении процесса с использованием электрической печи с воздушной средой.

Оценка эффективности используемых флюсов проводилась по толщине получаемых покрытий, их сплошности, отсутствию дефектов, равномерности распределения покрытия по поверхности образцов. Качество полученных покрытий показывает степень защиты флюсом поверхности насыщаемых образцов и ванны жидкометаллического расплава от воздействия окислительной среды печи и активность взаимодействия компонентов флюсов с оксидами металлов.

Использование буры в качестве защитного флюса обеспечивает наличие никелевого покрытия, средняя толщина которого составляет 9–10 мкм (Рисунок 4.2). Активные метабораты реагируют с оксидами железа, непрерывно образующимися на поверхности образца из-за недостаточной газонепроницаемости флюса, что приводит к получению некачественного пористого покрытия.

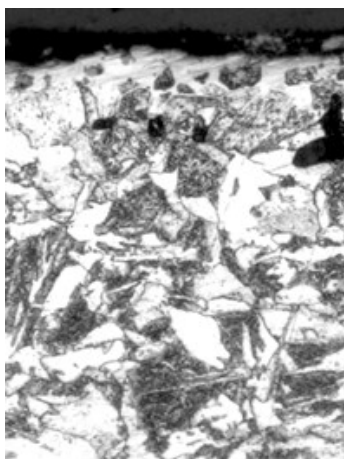


Рисунок 4.2 – Микроструктура никелевого покрытия на стали 45 при использовании флюса $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (950°C , 4 ч) $\times 200$

Использование тетрабората натрия в качестве защитного флюса поверхности стального изделия и транспортного расплава, в принципе, возможно при условии модификации классического состава флюса с целью снижения его активности взаимодействия с поверхностью изделия и исключению пористости получаемого металлизированного слоя.

Процесс диффузионного никелирования при использовании смеси солей NaCl - Na_2CO_3 в качестве защитного флюса сопровождался активным парением. При исследовании микроструктуры было выявлено, что данный флюс не удаляет в

полной мере оксидные пленки с поверхности образца и транспортного расплава (Рисунок 4.3).

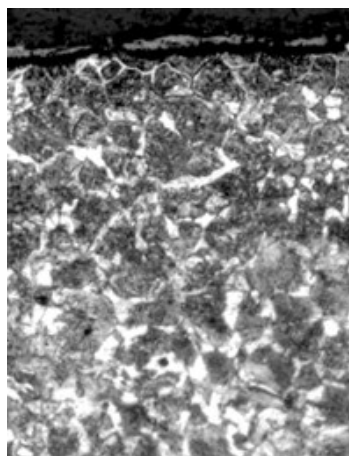


Рисунок 4.3 – Микроструктура стали 45 при использовании смеси солей $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ (800°C , 4,5 ч) $\times 200$

Использование комплекса $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ в качестве защиты от высокотемпературного окисления не рекомендуется по причине активного парения, отсутствия никелевого покрытия, слабой защиты жидкометаллической ванны от действия воздушной среды, а также слабого удаления оксидных пленок с поверхности стального образца.

При использовании флюса $\text{CaO-Li}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ получено однослойное, однородное, беспористое, равномерно распределенное по всей поверхности образца покрытие (Рисунок 4.4).



Рисунок 4.4 – Микроструктура никелевого покрытия на стали 45 при использовании $\text{CaO-Li}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (950°C , 4 ч) $\times 200$

Отсутствие пор в никелевом покрытии свидетельствует о достаточной газонепроницаемости флюса, что особенно важно в случае использования никеля как диффузионного элемента, вследствие его большой чувствительности к растворенным газам и склонности к образованию пор [50]. Средняя толщина никелевого покрытия составила 20–22 мкм (Рисунок 4.5).

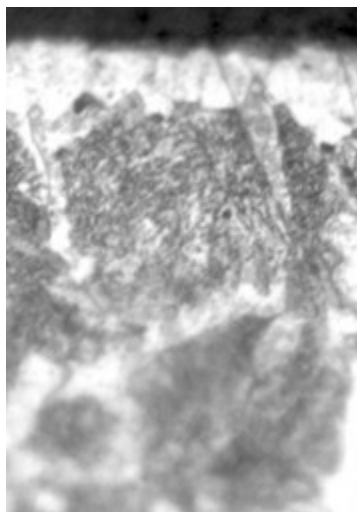


Рисунок 4.5 – Никелевое покрытие на стали 45 при использовании флюса $\text{CaO-Li}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (950 °C, 4 ч) $\times 500$

Рекомендация по приоритетному использованию флюса $\text{CaO-Li}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ в качестве защиты от высокотемпературного окисления основана на наилучших показателях диффузионного никелевого покрытия. Сравнение величин никелевых покрытий при использовании различных флюсов приведено в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Влияние флюсов на толщину никелевого покрытия на стали 45

Флюс	Состав флюса, %	Толщина покрытия, мкм
Без флюса	-	-
Бура	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 100	9–10
Смесь солей	NaCl 35 Na_2CO_3 65	-
$\text{CaO-Li}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$	CaO 20 Li_2CO_3 30 B_2O_3 50	20–22

Дальнейшие исследования химического состава, микротвердости и коррозионной стойкости полученных покрытий проводились на образцах, защищенных флюсом $\text{CaO-Li}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$.

4.2 Анализ химического состава

По данным спектрального анализа на Inca X-Act, полученные покрытия содержат до 42 % никеля на поверхности, что показано в таблицах 4.2 – 4.4. При таком содержании насыщаемого элемента основу покрытия составляют твердые растворы никеля в железе с фазами Fe_3Ni и FeNi , что хорошо согласуется с диаграммой состояния двойной системы железо-никель.

