

ния. Смеси, содержащие 30 % оксида алюминия, сильно спекаются. Соответственно доля крупной фракции 0,5–0,25 мм после размола выше, чем мелких.

При использовании рентгеноструктурного анализа был частично идентифицирован фазовый состав порошковых сред. После алюмотермического восстановления смеси содержат: алюминий, оксид алюминия и соединение $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, которое образуется преимущественно в смесях с соотношением $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al} = 2,3; 1,5$. Алюминий в смеси сохраняется в основном при малых соотношениях $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al} = 1; 0,6$. Исследования фазового состава порошковых сред после алюмотермического восстановления не подтвердили образования в смеси боридов алюминия и кристаллического бора. По-видимому, в данных смесях формирование борированного слоя происходит за счет бора аморфного.

УДК 669.017:539.219.3:620.186.6

Г.Г.ПАНИЧ, Н.А.ГАЛЫНСКАЯ,
Е.Ф.КЕРЖЕНЦЕВА

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА БОРОХРОМИРОВАНИЯ СТАЛЕЙ

Соединения системы бор – хром обладают многими ценными свойствами: высокими твердостью, износостойкостью, коррозионной и окислительной стойкостью. Во многих отношениях бориды хрома более ценны, чем бориды железа. Попытки исследователей создать технологический процесс одновременного насыщения сталей бором и хромом с целью получения покрытий, содержащих бориды хрома, к успеху не привели. При этом образовывались либо борированные слои, либо хромированные, либо бориды хрома в смеси при отсутствии покрытий на металле [1].

Учитывая высокие эксплуатационные свойства хромоборидных покрытий, исследователи перешли к последовательному способу их получения. Весьма интересна в этом отношении работа [2], в которой исследовано хромирование борированных сталей. В ней, однако, имеется ряд не вполне ясных вопросов, которые нуждаются в дальнейшем изучении.

Авторами работ [1, 2] механизм процесса последовательного насыщения стали активными боридообразующим элементом представляется в следующем виде. При насыщении железоборидного слоя хромом последний постепенно замещает железо в структуре фазы Fe_2B , так как фазы Cr_2B и Fe_2B изоморфны. Автором [2] в диффузионных слоях обнаружены также карбиды хрома. Данные о точном составе всех перечисленных соединений не приводятся. При анализе приведенных результатов возникли следующие вопросы, нуждающиеся в уточнении. Во-первых, фазы Fe_2B и Cr_2B не изоморфны [3] и растворение в гемибориде железа значительных количеств хрома маловероятно. Во-вторых, было установлено [4], что состав боридов железа, получаемых при борировании углеродистых сталей постоянен: не зависит от способа насыщения изделий, температуры и длительности процесса, содержания в стали угле-

рода и не изменяется по толщине диффузионного слоя. В фазе постоянного состава рост диффузионного слоя возможен лишь в результате зернограничной диффузии при постоянстве концентрации компонентов в объеме кристаллитов. Таким образом, необходимо было исследовать химический состав всех фаз борохромированного слоя и на основании данных судить о механизме его образования.

Микрорентгеноспектральный способ не обладает локальностью, достаточной для измерения концентраций в каждой из пяти фаз слоя, причем некоторые из них в микроструктуре не выявляются. Поэтому об изменениях состава соединений судили по данным о периодах их кристаллических решеток в сопоставлении с данными об атомных радиусах компонентов слоя [5]. Оптимальным в данном случае является метод экстраполяции периода решетки к углу отражения 90° , позволяющий при непрерывной съемке на дифрактометре получить погрешность не более $0,001 \text{ \AA}$ (что более чем на порядок ниже обычных смещений периодов решеток от изменения концентрации).

Сталь 45 подвергали двухфазному борированию, а затем хромированию газовым контактным способом в металлотермических порошкообразных средах, содержащих оксиды диффузанта (бора, хрома), восстановитель (алюминий) и активатор-газообразователь, при температурах $900\text{--}1050^\circ\text{C}$ в течение 4–6 ч. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-УМ1 в медном монохроматизированном излучении; непрерывная съемка проводилась при скорости счетчика 1 град/мин. Использование коротковолнового излучения меди позволило по данным съемки с поверхности образцов судить о структуре всего объема, содержащего продукты диффузионного воздействия процесса хромирования. Тем не менее в дальнейшем исследовали и фазовый состав по толщине слоев (до 100 мкм). Так как метод экстраполяции требует (особенно в сочетании с методом наименьших квадратов) большого объема вычислений, использовали программируемую микроЭВМ "Электроника БЗ-34", для которой была составлена библиотека программ, позволяющих с большой скоростью и высокой точностью решать задачи рентгеноструктурного анализа: производить одновременный расчет межплоскостных расстояний для всего снимка; автоматически экстраполировать периоды решетки кубической, тетрагональной и ромбической структур по линиям всего снимка (с решением систем линейных уравнений для некубических структур); рассчитывать атомную долю примеси по данным об изменении объема ее ячейки. Результаты анализа поверхности приведены в табл. 1.

