



ТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ-ГАБРОВО

Факултет „Машиностроене и уредостроене”

маг. инж. Иван Ангелов Винев

**Дифузионно обогатяване с бор на полупроницаеми
прахови конструкционни материали от системата Fe-C-Cu
в полупроницаеми насищащи среди**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователна и научна степен „доктор”

Област на висше образование: 5. Технически науки

Професионално направление: 5.6. Материали и материалознание

Докторска програма: Материалознание и технология на
машиностроителните материали

Научен ръководител: доц. д-р инж.. Иван Ненов Митев

Рецензенти: проф. д-р инж. Йордан Тодоров Максимов
проф. д-р инж. Цанка Димитрова Дикова

Габрово, 2021 г.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за официална защита на заседание на Разширен катедрен съвет на катедра „Машиностроителна техника и технологии“ към факултет „Машиностроене и уредостроене“ на Технически университет – Габрово, проведен на 19.03.2021 г.

Дисертационният труд съдържа: Въведение, Съдържание, Приети означения, 5 глави, Класификация на приносите, Публикации по дисертацията и Литература в общ обем 150 стр., в които са поместени текст, формули, 69 фигури и графики и 25 таблици. Литературата обхваща 182 заглавия – статии, доклади, книги и интернет-сайтове.

Изследванията по дисертационният труд са извършени в катеда „Машиностроителна техника и технологии“ към факултет „Машиностроене и уредостроене“ на Технически университет – Габрово, в ИМСТЦХА към БАН, както и в Киевски политехнически институт - Киев, Украйна.

Официалната защита на дисертационния труд ще се състои на г. от ч. в Заседателна зала - Ректорат на Технически университет – Габрово.

Автор: Иван Ангелов Винев

Заглавие: Дифузионно обогатяване с бор на полупроницаеми прахови конструкционни материали от системата Fe-C-Si в полупроницаеми насищащи среди

Тираж: бр.

ПРИЕТИ ОЗНАЧЕНИЯ

наименование	означение	дименсия
Активираща енергия	Q	cal/mol
Време (продължителност на процеса)	t	min; h
Дължина на рентгеновата вълна	λ	Å
Дебелина на дифузионният слой	δ	$\mu\text{m}; \text{mm}$
Загуба на маса	Δm	g
Закрита пористост	Pz	%
Интензитет на рентгеновата вълна	I	%
Коефициент на дифузия	D	cm²/s
Край на мартензитното превръщане	Mf	°C
Маса	m	g; kg
Микротвърдост	Hμ	MPa
Начало на мартензитното превръщане	Ms	°C
Напрежение	U	V; kV
Обем	V	cm³
Открита пористост	Po	%
Относителна промяна в диаметрите	ΔD	%
Относителна промяна в линейните размери	Δl	%
Пористост	P	%
Параметър на кристалната решетка	a	nm
Повърхност на износване	S	cm²
Плътност	ρ	g/cm³
Скорост на нагриване	Vн	°C/min
Скорост на охлаждане	Vохл.	°C/min
Температура	T	°C; °K
Твърдост по Роквел скала „С“	HRC	MPa
Твърдост по Викерс	HV	MPa
Твърдост по Бринел	HB	MPa
Ъгъл на дифракция	θ	°
Якост на огъване	Rmi	MPa

ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Актуалност на проблема

През последните години повишаване ръста на производство неминуемо се свързва и с понижаване на неговата енергоемкост и металоемкост, със създаване на малкоотпадни и безотпадни технологии. Именно това са и основните направления за развитие на европейското и световно производство залегнати в дерективите на програмата „Индустрия 4.0“. Отговор на всички тези изисквания дава технологията на праховата металургия. Това е отрасъл от индустрията, занимаващ се с получаване на метални и неметални прахове, сплави и химични вещества, както и приготвянето от тях на смеси със зададен химичен състав и изработване на полуфабрикати и изделия от тях. Над 80% от произвежданите изделия по метода на праховата металургия са детайли с конструкционно предназначение. Това най-често са евтини и недефицитни ниско- и среднолегирани сплави, технологични за обработване, но често пъти и с ниски експлоатационни характеристики.

Праховата металургия понастоящем се развива достатъчно интензивно, което е следствие преди всичко от високата ѝ икономическа ефективност, а също така и от възможността да се получават материали с уникални свойства, които е невъзможно да се получат чрез конвенционалните технологии. Това е технологична обработка, при която се използват прахове за получаване на качествени детайли чрез минимални загуби на материал. При правилен подбор на праховете и техните технологични свойства може да се осигури широка гама от механични и физични характеристики на крайното изделие, което може да бъде, както метално, така и керамично или съчетание на метал с неметални компоненти.

Технологията на праховата металургия дава възможност да се разработят и принципно нови конструкционни и инструментални материали, които е невъзможно да се получат по конвенционалните технологии. Именно такъв вид са материалите от изследваната система Fe-Cu. Медта е легиращ елемент, който не намира приложение в конвенционалните технологични процеси, но е основен легиращ елемент в праховата металургия. Тя притежава редица предимства, но основното от тях е, че гарантира протичането на процеса синтероване при наличие на течна фаза в желязната матрица. Това благоприятства коагулацията на порите и способства за намаляване количеството на остатъчната пористост в крайното изделие, като по този начин се постига повишаване на експлоатационните му характеристики.

Известно е, че в практиката за повишаване експлоатационните характеристики на конструкционни изделия от ляти стомани се използват различни методи на химико-термично обработване. Чрез тях се постига добра износоустойчивост, корозионноустойчивост, висока твърдост и топлоустойчивост на повърхностните слоеве на детайлите. Тези методи са достатъчно добре изучени и в техническата литература за тях са посветени множество статии и монографии. Закономерностите за формиране на дифузионните слоеве върху плътни материали, обаче е невъзможно да бъдат пренесени директно върху праховометалургичните такива, тъй като последните се характеризират с редица особености, най-важната от които е наличието на остатъчна пористост. Това променя в значителна степен начина на протичане на дифузионните процеси, които са основни при формирането на слоевете при прилагане на различните методи за химико-термично обработване.

Обект на изследване в настоящата дисертационна работа са процесите, протичащи при еднокомпонентно дифузионно обогатяване с бор на полупроницаеми праховометалургични образци от системата Fe-C-Cu в полупроницаеми насищащи среди. Проследена е възможността за подобряване на експлоатационните характеристики, освен чрез формиране в повърхностния слой на бориди с висока твърдост и износоустойчивост, така и чрез отделяне на преситен твърд разтвор на желязото в медта – ϵ фаза, разположен в преходната зона между дифузионното покритие и основната матрица. Доказана е, възможността за реализиране процесите на химикотермично обработване на полупроницаеми праховометалургични материали в полупроницаеми насищащи среди. Въз основа на обстоен термодинамичен анализ на възможните химични реакции за отделяне на елементарен бор, е предложен механизъм за

насищане на праховометалургични конструкционни материали от системата Fe-C-Cu с плътност $5,80 \div 7,00 \text{g/cm}^3$. На база предложеният механизъм е разработен състав за повърхностно насищане с елементарен бор, проследена е кинетиката на формиране на дифузионните слоеве, техния фазов състав, преразпределението на легиращите елементи в желязната матрица в следствие дифундирането на бор по повърхността на образците, определени са дифузионните константи. Предложени са изрази за пресмятане коефициента на дифузия на бора в легиран с мед аустенит в зависимост от плътността на образците и концентрацията на мед в желязната матрица. Изследвани са основните свойства на боридните слоеве, формирани върху образци от тройната система Fe-C-Cu и са представени графични зависимости за определянето им в зависимост от плътността на образците и количеството мед в желязната матрица.

Цел и задачи на дисертационния труд

Целта на дисертационната работа е да се разработи състав за дифузионно обогатяване с бор на полупроницаеми прахови конструкционни материали от системата Fe-C-Cu в полупроницаеми насищащи среди.

За постигане на поставената цел е необходимо да бъдат решени следните изследователски задачи:

- *Да се докаже възможността за приложимост на методите за химикотермично обработване при повърхностно насищане на полупроницаеми праховометалургични материали в полупроницаеми насищащи среди;*
- *Да се проследи влиянието на процеса синтероване при наличие на течна фаза в матрицата – Си, при повърхностно насищане на полупроницаеми прахови материали в полупроницаеми насищащи среди;*
- *Чрез анализ на изобарно-изотермичният потенциал на възможните реакции, протичащи в стопилката преди и по време на насищането, да се установи химизма на процесите, протичащи при насищане с елементарен бор на изследваните прахови материали;*
- *Да се проследи възможността за възникване и развитие на корозионни процеси в борирани праховометалургични образци в зависимост от компонентите изграждащи полупроницаемата насищаща среда;*
- *На база математическо изследване и моделиране между управляеми фактори и целеви функции да се разработи и оптимизира състав за борирание в полупроницаеми среди на полупроницаеми прахови материали от тройната система Fe-C-Cu;*
- *Да се проследи механизма на образуване и нарастване на формираните боридни покрития при различни температури и продължителности на насищане;*
- *Да се изследва фазовият състав и структура на боридните покрития в зависимост от плътността на образците и концентрацията на мед в тях;*
- *Да се проследи преразпределението на легиращите елементи в желязната матрица при дифундирането на елементарен бор по повърхността и формирането на бориди от типа FeB и Fe₂B;*
- *Да се установи влиянието на плътността и процентното съдържание на мед и въглерод върху кинетиката на нарастване на боридните покрития;*
- *Да се определят дифузионните константи при борирание в полупроницаеми насищащи среди на легиран с мед аустенит и да се разработят изрази за пресмятане коефициента на дифузия на бора в легиран с мед аустенит;*
- *Да се изследват основните свойства на формираните дифузионни покрития - микротвърдост; износоустойчивост; устойчивост срещу окисляване; топлоустойчивост и др., с оглед на установяване областта на приложение на наситените детайли в промишлеността.*

Методи на изследване

В процеса на изследване са използвани стандартизирани методики за: ситов анализ, определяне плътността на образците, металографски анализ, микротвърдост, микрорентгеноспектрален анализ, якост на огъване, микрорентгеноспектрален анализ, рентгеноструктурен анализ и др.

Разработени са методики за изработване на праховометалургични образци от механични смеси на тройната система Fe-C-Si и методика за дифузионно обогатяване на тези образци в полупроницаеми насищащи среди, отделящи активни атоми на елементарен бор.

При оптимизиране състава за бориране е използван метода на приведените симплексни решеткови планове.

Авторът защитава

- *Влиянието на процеса синтероване при наличие на течна фаза върху кинетиката на процесите, протичащи при дифузионно обогатяване на полупроницаеми праховометалургични конструкционни детайли в полупроницаеми насищащи среди;*
- *Възможности за отделяне на елементарен бор в полупроницаеми насищащи среди при температури $900 \div 1100^\circ\text{C}$;*
- *Приложимост на полупроницаеми среди за дифузионно обогатяване с бор на полупроницаеми праховометалургични материали;*
- *Състав за дифузионно обогатяване с бор на полупроницаеми праховометалургични конструкционни материали в полупроницаеми насищащи среди;*
- *Механизъм за формиране на боридни дифузионни слоеве върху праховометалургични образци от системата Fe-C-Si;*
- *Структура и фазов състав на боридни дифузионни слоеве формирани върху праховометалургични образци от системата Fe-C-Si;*
- *Преразпределение на легиращите елементи в праховия брикет при повърхностна дифузия на бор;*
- *Изрази за определяне дифузията на бор в легиран с мед аустенит;*
- *Свойства на борираните образци от системата Fe-C-Si – микротвърдост, износоустойчивост, окалиноустойчивост и възможност за работа при високи температури.*

Практическа полезност

Доказана е възможността за приложение на полупроницаеми насищащи среди при повърхностно насищане с бор на полупроницаеми праховометалургични конструкционни материали. Разработен е състав за точно бориране на праховометалургични конструкционни материали от системата Fe-C-Si. Разработени са изрази за пресмятане коефициента на дифузия на бора в легиран с мед аустенит. Представени са графични зависимости на основните механични характеристики на борираните праховометалургични материали – микротвърдост, износоустойчивост и др., в зависимост от плътността на образците и процентната концентрация на мед в тях.

Апробация на работата

Дисертационната работа е докладвана и обсъждана на разширено заседание на катедра „Машиностроителна техника и технологии“ при ТУ – Габрово.

Етапи от дисертационната работа са обсъждани и публикувани в:

Списание „Machines Technologies Materials“

Списание „Jornal of Technical Universiti of Gabrovo“

МНК „УНИТЕХ¹⁸“ Габрово

13th International Scintifie and Practical Conference, 2021, Rezekne, Latvia

Публикуване

По темата на дисертацията са публикувани четири научни статии и три доклада, от които: четири статии в национално списание с научно рецензиране, два доклада на национални конференции с международно участие и един доклад на конференция в чужбина.

Структура и обем на дисертационния труд

Дисертационният труд съдържа: Приети означения, Съдържание, Въведение, 5 глави, Класификация на приносите, Публикации по дисертацията и Литература в общ обем 148 стр., в които са поместени текст, формули, 69 фигури и графики, и 25 таблици. Литературата обхваща 182 заглавия – статии, доклади, книги и интернет-сайтове.

СЪДЪРЖАНИЕ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Глава 1. ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР ПО ПРОБЛЕМА

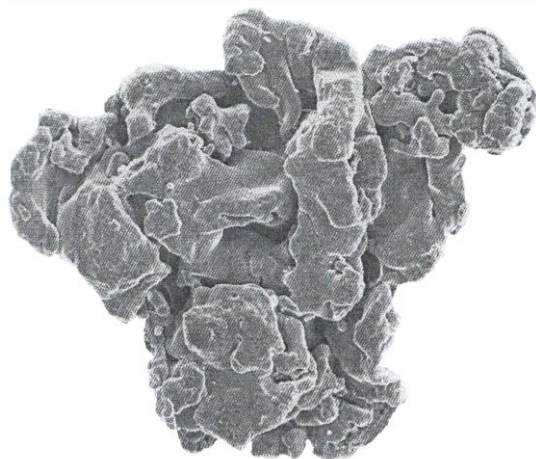
На основата на направеният анализ на същността и особеностите на праховата металургия, нейните предимства и недостатъци, начините на легиране и основните легиращи елементи използвани в праховометалургичното производство, както и на начините за обемно и повърхностно подобряване на експлоатационните характеристики на конструкционните праховометалургични материали, са формулирани целта на дисертационната работа и задачите, които трябва да се решат за постигането ѝ.

Глава 2. МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИКИ ЗА ИЗСЛЕДВАНЕ

2.1. Материали за изследване

2.1.1. Железни прахове

Основавайки се на литературни данни за изследване е избран железен прах NC 100.24, произвеждан от фирмата „Höganäs”- Швеция. Той е един от най-широко разпространените в практиката на праховометалургичното производство железен прах, получени по метода на редукцията (фиг. 2.1).



Фиг. 2.1. Частица железен прах тип NC 100.24

Уплътняемостта на тази марка железен прах е много добра, а благодарение на гъбестата структура на частиците формуемостта му е твърде висока. Суровата (след пресоване) и крайна (след синтероване) якост на детайли от тези прахове е много висока, а концентрацията на водород в тях е ниска.

Технологичните свойства на праха са представени в табл. 2.1, а резултатите от ситовият анализ в табл. 2.2.

Технологични свойства

Таблица 2.1

Вид железен прах	Мах. размер на частиците, μm	Уплътняемост при 420MPa		Концентрация на O_2 , %		Концентрация на C, %	
		средна	min.	средна	max.	средна	max.
NC 100.24	150	6,45	6,40	0,20	0,30	0,01	0,02

Вид железен прах	№ на опита	Размер на ситата, μm					
		>160	100	71	63	45	<45
NC 100.24	I опит	1,29	39,39	21,81	14,21	8,28	14,67
	II опит	1,31	39,81	21,64	14,39	8,12	14,30
	средно	1,30	39,60	21,70	14,30	8,20	14,50

2.1.2. Медни прахове

Използваните медни прахове са получени по метода на електролиза на водни разтвори, при режим на ваната, съгласно табл. 2.3.

Резултатите от химичен анализ на праховете е представен в табл. 2.4.

Режим на ваната за отделяне на меден прах

Таблица 2.3

№	Наименование на компонентата	Количество, дименсия
1	Катодна плътност на тока	1800÷3250A/m ²
2	Концентрация на медни йони	10÷16 g/l
3	Концентрация на сярна киселина	125÷180 g/l
4	Температура на електролита	48÷55°C
5	Циркулация на електролита	40÷60 min
6	Напрежение на ваната	1,3÷1,7 V

Състав на използваните Cu прахове

Таблица 2.4

Химичен състав на използваните медни прахове, %							
Cu	O ₂	H ₂ O	Fe	Pb	Sb	SO ₄ ⁻²	други
99,5÷99,8	0,10÷0,30	0,05	<0,02	<0,05	<0,01	<0,01	<0,05

2.1.3. Графитни прахове

В изследванията са използвани стандартни графитни прахове марка UF 4, при които въглеродната концентрация е в границите 96÷97%.

2.2. Методики за изследване

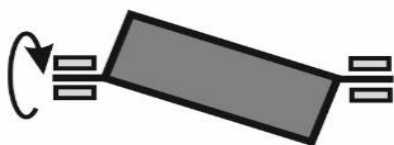
2.2.1. Методика за изработване на прахови образци – EN ISO 3252:2003

При изработването на праховометалургичните образци технологичният процес е разделен на три основни етапа: смесване на праховете; пресоване на образците и спичане на изделията.

При смесването се обединяват различните фракции прах в еднородна смес с определен гранулометричен състав. В конкретният случай железния, медния и графитен прах се

поставят в съда за смесване, който е изработен от немагнитен материал – PVC.

С цел да се облекчи последващото пресоване на образците към праховете се добавя 0,8% мазилно вещество Kenolube P11. Съдът се поставя в смесител с пресичащи се оси на симетрия тип „пияна бъчва“ – фиг. 2.2. и компонентите се смесват в продължение на 20 min.



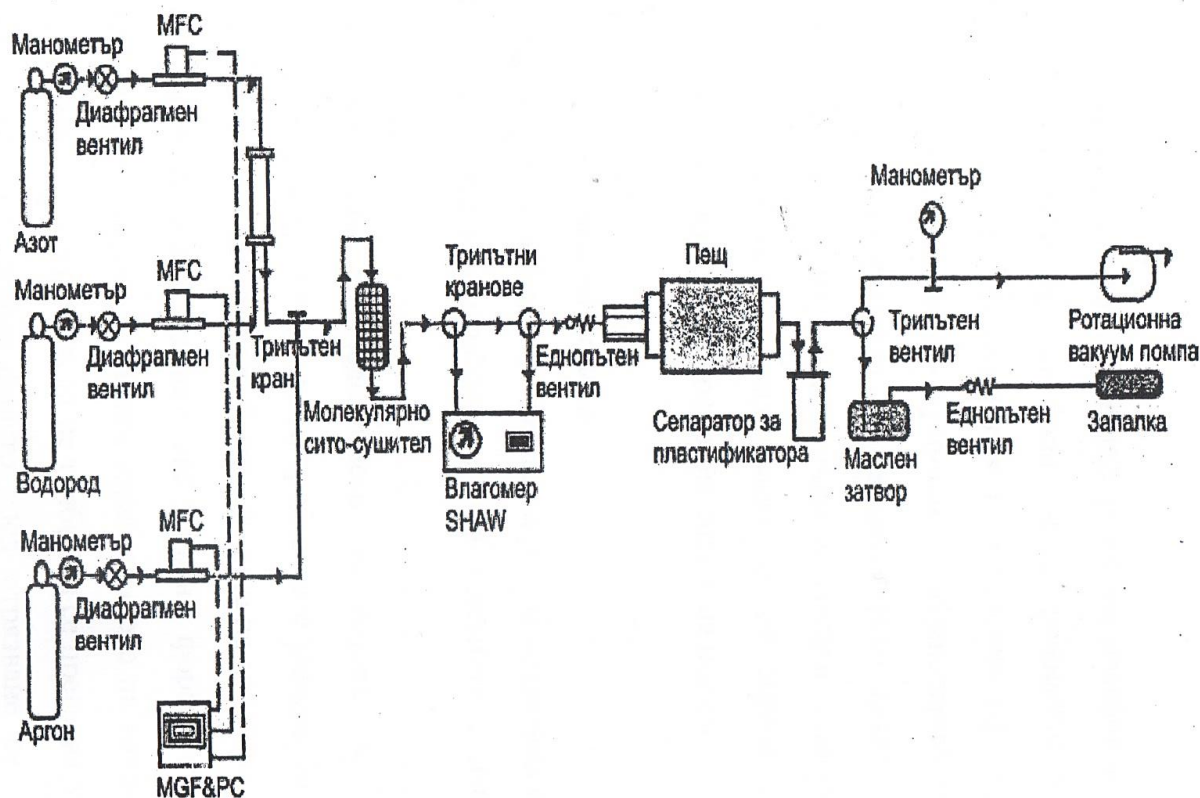
Фиг. 2.2. Схема на смесител тип „пияна бъчва“

Формоването на образците е проведено в следната последователност:

- Получените от смесителя компоненти се притеглят на електронна везна с точност до 0,001g, като количеството на сместа се пресмята в зависимост от усилието на пресоване и желаната плътност на образците;

- Поставят се в матрица с размери $0,03 \div 0,07\%$ по-големи от тези на пробните тела. Размерите на пробните тела са $\phi 25$ и $h=5\text{mm}$.
- Пресоването се осъществява двустранно на бързодействаща хидравлична преса с усилие $200 \div 800\text{MPa}$, гарантиращо получаване на образци с определена и постоянна плътност.