Таблица 4.2 – Распределение химических элементов в различных точках вглубь никелевого покрытия образца 1

Spectrum	Instats.	O	Si	S	Mn	Fe	Ni	Total
Spectrum 1	Yes	–	–	–	–	57,87	42,13	100,00
Spectrum 2	Yes	0,70	–	0,14	–	61,68	37,48	100,00
Spectrum 3	Yes	–	–	–	–	70,07	29,93	100,00
Spectrum 4	Yes	–	0,47	–	0,60	77,45	21,48	100,00
Spectrum 5	Yes	1,05	–	–	–	86,14	12,81	100,00
Spectrum 6	Yes	–	–	–	–	96,32	3,68	100,00

Таблица 4.3 – Распределение химических элементов в различных точках вглубь никелевого покрытия образца 2

Spectrum	Instats.	O	Si	S	Mn	Fe	Ni	Total
Spectrum 1	Yes	–	–	–	–	59,73	40,27	100,00
Spectrum 2	Yes	–	0,16	–	–	63,66	36,18	100,00
Spectrum 3	Yes	–	–	–	0,24	71,33	28,43	100,00
Spectrum 4	Yes	0,32	–	–	0,17	78,12	21,39	100,00
Spectrum 5	Yes	–	–	–	–	87,57	12,43	100,00
Spectrum 6	Yes	1,16	0,56	–	–	95,60	2,68	100,00

Таблица 4.4 – Распределение химических элементов в различных точках вглубь никелевого покрытия образца 3

Spectrum	Instats.	O	Si	S	Mn	Fe	Ni	Total
Spectrum 1	Yes	–	–	–	–	58,46	41,54	100,00
Spectrum 2	Yes	–	0,21	–	–	63,31	36,48	100,00
Spectrum 3	Yes	–	–	0,17	–	70,11	29,72	100,00
Spectrum 4	Yes	–	0,42	–	–	78,70	20,88	100,00
Spectrum 5	Yes	–	–	–	0,40	88,45	11,15	100,00
Spectrum 6	Yes	0,86	–	–	–	94,41	4,73	100,00

Распределение Ni и Fe в исследуемой части покрытия представлено на рисунке 4.6.

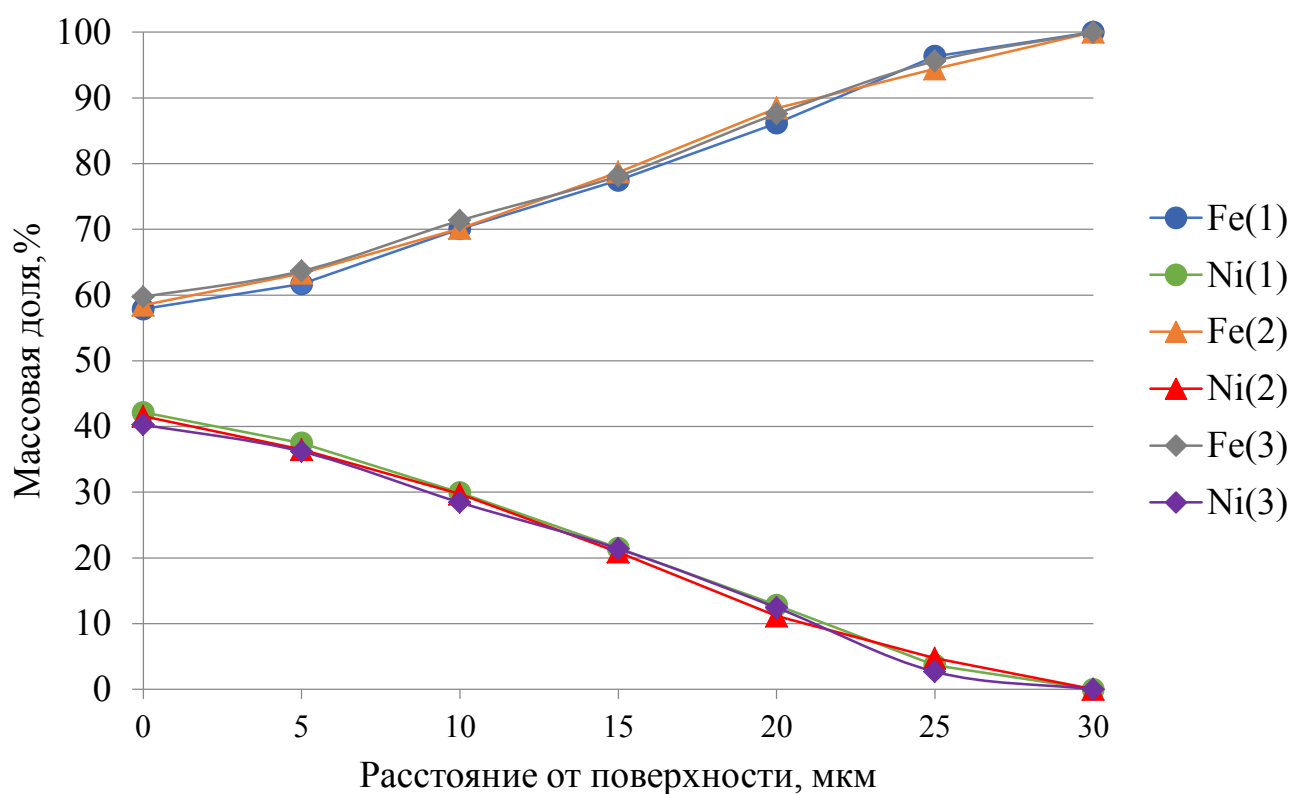


Рисунок 4.6 – Распределение Fe и Ni по глубине диффузионной зоны на образцах стали 45

4.3 Анализ распределения микротвердости

В результате образования покрытия с переменной концентрацией никеля является плавное изменение твердости от поверхности вглубь образца. По изменению микротвердости установлена истинная толщина диффузионного слоя, равная в среднем 30–33 мкм. Металлографический анализ показал меньшую толщину видимого слоя покрытия.

