

УДК 539.26

## Рентгеноструктурный анализ диффузионного боридного слоя на углеродистой стали

Е.П. Шевчук<sup>1</sup>, В.А. Плотников<sup>1</sup>, Г.С. Бектасова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Алтайский государственный университет (Барнаул, Россия)

<sup>2</sup>Восточно-Казахстанский государственный университет имени С. Аманжолова (Усть-Каменогорск, Казахстан)

## The X-Ray Diffraction Analysis of the Diffusive Boridny Layer of Ct20 on the Basis of Fe+B Coverings after Annealing in the Muffle Furnace

E.P. Schevchuk<sup>1</sup>, V.A. Plotnikov<sup>1</sup>, G.S. Bektasova<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Altai State University (Barnaul, Russia)

<sup>2</sup>Sarsen Amanzholov East Kazakhstan State University (Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan)

В статье рассмотрены возможности получения диффузионных боридных покрытий на поверхности конструкционной углеродистой стали Ст20 при применении различных составов борлирующих обмазок и нагреве в муфельной печи. Паста для борирования содержала порошок железа и борной кислоты в объемных пропорциях 25%Fe-75%Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub>, 50%Fe-50%Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub>, 75%Fe-25%Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub>. Кроме этих компонент при подготовке пасты использовали жидкое стекло Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (концентрат), углерод в виде порошка графита и гидроксид аммония NH<sub>4</sub>OH. Стальные образцы в обмазке термообработывали в муфельной печи при 1000 °C в течение 5 минут. В результате термоактивации химических реакций в обмазке в поверхностном слое стали наблюдаются перераспределение бора и образование боридов железа FeB и Fe<sub>3</sub>B. Проведен структурно-фазовый анализ образцов после их обмазки пастой и отжига в муфельной печи при высокой температуре. Анализ рентгенограмм свидетельствует о диффузионном насыщении поверхностного слоя боридами. Кристаллическая решетка бора (B) идентифицирована как орторомбическая кубическая, соединение FeB имеет ромбоэдрическую кубическую решетку, решетка соединения Fe<sub>3</sub>B идентифицирована как объемно-центрированная кубическая.

**Ключевые слова:** диффузия, борирование, физико-химические свойства, структурно-фазовый анализ, муфель, отжиг.

DOI 10.14258/izvasu(2018)4-09

Введение

На современном этапе развития техники актуальной является разработка металлических

The possibility of obtaining diffusion boride coatings on the surface of St20 structural carbon steel in the application of various borating coating compositions and heating in a muffle furnace is considered in the article. The borating paste contained iron and boric acid powder in volume proportions of 25%Fe-75% H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 50%Fe-50% H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 75% Fe-25% H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. In addition to these components, liquid glass of Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (concentrate), carbon in the form of graphite powder and ammonium hydroxide NH<sub>4</sub>OH were used to prepare the paste. The steel samples in the coating were heat treated in a muffle furnace at 1000 °C for 5 minutes. As a result of thermoactivation of chemical reactions in the coating in the surface layer of steel, redistribution of boron and the formation of Fe and Fe iron borides are observed. A structural-phase analysis of the samples after their paste coating and annealing in a muffle furnace at a high temperature has been carried out. Analysis of the radiographs indicates the diffusion saturation of the surface layer by borides. The crystal lattice B is identified as orthorhombic cubic, the compound FeB has a rhombohedral cubic lattice, the Fe<sub>3</sub>B bonded lattice is not identified.

**Key words:** diffusion, borating, physical and chemical properties, structural and phase analysis, muffle, annealing.

материалов с качественно новыми высокими и сверхвысокими свойствами, позволяющими существенно снизить металлоемкость изделий

и обеспечить ресурсосбережение. Большое внимание в настоящее время уделяется развитию технологий поверхностного упрочнения. Это связано с новым подходом к оценке роли материала в обеспечении конструкционной прочности изделий, согласно которому именно состояние поверхностных слоев материалов во многом определяет уровень прочности и эксплуатационные свойства деталей машин и инструмента [1].

Принципиально новые высокие и сверхвысокие физико-механические и эксплуатационные свойства изделий могут быть достигнуты целенаправленным модифицированием поверхности путем легирования различными элементами или их композициями с использованием высококонцентрированных источников энергии, например, диффузионным насыщением металлами при печном нагреве. Достоинством этого метода является возможность бесконтактно нагревать поверхность обрабатываемого материала. Она проводится при высоких температурах (до 1420 °С), при этом толщина модифицированного слоя не превышает 100 мкм и концентрация легирующих элементов в нем, а следовательно, и твердость резко снижаются от поверхности вглубь [2].