Пробите са спичани в лабораторна хоризонтална муфелна пещ с керамична тръба „Carbolite” - фиг.2.3, в атмосфера от дисоцииран амоняк – NH_3 . Синтероването е проведено при температура 1150°C , с контролиране на скоростта на входящият газ и неговата точка на оросяване. За предотвратяване окисляването на образците в процеса на синтероване са използвани закрити ладии и засипка ($75\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 15\% \text{FeMn} + 10\% \text{C}$).



Фиг.2.3 Схема на установката за спичане на опитните образци.

2.2.2. Методика за определяне на плътността - EN ISO 2369:2000

При определяне плътността на образците е използван хидростатичният метод. Пресмятането се осъществява по формулата:

$$\rho = (m_1 \cdot \rho_1 - m_2 \cdot \rho_2) / (m_1 - m_2), \text{ g/cm}^3 \quad (2.2)$$

където: m_1 – маса на образците на въздух – g;

m_2 – маса на образците в спомагателна течност – g;

ρ_1 – плътност на спомагателната течност при 20°C – g/cm^3 ;

ρ_2 – плътност на въздуха - g/cm^3 ;

Точността при определяне на плътността зависи от точността при определяне на масата на образците в течността. За определяне на масата е използвана електронна везна с точност $0,01\text{g}$ – фиг.2.6.

При определяне на плътността се правят минимум по три измервания, като за меродавно се приема средноаритметичната стойност от трите. Грешката при измерванията не трябва да превишава $0,01\text{g}$.

2.2.3. Методика за ситов анализ - EN ISO 4497

Методът се състои в сухо пресяване на металните прахове през набор от сита, претегляне на отделените фракции в ситата и изчисляване на процентното им съдържание. Използва се комплект сита с капак и дъно. Размерите на отворите на всяко сито са стандартизирани. В процеса на изследване е използван набор от 5 броя сита с размери на отворите – 160; 100; 71; 63 и 45 μm , отговарящ на изискванията на БДС и EN – фиг.2.4.



Фиг.2.4. Комбинацията от сита за ситов анализ поставени върху стръскващото устройство

Набора от сита е съобразен с информацията от завода производител, че произведените от него прахове са с размери $150 \div 45 \mu\text{m}$.

Така конфигурираният набор от сита се поставя върху стръскващо устройство, гарантиращо постоянна честота на стръскване $140 \div 160$ бр./min – фиг.2.4.

В най-горното сито се изсипва проба прах с тегло 100g. Процесът на стръскване продължава 15min. След приключване на пресяването отделните фракции от всяко сито се изсипват върху бели гланцирани листи. Изсипването започва от най-горното сито. Полепналите по дъното на ситата частици се отстраняват с мека четка и се прибавят към състава на следващото сито с по-малък размер. Формираните по този начин фракции се притеглят на електронна везна с точност до 0,1g – фиг.2.6.

За всеки изследван прах се правят минимум по две измервания, като за меродавно се приема средно аритметичната стойност от двете. Съдържанието на отделните фракции се изчислява в проценти по формулата:

$$X_n = m_n \cdot 100 / m, \% \quad (2.3)$$

където: X_n – съдържание на отделната фракция в %;

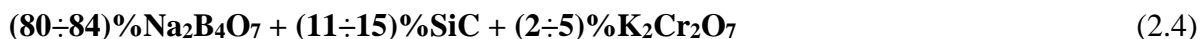
m_n - маса на „n” фракция – g;

m – маса на изпитваната проба – g;

Изследванията се извършват с точност до 0,1%.

2.2.4. Методика за борирание на образците

Насищането на праховометалургичните образци от системата Fe-Cu-C е проведено в течна насищаща среда със състав:



Процесът на дифузионно обогатяване протича при температури 900, 950 и 1000°C в продължение на 2, 3 и 4 h.

2.2.5. Методика за металографски анализ БДС 3690-83

Обработването на шлифовете е реализирано по методика, съгласно българските стандарти. Използвани са шкурки с номера от 100 до 800. Полирането е с абразивни пасты тип: АСМ 14/10НОМГ; АСМ 10/7НОМГ; АСМ 5/3НОМГ; АСМ 3/2НОМ и АСМ 2/1НОМ.

Изследванията на получените структури са проведени на металографски микроскоп „Neophot – 2,0“, при увеличение от 100 до 800 пъти. За проявяване на структурата е използван реактив от 3% разтвор на азотна киселина – HNO_3 в спирт.

2.2.6. Методика за микротвърдост БДС-EN-ISO-4498-2007

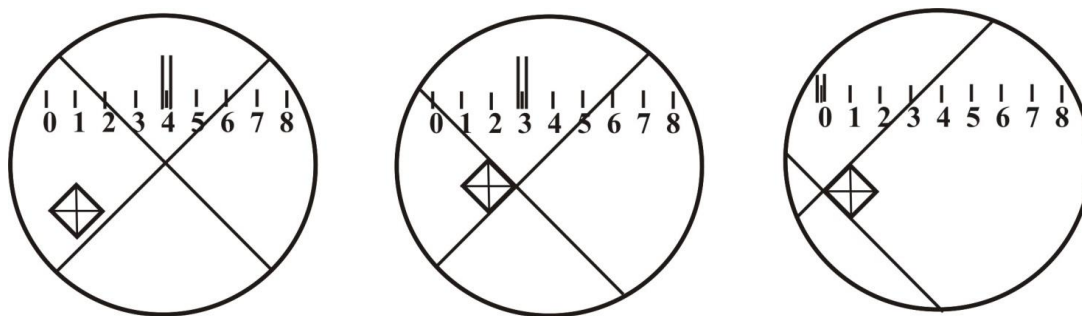
Микротвърдостта е определена по стандартната методика съгласно БДС и EN на микротвърдомер „ПМТ – 3“ и с представка „D 32“ към металографски микроскопи „Neophot -2,0“ и „Ерityре – 2“ при натоварвания 50, 80 и 100g. Пресмятането на микротвърдостта е направено по формула 2.5.

$$H_{\mu} = \frac{P}{S} \quad (2.5)$$

където: **P** – товар – kg;
S – повърхнина на отпечатъка - mm².

$$S = \frac{d^2 \cdot c}{2 \sin \alpha / 2} \quad (2.6)$$

където: **d** – диагонал на отпечатъка – μm (фиг.2.5);
α – ъгъл при върха на две срещуположни страни на индентора;
C – константа на уреда – μm.



Фиг. 2.5. Измерване диагоналите на отпечатъка при определяне микротвърдостта на дифузионните слоеве

При изследването на микротвърдостта е използван метода на Викерс, при който индентора е правилна четиристенна пирамида с ъгъл при върха 136°. Константите „C“ на твърдомерите са: за „ПМТ – 3“ - 0,309μm; за „Neophot -2,0“ - 0,289μm и за „Ерityре – 2“ - 0,454μm.

С цел отстраняване влиянието на пористостта върху резултатите се правят по пет измервания на равни разстояния от повърхността, като за меродавно се приема средноаритметичната им стойност.

2.2.7. Рентгеноструктурен анализ

Анализът е проведен на основа разработената в [71] методика, с помощта на рентгенов дифрактометър „Дрон – 2,0“ в нефилтрирано К_α лъчене от железен анод с дължина на вълната λ=1,93728Å и характеристики на захранващият генератор U=24kV и I=14mA. Интервалът на заснеманите рентгенограми за 2Θ е 40÷120°, като сканирането е на всеки градус.

При разшифроване на рентгенограмите за определяне на поредицата от стойности за dhkl/n и определяне вида на фазите са използвани справочни данни.

2.2.8. Микрорентгеноспектрален анализ

Микрорентгеноспектралният анализ е проведен на сканиращ електронен микроскоп „Camscan“ със система микроанализатори „Link – 860“ в „КПИ“ – Киев, Украйна. При изучаване количественото разпределение на елементите е използвана стандартна програма „Digimap“, позволяваща отчитане на данните, както по площ, така и по секуща. При

определяне количественото разпределение на елементите по секуща е използвана подпрограма „Link scan“. Тя разбива линията при съответното увеличение на 128 точки, като времето за изследване на всяка точка е 250s. Работните параметри при провежданият количествен анализ са: напрежение $U=20kV$; зона на възбуждане $1,5\mu m$; дълбочина на проникването $2\mu m$ и ъгъл на наклона на лъча 10° .

2.2.9. Методика за определяне на износоустойчивост

Изследванията са проведени на установка за определяне на износоустойчивост в ИМСТЦХА при БАН. Експериментите са проведени в условията на сухо триене – метал в метал, с размери на образците $\varnothing 25 \times 30$ mm. Като критерий за износоустойчивостта на формираните покрития е използван коефициента за масово износване „n“, който е определен по формулата:

$$n = \frac{\Delta m}{S \cdot t}, \text{ g/m}^2\text{h} \quad (2.7)$$

където: Δm – загуба на маса, g;

S – контактна повърхност на износване, m^2 ;

t – време за износване, h.

Загубата на маса е определено с точност до 0,01g, на прецизна електронна везна – EVL+PK – Т 0,2 – фиг.2.6.

2.2.10. Устойчивост срещу окисляване

Устойчивостта срещу окисляване е определена по термогравиметричен метод на прибор тип дериватограф разработен в катедра „МТМ“ при ТУ- Габрово. На изследване са подложени наситени образци с размери $6 \times 6 \times 100$ mm. Изпитанията са проведени на спокоен въздух при температура $600^\circ C$ в продължение на 6h.



Фиг. 2.6. Електронна везна EVL+PK – Т 0,2

Като критерий за устойчивостта срещу окисляване е използвано нарастване масата на образците за единица време от единица площ:

$$k = \frac{\Delta m}{S \cdot t}, \text{ g/m}^2\text{h} \quad (2.8)$$

където: Δm – нарастване на маса, g;

S – околна повърхност на изследвания образец, m^2 ;

t – време за изследване, h.

Нарастването на масата е определено, чрез прецизна електронна везна – фиг.2.6.

Грешката при определяне скоростта на окисляване по тази методика е функция от абсолютните стойности на грешката при измерване на теглото, времето за изследване, площта на образца и температурата, и е от порядъка на $\pm 6\%$.

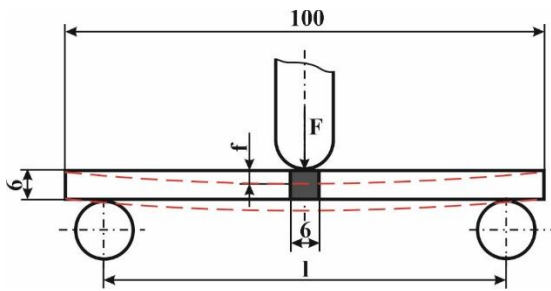
2.2.11. Определяне на грапавостта

Изследванията са проведени на уред за измерване класа на грапавост тип „Sufitest – 4“ с автоматично отчитане стойностите за R_a , R_z и R_{max} .

2.2.12. Определяне якостта на огъване

При определяне якостта на огъване са използвани образци с размери $6 \times 6 \times 100$ mm.

Изпитанията за триточково огъване са проведени на универсална изпитвателна машина с приспособление за изпитване на огъване съгласно БДС 1084-88,



Фиг.2.7. Схема за изпитване на триточково огъване

Приспособлението се състои от две опорни ролки, осите на които са хоризонтално разположени и успоредни една на друга – фиг.2.7.

Пробното тяло се поставя върху опорите и се натоварва със съсредоточена сила - F, посредством дорник. Преди това се измерват размерите на пробното тяло с микрометър и разстоянието между опорите с шублер. а пресмятанията на стойностите за R_{mi} са по формулата:

$$R_{mi} = \frac{1,5 \cdot F_{\max} \cdot l}{b \cdot a^2}, \text{ МПа} \quad (2.9)$$

където: F_{\max} – най-голямото натоварване на огъване преди разрушаване на пробата – N;
 b и a – размери на напречното сечение на изследвания образец – m;
 l – разстояние между опорите – m.

2.2.13. Методика за оптимизиране на технологични обекти по метода на приведените симплексни решетки

При оптимизацията на течната среда за насищане се използва метода на приведените симплексни решеткови планове и пресмятанията се осъществяват в следната последователност:

- *Задават се координатите на върховете S_1, S_2, \dots, S_g на ограничената симплексна подобласт.*
- *Съставя се симплексна решетка на Шефе, като координатите на точките от този план се записват по отношение на псевдокомпонентите*

$$0 < Z_i < 1 \quad i = 1, 2, 3, \dots, g \quad (2.10)$$

$$\sum_{i=1}^g Z_i = 1 \quad (2.11)$$

$$S_1 (X_1^{(1)}, X_2^{(1)}, \dots, X_g^{(1)})$$

$$S_2 (X_1^{(2)}, X_2^{(2)}, \dots, X_g^{(2)})$$

$$\dots \dots \dots$$

$$S_q (X_1^{(q)}, X_2^{(q)}, \dots, X_g^{(q)})$$

$$(2.12)$$

където: $X_j^{(i)}$ е i -тата координата на j -тия връх S_j и $i, j = 1, 2, \dots, g$

Приемаме че, i -тата псевдокомпонента Z_i е равна на единица в j -тия връх S_i ($i = 1, 2, \dots, g$).

- *Като се използва условие (2.13) се определят стойностите на началните променливи, съответстващи на точката от плана. Те са необходими, за да се изпълни експеримента.*
- *Провеждат се опити и се попълва таблица за експерименталните резултати – план на експеримента.*
- *Намира се оценката на коефициентите на приведения модел и се проверява за адекватността му.*

$$\begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} X_1^{(1)}, X_1^{(2)}, \dots, X_1^{(q)} \\ X_2^{(1)}, X_2^{(2)}, \dots, X_2^{(q)} \\ \dots \dots \dots \\ X_q^{(1)}, X_q^{(2)}, \dots, X_q^{(q)} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} Z_1 \\ Z_2 \\ \vdots \\ Z_g \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

$$b_i = y_i \quad (2.14)$$

$$b_{ij} = 4y_{ij} - 2y_i - 2y_j, \text{ при което } i < j \quad (2.15)$$

$$\hat{y} = b_1 z_1 + b_2 z_2 + b_3 z_3 + b_{12} z_{12} + b_{23} z_{23} + b_{13} z_{13} \quad (2.16)$$

$$S_{\text{ост}}^2 = \frac{Q_{\text{ост}}}{v_{\text{ост}}} \quad (2.17)$$

където: $Q_{\text{ост}} = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_n)^2$ - остатъчна сума на квадратите
 $v_{\text{ост}}$ - броя на степените на свобода за $S_{\text{ост}}^2$ се получава, като от броя на опитите се извади броя на линейните връзки между тях, включени в $Q_{\text{ост}}$. Наблюденията са Y_i и са свързани с „К“ линейни връзки, тъй като в Y_i участват „К“ коефициента, изчислени със система линейни уравнения.

$$v_{\text{ост}} = N - K \quad (2.19)$$

➤ Чрез провеждане на допълнителни опити с една и съща смес се определя оценката на дисперсията на грешката S_{ε}^2 по формулата:

$$S_{\varepsilon}^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_n - m_{\hat{y}})^2 \quad (2.20)$$

където: $m_{\hat{y}_1}$ - оценка на математичното очакване и се пресмята по формулата:

$$m_{\hat{y}_1} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_n \quad (2.21)$$

➤ Изчислява се дисперсното съотношение – $F = \frac{S_{\text{ост}}^2}{S_{\varepsilon}^2}$ (2.22)

➤ При брой на степените на свобода $v_{\text{ост}} = N - K$ и ниво на значимост $v_{\varepsilon} = n-1$ от таблицата за разпределение на Фишер се отчита $F_{\text{табл.}}(\alpha, v_{\text{ост}}, v_{\varepsilon})$.

➤ Ако получените стойности за F са по-малки от $F_{\text{табл.}}(\alpha, v_{\text{ост}}, v_{\varepsilon})$ моделът е адекватен, а при $F > F_{\text{табл.}}(\alpha, v_{\text{ост}}, v_{\varepsilon})$ – моделът е неадекватен.

➤ Интерпретация на получените резултати – извършва се, чрез сканиране, начертаване линиите на еднакво ниво на свойството на многокомпонентната система. Изчертаването на диаграмата „състав – свойства“ става в псевдокомпоненти. Намереният оптимален състав също се описва с псевдокомпоненти. Той може да се изпише и в изходни координати, като се използва условие 2.13.

Глава 3. РАЗРАБОТВАНЕ НА СЪСТАВ ЗА БОРИРАНЕ НА ПРАХОВИ ОБРАЗЦИ ОТ СИСТЕМАТА Fe-C-Cu

3.1. Особенности при химикотермичното обработване на полупроницаеми прахови материали в полупроницаеми насищащи среди

Най-често използваните прахови сплави – тези на желязна основа, може да се отнесат към групата на непроницаемите в случаите, когато общата им пористост не превишава $7 \div 10\%$, а проницаеми, когато общата им пористост надхвърля $25 \div 30\%$. Във всички останали случаи, когато пористостта им е в границите $10 \div 25\%$, те се отнасят към полупроницаемите материали.

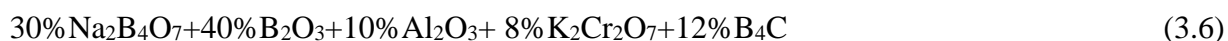
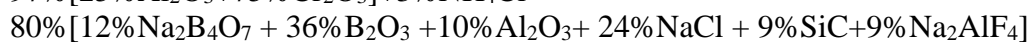
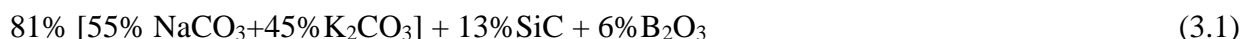
Освен вида на насищаната матрица от съществено значение при химикотермично обработване на прахови материали е и вида на активната среда, от която се отделя дифундиращият елемент. Аналогично на матрицата и средите за насищане се класифицират като проницаеми (газови), полупроницаеми (течни) и непроницаеми (твърди).

Съчетанието на различните видове матрици и среди за насищане налагат необходимостта за всеки конкретен случай да се правят допълнителни изследвания за конкретизиране на дифузионните процеси в зависимост от вида на матрицата и вида на насищащата среда. В

настоящото изследване се цели да се проследи ефективността на дифузионните процеси, при насищане на полупроницаеми прахови материали в полупроницаеми среди за насищане.

Като основа за изработване на опитните образци са използвани железни прахове тип NC100.24. Те са пресовани с налягане 200÷800MPa, с цел получаване на образци с различна пористост - 5÷35%. Спичането е проведено при 1150°C в защитна среда от дисоцииран амоняк. Получените в този случай образци се явяват продукт на така нареченото твърдофазно спичане. За изследване на дифузионните процеси при образци след спичане в присъствието на течна фаза са изработени образци по същата технологична схема, в които желязната матрица е легирана с 2,0% Cu.

Така изработените образци са подложени на дифузионно обогатяване в продължение на 4 часа при температура 950°C, в стопилки за навъглеродяване, силициране, бориране, хромиране, боронавъглеродяване и бороалитиране с концентрация съответно по формулите:



След насищане образците са подложени на микроструктурен анализ за определяне дебелината на формираното дифузионно покритие. В табл.3.1 са нанесени експерименталните резултати при изследването на образци с различна пористост при различните среди за насищане.

Графичната интерпретация е представена на фиг. 3.2 ÷ 3.4.

От получените експериментални резултати се вижда, че скоростта на формиране на дифузионните слоеве при насищане на проницаеми материали - пористост 25÷35%, е значително по-голяма в сравнение с непроницаеми такива – пористост 5÷10%.

За тази разлика в скоростите на нарастване и строежа на дифузионните слоеве от съществено значение е проникването на насищащата среда по дълбочина на откритите и проходни пори. Следователно, насищането при проницаемите материали се осъществява практически по целия обем на изделието. В резултат от протичащите дифузионни процеси повърхностните пори се насищат най-много и циркулацията на насищащата среда към вътрешността на детайлите намалява. Това от своя страна води до намаляване активността на средата от повърхността към сърцевината на изделията и формиране на микронеоднородни по своя химичен състав дифузионни слоеве. В резултат на това висококонцентрираните фази се образуват по повърхността на откритите пори и могат да се регистрират на значителна дълбочина от повърхността на насищаното изделие.