Плавное изменение свойств покрытия от поверхности вглубь основного металла выявлено у покрытий со структурой твердого раствора. Микротвердость верхней части поверхностного слоя соответствует микротвердости упорядоченного твердого раствора FeNi, содержащего до 42 % никеля. Микротвердость средней части увеличена за счет образования упорядоченного твердого раствора Fe₃Ni, содержащего до 21% никеля.

На рисунке 4.7 приведен график распределения микротвердости по глубине диффузионного покрытия.

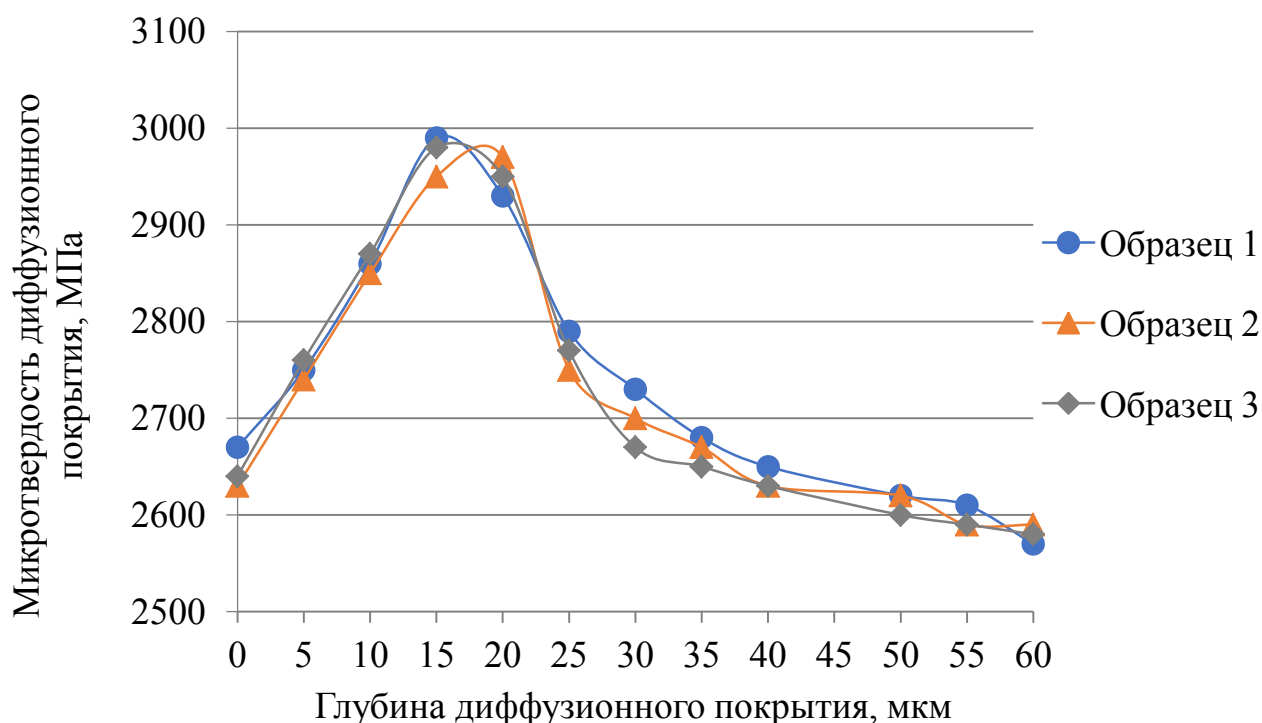


Рисунок 4.7 – Распределение микротвердости никелевого покрытия на стали 45 от поверхности вглубь образца

Согласно результатам проведенного исследования распределения микротвердости по глубине никелевого покрытия, полученного при использовании флюса $\text{CaO-Li}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, определено, что, максимальная величина микротвердости составила 2980 МПа. Под видимой границей покрытия располагается диффузионная зона толщиной 10–11 мкм, микротвердость которой постепенно убывает до значений, характерных для основного металла.

4.4 Статистическая обработка результатов

Так как совокупность значений измеряемой диагонали отпечатка интандера подчиняется закону нормального распределения, то среднее значение $\bar{l}$ рассчитывали по результатам измерений как среднее арифметическое, определяемое по формуле (4.1):

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

где $\sum_{i=1}^n l_i$ – сумма измерений диагоналей отпечатков в делениях окуляр-микрометра; n – количество выполненных измерений.

Оценку погрешностей отдельных измерений s определяли как их отклонение от среднего в виде среднего квадратического отклонения 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 отклонений от своего среднего значения.

Относительное значение среднего квадратического отклонения, называемое коэффициентом вариации ω определяли по формуле (4.3):

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

Значение доверительного интервала, зависящее от среднего значения $\bar{l}$ квадратического отклонения s и критерия Стьюдента t , определяемого числом измерений n и выбранной доверительной вероятностью p , определяли по формулам (4.4 – 4.5):

$$\bar{l} - \frac{s}{\sqrt{n}}t, \quad (4.4)$$

$$\bar{l} + \frac{s}{\sqrt{n}}t, \quad (4.5)$$

Задаваясь определенной доверительной вероятностью для данного числа измерений n , определяли по таблице 4.5 значение критерия Стьюдента t , рассчитывали Δl по формуле (4.6):

$$\frac{s}{\sqrt{n}}t = \Delta l, \quad (4.6)$$

Таблица 4.5 – Значение критерия Стьюдента t

Число измерений n	При доверительной вероятности p		
	0,9	0,99	0,999
10	1,812	3,169	4,587
20	1,725	2,854	3,850
30	1,697	2,750	3,646

Среднее $\bar{d}$, максимальное d_{max} и минимальное d_{min} значения диагонали по определяли по формуле (4.7 – 4.9):

$$\bar{d} = A\bar{l}, \quad (4.7)$$

$$d_{max} = A(\bar{l} + \Delta l), \quad (4.8)$$

$$d_{min} = A(\bar{l} - \Delta l), \quad (4.9)$$

где A – цена деления барабанчика окуляр-микрометра.

