

УДК 538.9+621.785.36+546.27+669.14

## Диффузия бора в стали 20

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

<sup>1</sup>Восточно-Казахстанский государственный университет им. С. Аманжолова (Усть-Каменогорск, Казахстан)

<sup>2</sup>Алтайский государственный университет (Барнаул, Россия)

## Boron Diffusion in Steel 20

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

<sup>1</sup>Sarsen Amanzholov East Kazakhstan State University (Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan)

<sup>2</sup>Altai State University (Barnaul, Russia)

Как известно, борирование проводят с целью повышения износостойкости, коррозионной стойкости железоуглеродистых сплавов. Наряду с высокой твердостью бориды, к сожалению, обладают очень большой хрупкостью и высокой тугоплавкостью. Эффективным способом борьбы с хрупкостью боридных слоев является формирование композиционной структуры, состоящей из включений твердых боридов в более пластичной матрице. Такие покрытия можно получить методом объемного нагрева в муфельной печи с применением пасты для борирования, которая, помимо смеси порошков железа и бора, содержала: гидроксид аммония, активированный уголь с добавлением жидкого стекла или без него. Борирование поверхности осуществлялось при высоких температуре  $\approx 1000$  °С в течение 5 минут. Экспериментальным путем выявлено, что микротвердость поверхностного слоя повысилась примерно на 30 % по сравнению с микротвердостью подложки, а толщина боридного слоя зависит от наличия в обмазке жидкого стекла. Установлено, что использование аммиака, жидкого стекла и древесного угля в специально рассчитанных пропорциях способствует формированию обширной диффузионной зоны боридов железа, формирование которой осуществляется за счет аномально высокого диффузионного массопереноса бора в матрицу.

**Ключевые слова:** диффузионный поток, борирование, вакансионный механизм, кристаллическая решетка, бориды, микротвердость, коэффициент диффузии, диффузионная зона.

DOI 10.14258/izvasu(2020)1-08

### Введение

Диффузионные процессы лежат в основе многих технологических процессов, в частности, таких как химико-термическая обработка для диффузионного насыщения поверхностных слоев сталей азо-

As is known, boriding is carried out to increase the wear resistance and corrosion resistance of iron-carbon alloys. Along with high hardness, borides, unfortunately, have very high fragility and high refractoriness. An effective way to counter the fragility of boride layers is to form a composite structure consisting of inclusions of solid borides in a more plastic matrix. Such coatings can be obtained by volumetric heating in a muffle furnace using a boron paste that besides a mixture of iron and boron powders contained ammonium hydroxide and activated carbon with or without liquid glass. Boriding of a surface is carried out at high temperatures  $\approx 1000$  °C for 5 minutes. It is experimentally found that the microhardness of the surface layer increased by about 30% compared with the microhardness of the substrate, and that the thickness of the boride layer depends on the presence of liquid glass in the coating. It has been established that specially calculated proportions of ammonia, liquid glass, and charcoal contribute to the formation of an extensive diffusion zone of iron borides, the formation of which is due to the anomalously high diffusion mass transfer of boron into the matrix.

**Key words:** diffusion flux, boriding, vacancy mechanism, crystal lattice, borides, microhardness, diffusion coefficient, diffusion zone.

том, углеродом (цементация), бором (борирование), хромом (хромирование) и т.д. Диффузия — прямое следствие теплового движения атомов на расстояния не менее средних межатомных для данного вещества. При постоянной температуре и отсутствии разности

химических потенциалов диффузионный поток (направление преимущественного перемещения) определяется градиентом концентрации. Диффузионное перемещение стимулируется разностью химических потенциалов и при борировании представляет естественный процесс.

Борирование — один из эффективных способов повышения прочности, износостойкости и коррозионной стойкости деталей машин и инструмента из железоуглеродистых сплавов. Среди соединений внедрения бориды занимают особое положение. Это объясняется тем, что в отличие от углерода или азота атомы бора имеют такой размер, что в решетке могут образовываться непосредственные связи В-В, а связи металл — металл и металл — неметалл уже не имеют больше того значения, какое они имели в соединениях с элементами внедрения с малым размером атомов [1].