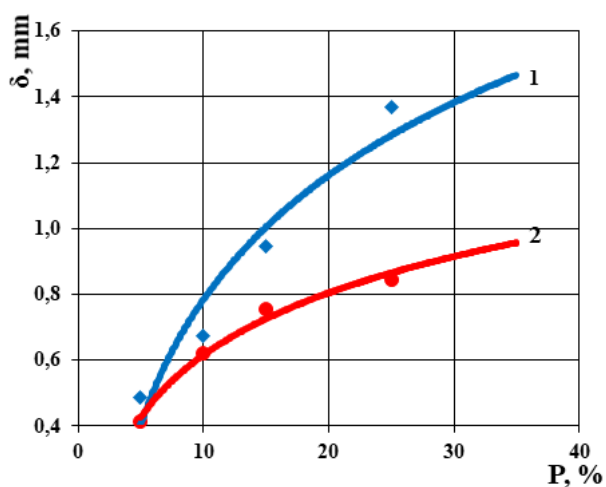
Изброените причини ускоряват дифузионните процеси, благоприятстват приоритетното протичане на обемна дифузия и плавното изменение концентрацията на дифундиращият елемент, както по дълбочина на формирания слой, така и по повърхността на откритата пора.

Съпоставяйки получените резултати след насищане на образци от железен прах тип NC100.24 с различна пористост - 5÷35%, се вижда, че с нарастване на пористостта нараства и дебелината на формираните дифузионни слоеве. За образци, подложени на силициране, тази разлика е 50%; за бориране 100%; за хромиране - 60%, а при навъглеродяване - 300%.

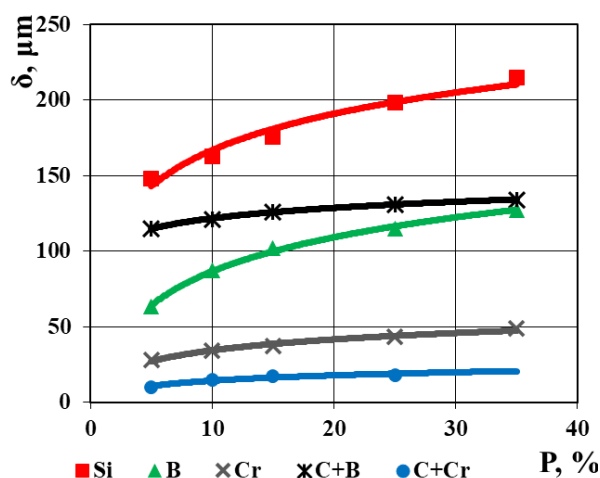
Получените експериментални данни свидетелстват за интензифициране на процесите, свързани със заличаване на откритите и проходни пори, още в началният етап на дифузионните процеси в случаите на хромиране, докато при навъглеродяване заличаване на порите не настъпва. Ефектът от заличаване на пористостта е частичен при бориране – 25÷30% и силициране – 30÷35%.

№ по ред	Вид на матрицата	Диф. елемент	Дебелина на дифузионният слой, $\delta, \mu\text{m}$				
			Обща пористост - P, %				
			5	10	15	25	35
1	Fe - NC 100.24	C	487	674	949	1370	-
2	Fe - NC 100.24	Si	148	162	175	198	215
3	Fe - NC 100.24	B	63	87	102	115	127
4	Fe - NC 100.24	Cr	28	34	37	43	49
5	Fe - NC 100.24	C+B	115	121	126	131	134
6	Fe - NC 100.24	C+Cr	10	15	17	18	-
7	Fe - NC 100.24+ 2,0%Cu	C	415	621	756	843	-
8	Fe - NC 100.24+ 2,0%Cu	B	54	73	88	102	118
9	Fe - NC 100.24+ 2,0%Cu	C+B	110	113	118	121	123
10	Fe - NC 100.24+ 2,0%Cu	B+Al	143	152	159	164	167

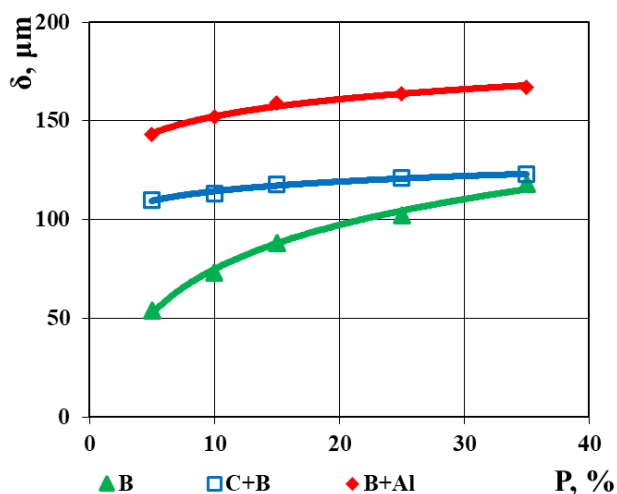
Забележка: При измерване на боридните слоеве е определена цялата дебелина на слоя, а не само на плътната му част



Фиг. 3.2. Дебелина на дифузионният слой след навъглеродяване на матрица от желязо Fe - NC 100.24 – 1 и Fe - NC 100.24 + 2% Cu – 2



Фиг. 3.3. Дебелина на дифузионните слоеве формиращи на образци от желязо Fe - NC 100.24



Фиг. 3.4. Дебелина на дифузионните слоеве формиращи на образци от желязо Fe - NC 100.24 + 2% Cu.

Съпоставяйки получените резултати след боридане и боронавъглеродяване от фиг. 3.3 и 3.4, се вижда, че заличаването на откритата пористост се интензифицира, ако в процеса на синтероване се формира течна фаза или се образуват химични съединения, чиито размери са по-малки от размерите на порите.

Наличието на мед в основната матрица на образците, която в процеса на спичане се намира в течно състояние, води до интензифициране на процесите свързани със заличаване на откритите пори и това неминуемо води до формиране на дифузионни слоеве с по-малка дебелина.

3.2. Термодинамичен анализ на възможните химични реакции при борирание на праховометалургични образци в полупроницаеми среди

При избиране на компонентите, участващи в насищащата среда от съществено значение е дефинирането на водещата химична реакция. Основна характеристика, позволяваща да съдим за възможното протичане на една или друга реакция е енергията на Гибс (изобаро изотермичния потенциал), която е определена с израза (3.7):

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0, \quad (3.7)$$

където: ΔG^0_T - стандартното изменение на енергията на Гибс в резултат от протичането на реакция при температура T;

ΔH_{298}^0 – стандартно изменение на енталпията при температура T;
стандартната енталпия на системата;

ΔS_{298}^0 - изменението на стандартната ентропия на системата при температура T;
T – температурата, при която протича реакцията, °K.

Условие за равновесие на една система е равенството $\Delta G=0$. Протичането на дадена химична реакция е възможно само при отрицателни стойности на енергията на Гибс – $\Delta G<0$. Основавайки се на равенство (3.7) и на справочни данни [109÷112,117], е пресметната енергията на Гибс при температури 1123°K, 1223°K и 1323°K, на предполагаеми реакции, по които е възможно да се отдели елементарен бор (табл. 3.2).

Енергия на Гибс за реакции отделящи елементарен бор

Таблица 3.2

№ по ред	Възможни реакции за отделяне на елементарен бор	ΔG_{1123}^0 , KJ/mol	ΔG_{1223}^0 , KJ/mol	ΔG_{1323}^0 , KJ/mol
1	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 = 2\text{NaBO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$	-123,60	-175,10	-211,00
2	$\text{B}_4\text{C} + 2\text{NaBO}_2 + 4\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O} + 3\text{B}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$	-	-1914,60	-
3	$\text{B}_4\text{C} + 2\text{NaBO}_2 + 3\text{O}_2 = 2\text{Na} + 3\text{B}_2\text{O}_3 + \text{CO}$	-	1506,30	-
4	$\text{B}_4\text{C} + 7\text{Na}_2\text{O} = 14\text{Na} + 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{CO}$	-384,90	-495,40	-612,40
5	$3\text{Na} + 2\text{B}_2\text{O}_3 = 3\text{NaBO}_2 + \text{B}$	-496,50	-471,00	-420,00
6	$2\text{Na} + \text{B}_4\text{C} + \text{O}_2 = 4\text{B} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}$	-592,80	-412,30	-352,70
7	$\text{Na}_2\text{AlF}_6 = 3\text{NaF} + \text{AlF}_3$	-	+96,90	-
8	$2\text{Na}_2\text{AlF}_6 + \text{B}_4\text{C} + 4\text{O}_2 = 4\text{BF}_3 + 3\text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$	-	-1375,80	-
9	$4\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4 + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}_2$	-	-177,10	-
10	$4\text{CrO}_3 = 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}_2$	*	*	*
11	$4\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 3\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}_2$	*	*	*
12	$\text{B}_4\text{C} + 4\text{O}_2 = 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$	-1865,50	-2312,10	-3243,00
13	$\text{B}_4\text{C} + 7\text{FeO} = 7\text{Fe} + 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{CO}$	-854,30	-828,10	-780,00
14	$3\text{B}_4\text{C} + 7\text{Fe}_2\text{O}_3 = 14\text{Fe} + 6\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$	-3033,80	-2986,80	-2576,30
15	$\text{SiC} + 3\text{Na}_2\text{O} = 6\text{Na} + \text{SiO}_2 + \text{CO}$	-105,20	-143,40	-233,50

*Забележка: Със знак * са отбелязани реакциите, на които стойностите не са пресметнати поради отсъствие на термодинамични данни, но е доказано практическото им протичане.*

Прилагайки термодинамичните критерии за определяне посоката на протичане на част от множеството реакции в насищащата среда при 950°С е установена нова възможност за отделяне на елементарен бор.

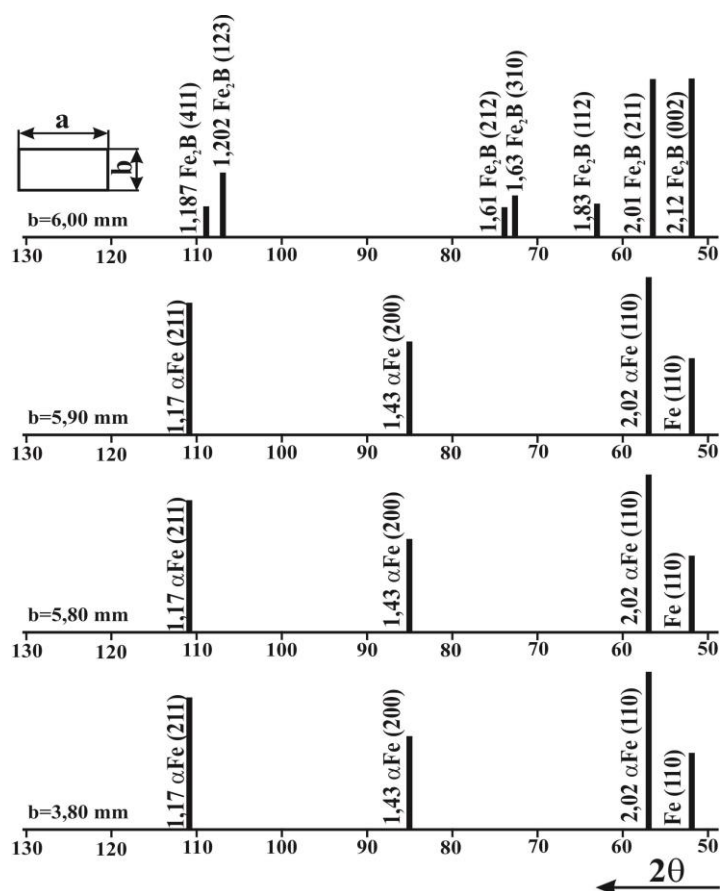
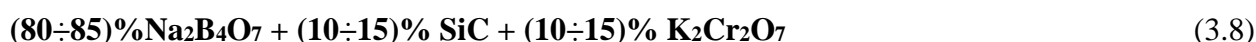
3.3. Приложимост на полупроницаеми среди при насищане на прахови стомани

За установяване влиянието на насищащата среда върху якостните характеристики на образците е определена якостта им на огъване, както непосредствено след химико-термичното обработване, така и след престояване 120 дни в промишлени условия (табл. 3.3).

№ на състава	Състав на насищащата среда	P, %	R _m , МПа				
			Престой, дни				
			0	30	60	90	120
1	12% Na ₂ B ₄ O ₇ + 36% B ₂ O ₃ + 10% Al ₂ O ₃ + 24% NaCl + 9% SiC + 9% Na ₂ AlF ₄	10	580	519	450	395	312
		15	340	328	306	300	286
		25	232	214	176	118	87
2	14% Na ₂ B ₄ O ₇ + 40% B ₂ O ₃ + 12% Al ₂ O ₃ + 12% NaF + 10% B ₄ C + 12% Na ₂ AlF ₄	10	584	505	460	310	265
		15	330	314	228	208	155
		25	228	178	133	82	53

От получените експериментални резултати се вижда, че при насищане в стопилки, изградени на база алкални хлориди и флуориди след престояване от 120 дни се регистрира намаляване стойностите за якостта на огъване. За образци с по-малка пористост – 5%, това намаляване е от порядъка на 220÷250МПа, а при тези с пористост 15% е от порядъка на 3÷4 пъти. Това намаляване на якостните характеристики свидетелства за протичането на вътрешно корозионни процеси и налага необходимостта от разработване на нови състави за борирание, не съдържащи алкални хлориди и флуориди.

Основавайки се на получените резултати в т.3.2. и след многобройни експерименти е разработен състав за течно борирание на конструкционни праховометалургични материали от системата Fe-C-Cu, не съдържащ алкални флуориди и хлориди:



Фиг. 3.5. Послоен рентгеноструктурен анализ на образец с пористост 25% след борирание при 950° в състав 3.8 в продължение на 4h

Съставът се базира на боракс - Na₂B₄O₇, а като редуктор е използван SiC.

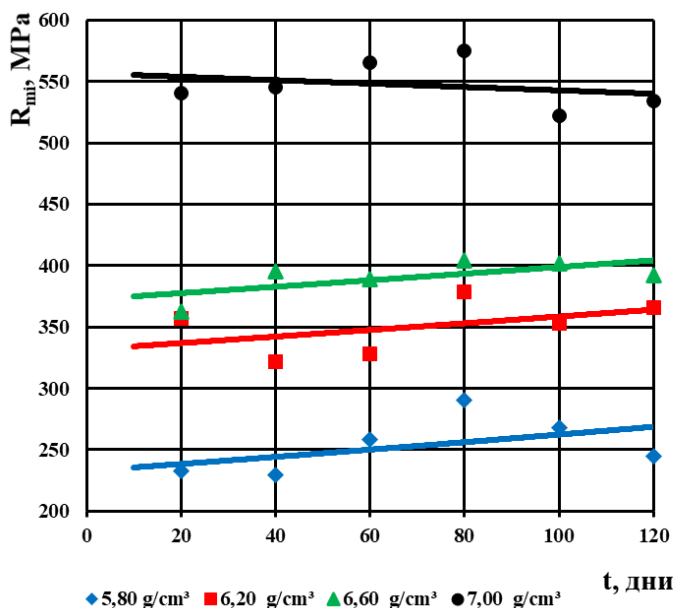
На изследваните образци след насищане в продължение на 4 h при температура 950°С в състава съгласно 3.8, е проведен послоен анализ на формираното дифузионно покритие, чрез механично отнемане (чрез шлифване) на слоеве от повърхността на наситените образци с дебелина 0,1mm. Анализът е проведен на рентгенов дифрактометър в лъчене от железен анод при дължина на вълната λ = 1,93728Å и режим I=14mA и U=24kV съгласно разработената методика в т.2.2.7.

Резултатите от послойният анализ са представени под формата на щрих диаграма на фиг. 3.5. От фигурата се вижда, че по повърхността на образците след насищане се формира нискоборидната фаза Fe₂B, която се разпространява на дълбочина до 0,10mm от повърхността.

На по-голямо разстояние от повърхността не се наблюдават нито линии на железният диборид, нито на съединения на други елементи с дифундиращата боридна фаза. На дълбочина по-голяма от 0,10mm се фиксират само дифракционни максимуми на α - желязото.

За доказване отсъствието на корозионни процеси в наситените в състав (3.8) образци, след престояване на въздух в продължение на 120 дни е измерена якостта на огъване. При определянето ѝ са използвани образци с различна плътност, борирани в продължение на 4 h при температура 950°C и размер на пробните тела 6x6x100 mm².

Изпитанията на огъване са проведени на по 10 образца на интервал от 20 дни – от 0 до 120 дни съгласно изискванията на EN – методика т. 2.2.11. Средните стойности от измерванията са представени в координати продължителност на престой / якост на огъване на фиг. 3.8.



Фиг. 3.8. Якостта на огъване на борирани образци от системата Fe-C-Si след престой на въздух

От получените експериментални резултати обаче се вижда, че за разлика от стойностите в табл. 3.3, съществени промени в стойностите за якостта на огъване не се регистрират. За образци с плътност 5,80 g/cm³ якостта на огъване варира в границите на 50MPa, а при образци с плътност 7,00 g/cm³ в границите на 55MPa. Незначителното повишаване на стойностите след престой повече от 80 дни се дължи на естественото стареене на образците и допълнителното отделяне на вторичната ϵ фаза (преситен твърд разтвор на желязото в кристалната решетка на медта).

От получените резултати се вижда, че и след престой от 120 дни на въздух не се регистрират съществени промени в стойностите за якостта на огъване.

Независимо от продължителността на престоя за определена плътност на изследваните образци стойностите за якостта на огъване варират в интервала $\pm 5\%$, от средните стойности за съответната плътност.

3.4. Оптимизиране на състава за борирание на прахови образци от системата Fe-C-Si

Разработеният състав за течно борирание се базира на пресмятания на термодинамичният потенциал и получените експериментални резултати относно якостта на огъване в т.3.2 и 3.3. Основната компонента, която е носител на борни атоми е боракс - Na₂B₄O₇, а като редуктор е използван силициев карбид – SiC. За ускоряване на дифузионните процеси и за допълнително количество на кислород съгласно т.3.2. е използван калиев бихромат – K₂Cr₂O₇.

За подобряване тънколивкостта на стопилката количествата на основната компонента боракс и съединението на шествалентният хром са подбрани в евтектична концентрация.

Оптимизирането на компонентите в състава е проведено по метода на приведените симплексни решеткови планове съгласно методиката от т.2.2.13 като количеството на боракс означаваме с X₁, силициевият карбид с X₂ и калиевият бихромат с X₃.

Изхождайки от реакциите в табл. 3.1. съдържанието на основните компоненти на стопилката са подбрани да варират в следните граници:

$$\begin{aligned}
 0,75 < X_1 < 0,85 \\
 0,04 < X_2 < 0,14 \\
 0,01 < X_3 < 0,11
 \end{aligned}
 \tag{3.9}$$

Планът на Шафе за разглеждания случай с псевдокомпоненти е представен в табл. 3.5.

План на експеримента

Таблица 3.5

№ на оп.	Псевдо компоненти			Начални компоненти			Изследвани характеристики	
	Z ₁	Z ₂	Z ₃	X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁	Y ₂
1	1	0	0	0,85	0,04	0,11	44,98	12,31
2	0	1	0	0,85	0,14	0,01	53,16	11,98
3	0	0	1	0,75	0,14	0,11	39,80	10,87
4	0,500	0,500	0	0,85	0,09	0,06	51,12	11,44
5	0,500	0	0,500	0,80	0,09	0,11	47,34	12,56
6	0	0,500	0,500	0,80	0,14	0,06	58,76	10,07
7	0,333	0,333	0,333	0,82	0,11	0,07	52,19	12,64
8	0,250	0,500	0,250	0,83	0,12	0,05	54,33	11,71
9	0,500	0,250	0,250	0,83	0,09	0,08	61,87	11,52
10	0,250	0,250	0,500	0,80	0,10	0,10	60,84	11,77

Като управляеми параметри при оптимизацията са използвани дебелината на формираното дифузионно покритие δ , μm – Y₁ и диагоналят на отпечатъка d, μm при измерване на микротвърдостта – Y₂.