Среднее значение микротвердости и доверительный интервал определяли по формуле (4.10):

$$H = \frac{2P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1,8544 \frac{P}{d^2}, \quad (4.10)$$

где P – нагрузка, Н; α – угол между противоположными гранями, °; $\bar{H}_\mu$ – по величине $\bar{d}$; H_{min} – по величине d_{max} ; H_{max} – по величине d_{min} .

Результаты измерений и расчетов приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Результаты измерений и расчетов

Кол-во измерений, n	l _i	l _i - l _{cp}	(l _i - l _{cp}) ²	s	ω, %	Δl	d	d _{max}	d _{min}	H _μ	H _{min}	H _{max}
							МКМ			МПа		
13	62	0,85	0,72	3,11	5,08	2,45	18,35	19,08	17,61	2755	2547	2989
	66	4,85	23,49									
	59	-2,15	4,64									
	58	-3,15	9,95									
	64	2,85	8,10									
	60	-1,15	1,33									
	59	-2,15	4,64									
	58	-3,15	9,95									
	62	0,85	0,72									
	63	1,85	3,41									
	67	5,85	34,18									
	59	-2,15	4,64									
	58	-3,15	9,95									
l _{cp}	61,15	—	115,69									

На основании проведенной статистической обработки полученных результатов показано, что приведенные значения измерений микротвердости укладываются в среднестатистический разброс, то есть объективно характеризуют показанную на рисунке 4.7 зависимость распределения микротвердости от поверхности с покрытием вглубь металла.

4.5 Анализ коррозионной стойкости

Сравнительные испытания на общую коррозию исследуемых образцов с диффузионными никелевыми покрытиями и без покрытий проводились при нормальных условиях с концентрацией никеля на поверхности образцов до 42 %.

Оценивалась коррозионная стойкость исследуемых образцов в 10 и 40 % водных растворах КОН при температуре 20 °С в течение 2016 ч. Также были проведены исследования на коррозионную стойкость сталей с никелевыми покрытиями и без покрытий в 10 % водном растворе NaCl и в 5 % водных

растворах HCl и H₂SO₄ при температуре 20 °С в течение 720 ч. Результаты испытаний на коррозионную стойкость представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Коррозионная стойкость образцов из стали 45 без покрытия и с никелевым покрытием

Тип образца	Скорость коррозии в среде испытания				
	10 % КОН	40 % КОН	10 % NaCl	5 % HCl	5 % H ₂ SO ₄
	мм/год	мм/год	мм/год	мм/год	мм/год
без покрытия	0,0173	0,0317	0,0483	6,9713	5,0471
Группа стойкости	Стойкая	Стойкая	Стойкая	Малостойкая	Малостойкая
—					
с покрытием	0,0003	0,0029	0,0183	0,4496	0,4833
Группа стойкости	Совершенно стойкое	Весьма стойкая	Стойкая	Пониженно стойкая	Пониженно стойкая

Нанесение никелевого покрытия увеличивает коррозионную стойкость углеродистой стали в 10 % водном растворе КОН в 5 раз; в 40 % водном растворе КОН в 10 раз; в 10 % в водном растворе NaCl в 2 раза; в 5 % водном растворе HCl в 15 раз; в 5 % водном растворе H₂SO₄ в 10 раз.

4.6 Выводы по Главе 4

1. Практически подтверждено, что в результате диффузионной металлизации в воздушной среде электропечи без использования защитного флюса невозможно получение диффузионных покрытий по причине высокотемпературного окислительного воздействия на поверхность изделия и транспортного расплава.

2. При использовании буры в качестве защитного флюса, получено пористое, неравномерно распределенное, никелевое покрытие толщиной 9–10 мкм. Установлено, что в качестве защитного флюса бура не пригодна.

3. При использовании смеси солей $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ наблюдалось активное парение. Отсутствие никелевого покрытия, слабая защита жидкометаллической ванны от высокотемпературного окислительного воздействия воздушной среды, а также слабого удаления оксидных пленок с поверхности стального образца делает смесь солей непригодной в качестве защитного флюса.

4. При использовании флюса $\text{CaO-Li}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ получено однослойное, однородное, беспористое, диффузионное никелевое покрытие, точно воспроизводящее форму покрываемого образца, характеризующееся равномерной толщиной 20–22 мкм.

5. Рентгеноструктурный анализ показал, что основу покрытия составляют твердые растворы никеля в железе переменной концентрации с фазами Fe_3Ni и FeNi , содержащие до 42 % никеля на поверхности.

6. По результатам проведенного исследования распределения микротвердости по глубине никелевого покрытия, полученного при использовании флюса $\text{CaO-Li}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, определено, что, максимальная величина микротвердости составила 2980 МПа.

7. На основании проведенной статистической обработки полученных результатов показано, что приведенные значения измерений микротвердости укладываются в среднестатистический разброс.

8. Определено, что под видимой границей покрытия располагается диффузионная зона толщиной 10–11 мкм, микротвердость которой постепенно убывает до значений, характерных для основного металла.

9. Установлено, что нанесение никелевого покрытия увеличивает коррозионную стойкость углеродистой стали в 10 % водном растворе KOH в 5 раз; в 40 % водном растворе KOH в 10 раз; в 10 % в водном растворе NaCl в 2 раза; в 5 % водном растворе HCl в 15 раз; в 5 % водном растворе H_2SO_4 в 10 раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, которая решает актуальную задачу разработки технологии формирования диффузионных металлических покрытий на стальных изделиях в расплавах легкоплавких металлов с использованием защитных флюсов.

Основные научные результаты и практические рекомендации отражены в следующих выводах:

1. Разработаны научные положения и технология формирования диффузионных покрытий на стальных изделиях в расплавах легкоплавких металлов с использованием электропечи с воздушной средой и защитных флюсов.

2. Выполнен термодинамический расчет изобарно-изотермического потенциала химических реакций взаимодействия компонентов исследуемых флюсов с оксидами, образующимися при осуществлении высокотемпературной диффузионной металлизации на поверхности стальных изделий и транспортного расплава.