Необходимо отметить, что неоднократные попытки получить слои бориды хрома на образцах из сталей, подвергнутых "однофазному" борированию, результатов не дали; слой Cr_2B образуется при достаточно большом содержании FeB. Избыток бора в гемибориде хрома также доказывает, что уравнение основного взаимодействия при хромировании боридного слоя должно иметь вид



Гемиборид железа, образовавшийся при этой реакции, содержит примесь хрома в отличие от Fe_2B , существовавшего в слое ранее и имевшего периоды решетки, равные табличным.

В отличие от гемиборида моноборид железа изменяет объем ячейки при

Табл. 1. Фазовый и химический состав борхромированного покрытия на образцах из стали 45

| Фаза | Число отражений | Интенсивность линий | Сингония | Периоды решеток, Å | | | | | | Объем ячейки | | Изменение объема ячейки | Примесь | Состав покрытия | |
|---------------------------------|-----------------|---------------------|----------------|--------------------------|------------------------|------------------------|---------|---------|---------|--------------------------|-----------|-------------------------|--------------|---|---------|
| | | | | табличные | | | φ | опытные | | | табличный | | | | опытный |
| | | | | a | b | c | | a | b | c | | | | | |
| Cr ₂ B | 9 | 355 | Ромбическая | 14,837 | 7,338 | 4,255 | 15,3663 | 7,3272 | 4,225 | 463,258 | 475,701 | Увеличение | Бор | CrB _{0,515} | |
| FeB | 14 | 426 | То же | $\frac{4,053^*}{4,0491}$ | $\frac{5,495}{5,5047}$ | $\frac{2,496}{2,9398}$ | 4,102 | 5,4021 | 3,1718 | $\frac{65,611}{65,625}$ | 64,092 | Уменьшение | Дефицит бора | FeB _{0,98} | |
| Fe ₂ B | 10 | 500 | Тетрагональная | $\frac{5,099}{5,1446}$ | — | $\frac{4,240}{4,2303}$ | 5,0398 | — | 4,4755 | $\frac{110,239}{111,96}$ | 113,93 | Увеличение | Хром | (Fe ₉₃ Cr ₇) ₂ B | |
| Cr ₂₃ C ₆ | 11 | 500 | Кубическая | 10,66 | — | — | 10,6998 | — | — | — | — | То же | Углерод | Cr ₂₃ C _{6,02} | |
| Cr ₃ C ₂ | 7 | 254 | Ромбическая | 5,545 | 2,830 | 11,470 | 5,5472 | 2,8426 | 11,2724 | 179,99 | 177,75 | Уменьшение | Железо | (Cr ₉₄ Fe ₆) ₃ C ₂ | |

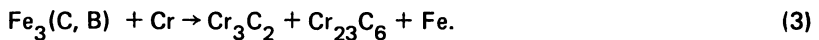
* В числителе приведены табличные значения периодов решеток фаз боридного слоя (до хромирования), в знаменателе — опытные значения.

хромировании незначительно, и притом в сторону уменьшения. Это объясняется процессом деборирования слоя, протекающим одновременно с хромированием:



Рентгеноструктурный анализ показал наличие в отработанной хромирующей смеси порошкообразной фазы Cr_2B .

Гемиборид железа, вновь образующийся по реакциям (1) и (2), содержит примесь хрома (см. табл. 1). Практически во всем объеме боридного слоя углеродистых сталей (прежде всего в несплошной его зоне) содержится углерод в виде борного цементита $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{B})$. Это соединение, разлагаясь, при взаимодействии с более активным карбидообразователем — хромом — служит источником углерода для возникновения карбидов хрома:



По-видимому, углерод диффундирует к поверхности образца по границам кристаллов боридов, так как последние, судя по периодам решеток, углерода не содержат. Атомная доля углерода в цементите — средняя между его долей в соединениях Cr_3C_2 и Cr_{23}C_6 . Поэтому высокоуглеродистая фаза Cr_3C_2 образуется с примесью железа и характеризуется дефицитом углерода, а высокохромистая Cr_{23}C_6 , наоборот, избытком углерода.