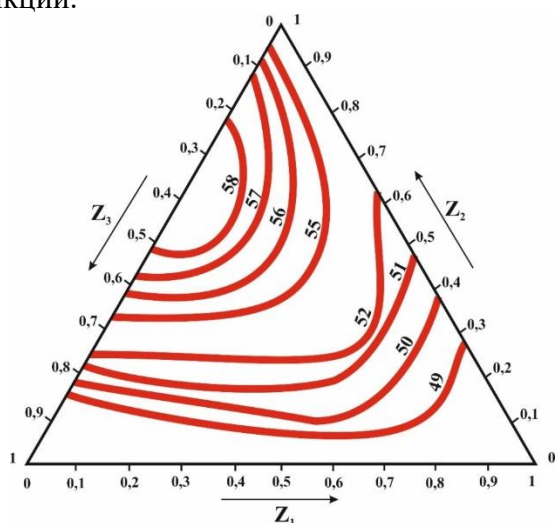
Контролната точка 7 е подбрана така, че по-лесно да се премине към непълен полином от трета степен в случай, че първоначално избрания модел се окаже неадекватен.

На база методиката от т.2.2.13 са изведени уравненията на регресия (3.11 и 3.12) и е доказана тяхната адекватност.

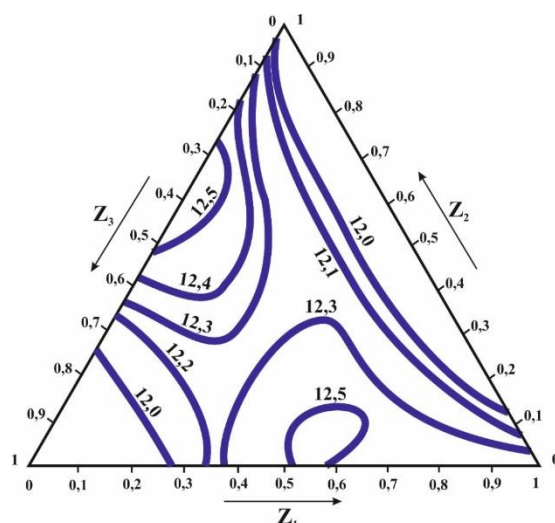
$$Y_1 = 44,98Z_1 + 53,16Z_2 + 39,80Z_3 + 8,20Z_{12} + 19,80Z_{13} + 49,12Z_{23} \tag{3.11}$$

$$Y_2 = 12,31Z_1 + 11,98Z_2 + 10,87Z_3 - 2,82Z_{12} + 3,88Z_{13} + 4,42Z_{23} \tag{3.12}$$

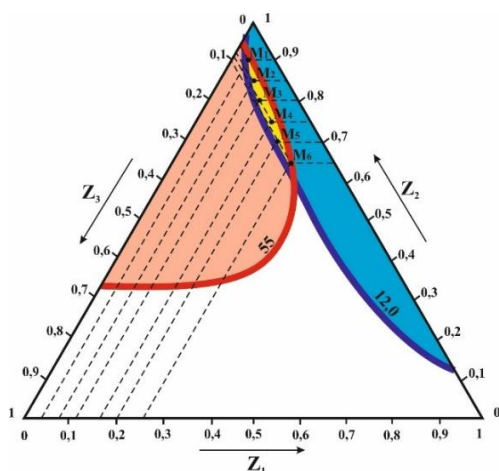
Графичната интерпретация на резултатите за функциите Y₁ и Y₂ е представена съответно на фиг. 3.10 и 3.11, а на фиг. 3.12. е представен сумарният симплекс с двете изследвани функции.



Фиг. 3.10. Разположение на линиите с еднаква значимост за функция Y₁ – δ , μm



Фиг. 3.11. Разположение на линиите с еднаква значимост за функция Y₂ – d, μm



Фиг. 3.12. Разположение линиите на двете изследвани функции в симплексното пространство

Превръщане на приведените координати в действителни Таблица 3.11

Точки симпл.	Приведени координати			Действителни стойности на компонентите, %		
	Z ₁	Z ₂	Z ₃	X ₁ Na ₂ B ₄ O ₇	X ₂ SiC	X ₃ K ₂ Cr ₂ O ₇
M ₁	0,04	0,90	0,06	0,844	0,136	0,020
M ₂	0,08	0,85	0,07	0,843	0,132	0,025
M ₃	0,12	0,80	0,08	0,842	0,128	0,030
M ₄	0,17	0,75	0,08	0,842	0,123	0,035
M ₅	0,20	0,70	0,10	0,840	0,120	0,040
M ₆	0,25	0,65	0,10	0,840	0,115	0,045

От сумарният симплекс с помощта на системата (3.10) определяме концентрациите на компонентите в състава за бориране на прахови материали от системата Fe-C-Cu. отговарящи на концентрациите на т.М₁÷М₆ - фиг. 3.12 и табл. 3.11.

Получените резултати в табл. 3.11 дават основание да определим количеството на компонентите в състава за бориране в полупроницаеми среди за изследваните образци.



3.5.Изводи

1. Потвърдено е, че при химико-термично обработване на полупроницаеми прахови конструкционни материали на желязна основа в полупроницаеми насищащи среди с нарастване на пористостта нараства скоростта на формиране на дифузионните слоеве. Това е резултат, от наличието на голямо количество открити и проходни пори, позволяващо насищането на детайлите да протича по целия обем на изделието.

2. Потвърдено е, че в процеса на дифузионно обогатяване може да се получи частично или пълно заличаване на откритите и проходни пори, в резултат на което скоростта на формиране на дифузионните слоеве да намалее, в следствие превръщането на насищаната матрица от проницаема в полупроницаема и дори непроницаема.

3. Доказано е, че заличаването на повърхностната и проходна пористост при химико-термично обработване на проницаеми материали е в пряка зависимост от вида на дифундиращият елемент и вида на синтероване (твърдофазно или при наличие на течна фаза).

- *Заличаването на порите се благоприятства в случаите, когато дифундиращият елемент по своята природа е близък до желязото – хром; мед и др. преходни метали.*
- *В случаите, когато дифундиращият елемент съществено се отличава по своята природа от желязото – алуминий, силиций, въглерод и др., не води до заличаване на порите, а само до редуциране на тяхното сечение.*
- *Заличаването на порите се интензифицира, ако в процеса на стичане и насищане в матрицата се формира течна фаза или се образуват химични съединения – FeB; Fe₂B.*

4. На база термодинамичен анализ на множество предполагаеми химични реакции в среди съдържащи боракс, натриев карбонат, борен анхидрид, двуалуминиев триоксид, боров и силициев карбид и др. съединения се предлага химизъм на процеса за отделяне на елементарен бор по повърхността на праховометалургични образци от системата Fe-C-Cu.

5. Установено е, че елементарен бор се отделя в резултат от възстановяването на борният анхидрид с елементарен натрий в присъствието на кислород. Наличието на значително количество кислород прави възможно разлагането на криолита до двунатриев оксид.

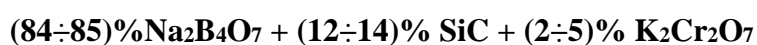
6. Доказано е, че на бориране в полупроницаеми среди могат да се подлагат и окислени праховометалургични образци.

7. Доказано е, че при насищане на проницаеми и полупроницаеми праховометалургични образци в полупроницаеми среди, съдържащи в състава си флуориди и хлориди след продължително престояване на въздух - 100÷120 дни, стойностите за якостта на огъване намаляват, което е свидетелство за протичане на корозионни процеси. Такива не се констатират при образци борирани в състави, несъдържащи хлориди и флуориди.

8. На база проведенният термодинамичен анализ и получените резултати от изследванията за якостта на огъване след продължителен престой на борираните образци на въздух е разработен състав за борирание на полупроницаеми праховометалургични образци от системата Fe-C-Cu в полупроницаема среда съдържаща боракс - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, силициев карбид - SiC и калиевбихромат – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

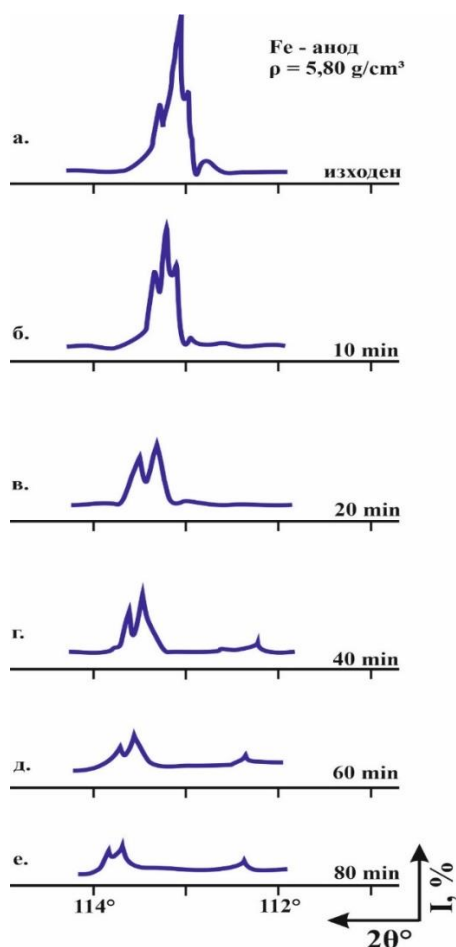
9. Доказано е, че разработеният състав за течно борирание не съдържащ в състава си хлориди и флуориди, може да се прилага за дифузионно обогатяване на праховометалургични конструкционни изделия от системата Fe-C-Cu, с пористост от 10 до 25% включително.

10. Разработеният състав е оптимизиран по метода на приведените симплексни решетки и за практическа реализация се предлага състав със следната концентрация на компонентите:



Глава 4. КИНЕТИКА И ФАЗОВ СЪСТАВ НА ДИФУЗИОННИТЕ СЛОЕВЕ

4.1. Механизъм на образуване на боридните слоеве



Фиг. 4.1. Промяна в интерференционният максимум на линия (211) на Fe_3B легирано с 0,4% C и 2,0% Si след борирание в продължение на 0÷80 min при 950°C

Механизмът на формообразуване и кинетиката на нарастване на боридните дифузионни слоеве при насищане на изследваните материали зависят от редица технологични фактори като: температура и продължителност на насищане; състав на насищащата среда; концентрацията на елементите в тройната система и др. Към тях, като се прибави и наличието на пори – открити и закрити, става ясно, че зараждането и нарастването на дифузионните слоеве при праховите полупроницаеми материали зависи от множество външни фактори. За разглежданата тройна система допълнителен фактор се явява и наличието на мед в желязо-въглеродната матрица. Медта, наред с всички свои предимства, като легиращ елемент в този тип конструкционни материали, притежава и някои недостатъци, които от своя страна предават специфика на дифузионните процеси, протичащи при борирането на образците от изследваната тройна система.

Изхождайки от горните съображения е проследен механизмът на образуване и кинетиката на нарастване на дифузионните покрития при борирание на образци от системата Fe-C-Cu в полупроницаеми насищащи среди разработени и оптимизирани в т. 3.2 и 3.4. За целта са използвани методите на рентгеноструктурния анализ – т. 2.2.9. На изследване са подложени боридни покрития, формирани след насищане в продължение на 10÷80 min в състава разработен в т. 3.4, върху образци с плътност 5,80÷7,00g/cm³, съдържащи 2,0 % и 0,4% въглерод.

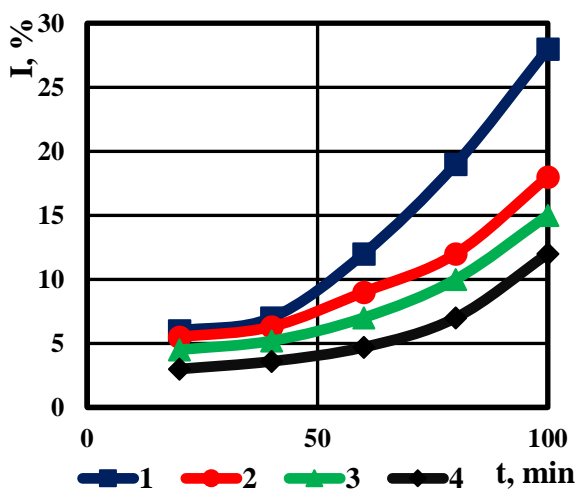
Формирането на боридното покритие е проследено, чрез промяна интензитета на линия (211) на Fe₂B. От начало в процеса на насищане по контактната повърхнина между детайла и стопилката се създава висока концентрация на борни атоми, които проникват в решетката на твърдия разтвор. Това води до промяна на интензитета на интерференционните максимуми на Fe₂B след охлаждане – фиг. 4.1.

Съгласно справочните данни относителният интензитет на тази линия (211) на Fe₂B е 38% - фиг. 4.1.а, но след насищане в продължение на 10÷20 min се забелязва намаляване на стойността му и той е от порядъка на 18÷21% - фиг.4.1.б,в. След насищане в продължение на 80 min той почти се слива с фона на рентгенограмата, което показва, че е вече 5÷10% - фиг. 4.1.е.

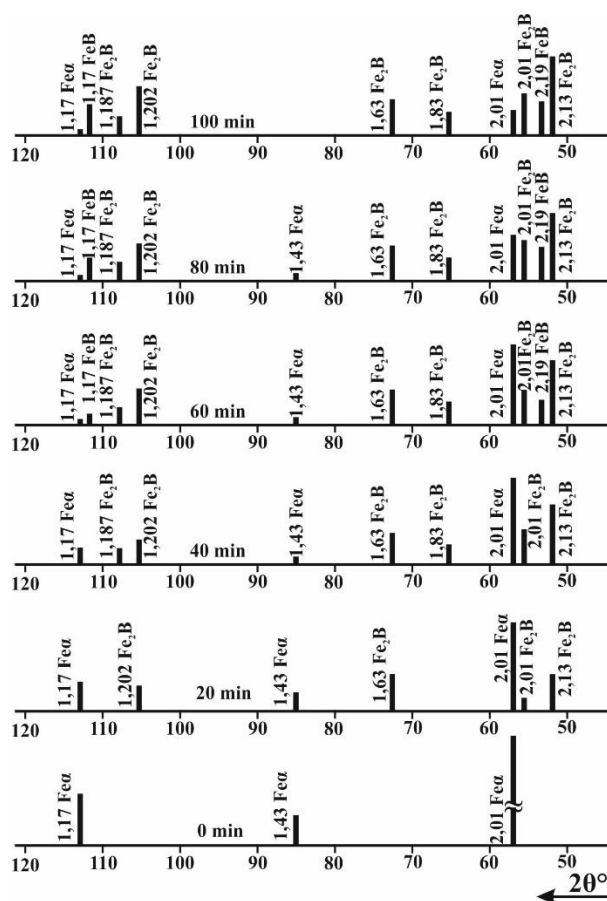
Проведените изследвания на параметъра на кристалната решетка на Fe₂B легирано с мед и 0,4% въглерод, по положението на максимумите на линия (211) показва, че с нарастване количеството на мед в сплавта от 0 до 3,0% се забелязва нарастване на параметъра на кристалната решетка, в следствие разтварянето на медта и въглерода в желязото – табл. 4.1.

Параметър на кристалната решетка Таблица 4.1

№ на обр.	Химичен състав, %			Параметър на кристалната решетка, Å
	Fe	C	Cu	
1	99,60	0,40	0	2,8673
2	99,40	0,40	0,20	2,8678
3	99,20	0,40	0,40	2,8681
4	98,00	0,40	0,60	2,6683
5	98,60	0,40	1,00	2,8685
6	98,10	0,40	1,50	2,8688
7	97,60	0,40	2,00	2,8691
8	96,60	0,40	3,00	2,8695



Фиг. 4.3. Изменение интензитета на линия (211) Fe₂B при различна плътност на образците: 1 – 5,80 g/cm³; 2 – 6,20 g/cm³; 3 – 6,60 g/cm³; 4 – 7,0 g/cm³



Фиг. 4.2. Щрих диаграма на бориран образец с плътност 5,80g/cm³ след насищане в продължение на 100min при 950°C

За това с нарастване времето на задържане, на фиг. 4.1. се регистрира само намаляване интензитета на интерференционните максимуми на линия (211) на Fe₂B, без да се забелязва съществено отклонение на максимума към по-големите Брегови ъгли, което е характерно при бориране на образци, несъдържащи мед.

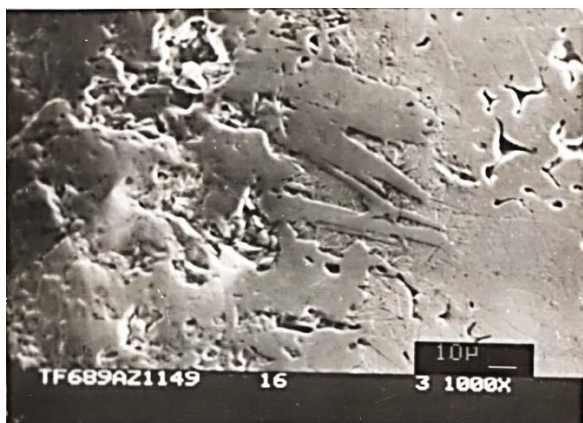
С нарастване времето на насищане се достига максимална разтворимост на бора в Fe_γ, в резултат на което започва образуването на зародиши на нискоборидната фаза Fe₂B. От тези зародиши след първите 20÷40 min на насищане започват да нарастват кристалите на Fe₂B – фиг. 4.2. След насищане в продължение на 60min по повърхността на образците се формира слой от Fe₂B, което затруднява дифузията на борни атоми от повърхността към сърцевината на образците. Концентрацията им по повърхността нараства до степен, позволяваща формирането на зародиши от високоборидната фаза FeB, която на фиг. 4.2 е представена от най-силните си линии (111) и (211) разположени съответно на междуплоскостно разстояние d/n - 2,19 и 1,60.

В началният стадий на насищане – първите 20 min, плътността на изходните образци не влияе съществено върху формирането на фазата Fe₂B – фиг. 4.3. С нарастване времето на задържане до 100 min, в образците с по-голяма плътност – 6,60÷7,00g/cm³, нарастването на фазата Fe₂B се затруднява. Ако интензитета на линия (211) на фазата Fe₂B, при образци с плътност 5,80g/cm³ е близо 30%, то за образци с плътност 6,60÷7,00g/cm³ е в границите 12÷15%. Това свидетелства за по-бавно проникване на борните атоми във вътрешността на по-плътните образци и увеличаване концентрацията на бор по повърхността, което благоприятства създаването на зародиши на високо съдържащата бор фаза – FeB, още след първите 20min на насищане, докато при образци с по-ниска плътност – 5,80g/cm³, зародиши на FeB се регистрират след насищане в продължение на 60min. – фиг. 4.2.

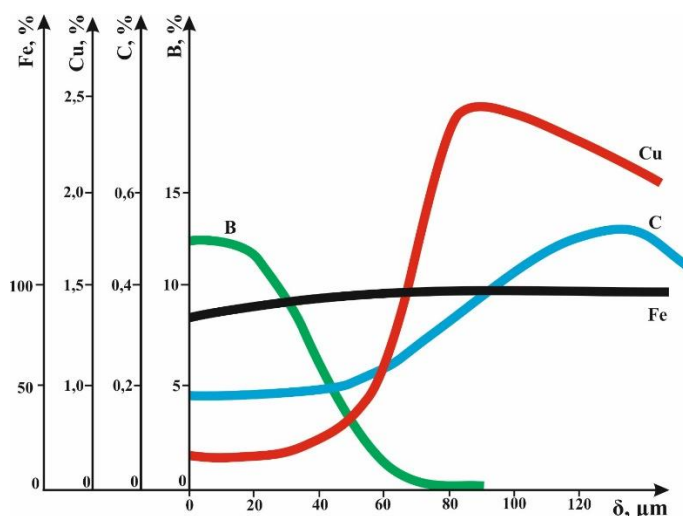
4.2. Структура и фазов състав

При праховометалургични материали съществено влияние върху структурообразуването оказва и наличието на различни видове пори. За изследваните полупроницаеми материали техният характер може да бъде, както проходен така и закрит.