3. Определены технологические параметры процесса диффузионной металлизации, обеспечивающие получение качественных покрытий в расплавах легкоплавких металлов с использованием электропечи с воздушной средой и защитных флюсов.

4. Проведены экспериментальные исследования по разработанным научным положениям и предложенной технологии формирования диффузионных металлических покрытий на стальных изделиях в расплавах легкоплавких металлов с использованием электропечи с воздушной средой и защитных флюсов.

5. Определено, что при использовании флюса $\text{CaO-Li}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ обеспечивается получение качественного диффузионного покрытия, состоящего из твердых растворов никеля с железом переменной концентрации с фазами Fe_3Ni и FeNi , содержащие до 42 % никеля на поверхности.

6. Проведена оценка качества получаемых диффузионных покрытий и их эксплуатационных характеристик. Установлено, что полученное однослойное, однородное, беспористое, диффузионное никелевое покрытие, точно воспроизводящее форму покрываемого образца, характеризующееся равномерной

толщиной 20–22 мкм. Определено, что, максимальная величина микротвердости покрытия составила 2980 МПа

7. Установлено, что нанесение диффузионных никелевых покрытий увеличивает коррозионную стойкость углеродистых сталей в 10 % водном растворе КОН в 5 раз; в 40 % водном растворе КОН в 10 раз; в 10 % в водном растворе NaCl в 2 раза; в 5 % водном растворе HCl в 15 раз; в 5 % водном растворе H₂SO₄ в 10 раз.

8. Разработанные процесс и технология диффузионной металлизации предлагаются для широкого применения в машиностроении с целью повышения эксплуатационных характеристик деталей нефтехимического оборудования, работающих в условиях воздействия коррозионных сред.

9. Требуется оформить необходимую техническую и технологическую документацию для возможности применения разработанного технологического процесса получения коррозионностойких покрытий на стальных изделиях.

Полученные результаты при разработке технологии диффузионной металлизации в расплавах легкоплавких металлов с использованием защитных флюсов в дальнейшем позволяют грамотно осуществлять процесс получения коррозионностойких покрытий при изготовлении ответственных деталей нефтехимического оборудования.

Перспективным направлением исследования в этой области является разработка технологий нанесения многокомпонентных диффузионных металлических покрытий, обладающих комплексом специальных свойств. Такие покрытия могут быть использованы в крайне сложных условиях эксплуатации трубопроводных систем в случаях, когда необходимо, например, обеспечение высокой износостойкости в сочетании с коррозионной и кавитационной стойкостью. Предлагаемая технология позволяет получать градиентные покрытия различного состава и толщины. Результаты проведенного исследования позволяют расширить научные представления о возможностях получения защитных покрытий с использованием не только вакуумных установок, но и в самых распространенных нагревательных печах машиностроительных производств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. А. с. 802398 СССР, МКИ⁵³⁰ С 23 С 9/10, С 23 С 17/00. Способ получения многокомпонентных диффузионных покрытий : № 2633456/22-02 : заявл. 27.06.78 : опубл. 07.02.81 / М. И. Чаевский, В. П. Артемьев. – Бюл. № 5. – 3 с.
3. А. с. 863710 СССР, МКИ⁵³⁰ С 23 С 9/10. Способ диффузионного насыщения металлов и способов : № 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.
4. А. с. 994171 СССР, МКИ⁵³⁰ В 23 К 1/00, В 23 К 28/00. Способ высокотемпературного диффузионного соединения материалов : № 3241859/25-27 : заявл. 26.01.81 : опубл. 07.02.83 / М. И. Чаевский, А. Г. Соколов (СССР). – Бюл. № 5. – 2 с.
5. А. с. 1016397 СССР, МКИ⁵⁴⁰ С 23 С 9/10. Способ получения металлических покрытий : № 3367086/22-02 : заявл. 15.12.81 : опубл. 07.05.83 / М. И. Чаевский, А. Б. Калинин, С. В. Тарасов (СССР). – Бюл. № 17. – 4 с. : ил. : табл.
6. Ананьевский, В. А. Защитные диффузионные покрытия, формирующиеся из расплавленного металла / В. А. Ананьевский, Ю. Д. Красюк, М. И. Чаевский // Сопротивление материала в агрессивных средах: Сб. науч. тр. КПИ. – 1973. – Вып. 48(1). – С. 112–120.
7. Аппен, А. А. Температурустойчивые неорганические покрытия / А. А. Аппен. – Л. : Химия, 1967. – 242с.
8. Арзамасов, Б. Н. Конструкционные материалы: Справочник / Б. Н. Арзамасов, В. А. Брострем, Н. А. Буше и др. – М. : Машиностроение, 1990. – 688с.
9. Артемьев, В. П. Разработка научных и технологических основ химико-термической обработки сталей в жидкометаллических расплавах :

05.02.01 : дис. на соиск. уч. степ. докт. техн. наук : / В. П. Артемьев. – Краснодар, 2001. – 346 с.

10. Багрянский, К. В. Электродуговая сварка и наплавка под керамическими флюсами / К. В. Багрянский – Киев : Техніка, 1976. – 180 с.

11. Бенда, А. Ф. Тепло- и массоперенос в материалах и процессах : учеб. пособие / А. Ф. Бенда. – М. : МГУП имени Ивана Федорова, 2014. – 236 с.

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

13. Бобылёв, Э. Э. Повышение эксплуатационных свойств режущего твердосплавного инструмента за счет диффузионной металлизации из среды легкоплавких жидкометаллических расплавов : 05.16.06 : дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук / Э. Э. Бобылёв. – Краснодар, 2019. – 180 с.

14. Борисов, Н. В. Термодинамическое описание формирования диффузионных покрытий в жидкометаллических растворах : 05.16.01 : дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук / Н. В. Борисов. – Тула, 1984. – 202 с.

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

16. 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.

17. Владимиров, Л. П. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций / Л. П. Владимиров. – М. : Metallurgia, 1970. – 528 с.