Главной особенностью боридов является их высокая твердость, к сожалению, сопровождающаяся очень большой хрупкостью, и высокая тугоплавкость. Бориды обладают высокой химической устойчивостью и инертностью, зачастую хорошей устойчивостью против окисления в области высоких температур, относительно высоким сопротивлением ползучести [2]. Этот фактор обуславливает их применение в качестве компонентов тугоплавких сплавов и защитных покрытий. Твердость некоторых боридов настолько велика, что дает возможность их использования в качестве основы для твердых сплавов. Хрупкость боридов связана с их более сложной структурой и с ослаблением связей металл — металл в пользу прямых связей между атомами неметалла [3, 4].

В бориде  $Fe_2B$  со структурой  $Al_2Cu$  атомы В еще изолированы друг от друга, и основную роль играют связи М-В. С увеличением содержания бора происходит эволюция связей — переход от изолированных атомов в бориде  $M_2B$  к цепочкам непосредственно связанных друг с другом атомов бора, затем к сдвоенным, или «кольчатым», цепочкам (лентам) [2].

Структура типа FeB характерна для соединения типа MB постоянного состава. Область допустимых взаимозаменений С-В в фазе Fe (С,В) довольно широка. Многие монобориды кристаллизуются в структуру типа FeB, в которой имеются цепочки атомов

бора. В моноборидах каждый атом металла окружен десятью атомами металла и семью атомами бора [5]. Для понимания характера влияния бора на свойства стали важное значение имеет существование двух боридов железа  $Fe_2B$  и FeB и изоморфных им фаз других металлов [6].

Система Fe-B задолго до появления современных боросодержащих сталей была активно изучена [7]. Хотя соединение  $Fe_2B$  — равновесная фаза, было обнаружено, что реальными фазами, наблюдающимися после химико-термической обработки, является как  $Fe_2B$ , так и FeB. Это прямое отражение переходного, неустойчивого характера химической связи между атомами железа и бора, когда стабилизацию или, наоборот, дестабилизацию любой из этих структур могут вызвать небольшие добавки третьего элемента, например углерода [8]. Борид  $Fe_2B$  образуется при содержании бора 8,84 % (по массе) и имеет тетрагональную пространственно-центрированную кристаллическую решетку. Борид FeB образуется при содержании бора 16,25 % по массе и обладает ромбической структурой с четырьмя атомами в элементарной ячейке [9].

Борид  $Fe_2B$  плавится при температуре 1389 °С, а при содержании 3,8 % бора образует с ферритом эвтектику с температурой плавления 1174 °С. При содержании бора выше 9 % в системе появляется химическое соединение FeB, плавящееся при 1540 °С и существующее в двух полиморфных разновидностях: в температурном интервале до 1135 °С в виде  $\alpha$ -FeB, выше 1135 °С в виде  $\beta$ -FeB [10–11]. В этой связи температурный интервал диффузионного борирования относительно узок: от 870 до 1174 °С, так как при температуре 1174 °С и при концентрации бора около 17 % образуется легкоплавкая эвтектика. Поэтому процесс диффузионного борирования ограничивают верхним пределом температуры насыщения 1150 °С. На практике же борирование проводят при температуре около 950 °С [12–13].

#### Методика борирования

Химико-термической обработке подвергались цилиндрические образцы стали 20, на поверхность которых предварительно нанесена обмазка из пасты, содержащей основные компоненты Fe-25% и  $H_3BO_3$ -75%. Представлены результаты борирования образцов при использовании двух типов обмазки (табл. 1).