В связи с этим актуальными являются изучение процессов, протекающих в поверхностном слое углеродистых сталей при легировании борсодержащими композициями с использованием печного нагрева. Бориды предоставляют исключительно широкие возможности для многовариантного комбинирования связей металл-металл, металл-бор, бор-бор. Многообразие боридных фаз обеспечивает возможность направленного изменения их физических, химических и прочностных свойств [3, 4, 5].

Сочетание в бориде высокой твердости с пластическими свойствами, их высокая химическая инертность открывают большие перспективы для использования боридов в качестве абразивных инструментов, обеспечивающих высокую чистоту обработки материалов для режущих инструментов, создания высоколегированных боридами инструментальных сталей. В работе проведено поверхностное упрочнение углеродистой стали боридом железа в ходе синтеза боридов при химическом взаимодействии борсодержащих соединений с железом, активируемым нагревом стальных образцов с борсодержащей шихтой.

#### Экспериментальные методики

Чтобы получить конечный продукт, удовлетворяющий предъявляемым требованиям, необходимо обеспечить «тонкое» управление составом и структурой исходного продукта и оптимальные условия синтеза.

Для изучения кинетики роста боридных слоев и насыщения поверхности стальных образцов использовали обмазки и нагрев в печи.

Паста для борирования содержала смесь порошков железа и бора в разных объемных пропорциях (25% Fe-75%Н<sub>3</sub>В<sub>3</sub>О<sub>3</sub>, 50%Fe-50%Н<sub>3</sub>В<sub>3</sub>О<sub>3</sub>, 75%Fe-25%Н<sub>3</sub>В<sub>3</sub>О<sub>3</sub>), гидроксид аммония и активированный уголь (углерод), наличие в составе жидкого стекла Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (концентрат) или его отсутствие. Борирование поверхности осуществлялось при высоких температурах (~1000) в течение 5 минут.

Состав обмазки образцов содержал, помимо смеси порошков железа и бора, следующие компоненты:

жидкое стекло — (концентрат) — 1 мл;

углерод — С;

гидроксид аммония — NH<sub>4</sub>OH — 1 мл.

Измерения микротвердости образцов выполняли на микротвердомере ПМТ-3 [6]. Микротвердость Н<sub>μ</sub> определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 9450-60 и рекомендациями, приведенными в [7].

Для рентгенофазового анализа и определения структурно-фазового состояния поверхностного борированного слоя стали применяли дифрактометр X'Pert PRO. Съемку образцов проводили на отражение по схеме фокусировки Брэгга — Брентано в кобальтовом и медном K<sub>α</sub>-излучениях. Чтобы исключить β-линии на дифрактограммах, при съемке на кобальтовом излучении использовали селективно поглощающий β-фильтр из железа, а при съемке на медном — фильтр из никеля [8].

Подготовку образцов, выбор режимов съемки и расчет дифрактограмм проводили по методикам, изложенным в работе [9].

Межплоскостные расстояния  $d_{HKL}$  определяются из формулы Вульфа-Брэгга:

$$\frac{d_{HKL}}{n} = d_{HKL} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta},$$

где  $\lambda$  — длина волны характеристического рентгеновского излучения;  $n$  — порядок отражения;  $2\theta$  — угол дифракции.

Индексы интерференции и тип кристаллической решетки фаз определяли по ряду Q, найденному для каждой фазы из выражения:

По найденным индексам HKL и значению межплоскостного расстояния для линии в области углов 77–112° определяли периоды элементарной ячейки решеток присутствующих в образце фаз из соотношения:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \cdot \sqrt{H^2 + K^2 + L^2} = d_{HKL} \cdot \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}.$$

#### Результаты экспериментов

После того, как поверхность образцов сплава Ст20 обработали пастой Fe + Н<sub>3</sub>В<sub>3</sub>О<sub>3</sub> разного состава и отожгли при температуре 1000 °С в муфельной печи в течение 5 минут, микротвердость поверхностных

слоев образцов достигла значения примерно  $H_{\mu} = 2899$  МПа, то есть увеличилась на 24% по срав-

нению с исходным состоянием. Сравнительные диаграммы измерения микротвердости видны на рис. 1.