Чтобы обеспечить образование боридов хрома, необходимо воспрепятствовать активной диффузии в глубь стали как хрома, так и бора. Диффузионное насыщение фольги из армко-железа толщиной 0,12 мм при температурно-временных условиях получения покрытий дало следующие результаты: при борировании как в порошке FeB , так и в Fe_2B получены слои гемиборида хрома. При борировании из гемиборида железа объем ячеек боридов хрома и железа в слое табличный; при насыщении же из моноборида фаза Fe_2B содержит примесь хрома (т.е. это Fe_2B , образовавшийся по реакции (1), а в Cr_2B имеет место избыток бора). Насыщение стали 45 приводит к образованию на поверхности образцов Cr_2B и карбида хрома в большом количестве, на армко-железе же боридный слой деборируется, хром вступает в реакцию с железом с образованием фазы FeCr , тогда как борид хрома почти не образуется. Таким образом, содержащийся в стали углерод играет полезную роль, препятствуя рассасыванию хрома в глубину боридного слоя.

Изложенные выше результаты, а также исследование влияния температур и длительностей протекания алюмотермических процессов борирования и хромирования на фазовый состав покрытий показывают, что наибольшее количество упрочняющей фазы Cr_2B образуется при следующих условиях: двухфазное борирование при нижнем уровне температуры и длительности (900 °С, 4 ч); хромирование при верхнем уровне температуры и длительности, но без оплавления боридного слоя (1050 °С, 5–6 ч); сталь — среднеуглеродистая (0,3–0,5 % С по массе).

В результате длительной высокотемпературной выдержки при диффузионной металллизации в слое происходят процессы рекристаллизации. В сплошной его зоне кристаллиты приобретают зернистое строение, а на границе с серд-

цевиной сохраняют игольчатое, так как в этой части продолжается рост слоя и диссипации текстуры не происходит.

Борохромированные покрытия успешно прошли производственные испытания на львовском ПО "Кинескоп", Минском заводе стройматериалов, ЭКБ "Мясомолмаш". Применение процесса борохромирования позволило повысить эксплуатационную стойкость деталей от 2 до 8 раз. При внедрении разработанной технологии борохромирования на минском ЭКБ "Мясомолмаш" получен экономический эффект 67 тыс. руб. в год.

ЛИТЕРАТУРА

1. Структура и свойства двухкомпонентных покрытий на никелевых сплавах / Г.В.Земсков, Р.Л.Коган, Е.В.Косс и др. Защит. покрытия на металлах. — Киев, 1967. — С.102—106. 2. К о с с Е.В. Исследование процесса образования и свойств многокомпонентных диффузионных слоев, содержащих бор, хром, титан и алюминий: Автореф. дис ... канд. техн. наук. — М., 1977. — 16 с. 3. К у з ь м а Ю.Б. Кристаллохимия боридов. — Львов, 1983. — 160 с. 4. П а н и ч Г.Г. Исследование периодов кристаллических решеток соединений в диффузионных слоях // Металлургия. — Мн., 1979. — Вып. 13. — С. 151—153. 5. С а м с о н о в Г.В., В и н и ц к и й И.М. Тугоплавкие соединения. — 2-е изд. — М., 1976. — 560 с.

УДК 613.298:672/673:620.193

С.А.ТАМЕЛО, Ю.С.ШОЛПАН

К ВОПРОСУ О ПРИМЕНЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Применение металлических материалов при контакте с пищевыми продуктами регламентируется санитарными службами. Однако разрешение на использование в машиностроении для пищевой промышленности стали или сплава той или иной марки сопровождается лишь самыми общими указаниями на область применения без учета условий эксплуатации деталей [1]. Так, шнеки для транспортировки пищевых масс, ножи для измельчения овощей и фруктов, изготовленные из углеродистых сталей, подвержены интенсивной коррозии и изнашиванию. Это приводит к быстрому выходу из строя деталей и узлов оборудования, загрязнению пищевых продуктов. Примеси металлов вызывают порчу фруктовых и овощных консервов, ухудшают вкусовые качества пищи [2].

В связи с высокой способностью к схватыванию и низкой стойкостью к коррозионно-механическому изнашиванию аустенитных нержавеющей сталей типа 18-8 в работе [3] не рекомендуется изготавливать из них детали машин.

Перспективным методом защиты деталей и узлов машин от коррозионно-механического изнашивания является нанесение на них покрытий. При всем многообразии металлических, полимерных и других покрытий, используемых для упрочнения деталей машин, нет ни одного разрешенного к применению в случае контакта с фруктами, овощами, соками и т.п.

По данным работы [4], высокую санитарно-гигиеническую надежность имеют решетки волчков для измельчения мяса, подвергнутые диффузионно-