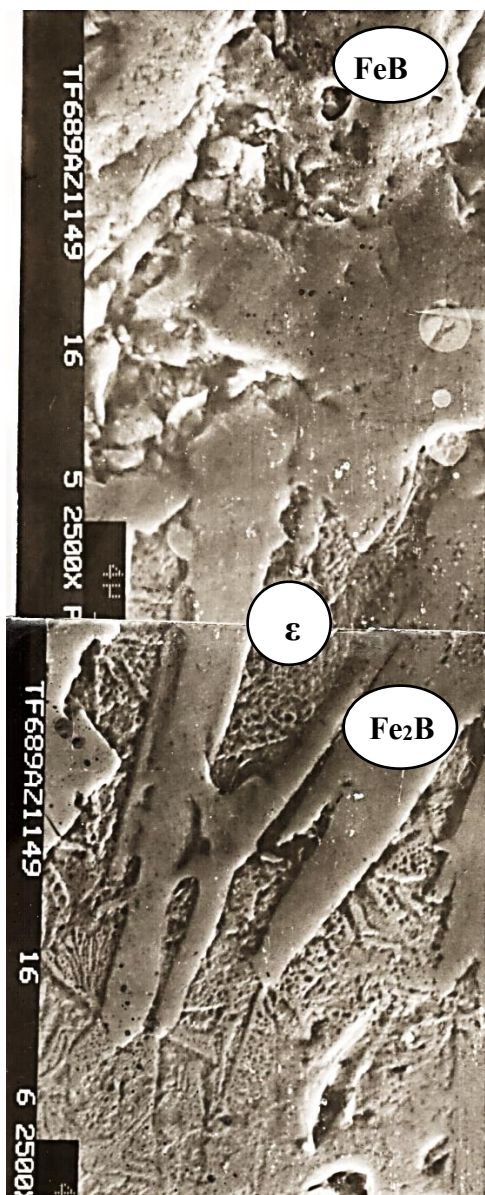
Както бе констатирано в т. 4.1., при насищане в полупроницаем състав за борирание в дифузионния слой е възможно формирането на два типа фази FeB и Fe₂B, като приоритетно възниква и се развива фазата с по-малка концентрация на бор. С нарастване на пористостта от 10 до 25%, относителната концентрация на фазата с по-голяма концентрация на бор, намалява. При всички изследвани режими на насищане независимо от състава на насищаните образци дифузионният слой запазва иглестата си структура, но в сравнение с тази при плътните материали тя е сравнително по-слабо изразена (фиг. 4.4), което е резултат от наличието на пори в изследваните материали. От проведенният микрорентгеноспектрален анализ по секуща съгласно методиката разработена в т.2.2.8 се констатира, че при формирането на боридните игли медта и въглерода, които не образуват собствени бориди се изтласкват от повърхността на образците към тяхната сърцевина (фиг. 4.5).



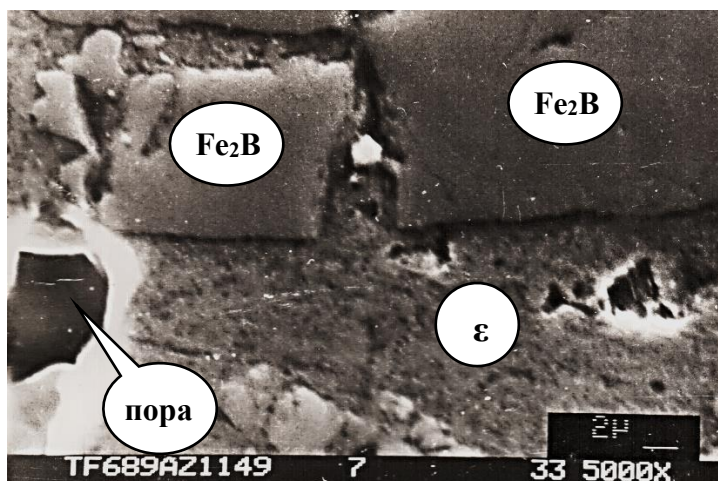
Фиг. 4.4. Микроструктури на бориден слой върху образец от железен прах NC100.24+0,4%C+2,0%Cu с $\rho=7,00\text{g/cm}^3$ след борирание 3h при 950°C



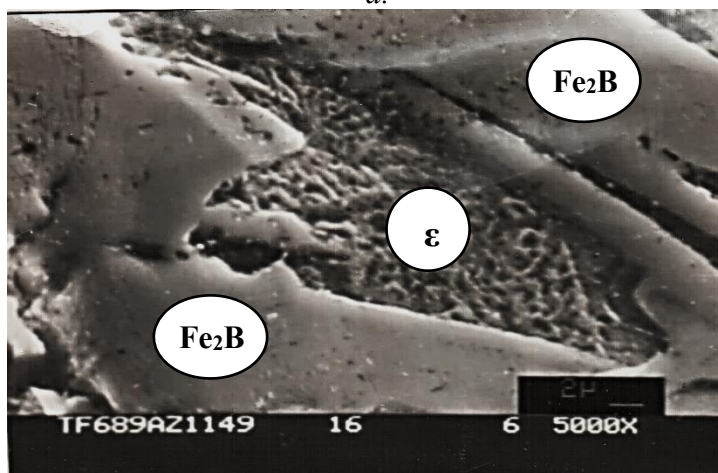
Фиг. 4.5. Разпределение на медта и въглерода след борирание при 950°C в продължение на 2h на образец от железен прах NC 100.24+0,4%C+2,0%Cu с $\rho=7,00\text{g/cm}^3$



Фиг. 4.6. Разположение на ϵ фазата в подслоя на образец от железен прах $NC\ 100.24+0,4\%C+2,0\%Cu$ с $\rho=7,00\text{ g/cm}^3$ след бориране при 950°C в продължение на $3h$



а.

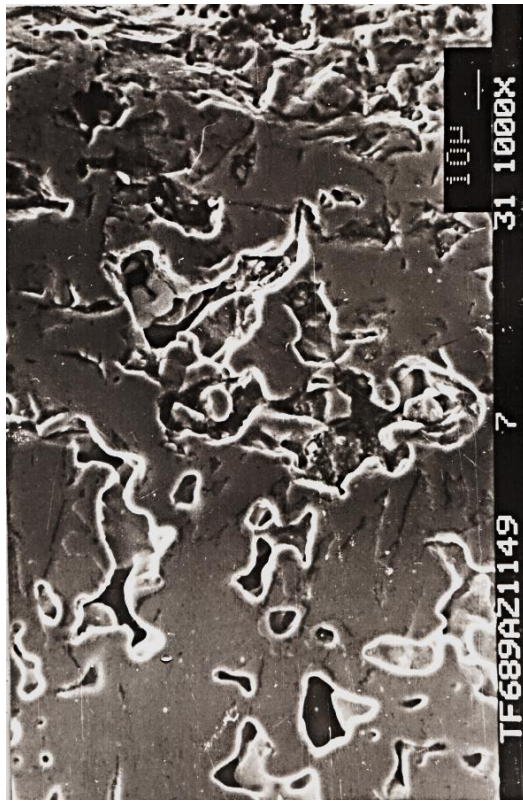


б.

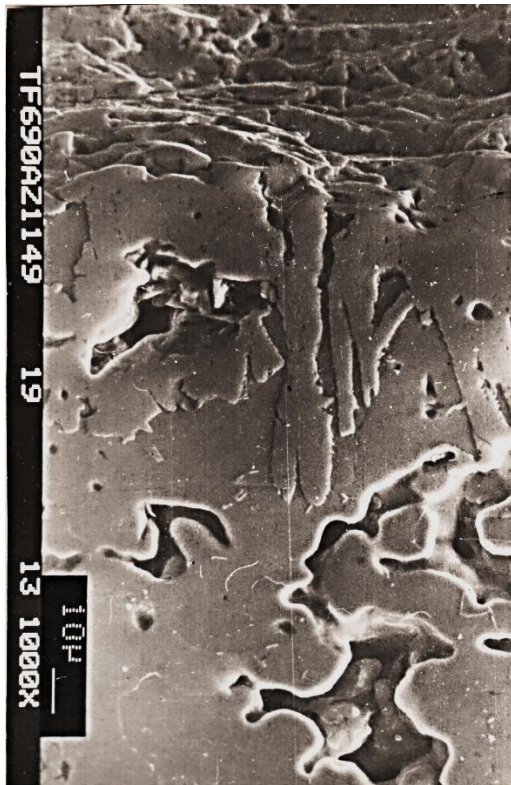
Фиг. 4.7. Разположение на ϵ фазата в подслоя на образци
 а - $NC100.24+0,4\%C+1,0\%Cu$ с $\rho=6,60\text{ g/cm}^3$
 б - $NC100.24+0,4\%C+2,0\%Cu$ с $\rho=6,60\text{ g/cm}^3$

При последващото охлаждане в желязната матрица настъпва евтектоидно превръщане на γ твърдият разтвор при което в подслоя, между иглите на фазата Fe_2B се образува ϵ фаза - твърд разтвор на медта в $Fe\alpha$ (фиг. 4.6).

От фиг. 4.7 се вижда, че с нарастване концентрацията на мед в образците разположената между иглите в преходната зона ϵ фаза е по-силно изразена. Нарастване концентрацията на мед от 1,0 до 3,0% води до намаляване дебелината на слоя, но не променя иглестата му структура – фиг. 4.8. При всички изследвани режими на насищане на праховометалургичните образци от системата Fe-C-Cu дифузионните слоеве са изградени предимно от нискоборидната фаза Fe_2B . Количеството на формираният железен борид – FeB е незначително и присъствието му може да се установи само чрез рентгеноструктурен анализ или при металографски анализ при големи увеличения – х 2500 (фиг.4.6 и 4.9). Увеличаване времето на насищане води до повишаване съдържанието на железният борид в слоя, като по-забележимо е това увеличение при изследваните праховометалургични образци с плътност $7,00\text{ g/cm}^3$

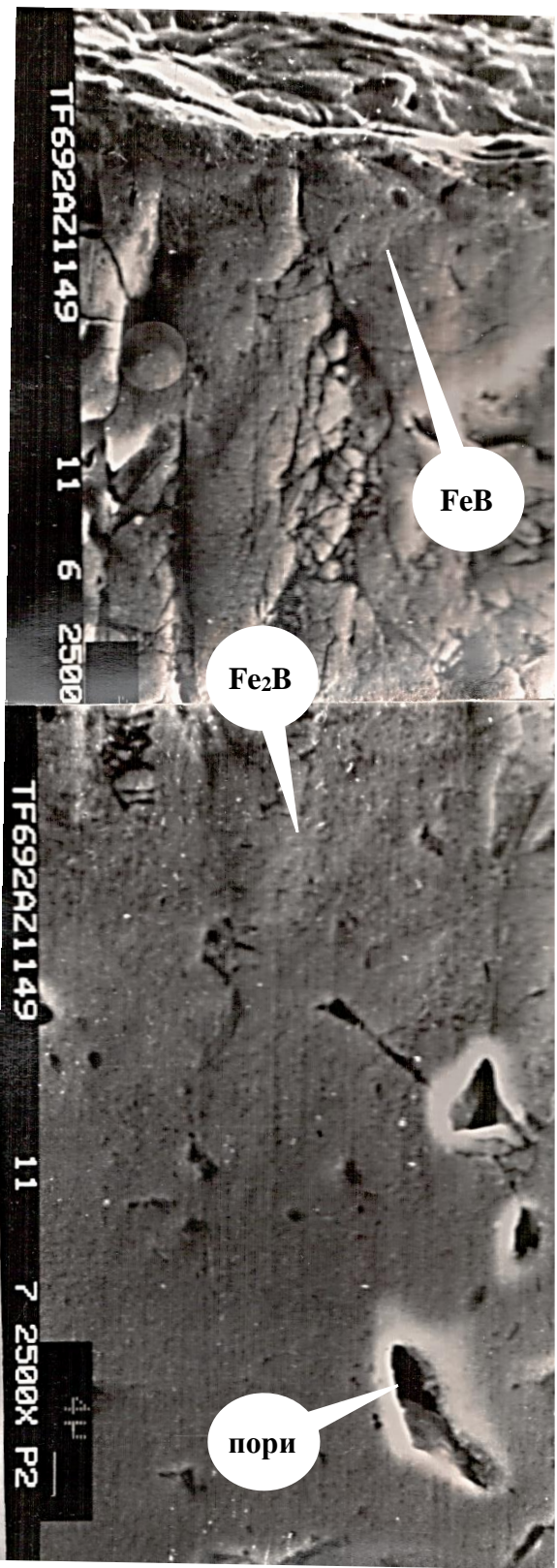


а.



б.

Фиг. 4.8. Общ вид на бориден слой върху образци
 а - $NC100.24+0,4\%C+1,0\%Cu$ с $\rho=6,60 \text{ g/cm}^3$
 б - $NC100.24+0,4\%C+3,0\%Cu$ с $\rho=6,60 \text{ g/cm}^3$

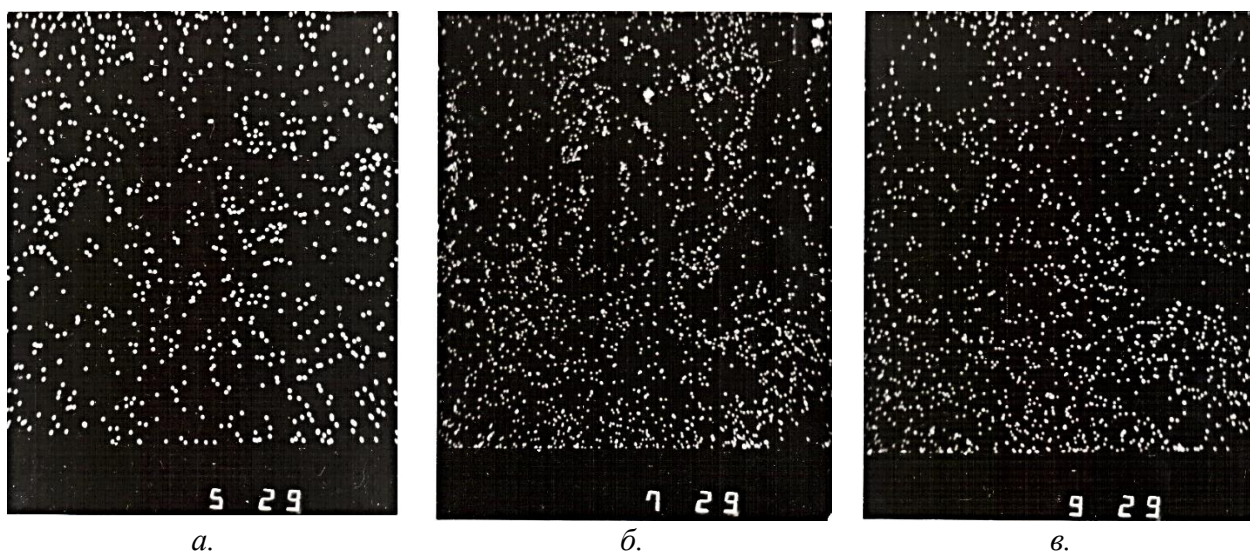


Фиг. 4.9. Разположение на боридните фази върху образец от железен прах $NC100.24+0,4\%C+2,0\%Cu$ с $\rho=7,00 \text{ g/cm}^3$ след насищане 4h при $950^\circ C$.

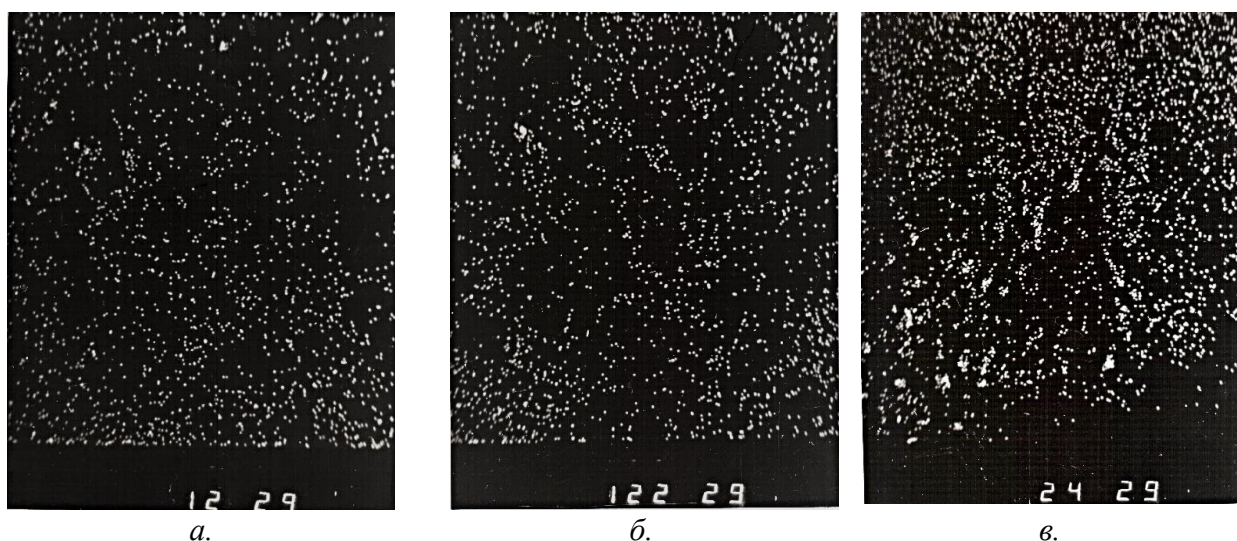
4.3.Разпределение на елементите

Изследваните образци от тройната система Fe-C-Cu са получени на база механично смесване на компонентите. Това налага провеждането на предварителни изследвания за разпределение на легиращите елементи преди прилагането на химико-термичното обработване с цел сравняване на получените резултати след повърхностното дифузионно обогатяване с бор.

При механичното смесване на частиците желязо, мед и въглерод съществува опасност от разслояването им в праховия брикет, тъй като трите съставляващи имат голяма разлика в плътността си. Плътността на въглерода е $2,20\text{kg/m}^3$, на желязото $7,87\text{kg/m}^3$, а на медта $8,96\text{kg/m}^3$. Високата плътност на медта и сравнително ниската плътност на въглерода крие опасност от отслояване на компонентите при механичното им смесване и формиране на участъци с неравномерна концентрация на мед след синтероване. За изследване на тази възможност е направен анализ за разпределение на медните атоми в матрицата след синтероване при 1150°C в продължение на 1h, на образци с плътност $6,60\text{g/cm}^3$ и различна концентрация на мед в тях – фиг. 4.10 и 4.11.



Фиг. 4.10. Разпределение на медните частици в структурата на брикет с плътност $6,60\text{g/cm}^3$ след синтероване при 1150°C в продължение на 1h и съдържание на мед: а – 0,5%; б – 1,0% и в – 1,5%



Фиг. 4.11. Разпределение на медните частици в структурата на брикет с плътност $6,60\text{g/cm}^3$ след синтероване при 1150°C в продължение на 1h и съдържание на мед: а – 2,0%; б – 2,5% и в – 3,0%

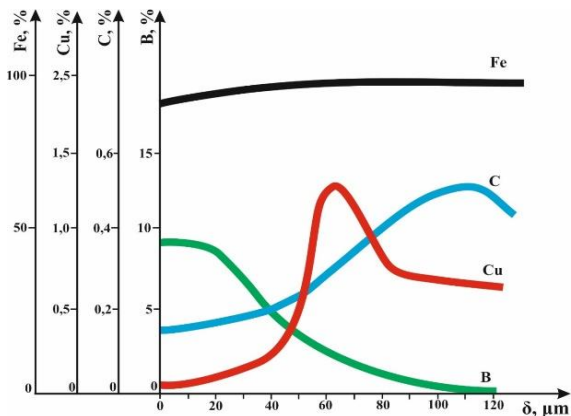


Фиг. 4.12. Разпределение на частиците мед в образец с $\rho = 7,00 \text{ g/cm}^3$ след синтероване 1h при 1150°C и съдържание на мед 3,0%

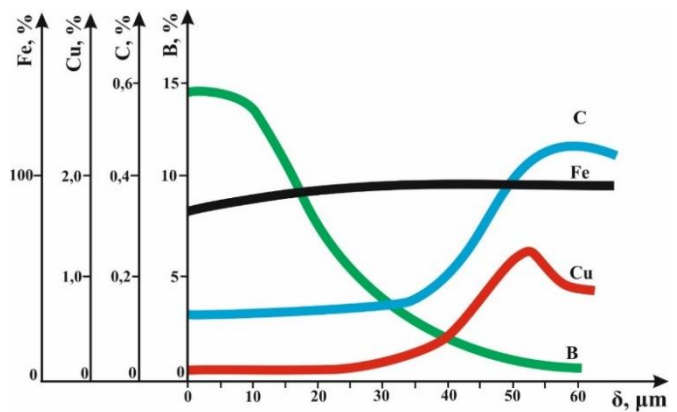
От фигура 4.10 се вижда, че в образци, съдържащи до 2,0% мед, дифузионните процеси при синтероване обезпечават хомогенното ѝ разпределение в структурата на брикета. В пробите, съдържащи 2,0% Cu, след синтероване се регистрират единични включвания с високо съдържание на мед. С нарастване концентрацията до 3,0% Cu, количеството на тези включвания нараства – фиг. 4.11.

Аналогично е разпределението на медта и в проби с висока плътност - $7,00 \text{ g/cm}^3$ (фиг. 4.12).

При насищане на изследваните образци с бор при температура 950°C протича преразпределение на медните атоми по сечението на образците. Това доказва, че медта не образува собствени бориди и при ниска концентрация на мед в желязо-въглеродната матрица – $0,5 \div 1,5\%$, се изтласква от бора в преходната зона под боридните игли – фиг. 4.13÷4.15. При по-висока концентрация на мед в матрицата – $2,0 \div 3,0\%$, част от медните атоми остават в дифузионният слой, най-вероятно във фазата Fe_2B , като в отделни точки тяхната концентрация достига до 1,0%. Това е резултат от по-малката дифузионна подвижност на медните атоми от тази на боридните, поради което медните атоми не могат да се оттеглят в преходната зона под боридните игли.