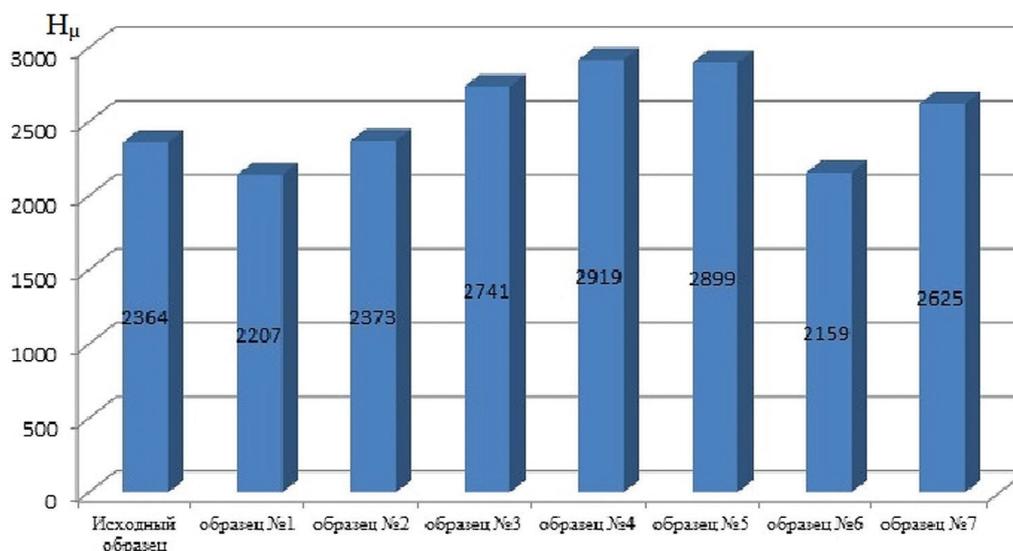


Рис. 1. Распределение микротвердости поверхности в исходном и борированном состоянии

В исходном состоянии, согласно рентгенограмме сплава Ст20 (рис. 2), присутствует только  $\alpha$ -Fe

с объемно-центрированной кубической решеткой.

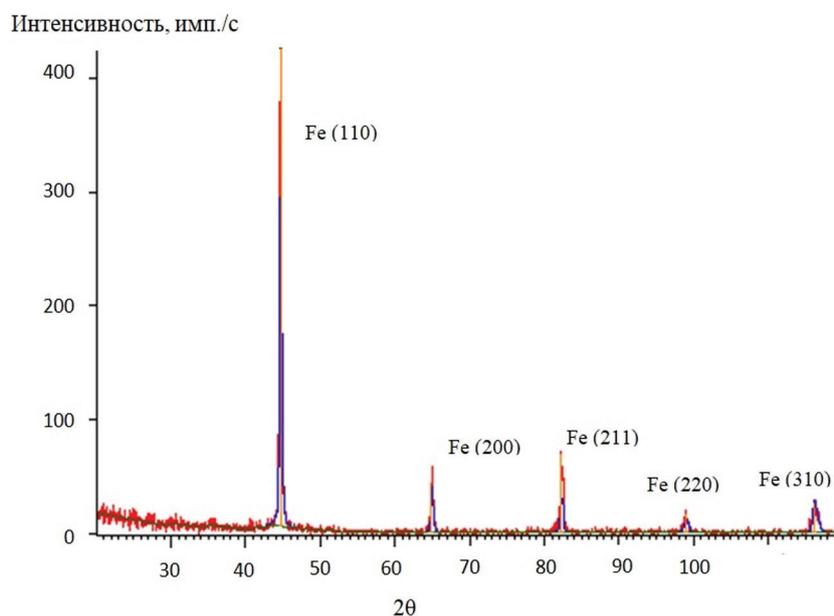


Рис. 2. Структурно-фазовое состояние сплава Ст20 в исходном состоянии

После того, как поверхность образцов сплава Ст20 обработали борсодержащими пастами  $Fe + H_3BO_3$  и отожгли в муфельной печи при температуре  $1000^{\circ}C$  в течение 5 минут, исследования показали,

что обнаружили дополнительные рефлексы на рентгенограммах (рис. 3), свидетельствующие о сформированной многофазной структуре.