18. Власов, С. Н. Применение в производстве технологии нанесения покрытий вакуумной металлизацией / С. Н. Власов, Е. В. Родионов // В сборнике: Сборник методических рекомендаций по вопросам развития технических и естественных наук. – Нижний Новгород, 2019. С. 90–96.

19. Власов, С. Н. Экспериментальная установка для термовакuumного напыления тонких пленок на цилиндрические детали / С. Н. Власов, Е. В.

Родионов // В сборнике: Сборник методических рекомендаций по вопросам развития технических и естественных наук. – Нижний Новгород, 2019. С. 97–109.

20. 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.

21. 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.

22. **ГОСТ 1050-2013.** Прокат сортовой, калиброванный, со специальной отделкой поверхности из углеродистой качественной конструкционной стали. Общие технические условия. – [Электронный ресурс] <https://docs.cntd.ru/document/1200004986> (дата обращения: 01.11.2020).

23. **ГОСТ 19250-73.** Флюсы паяльные. Классификация. – [Электронный ресурс] <https://docs.cntd.ru/document/1200004702> (дата обращения: 01.11.2020).

24. **ГОСТ 3778-98.** Свинец. – [Электронный ресурс] <https://docs.cntd.ru/document/1200018113> (дата обращения: 01.11.2020).

25. **ГОСТ 380-2005.** Сталь углеродистая обыкновенного качества. – [Электронный ресурс] <https://docs.cntd.ru/document/1200052847> (дата обращения: 01.11.2020).

26. **ГОСТ 4233-77.** Натрий хлористый. – [Электронный ресурс] <https://docs.cntd.ru/document/1200006713> (дата обращения: 01.11.2020).

27. **ГОСТ 492-2006.** Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые, обрабатываемые давлением. – [Электронный ресурс] <https://docs.cntd.ru/document/1200048963> (дата обращения: 01.11.2020).

28. **ГОСТ 83-79.** Натрий углекислый. – [Электронный ресурс] <https://docs.cntd.ru/document/1200017262> (дата обращения: 01.11.2020).

29. **ГОСТ 8429-77.** Бура. – [Электронный ресурс] <https://docs.cntd.ru/document/1200008432> (дата обращения: 01.11.2020).

30. **ГОСТ 8677-76.** Кальция оксид. – [Электронный ресурс] <https://docs.cntd.ru/document/1200017411> (дата обращения: 01.11.2020).

31. **ГОСТ 9450-76.** Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. – [Электронный ресурс] <https://docs.cntd.ru/document/1200012869> (дата обращения: 01.11.2020).
32. **ГОСТ 9656-75.** Кислота борная. – [Электронный ресурс] <https://docs.cntd.ru/document/1200017419> (дата обращения: 01.11.2020).
33. **ГОСТ Р 9.905-2007.** Методы коррозионных испытаний. – [Электронный ресурс] <https://docs.cntd.ru/document/1200054051> (дата обращения: 01.11.2020).
34. Гурьев, А. М. Диффузионные покрытия сталей и сплавов / А. М. Гурьев, С. Г. Иванов, И. А. Гармаева – Барнаул : НИЦ «Системы управления», 2013. – 221 с.
35. Гурьев, А. М. Новые материалы и технологии для литых штампов / А. М. Гурьев – Барнаул : Изд-во АлтГТУ, 2000. – 226 с.
36. Гусовский, В. Л. Флюсы. Справочник. / В. Л. Гусовский, А. Е. Лифшиц, М. Г. Ладыгичев – М. : Теплотехник, 2008. – 258 с.
37. Дубинин, Г. Н. Диффузионное хромирование сплавов / Г. Н. Дубинин – М. : Машиностроение, 1964. – 126 с.
38. Дубинин, Г. Н. Диффузионные покрытия на металлах / Г. Н. Дубинин – Киев. : «Наукова думка», 1965 г. – 265 с.
39. Еремин, В. В. Основы общей и физической химии / Под ред. В. В. Еремина. – Долгопрудный : Издательский Дом «Интеллект», 2012. – 848 с.
40. Жеребцов, С. Н. Основы сварки плавлением. Физико–химические закономерности / А. А. Ерохин – М. : «Машиностроение», 1973. – 448 с.
41. Забожная, О. М. О выборе транспортного расплава для получения диффузионных покрытий / О. М. Забожная, В. Ф. Шатинский // Защитные покрытия на металлах. –1974. – Вып. 8. – С. 23–25.
42. Зверькова, Е. И. Разработка технологии осаждения металлических покрытий из расплавов легкоплавких металлов с использованием флюсов : дис. маг. / Е. И. Зверькова; Санкт-Петербургский горный университет. – СПб., 2020. – 57 с.

43. Земсков, Т. В. Многокомпонентное диффузионное насыщение металлов и сплавов / Т. В. Земсков, Р. Л. Коган. – М. : Металлургия, 1978. – 207 с.
44. 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) / ЛМИ ; рук. Т. И. Иванова. – Л., 1988. – 115 с. – № ГР 435434.
45. Исайкина, Е. Ю. Создание модели диффузионного осаждения металлических покрытий из расплавов легкоплавких металлов : дис. маг. / Е. Ю. Исайкина ; Санкт-Петербургский горный университет. – СПб., 2020. – 66 с.
46. Калинин, Б. А. Основы материаловедения. Физическое материаловедение / Б. А. Калинин – М. : МИФИ, 2007. – 608 с.
47. Киреев, В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В. А. Киреев – Химия, 1970. – 519 с.
48. Козырев, В. В. Технологические основы восстановления деталей машин методом газофазной металлизации металлоорганических соединений : дис. на соиск. уч. степ. докт. техн. наук / В.В. Козырев. – Москва, 2001. – 316 с.
49. Коломыцев, П. Т. Жаростойкие диффузионные покрытия / Под ред. П. Т. Коломыцева – М. : Металлургия, 1979. – 272 с.
50. 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.
51. 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 : 05.16.09 : дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук : / Н. А. Крайнев. – СПб., 2011. – 204 с.
52. Краткий справочник физико–химических величин / К. П. Мищенко, А. А. Равдель, – Л. : Химия, 1974. – 200 с.