Фиг. 4.13. Разпределение на елементите в боридният слой на образци от $\text{NC } 100.24 + 0,4\% \text{C} + 0,5\% \text{Cu}$ с $\rho = 6,60 \text{ g/cm}^3$ след бориране 2h при 950°C



Фиг. 4.14. Разпределение на елементите в боридният слой на образци от $\text{NC } 100.24 + 0,4\% \text{C} + 1,0\% \text{Cu}$ с $\rho = 6,60 \text{ g/cm}^3$ след бориране 2h при 950°C

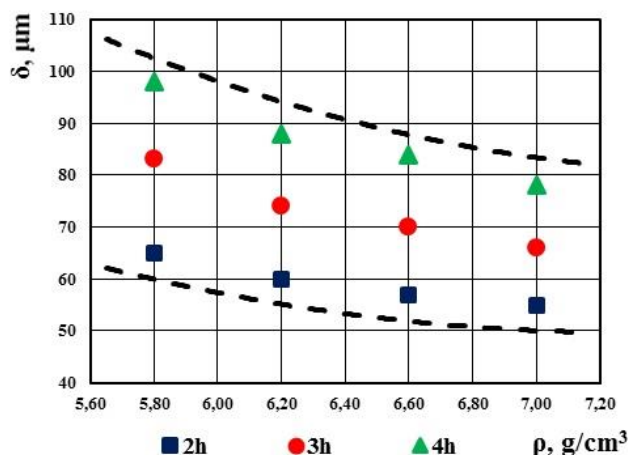
С увеличаване плътността на образците от $6,60$ до $7,00 \text{ g/cm}^3$ се затруднява не само дифузията на борните атоми, но и на медните, като тяхната концентрация в дифузионния слой нараства – фиг. 4.5.

От фиг. 4.13÷4.14, се вижда, че въглерода, подобно на медта, не се разтваря в боридните фази и в процеса на насищане се изтласква от бора в преходната зона на дифузионния слой. Концентрацията на въглерод в пространството между боридните игли достига $0,45 \div 0,65\%$, като максималните стойности са измерени непосредствено в зоната под плътния бориден слой и на разстояние до $0,60 \mu\text{m}$ към сърцевината на образците. Може да се направи извода, че преразпределението на въглерода след бориране на образци от изследваната система е аналогично на това при плътните материали.

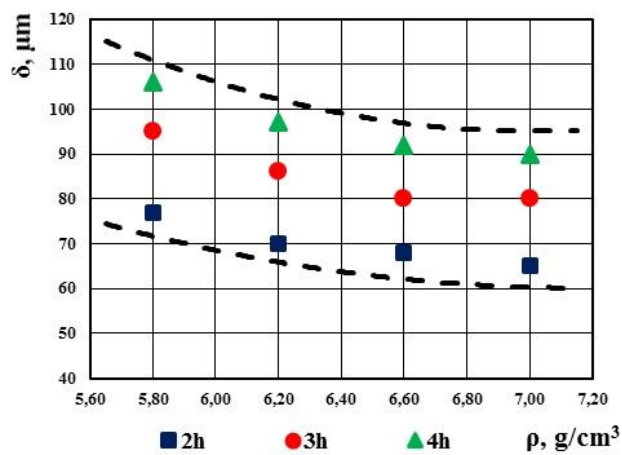
4.4. Кинетика на нарастване на боридните слоеве

Кинетиката на нарастване на боридният слой е проследена при насищане в стопилка с концентрация на т. М₅ от табл. 3.11.

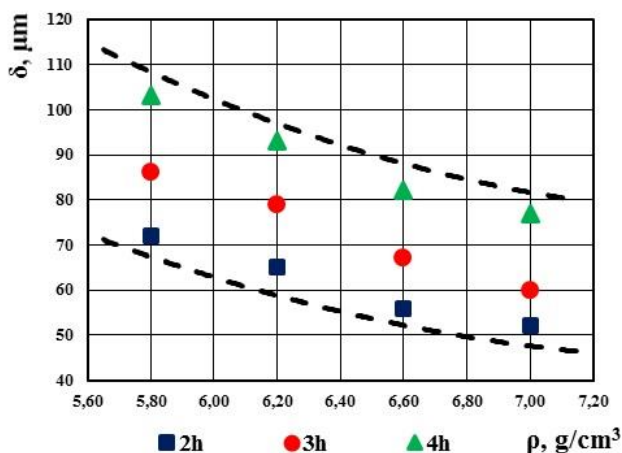
Зависимостта на дебелината на получените боридни покрития от плътността и състава на изследваните образци е показана на фиг. 4.19÷4.21, съответно при концентрация на мед 1,0; 2,0 и 3,0%.



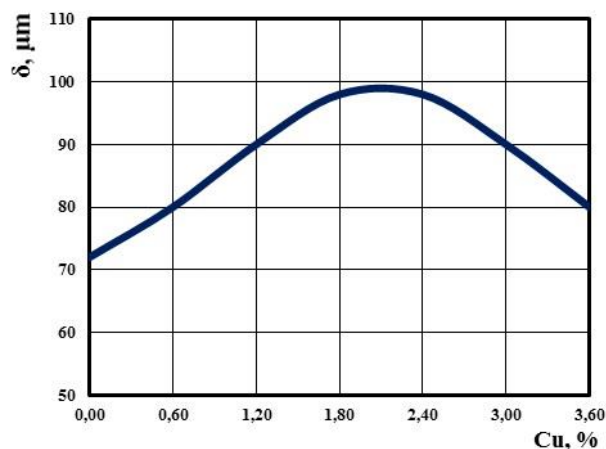
Фиг. 4.19. Дебелина на боридното покритие върху образци с $\rho = 5,80 \div 7,00 \text{ g/cm}^3$ и 1,0% Си след насищане при 950°C в продължение на: 1 – 2h; 2 – 3h и 3 – 4h.



Фиг. 4.20. Дебелина на боридното покритие върху образци с $\rho = 5,80 \div 7,00 \text{ g/cm}^3$ и 2,0% Си след насищане при 950°C в продължение на: 1 – 2h; 2 – 3h и 3 – 4h.



Фиг. 4.21. Дебелина на боридното покритие върху образци с $\rho = 5,80 \div 7,00 \text{ g/cm}^3$ и 3,0% Си след насищане при 950°C в продължение на: 1 – 2h; 2 – 3h и 3 – 4h.



Фиг. 4.22. Дебелина на боридното покритие върху образци с $\rho = 6,60 \text{ g/cm}^3$ и 0÷3,6% Си след насищане при 950°C в продължение на 4h.

От фигурите се вижда, че при образци с по-малка плътност – $5,80 \div 6,20 \text{ g/cm}^3$ и продължителност на насищане 2h, общата дебелина на дифузионния слой се изменя съответно в границите $65 \div 80 \mu\text{m}$ и $60 \div 70 \mu\text{m}$. Увеличаване времето на насищане от 2 до 4 часа води до нарастване на дифузионните слоеве с $100 \div 105 \mu\text{m}$ и $90 \div 100 \mu\text{m}$, съответно при плътност $5,80$ и $6,20 \text{ g/cm}^3$. Промяната на плътността от $6,60$ до $7,00 \text{ g/cm}^3$ при постоянна температура на насищане – 950°C , оказва по-слабо влияние върху големината на боридното покритие. При образци с плътност $6,60 \text{ g/cm}^3$ в зависимост от концентрацията на мед в тях дебелината на дифузионния слой се изменя в интервала $55 \div 95 \mu\text{m}$, а при тези с плътност $7,00 \text{ g/cm}^3$ – $50 \div 90 \mu\text{m}$.

При всички изследвани дифузионни слоеве в процеса на насищане по повърхността на образците се формира зона с намалена пористост, резултат от образуването на боридните фази и ускорените дифузионни процеси в матрицата при повторното нагриване за насищане. Намаляване плътността на изследваните образци от 7,00 до 5,80g/cm³ води до увеличаване скоростта на дифузия при формирането на боридните покрития. В този случай, количеството на високоборидната фаза се понижава, което от своя страна води и до понижаване твърдостта на дифузионното покритие.

На фиг. 4.22 е проследено влиянието на количеството мед върху дебелината на боридното покритие при постоянна плътност на изследваните образци - 6,60g/cm³.

Получените експериментални резултати показват, че с нарастване концентрацията на мед в образците от 0 до 2,0% се регистрира нарастване дебелината на дифузионното покритие от 75 до 105µm. Повишаване концентрацията на мед над 2,5% води до постепенно намаляване дебелината на боридното покритие и при концентрация на мед в образците 3,0%, дебелината на дифузионния слой е под 100µm. Това се обяснява, с изменението на разтворимостта на медта в желязото. Съгласно диаграмата на състояние желязо-мед, максималната разтворимост на медта в желязото се постига при 850°C – 2,1%. С понижаване на температурата разтворимостта на медта в желязната матрица намалява и при 700°C е едва 0,46%. При евтектоидното превръщане протичащо при 850°C, γFe съдържащо 2,6% мед, се разпада на ферит – с 2,1% мед и ε – фаза – мед с кристална решетка K12, съдържаща незначително количество желязо. Поради сравнително ниската температура на топене на ε – фазата - 1095°C, при концентрация на мед в образците повече от 2,5% се образуват сегрегации от мед, които препятстват дифузията на бора в желязната матрица.

4.5. Определяне на дифузионните константи при борирание на легиран с мед аустенит

Зависимостта на формиране на дифузионните покрития от плътността, пористостта и химичния състав на праховометалургичните материали, както и от температурата на насищане, продължителността на процеса и вида на насищащата среда, прави наложително за всеки конкретен случай, да се изследва кинетиката на нарастване на дифузионните слоеве и да се уточняват дифузионните константи. При пресмятането на дифузионните константи се използва втория закон на Фик:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial \delta^2} \quad (4.1)$$

където: $\partial C / \partial t$ - изменение на концентрацията на дифундиращият елемент за единица време, mol/s;

$\partial^2 C / \partial \delta^2$ – концентрационен градиент (количество вещество продифундира през единица площ), mol/cm²;

D – коефициент на дифузия, cm²/s;

Дифузионните константи - D₀ и Q, са определени след борирание в течна среда – т. М₅ от табл. 3.11, при температури 900, 950 и 1000°C в продължение на 2, 3 и 4h.

Дебелината на формираните боридни покрития е определена посредством микрометричния винт на металографски микроскоп с точност до 1 µm (табл. 4.2).

Пресметнатите стойности за дифузионните константи – Q и D₀, за образци с плътност 5,80÷7,00g/cm³ и концентрация на мед 1,0; 2,0 и 3,0% са представени в табл. 4.3.

От получените резултати (табл. 4.3), се вижда, че с нарастване на плътността от 5,80 до 7,00g/cm³, стойностите за активиращата енергия на образци, не легирани с мед, нарастват от 18,80÷20,40 kcal/mol. Видно е, че при по-плътните образци стойностите за Q се доближават до тези на плътните образци от чисто желязо 21,00 kcal/mol.

№ обр.	ρ , g/cm ³	Cu, %	Дебелина на боридният слой - δ , μm								
			900°C			950°C			1000°C		
			2h	3h	4h	2h	3h	4h	2h	3h	4h
1	5,80	0	53	67	75	59	78	87	65	76	93
2	6,20		49	59	71	55	69	82	63	77	90
3	6,60		44	53	67	52	67	75	59	71	86
4	7,00		42	49	63	45	62	69	54	66	75
5	5,80	1,0	56	74	85	67	85	96	73	86	107
6	6,20		51	65	74	62	74	89	67	81	94
7	6,60		48	60	69	57	70	81	60	76	87
8	7,00		43	54	61	51	66	76	55	70	81
9	5,80	2,0	65	83	99	82	95	107	80	100	115
10	6,20		61	77	90	73	84	99	76	97	111
11	6,60		59	72	85	65	78	90	74	86	101
12	7,00		57	68	80	59	77	82	68	79	95
13	5,80	3,0	63	74	87	71	86	99	75	87	101
14	6,20		58	71	82	66	79	93	71	84	93
15	6,60		52	65	76	55	67	82	68	76	86
16	7,00		46	56	65	50	60	72	64	71	84

№ обр.	ρ , g/cm ³	Cu, %	ln2P			tg β	Q, cal/mol	D ₀ , cm ² /s
			920°C	950°C	980°C			
1	5,80	0	-0,841	-0,6401	-0,4620	9475,5	18837,29	0,2618
2	6,20		-0,867	-0,5390	-0,4711	9910,0	19701,10	0,2738
3	6,60		-0,950	-0,6667	-0,5241	10650,0	21172,20	0,2943
4	7,00		-1,083	-0,8998	-0,7726	10260,0	20396,90	0,2835
5	5,80	1,0	-0,511	-0,2916	-0,2091	7537,5	14984,60	0,2083
6	6,20		-0,892	-0,5624	-0,5486	8609,5	17115,70	0,2379
7	6,60		-0,916	-0,6372	-0,5258	9762,3	19407,40	0,2698
8	7,00		-1,055	-0,7562	-0,6372	10445,0	20764,70	0,2886
9	5,80	2,0	-0,292	-0,1736	-0,0202	6784,5	13487,59	0,1875
10	6,20		-0,587	-0,4680	-0,2548	8305,0	16510,34	0,2295
11	6,60		-0,756	-0,5298	-0,4212	8370,0	16639,56	0,2313
12	7,00		-0,835	-0,4711	-0,4376	9935,0	19750,80	0,2745
13	5,80	3,0	-0,694	-0,4647	-0,3346	8975,0	17842,30	0,2480
14	6,20		-0,762	-0,5816	-0,3986	9085,0	18061,00	0,2610
15	6,60		-0,852	-0,6965	-0,4498	10055,0	19989,30	0,2779
16	7,00		-1,228	-0,8362	-0,7801	11197,5	22260,60	0,3094

Добавянето до 2,0% Cu към Fe-C образци води до намаляване стойностите за Q. При образци с плътност 5,80 g/cm³ и концентрация на 1,0% Cu това намаление е от порядъка на 15%, а при образци със същата плътност, но съдържащи 2,0% Cu е 20%, и води до съществено нарастване на дифузионните процеси на бора в Fe-C-Cu матрица. Това може да се обясни с факта, че при синтероване Cu се разтваря в кристалната решетка на аустенита и не пречатва дифузията на бор в образците. При нарастване концентрацията на мед над 2,0% обаче, се забелязва нарастване стойностите за Q, и при образци съдържащи 3,0% Cu, стойностите за Q се доближават до тези на образци от чисто желязо със същата плътност. Това се обяснява с

факта, че при концентрация на мед над 2,0% тя не може да се разтвори в аустенита и се отделя по границите му под формата на преситен твърд разтвор – ϵ фаза. Това води до затрудняване на дифузионните процеси и ограничава дифузията на бор в образците.

В табл. 4.4 са представени изразите за пресмятане коефициента на дифузия на бора в изследваните образци.

Изрази за определяне коефициента на дифузия на бор в легиран с мед аустенит

Таблица 4.4

№ обр.	ρ , g/cm ³	Cu, %	D, cm ² /s	№ обр.	ρ , g/cm ³	Cu, %	D, cm ² /s
1	5,80	0	$0,2618e^{-18840/RT}$	9	5,80	2,0	$0,1875e^{-13490/RT}$
2	6,20		$0,2738e^{-19700/RT}$	10	6,20		$0,2295e^{-16510/RT}$
3	6,60		$0,2944e^{-21170/RT}$	11	6,60		$0,2310e^{-16640/RT}$
4	7,00		$0,2835e^{-20400/RT}$	12	7,00		$0,2745e^{-19750/RT}$
5	5,80	1,0	$0,2083e^{-14990/RT}$	13	5,80	3,0	$0,2480e^{-17840/RT}$
6	6,20		$0,2380e^{-17115/RT}$	14	6,20		$0,2510e^{-18060/RT}$
7	6,60		$0,2698e^{-19410/RT}$	15	6,60		$0,2780e^{-19990/RT}$
8	7,00		$0,2890e^{-20765/RT}$	16	7,00		$0,3095e^{-22260/RT}$

4.6. Изводи

1. *Доказано е*, че увеличаването на количеството мед в сплавите от системата Fe-C-Cu води до нарастване параметъра на кристалната решетка на желязото от 2,8660Å при 100%Fe до 2,8695Å при образци с 96,6%Fe, 0,4%C и 3,0%Cu.

2. *Доказано е*, че зародиши на фазата Fe₂B и тяхното нарастване се фиксират след първите 20÷40 min на насищане, независимо от плътността на образците, а зародиши на високоборидната фаза се образуват след първите 20min на насищане при образци с плътност 7,00g/cm³, и след първите 60min на насищане при образци с плътност 5,80g/cm³.

3. *Доказано е*, че намаляване плътността на образците от 7,00 до 5,80g/cm³ повишава дебелината на дифузионния слой, но намалява количеството на фазата FeB в слоя.

4. *Доказано е*, че увеличаване на процентното съдържание на мед от 0 до 2,5% води до нарастване дебелината на боридните слоеве, а при количества на мед в матрицата повече от 2,5%, дебелината на формираните слоеве намалява, тъй като по границите на желязните частици се формират сегрегации от мед, които възпрепятстват дифузията на бора в желязото.

5. *Потвърдено е*, че при всички изследвани режими на борирание независимо от химичният състав на изследваните образци формираните дифузионни слоеве запазват своята иглеста структура, но в сравнение с тази при плътните материали тя е по-слабо изразена, което е резултат от наличието на остатъчна пористост в насищаната матрица.

6. *Потвърдено е*, че медта, която не образува собствени бориди след насищане, се концентрира в подслоя под формата на ϵ фаза – преситен твърд разтвор на медта в α Fe.

7. *Констатирано е*, че при концентрация на мед до 2,0% дифузионните процеси при синтероване обезпечават получаването на хомогенна структура и равномерно разпределение на медните атоми в желязо-въглеродната матрица, а при образци, съдържащи мед над 2,0% се фиксират участъци с повишено съдържание на мед, чието количество се увеличава с нарастване концентрацията на мед в матрицата.

8. *Потвърдено е*, че с нарастване плътността на образците намалява дебелината на формираното дифузионно покритие независимо от температурата и продължителността на насищане, както и от количеството на мед в тях.

9. *Потвърдено е*, че с нарастване на температурата и продължителността на насищане нараства дебелината на дифузионното покритие независимо от плътността на образците и концентрацията на мед в тях.

10. *Определени са* стойностите на енергията на активация - Q и на предекспоненциалния множител D₀ при дифузията на бор в легиран с мед аустенит. При нарастване плътността на

образците от $5,80$ до $7,00 \text{ g/cm}^3$ те нарастват в границите $14,98 \div 22,26 \text{ kcal/mol}$ и $0,1675 \div 0,3094 \text{ cm}^2/\text{s}$.

11. Доказано е, че за образци с плътност $7,00 \text{ g/cm}^3$, несъдържащи мед стойностите за активиращата енергия се доближават до тези на образци от плътно желязо - $21,00 \text{ kcal/mol}$, а при всички останали образци стойностите за активиращата енергия са значително по-малки – $13 \div 20 \text{ kcal/mol}$. Това се обяснява с наличието на открита пористост - особено при образци с плътност $5,80 \text{ g/cm}^3$, която увеличава околната повърхност и скоростта на дифузия.

12. Доказано е, че добавянето до $2,0\% \text{ Cu}$ към Fe-C матрица води до намаляване стойностите за Q до 20% и активиране на дифузионните процеси.