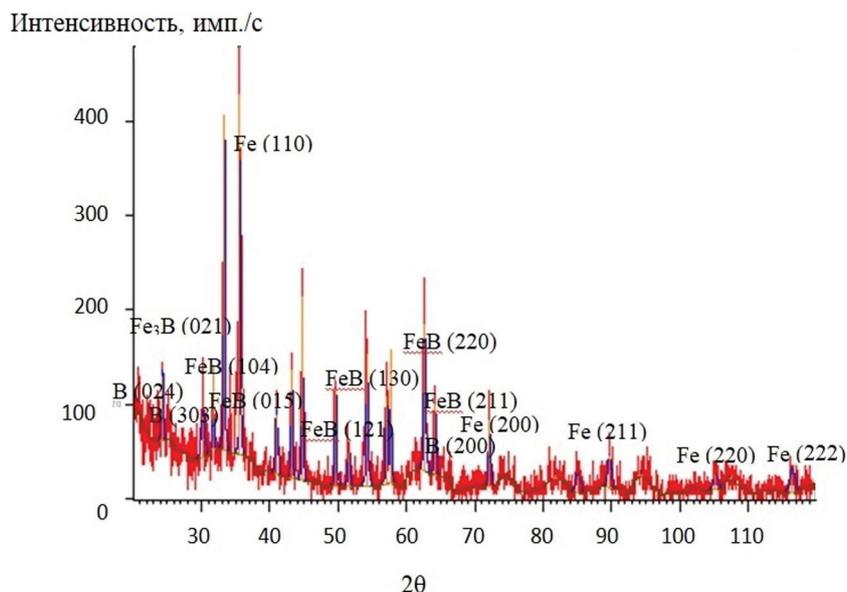


Рис. 3. Структурно-фазовое состояние стальных образцов после борирования при температуре 1000 °С в течение 5 минут

В таблице приведены данные расшифровки рентгеновских рефлексов рентгенограммы борированной поверхности стали.

Таблица

Структурно-фазовое состояние борированной поверхности стали

Химический элемент	hkl	Кристаллическая решетка
B	024	Ромбоэдрическая
B	303	Ромбоэдрическая
Fe <sub>3</sub> B	021	Объемно-центрированная кубическая
FeB	104	Орторомбическая
FeB	015	Орторомбическая
α-Fe	110	Объемно-центрированная кубическая
FeB	121	Орторомбическая
FeB	130	Орторомбическая
FeB	220	Орторомбическая
FeB	211	Орторомбическая
B	200	Ромбоэдрическая
α-Fe	200	Объемно-центрированная кубическая
α-Fe	211	
α-Fe	220	
α-Fe	222	

Как следует из приведенных данных, наряду с рефлексами α-Fe с объемноцентрированной кубической решеткой присутствуют: бор (B) с орторомбической кубической решеткой и бориды железа — FeB с ромбоэдрической кубической решеткой и Fe<sub>3</sub>B с объемно-центрированной кубической решеткой.

#### Заключение

Анализ борированной поверхности стали свидетельствует о формировании сложной многофазной структуры боридов железа, упрочняющих поверхностные слои стали Ст20. Отсюда следует, что пасты Fe + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> перспективны для упрочнения боридными железами поверхностных слоев углеродистых сталей. Различные дополнительные компоненты смеси влияют на микротвердость поверхностного слоя Ст20.

### Библиографический список

1. Брежнев А.А. Формирование модифицированных упрочненных слоев на сталях методами комплексного поверхностного легирования : дисс. ... канд. техн. наук. — М., 2012. РГБ ОД, 61 12-5/4300.
2. Петрова Л.Г., Александров В.А., Брежнев А.А. Патент № 2539128 от 10.01.2015 — способ поверхностного борирования деталей из стали 40 [Электронный ресурс]. — URL: FreePatent.
3. Домбровский Ю.М., Степанов М.С. Новые аспекты химико-термической обработки металлов в порошковых средах // Вестник Дон. госуд. техн. ун-та. — 2011. — Т. 11. — № 8 (59). — Вып. 1.
4. Joshi A.A., Hosmani S.S. Pack-Boronizing of AISI 4140 Steel: Boronizing Mechanism and the Role of Container Design. *Materials and Manufacturing Processes*. — 2014. — № 29 (9). DOI:10.1080/10426914.2014.921705.
5. Трефилова Н.В. Анализ современных методов нанесения защитных покрытий // Современные наукоемкие технологии. — 2014. — № 10.
6. Гурьев А.М., Грешилов А.Д. Влияние циклического теплового воздействия на формирование структуры и фазового состава диффузионных боридных слоев инструментальных сталей // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. — Т. 6. — № 3. — 2009.
7. Кошелева Е.А. Разработка технологии диффузионного упрочнения поверхности сталей бором и хромом : дисс. ... канд. техн. наук. — Барнаул, 2009. РГБ ОД, 61 10-5/647.
8. Oliveira C.K.N., Casteletti L.C., Neto A.L., Totten G.E., Heck S.C. Production and characterization of boride layers on AISI D2 tool steel // *Vacuum*. — 2010. — 84 (6). DOI:10.1016/j.vacuum.2009.10.038.
9. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. — М., 1981.
10. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгено-графический и электронно-оптический анализ. — М., 2002.