53. Кубашевский, О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Б. Гопкинс. – М. : Metallurgia, 1965. – 430 с.
54. Куркова, О. П. Повышение работоспособности режущего биметаллического инструмента из быстрорежущей стали для гибких производственных систем путем его изготовления по новой технологии : 05.02.01 : дис. канд. тех. наук : / О. П. Куркова ; ЛГТУ. – Л., 1990. – 225 с.
55. Лашко, С. В. Пайка металлов. / С. В. Лашко – М. : Машиностроение, 1988. – 376 с. Лидин, Р. А. Справочник по неорганической химии. – М. : Химия, 1997. – 320 с.
56. Лобанов, М. Л. Защитные покрытия: учеб. пособие / М. Л. Лобанов, Н. И. Кардолина, Н. Г. Россина, А. С. Юровских. – [Электронный ресурс] // URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=276020> (дата обращения: 11.01.2020).
57. Лыгденов, Б. Д. Интенсификация процессов формирования структуры диффузионного слоя при химико-термической обработке сталей : 05.02.01 : дис. на соиск. уч. степ. докт. техн. наук: / Б.Д. Лыгденов. – Барнаул, 2008. – 354 с.
58. Ляхович, Л. С. Многокомпонентные диффузионные покрытия. / Л.С. Ляхович – Минск : Наука и техника, 1974. – 288 с.
59. Максимихин, Б. А. Пайка металлов в приборостроении. / Б. А. Максимихин – Л. : Центральное бюро технической информации, 1959. – 113 с.
60. Мансиа, С. Повышение эксплуатационного ресурса твердосплавных режущих пластин химико-термической обработкой : 05.16.09 : дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук: / С. Мансиа. – СПб., 2011. – 181 с.
61. Мельник, П. И. Технология диффузионных покрытий. / П. И. Мельник – Киев : Техніка, 1978. – 151 с.
62. 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.
63. Немодрук, А. А. Аналитическая химия бора. / А. А. Немодрук, З. К. Каралова. – М. : Наука, 1984. – 279 с.

64. Неретин, В. Я. О токсикологии некоторых соединений лития. / В. Я. Неретин. – М. : Гос. изд-во медицинской литературы, 1999. – 389 с.
65. Никитин, В. И. Физико–химические явления при воздействии жидких металлов на твердые. / В. И. Никитин. – М. : Атомиздат, 1967. – 439 с.
66. Околович, Г. А. Химико-термическая обработка штампов / Г. А. Околович, А. Н. Меркулов, О. С. Ларещева // Ползуновский альманах № 4 – 2003. – С. 128–129.
67. Орлов, А. К. Металлургия свинца и цинка : учеб. пособие / А. К. Орлов. – СПб. : Санкт-Петербургский горный университет, 2004. – 71 с.
68. **Патент № 2 711 701 С1 Российская Федерация, МПК F27B 1/10 (2006.01), C23C 10/18 (2006.01), C23C 2/08 (2006.01), C23C 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».
69. Петрунин, И. Е. Физико-химические процессы при пайке. – М. : Высшая школа, 1972. – 280 с.
70. Пешков, В. А. Специальные методы сварки и пайки / А. В. Пешков, В. С. Фролов ; под ред. А. В. Пешкова. – М. : Альфа М, 2017. – 224 с.
71. ПМТ-3 – [Электронный ресурс] <https://rscim.ru/produkcija/tverdomeri/tverdomery-po-metodam-vikkersa-i-brinellia/pmt-3> (дата обращения: 01.11.2020).
72. Савостьянов, С. Ю. Выбор состава порошковой смеси при восстановлении деталей военной автомобильной техники термодиффузионной металлизацией / С.Ю. Савостьянов, Е.С. Чернова // Вестник современных исследований. – 2017. – № 6–1 (9). – С. 146–148.
73. Самсонов, Г. В. Тугоплавкие покрытия. / Г. В. Самсонов. – М. : Металлургия, 1973. – 286 с.
74. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021617557 Российская Федерация. Программа для определения

технологических параметров ХТО углеродистых сталей для нанесения никелевого покрытия из среды легкоплавких металлов : №2021617557 : заявл. 29.04.2021 : опубл. 17.05.2021 / А. В. Сивенков, Е. И. Пряхин, Н. А. Сердюк; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

75. **Сердюк, Н. А.** 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.

76. **Сердюк, Н. А.** 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.

77. **Сердюк, Н. А.** Применение расплавов солей в технологии нанесения покрытий из жидкометаллических расплавов / Г. Р. Шарафутдинова, Н. А. Сердюк, Д. А. Кончус // VI Международная научно – техническая конференция «Инновации и перспективы развития горного машиностроения и электромеханики: IPDME-2019». – 2019. – С. 614–617.

78. **Сердюк, Н. А.** Применение флюсов в технологии осаждения металлических покрытий из расплавов легкоплавких металлов / XVII Всероссийская конференция – конкурс студентов и аспирантов горно-геологического, нефтегазового, энергетического, машиностроительного и металлургического профиля. – 2019. – С. 213–214.

79. **Сердюк, Н. А.** 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.

80. **Сердюк, Н. А.** Промышленные флюсы в технологии нанесения защитных покрытий из легкоплавких расплавом / Н. А. Сердюк, Д. А. Кончус // VI Международная научно-техническая конференция «Инновации и перспективы развития горного машиностроения и электромеханики: IPDME-2019». – 2019. – С. 515–518.

81. **Сердюк, Н. А.** Разработка экспериментальной установки поверхностного легирования из среды легкоплавких металлов металлических расплавов / А. В. Михайлов, А. В. Сивенков, Н. А. Сердюк, Е. И. Пряхин, // Научно-технические проблемы машиностроения. – 2020. – № 5 (107). – С. 9 – 14.