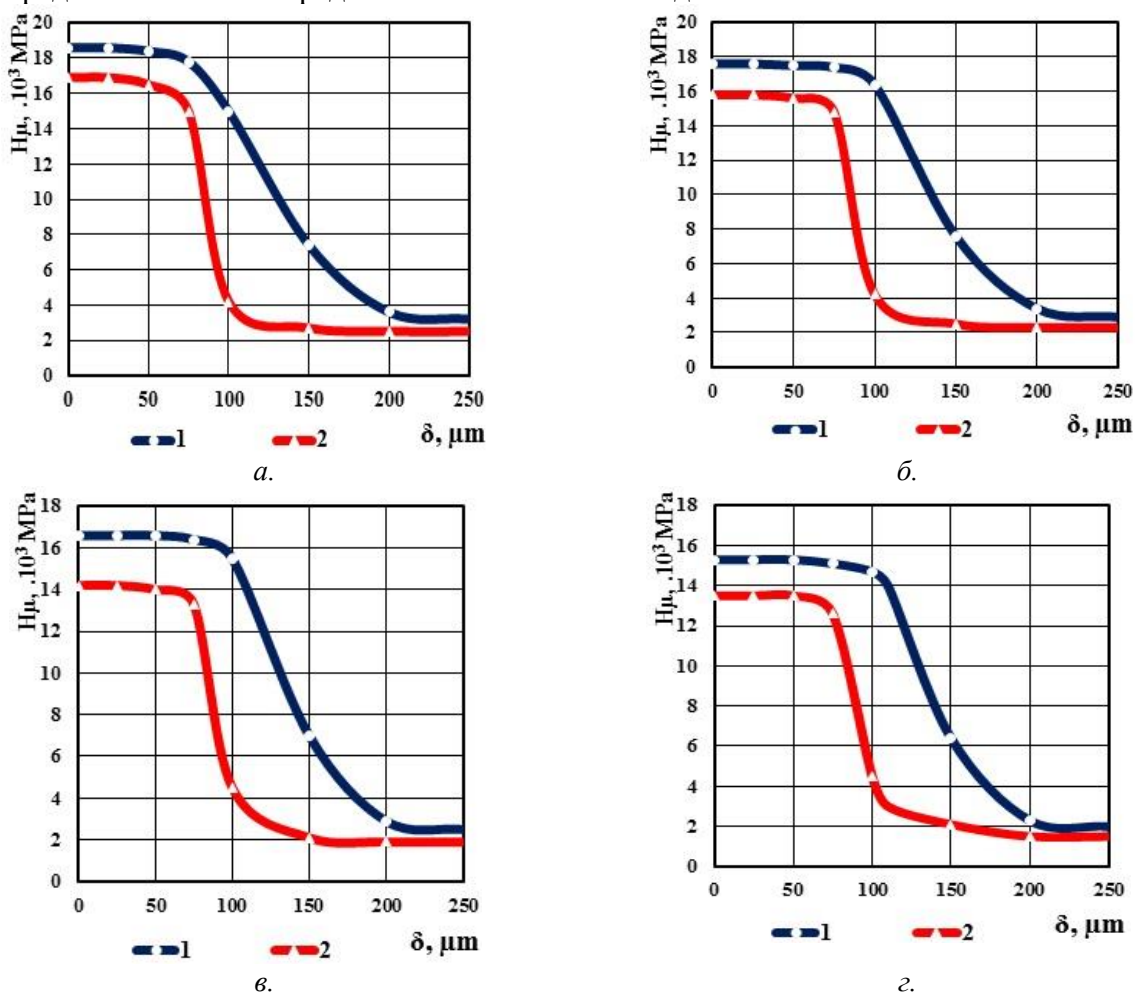
13. Доказано е, че при нарастване концентрацията на мед над $2,0\%$ се забелязва нарастване стойностите за Q, и при образци съдържащи $3,0\% \text{ Cu}$, стойностите за Q се доближават до тези на образци от чисто желязо със същата плътност. Това е резултат от отделената по границите на желязните зърна ε фаза, която пречатства дифузията на бора в аустенита.

14. Получени са изрази за теоретично пресмятане на дифузията на бор в легиран с мед аустенит в зависимост от плътността на праховите образци – $5,80 \div 7,00 \text{ g/cm}^3$, и концентрацията на мед в тях.

Глава 5. СВОЙСТВА НА БОРИРАНИ ОБРАЗЦИ ОТ СИСТЕМАТА Fe-C-Cu

5.1. Микротвърдост на дифузионният слой

Микротвърдостта на изследваните материали след бориране в състава, разработен в глава III е определена съгласно представената в т. 2.2.6 методика.



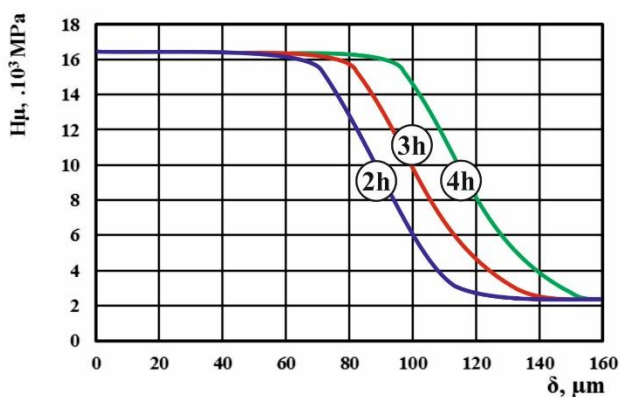
Фиг. 5.1. Разпределение на микротвърдостта в праховометалургични образци:
 $\text{NC } 100.24 + 0,4\% \text{ C} + 2,0\% \text{ Cu}$ – 1 и $\text{NC } 100.24 - 2$
 след бориране 4h при 950°C и плътност:
 а - $7,00 \text{ g/cm}^3$; б - $6,60 \text{ g/cm}^3$; в - $6,20 \text{ g/cm}^3$ и г - $5,80 \text{ g/cm}^3$

Експерименталните резултати за изменение на микротвърдостта в боридният слой на образци от железен прах NC 100.24, както и на такива от тройната система Fe-C-Cu (NC 100.24 + 0,4%С + 2,0%Cu) с $\rho = 5,80 \div 7,00 \text{ g/cm}^3$ след насищане в продължение на 4h при 950 °С са представени на (фиг. 5.1).

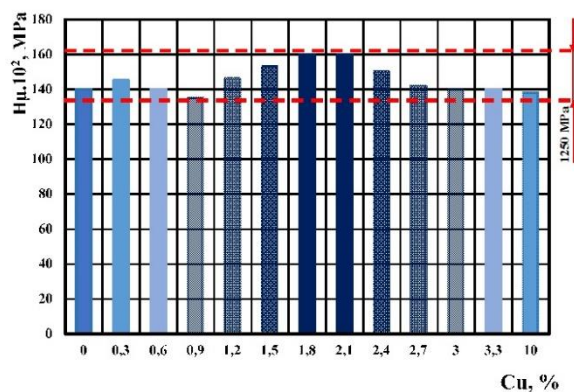
От фигурата се вижда, че максимални стойности за микротвърдостта се регистрират по повърхността на изследваните образци и стойностите остават постоянни в зоните на разпространение на боридните фази.

Стойностите варират в интервала 14500÷19000MPa и се определят от вида на насищаните сплави – количеството мед и плътността на образците, като по-високи стойности са измерени на образци с по-висока плътност – $6,60 \div 7,00 \text{ g/cm}^3$. След бориране подслоя на насищаните материали представлява твърд разтвор на бора в желязото, перлитна структура с концентрация на въглерод около 0,6% и включвания на ϵ -фаза. Микротвърдостта в този участък варира в границите 4500÷6200MPa. Това налага в случаите, когато изделието ще работи в условията на контактно натоварване, след бориране да се подлага на допълнителна обработка за повишаване твърдостта на подслоя.

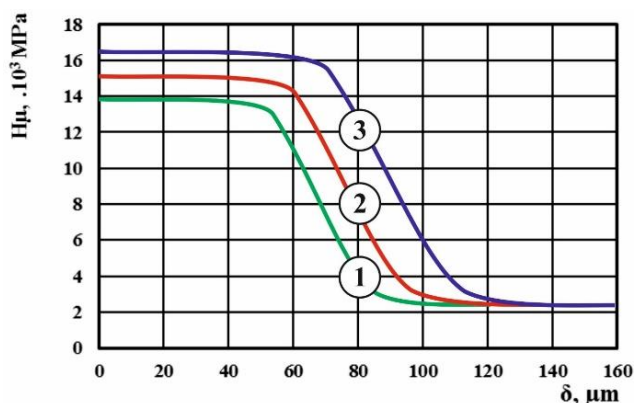
При увеличаване продължителността на насищане от 2 до 4 h характера на кривите показващи разпределението на микротвърдостта не се променя, не се променят и максималните стойности в слоя (фиг. 5.2).



Фиг. 5.2. Разпределение на микротвърдостта на образци от NC 100.24+0,4%С+2,0%Cu с $\rho=6,60 \text{ g/cm}^3$ след бориране при 950°С 1 - 2h; 2 – 3h и 3 – 4h .



Фиг. 5.3. Влияние на количеството мед върху стойностите за микротвърдостта на образци с $\rho= 6,60 \text{ g/cm}^3$ след бориране 4h при 950°С



Фиг. 5.4. Разпределение на микротвърдостта на образци от NC 100.24+0,4%С+2,0%Cu с $\rho=6,60 \text{ g/cm}^3$ след бориране 2h при: 1 - 800°С; 2 – 850°С и 3 – 900°С .

Тъй като микротвърдостта на боридните слоеве се определя от фазовият им състав, получените резултати са доказателство, че формираните в началния етап на насищане фази не търпят съществени промени във времето, а високата микротвърдост на боридните фази е следствие на образуването на устойчива електронна конфигурация $sp^3 - d^5$ в тяхната структура. Стабилността на тази конфигурация е една от причините боридите да запазват твърдостта си и при високи температури на нагряване - до 900°С.

По-високите стойности за микротвърдостта при образци с по-голяма плътност - $6,0 \div 7,0 \text{ g/cm}^3$, са резултат, както от намаленото количество на пори в тях, така и от облекченото формиране на частични включения на FeV.

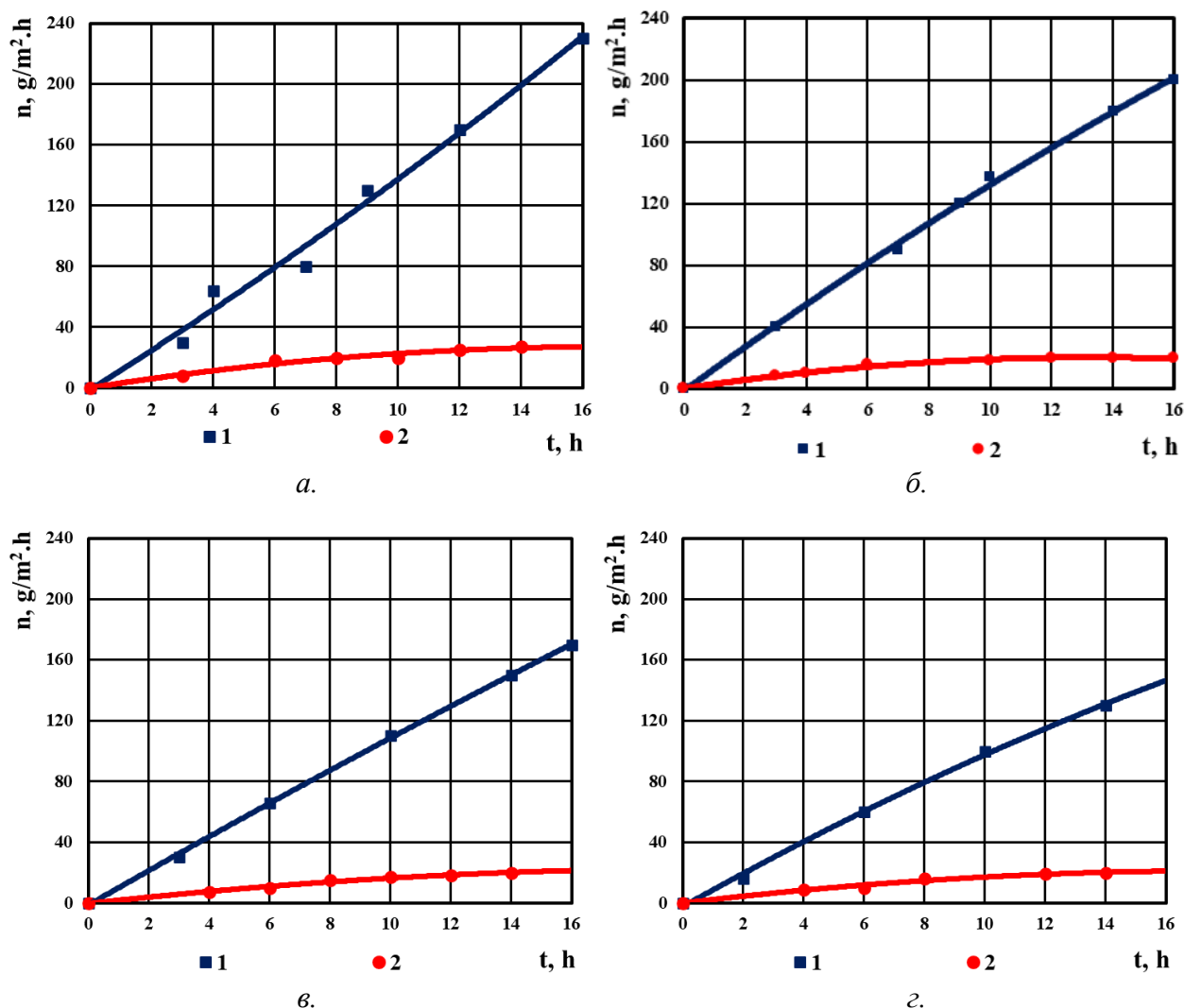
Количеството на мед в образците практически не оказва влияние върху твърдостта на боридния слой – фиг. 5.3.

С понижаване температурата на насищане под t_{A_1} характерът на разпределение на микротвърдостта в боридните покрития се запазва, но стойностите са занижени и се изменят в границите $14500 \div 16000 \text{ MPa}$, което също е резултат от отсъствието на включения на високоборидната фаза – FeV, фиг. 5.4.

5.2. Износоустойчивост на покритието

Стойностите за износоустойчивостта са пресметнати, съгласно методиката в т. 2.2.9., чрез изменение на показателя за масово износване - n .

Графичната интерпретация на получените при изследванията резултати за изменение на показателя за масово износване в зависимост от продължителността на процеса на борирани образци с различна плътност е представена на фиг. 5.5.



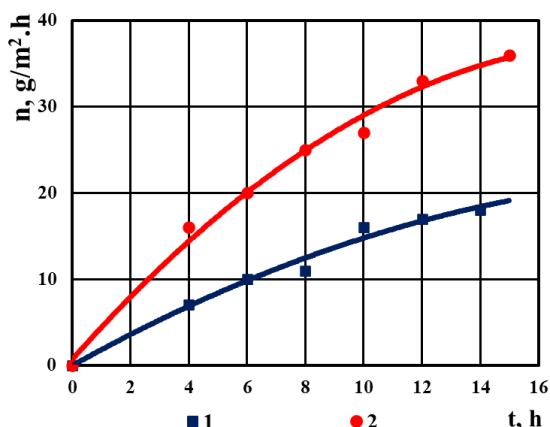
Фиг. 5.5. Изменение на масовото износване на прахови образци със състав $\text{Ni100.24}+0,4\%\text{C}+2,0\%\text{Si}$ и плътност:

$a - 5,80 \text{ g/cm}^3$; $б - 6,20 \text{ g/cm}^3$; $в - 6,60 \text{ g/cm}^3$ и $г - 7,00 \text{ g/cm}^3$

1 – ненаситени; 2 – след борирание 4h при 950°C

От фигурата се вижда, че в процеса на изследване по-голямо износване се наблюдава при образците с по-малка плътност – $5,80 \div 6,20 \text{g/cm}^3$. Това се обяснява с по-малката контактна площ между частиците в праховия брикет, което води до по-малко сцепление между тях. В резултат на това в процеса на триене – образец/метален диск, те по-лесно се откъртват от праховометалургичната матрица. Увеличаването на плътността от $5,80$ до $7,00 \text{g/cm}^3$, води до намаляване на загубата на маса в образците, което след триене в продължение на 14h при образци с плътност $7,00 \text{g/cm}^3$ е с $10 \cdot 10^3 \text{g/cm}^2$ по-малко в сравнение с образците, притежаващи плътност $5,80 \text{g/cm}^3$. От фигурата се вижда, че износоустойчивостта на ненаситените образци е значително по-малка, в сравнение с наситените такива. При образци с различна плътност тази разлика варира в границите $8 \div 10$ пъти. По-добрата износоустойчивост на наситените с бор образци е следствие от формираните в процеса на насищане боридни фази, които запълват напълно или частично повърхностните пори и по този начин затрудняват отделянето на металните частици от матрицата в процеса на триене.

Съпоставяйки получените резултати от металографският и рентгеноструктурният анализ се констатира, че слоевете, изградени от боридните фази, при които високоборидната фаза FeB, формира плътен слой по повърхността на насищаните образци, имат по-малка износоустойчивост в сравнение с тези, при които високоборидната фаза е под формата на отделни включвания. Това е така, защото износването на боридното покритие, е функция не само от твърдостта на дифузионните слоеве, но и от механичните и физични свойства на материала, в това число и от неговата крехкост.



Фиг. 5.6. Кинетични криви за износването на борирани образци с $97,6\% \text{Fe}$, $0,4\% \text{C}$ и $2,0\% \text{Cu}$ и $\rho = 6,60 \text{g/cm}^3$ след бориране 2h при: 1 - 950°C и 2 – 1050°C .

От това следва, че при бориране в продължение на 4h при температура 950°C в разработеният състав за течно бориране, се формира дифузионно покритие, в което високоборидната фаза е под формата на включвания и не образува плътен дифузионен слой. Това гарантира висока износоустойчивост на боридното покритие.

В процеса на изследване се забелязва разсейване на получените резултати в границите $10 \div 100 \text{g/cm}^2$. То е следствие, от попадането на частици от боридите с висока твърдост между изследваната повърхност и металният диск, което ускорява износването на дифузионното покритие.

5.3. Окалино- и топлоустойчивост

На изследване са подложени образци от железен прах NC 100.24 + $0,4\% \text{C}$ + $2,0\% \text{Cu}$ и плътност $5,80 \div 7,00 \text{g/cm}^3$. Те са борирани при 950°C в продължение на 4h . Окалиноустойчивостта е проследена при 600°C в продължение на 6h . При тази температура желязото не е окалиноустойчиво, поради образуването на железен оксид с дефектна решетка и недостиг на кислородни атоми. Като параметър, характеризиращ кинетичната

Повишаване температурата на насищане при бориране от 900 до 1000°C , не води до повишаване износването на наситените образци. След насищане на образците при 1000°C се повишава количеството на високоборидната фаза, което води до повишаване крехкостта на формираното дифузионно покритие, а от там и на полесното му откъртване при триене (фиг. 5.6).

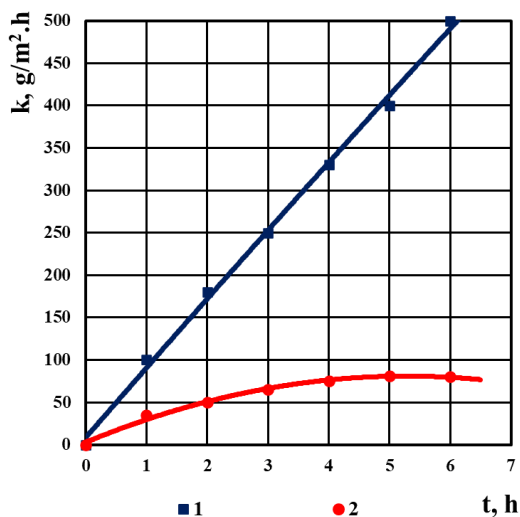
В процеса на изследване се констатира, че плътен слой от железен борид се формира при сумарна дебелина на покритието от $140 \mu\text{m}$ при образци с плътност $5,80 \text{g/cm}^3$ и $120 \mu\text{m}$ при плътност $7,00 \text{g/cm}^3$.

закономерност на окислителният процес при постоянна температура, е използвано нарастването на масата на образеца – Δm , g/(m².h). Получените експериментални резултати са представени в табл. 5.1, а кинетичните криви на изменение на окалиноустойчивостта за изследваните образци в зависимост от тяхната плътност са представени на фиг. 5.7.

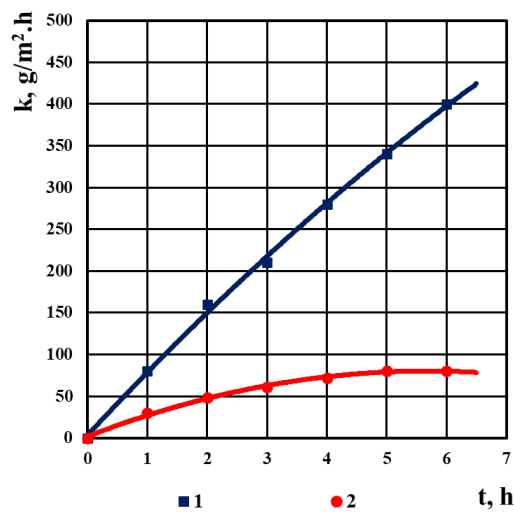
Експериментални резултати

Таблица 5.1

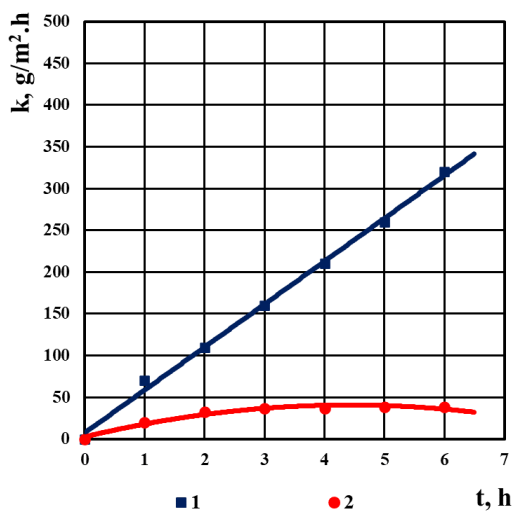
№ по ред	Вид на образеца за изследване	ρ , g/cm ³	k , g/m ² .h					
			1h	2h	3h	4h	5h	6h
1.	ненаситен	5,80	100	180	250	330	400	500
		6,20	80	160	210	280	340	400
		6,60	70	110	160	210	260	320
		7,00	60	100	150	200	250	300
2.	бориран	5,80	35	50	65	75	81	80
		6,20	30	48	61	72	80	80
		6,60	20	32	37	37	38	38
		7,00	18	28	31	32	33	33



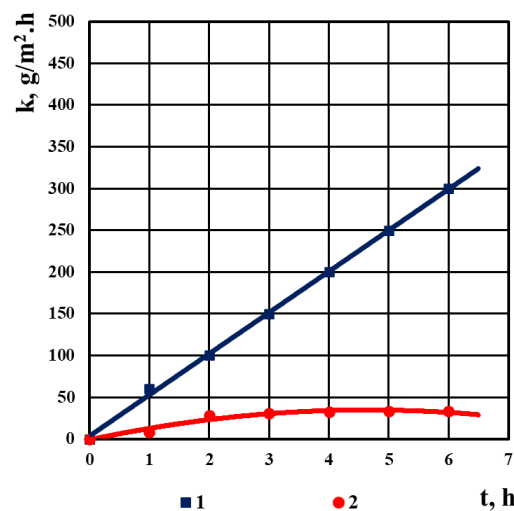
a.



б.



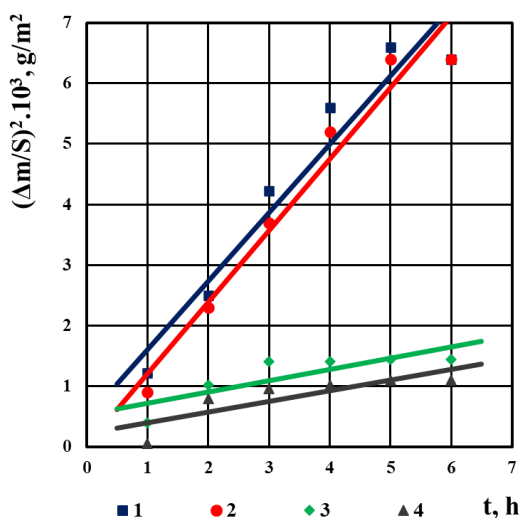
в.



г.

Фиг. 5.7. Кинетични криви на окисляване на образци от железен прах NC 100.24 + 0,4%С + 2,0%Сu
1 – ненаситени; 2 – след борирание 4h при 950°C
а - 5,80g/cm³; б - 6,40g/cm³; в - 6,60g/cm³ и г - 7,00g/cm³

Съпоставяйки експерименталните резултати се вижда, че при ненаситените образци за всички изследвани плътности ($5,80 \div 7,00 \text{ g/cm}^3$), с нарастване продължителността на престой от 1 до 6 часа при температура 800°C , масата нараства $4,5 \div 5,0$ пъти. Съществено влияние върху окалиноустойчивостта на ненаситените образци оказва плътността. Независимо от продължителността на престой при 600°C , образците с плътност $7,00 \text{ g/cm}^3$ притежават $1,65 \div 1,80$ пъти по-добра окалиноустойчивост в сравнение с тези с плътност $5,80 \text{ g/cm}^3$. Тази тенденция е по-силно изразена при образците подложени на бориране. С нарастване плътността от $5,80$ до $7,00 \text{ g/cm}^3$, окалиноустойчивостта на борираните образци нараства $1,95 \div 2,45$ пъти. При тях с увеличаване времето на престой при 600°C окалиноустойчивостта им намалява $2 \div 3$ пъти. Това показва, че след бориране при равни други условия, окалиноустойчивостта на наситените образци е два пъти по-голяма в сравнение с ненаситените такива.



Фиг. 5.8. Изменение на съотношението $(\Delta m/S)^2 = f(t)$ за борирани образци с ρ :
 1 - $5,80 \text{ g/cm}^3$; 2 - $6,20 \text{ g/cm}^3$;
 3 - $6,60 \text{ g/cm}^3$; 4 - $7,00 \text{ g/cm}^3$

Анализа на изменението на $(\Delta m/S)^2$ от времето t , което е права линия показва, че при борираните образци независимо от тяхната плътност се наблюдава параболичен закон на окисляване – фиг. 5.8. На практика това доказва, че нарастването на окиснатата кора се определя от дифузионното преместване на металните катиони и кислородните аниони.

Заедно с окалиноустойчивостта, основна характеристика определяща поведението на конструкционните материали е устойчивостта им при работа при високи температури.

За определяне поведението на формираните боридни покрития върху изследваните образци при високи температури на работа, те са подложени на бориране при температура 950°C в продължение на 3 h в стопилка разработена в глава III. Дебелината на боридното покритие, формирано върху образците след насищането, е $80 \div 100 \mu\text{m}$.

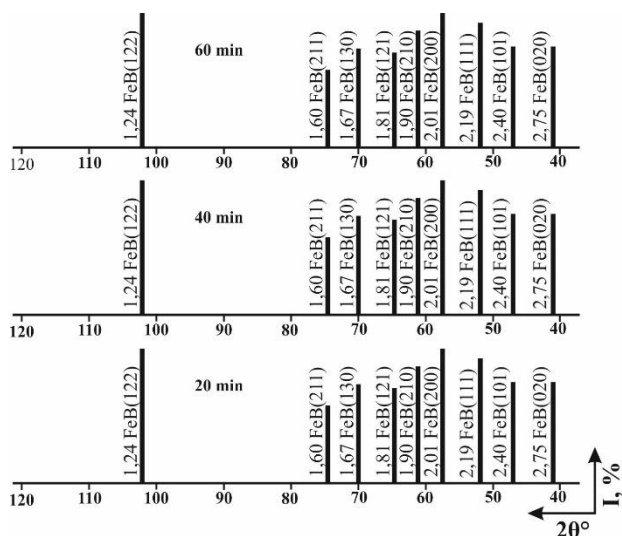
За да се установи устойчивостта на покритието при високи температури на работа наситените образци повторно са нагreti във въздушна среда при температури $500 \div 1150^\circ\text{C}$. За ниско температурният интервал – до 900°C , са изследвани образци на всеки 100°C , а във високотемпературният – $900 \div 1150^\circ\text{C}$, на всеки 50°C . Времето на задържане при всяка изследвана температура е 60 min. След повторното нагриване образците са охладени на въздух.

Устойчивостта на боридните слоеве при високи температури е определена чрез фазовият анализ на образците, който е проведен на рентгенов дифрактометър „Дрон – 2,0“ съгласно разработените методики в глава II.

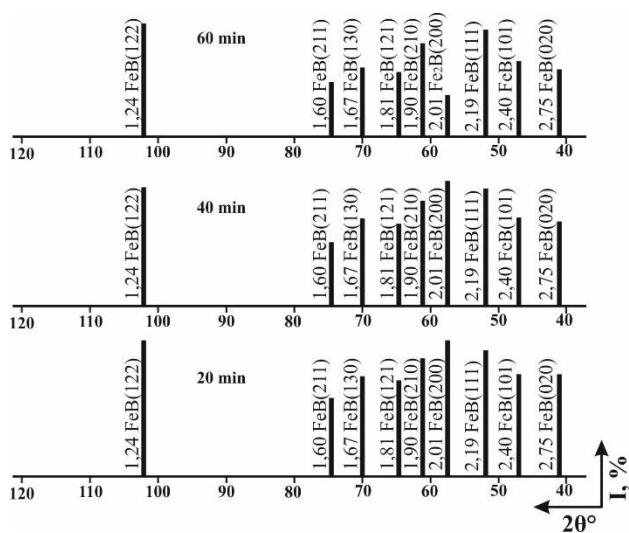
Графичната интерпретация на експерименталните резултатите е представена под формата на шрих диаграми – фиг. 5.9 ÷ 5.12.

От фиг. 5.9. се вижда, че върху заснетата рентгенограма на железни борираны образци след повторно задържане при 700°C в продължение на 20, 40 и 60 min се регистрират интерференционни максимуми само на високоборидната фаза – FeB. Времето на задържане от 20 до 60 min на практика не влияе върху интензитета на боридните максимуми.

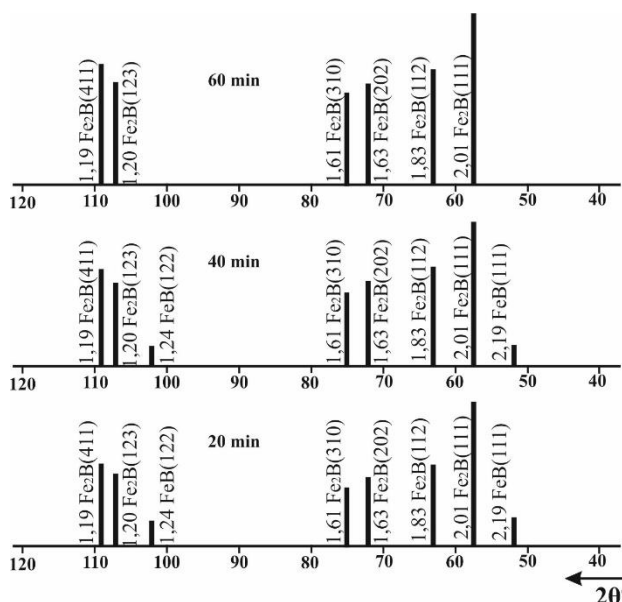
Аналогични са и резултатите от заснетите рентгенограми на образци, задържани в продължение на 60 min при температура 800°C , с тази разлика, че при по-продължително задържане се появяват и частично най-силната линия, на нискоборидната фаза Fe₂B (фиг. 5.10). Това показва, че при продължително задържане при тази температура настъпва разрушаване цялостта на покритието от високоборидната фаза - FeB.



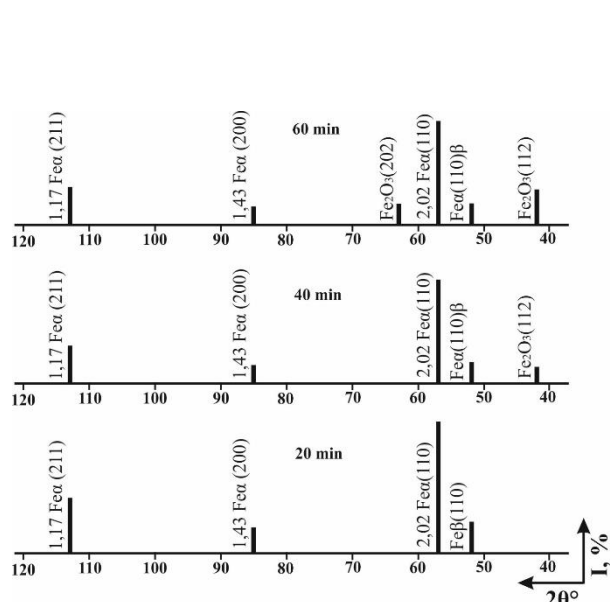
Фиг. 5.9. Щрих диаграма на борирани образци след изотермично задържане при 700°C в продължение на 20÷60min



Фиг. 5.10. Щрих диаграма на борирани образци след изотермично задържане при 800°C в продължение на 20÷60min



Фиг. 5.11. Щрих диаграма на борирани образци след изотермично задържане при 900°C в продължение на 20÷60min



Фиг. 5.12. Щрих диаграма на борирани образци след изотермично задържане при 1150°C в продължение на 20÷60min

При температури на изотермично задържане 900÷1000°C повечето интерференционни максимуми на високоборидната фаза изчезват и на тяхно място се появяват максимумите на нискоборидната фаза Fe₂B (фиг. 5.11). От фигурата се вижда, че при малка продължителност на задържане 20÷40min все още се наблюдават остатъци от най-силната високоборидна линия. Това показва, че при тази температура е възможно да се срещат включвания на високоборидната фаза в плътния слой от двужелезен борид.

Върху рентгенограмата на образци, изотермично задържани при температури над 1100°C, първоначално се регистрират интерференционни максимуми само на Армко желязо. След по-продължително задържане обаче – 40min, по границите на железните зърна протичат корозионни процеси, в резултат на които върху рентгенограмите се регистрират следи от най-силната линия на двужелезният триоксид (фиг. 5.12). При по-продължително задържане при температури 1100÷1150°C, окислителните процеси по границите на железните зърна се

активизират в резултат на което върху рентгенограмите се появяват и следи от втората по сила линия на Fe_2O_3 .

Данните от проведенният рентгеноструктурен анализ показват, че боридните покрития формирани върху образци от чисто желязо тип NC 100.24 притежават висока устойчивост при работни температури до 900°C .

С повишаване температурата на изотермично задържане над 950°C по повърхността на образците настъпва деборидизация и формиране на тънък слой от желязни оксиди по границите на желязните зърна. Това ни дава основание да твърдим, че формираните боридни покрития върху изследваните от нас образци са годни за работа при режими до $900\div 950^\circ\text{C}$, което напълно съвпада с констатациите за борирани образци от плътни материали.

5.4. Изводи

1. *Потвърдено е*, че микротвърдостта на боридните слоеве зависи от плътността на насищаните образци, техния фазов състав и се изменя в границите $14\,500\div 19\,000\text{MPa}$.

2. *Доказано е*, че след борирание в подслоя на насищаните материали се формира твърд разтвор на бора в желязото, перлитна структура с концентрация на въглерод около $0,6\%$ и включвания на ϵ -фаза, а стойностите за микротвърдостта в този участък варира в границите $4500\div 6200\text{MPa}$.

3. *Доказано е*, че промяната на концентрацията на мед в матрицата от 0 до $3,0\%$ практически не оказва влияние върху стойностите на микротвърдостта и те се изменят с $\pm 620\div 630\text{MPa}$.

4. *Констатирано е*, че в сравнение с ненаситените образци борираните притежават $8\div 10$ пъти по-висока износоустойчивост.

5. *Доказано е*, че износоустойчивостта на образците след борирание не зависи от тяхната твърдост, и че максимална износоустойчивост притежават слоеве изградени от фазата Fe_2B с включвания от високоборидната фаза FeB . Това потвърждава теорията, че износоустойчивостта на боридните слоеве зависи от енергетичното състояние на повърхността.

6. *Доказано е*, че с увеличаване плътността на образците от $5,80$ до $7,00\text{g/cm}^3$ тяхната окалиноустойчивост нараства с $1,7$ пъти за ненаситените образци, и с $1,8\div 2,5$ пъти при борираните такива.

7. *Потвърдено е*, че боридните дифузионни слоеве са устойчиви при работа във въздушна среда до температури от порядъка на $900\div 950^\circ\text{C}$.

Научно-приложни и приложни приноси

А. Научно-приложни приноси

1.1. С оригинален характер

➤ *Разработен е* състав за дифузионно обогатяване с елементарен бор на полупроницаеми прахови конструкционни материали от системата Fe-C-Cu в полупроницаеми насищащи среди не съдържащи хлориди и флуориди, и компонентите са оптимизирани по метода на приведените симплексни решетки.

➤ *Разработени са* изрази за теоретично пресмятане коефициента на дифузията на бор в легиран с мед аустенит в зависимост от плътността на праховите образци – $5,80\div 7,00\text{g/cm}^3$, и концентрацията на мед в тях.

➤ *Установено е*, че елементарен бор се отделя в резултат от възстановяването на борния анхидрид с елементарен натрий в присъствието на кислород. Наличието на значително количество кислород прави възможно разлагането на криолита до двунатриев окис.

➤ *Доказано е*, че увеличаването на количеството мед в сплавите от системата Fe-C-Cu води до нарастване параметъра на кристалната решетка на желязото от $2,8660\text{Å}$ при $100\%\text{Fe}$,

до 2,8695Å при образци с 96,6%Fe, 0,4%C и 3,0%Cu.

➤ **Доказано е**, че зародиши на фазата Fe₂B и тяхното нарастване се фиксират след първите 20÷40min на насищане, независимо от плътността на образците, а зародиши на високоборидната фаза се образуват след първите 20min на насищане при образци с плътност 7,00g/cm³, и след първите 60min на насищане при образци с плътност 5,80g/cm³.

➤ **Доказано е**, че заличаването на повърхностната и проходна пористост при химико-термично обработване на полупроницаеми и проницаеми материали е в пряка зависимост от вида на дифундиращия елемент и вида на синтероването – дали е твърдофазно или протича при наличие на течна фаза.

➤ **Доказано е**, че на борирание в полупроницаеми среди могат да се подлагат и окислени праховометалургични образци.

➤ **Доказано е**, че добавянето до 2,0% Cu към Fe-C матрица води до намаляване стойностите за активиращата енергия – Q, до 20% и активиране на дифузионните процеси.

1.2. Получаване на потвърдителни факти

➤ **Потвърдено е**, че в процеса на дифузионно обогатяване може да се получи частично или пълно заличаване на откритите и проходни пори, в резултат на което скоростта на формиране на дифузионните слоеве да намалее, в следствие превръщането на насищаната матрица от проницаема в полупроницаема и дори непроницаема.

➤ **Потвърдено е**, че при борирание на прахови конструкционни материали независимо от химичният състав на изследваните образци формираните дифузионни слоеве запазват своята иглеста структура, но в сравнение с тази при плътните материали тя е по-слабо изразена, което е резултат от наличието на остатъчна пористост в насищаната матрица.

➤ **Потвърдено е**, че медта която не образува собствени бориди, след насищане се концентрира в подслоя под формата на ε фаза – преситен твърд разтвор на медта в αFe.

➤ **Потвърдено е**, че с нарастване на температурата и продължителността на насищане нараства дебелината на дифузионното покритие независимо от плътността на образците и концентрацията на мед в тях.

➤ **Потвърдено е**, че микротвърдостта на боридните слоеве зависи от плътността на насищаните образци, техният фазов състав и се изменя в границите 14 500÷19 000MPa.

➤ **Потвърдено е**, че боридните дифузионни слоеве са устойчиви при работа във въздушна среда до температури от порядъка на 900÷950°C.

Б. Приложни приноси

➤ **Разработени са**, графични зависимости за определяне състава на насищащата среда при съдържание на 2,0% мед и 0,4% въглерод в зависимост от дълбочината на дифузионният слой при зададена твърдост.

➤ **Разработени са**, графични зависимости за определяне дебелината на боридното покритие в зависимост от желаната микротвърдост и плътност на желязна матрица легирана с 0,4% въглерод и 2% мед.

➤ **Разработени са**, графични зависимости за определяне износоустойчивостта на формираните покрития при образци с различна плътност в зависимост от продължителността на износване.

➤ **Разработени са**, кинетични криви за определяне окалиноустойчивостта на боридните покрития посредством нарастване масата на наситените образци при температура 600°C.

Публикации по дисертацията

Към настоящият момент материалите по докторантурата са представени в 7 публикации, от които една е самостоятелна и една е под печат:

1. **Vinev, I.**, I. Miteva, Kinetics of Boride Layer Growth in Semi-Permeable Iron-Carbon-Copper Powder Materials, UISC “Unitech”²⁰¹⁹, 15-16 November 2019, Gabrovo, Proceeding v.II, pp 235-238, ISSN 1313-230X

2. Mitev,I., **I. Vinev**, Micro-Hardness of Borid Diffusion Layers Formed of Semi Permeable Powder-Metalurgical Materials from the system Fe-C-Cu, IJSTII Machines Technologies Materials, Issue 12, 2018, pp.514÷516, ISSN (print) 1313-0226

3. **Винев, И.**, Особенности при легиране на желязна матрица в праховата металургия, МНК УНИТЕХ¹⁸, Габрово, том II, с.239÷244, 2018, ISSN 1313-230X

4. Mitev,I., **I. Vinev**, Heat-Resistance of Fe-C-Cu Boronizing Powder Metallurgical Constructional Materials, Jornal of the Technical Universiti of Gabrovo, Cabrovo, Volume 57, 2018, pp. 31÷34, ISSN 1310-6686

5. Mitev,I., **I. Vinev**, Peculiarities of Chemical-Thermal Treatment of Semi-Permeable Powder Metallurgical Materials in Semi-Permeable Saturation media, IJSTII Machines Technologies Materials, Issue 5, 2018, p.219÷221, ISSN (print) 1313-0226

6. Mitev,I., **I.Vinev**, Mechanism of Formation of Boride Layeers on Powder Metallurgy Materials from the Ssystem Fe-C-Cu, Journal of Technical University of Gabrovo, vol. 54, 2017, pp 37-40, ISSN 1310-6686

7. Miteva, I., **I. Vinev**, I. Mitev, Features of Alloying Matrix of Water-dispersed Iron Powders, 13th International Scientific and Practical Conference, 2021, Rezekne Academy of Technologies, Rezekne, Latvia, in print