82. 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.

83. Смитлз, К. Дж. Металлы: Справочник / К. Дж. Смитлз – М.: Мир, 1980. – С. 157–170.

84. Соколов, А. Г. Диффузионное поверхностное легирование конструкционных и инструментальных сталей в среде легкоплавких жидкометаллических растворов / А. Г. Соколов ; ФГБОУ ВО «КубГТУ». – Краснодар: Издательский Дом – ЮГ, 2019. – 252 с.

85. 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.

86. Соколов, А. Г. Новый способ сварки режущего инструмента из разнородных материалов с одновременным нанесением покрытия / А. Г. Соколов, Т. И. Иванова, О. П. Куркова, А. В. Сивенков – Л. : ЛДНТП, 1989. – 20 с.

87. Соколов, А. Г. Повышение эксплуатационных свойств инструмента методами диффузионной металлизации / А. Г. Соколов, В.П. Артемьев – Ростов–на–Дону: Изд-во СКНЦ ВШ, 2006. – 228 с.

88. Соколов, А. Г. Разработка теоретических и технологических основ повышения стойкости режущего и штампового инструмента за счет диффузионной металлизации из среды легкоплавких жидко–металлических растворов: дис. на соиск. уч. степ. докт. техн. наук: 05.02.01 / А.Г. Соколов. – Краснодар, 2008. – 368 с.

89. 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.

90. Соколов, А. Г. Трещиностойкость поверхностно–упрочненных конструкционных сплавов: дис. канд. тех. наук : 05.02.02 / А. Г. Соколов. – Л., 1982. – 207 с.

91. 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.

92. Солнцев, С. С. Защитные покрытия металлов при нагреве : Справочное пособие. – 2-е изд., доп. – Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009. – 248 с.

93. Сосновский, Л. А. Диффузионное насыщение в порошковых средах при наличии жидкой фазы / [С.и др.] // В кн.: Защитные покрытия на металлах. – Киев : Наукова думка. –1976. – Вып. 10.– С. 44–48.

94. Справочник по пайке / Под ред. И. Е. Петрунина. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Машиностроение, 2003. – 480 с.

95. Старунский, А. В. Повышение долговечности алюминиево–оловянистых вкладышей подшипников скольжения автотракторных двигателей методом газофазной металлизации / А. В. Старунский, Г. А. Борисов // Сборник научных трудов аспирантов, соискателей и сотрудников Рязанской государственной сельскохозяйственной академии имени профессора П.А. Костычева. – Рязань, 2001. – С. 313–315.

96. Терешин, В. А. Оценка концентрации металла примеси в расплаве транспортного металла и в контактирующим с ним металле основы / В. А.

Терешин, Н. В. Борисов // Диффузионные процессы в металлах. – 1980. – С. 59–65.

97. Третьяков, Ю. Д. Неорганическая химия. / Ю. Д. Третьяков. – М. : Химия, 2001. – 1053с.

98. ТУ 6-09-3728-83 Литий карбонат (литий углекислый) – [Электронный ресурс] <https://nd.gostinfo.ru/document/3221819.aspx> (дата обращения: 01.11.2020).

99. 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.

100. Урванцов, Л. А. Эрозия и защита металлов. / Л. А. Урванцов. – М. : Машиностроение, 1966. – 236 с.

101. Хряпин, В. Е. Справочник паяльщика / В. Е. Хряпин, А. В. Лакедемонский. – изд. 4-е, перераб. и доп. – М. : Машиностроение, 1974. – 328 с.

102. 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.

103. 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.

104. Чиркова, О. С. Разработка флюса для защиты поверхности жидкометаллического легкоплавкого расплава : дис. маг. / О. С. Чиркова ; Санкт-Петербургский горный университет. – СПб., 2018. – 98 с.

105. Шарафутдинова, Г. Р. Выбор оптимального состава флюса для защиты изделий при проведении химико-термической обработки с использованием расплавов легкоплавких металлов : дис. маг. / Г. Р. Шарафутдинова ; Санкт-Петербургский горный университет. – СПб., 2020. – 81 с.

106. Шатинский, В. Ф. Защитные диффузионные покрытия / В. Ф. Шатинский, А. И. Нестеренко. – Киев : Наукова думка, 1988. – 272 с.

107. Шатинский, В. Ф. Получение диффузионных покрытий в среде легкоплавких металлов / В. Ф. Шатинский, О. М. Збожная, Г. Г. Максимович. – М.: Изд-во «Наукова думка», 1976. – 196 с.

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

109. Axio Observer Alm – [Электронный ресурс] <https://www.zeiss.com/microscopy/int/products/light-microscopes/axio-observer-for-materials.html> (дата обращения: 01.11.2020).

110. Inca X-Act – [Электронный ресурс] <https://estore.oxinst.co.uk/products/> (дата обращения: 01.11.2020).

111. Leavitt, A. L. Method of diffusion coating metal substrates using molten lead AS transport medium. / A. L. Leavitt, J. R. Batten // U. S. Patent №763.187, – 1971.

112. Lemcke, C. H. Process for preparing alloy diffusion coatings. / C. H. Lemcke // Niagara Falls, U.S. Patent №539.299, – 1969.

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

114. **Serdiuk, N. A.** 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.

115. **Serdiuk, N. A.** The use of fluxes in technology of application protective coatings of low – melting melts / N. A. Serdiuk, A. V. Sivenkov, E. I. Pryakhin // Science Reports on Resource Issues. – Volume 1. – 2019. – P. 284–287.

116. **Serdiuk, N. A.** Creating a model of diffusion deposition of metal coatings from melts of low-melting metals / A. V. Sivenkov, V. O. Nikitina, N. A. Serdiuk, D. A. Konchus, E. I. Pryakhin // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019, 560(1), 012188.

117. WA-33 [Электронный ресурс] <http://www.kip-guide.ru/info/13377-92> (дата обращения: 01.11.2020).