Таблица 1

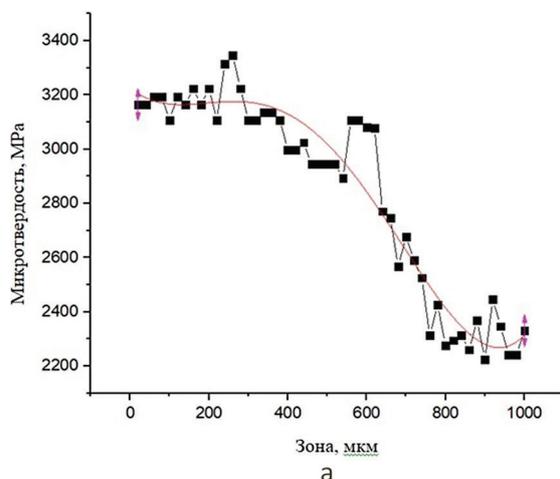
Состав обмазки

Тип обмазки	Смесь основных компонент	Добавка
1	75% $H_3BO_3$ и 25%Fe	К 1,5 гр смеси: 1 мл гидроксид аммония, 0,32 гр угля, 1 мл водного раствора жидкого стекла
2		К 1,5 гр смеси: 1 мл гидроксида аммония, 0,32 гр угля

Нанесенную обмазку подсушивали и помещали образцы в фарфоровые тигли, которые располагали в индукторе индукционной печи Agatronic G.

Индукционная печь осуществляла автоматический нагрев до 1000 °С и выдержку при этой температуре 5 минут.

После химико-термической обработки образцы охлаждали до комнатной температуры, разрезали, готовили шлифы и с помощью микротвердомера ПМТ-3 измеряли микротвердость.



### Экспериментальные результаты

На рисунке видно, что распределение микротвердости по сечению образцов представляет собой плавный переход от насыщенной боридами поверхности к матрице, представляющей  $\alpha$ -фазу железа.

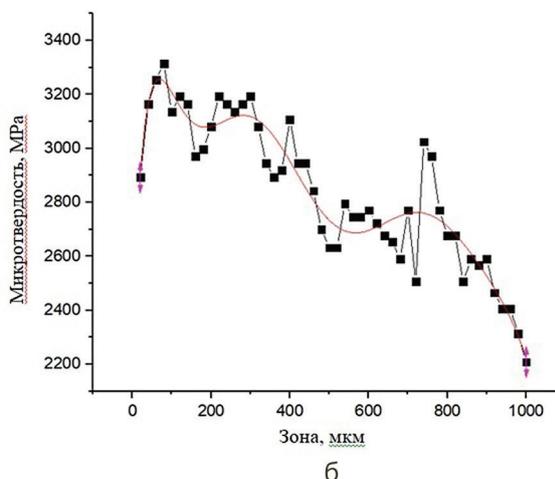


Рис. Распределение микротвердости в борированной поверхности стали 20: а — образца 1; б — образца 2

По распределению микротвердости по сечению образцов, представленной на рисунке, микротвердость поверхностного слоя повысилась примерно на 30 % по сравнению с микротвердостью подложки. Значения микротвердости отожженной  $\alpha$ -фазы железа — около 2200 МПа, максимальное значение микротвердости исследуемого образца увеличилось до 3350 МПа. Диффузионное распределение бора по диффузионной зоне монотонно снижается, и после 1000 мкм микротвердость достигает значений, характерных для  $\alpha$ -фазы железа.

### Обсуждение

Как показано в таблице 2, диффузионный массоперенос бора осуществляется в поверхностном слое стального образца в присутствии водорода и азота, образующихся в борсодержащей шихте в результате разложения компонент при нагреве до высоких температур. Жидкое стекло при смешивании со смесью порошков борной кислоты и железа образует гелеобразную массу, так как происходит химическая реакция, в результате которой образуется кремниевая кислота ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$  — белый студенистый осадок, гель),

которая, в свою очередь, под действием высокой температуры разлагается на диоксид кремния и воду ( $\text{H}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ). Диоксид кремния — это бесцветные кристаллы, обладающие высокой твердостью и плотностью, не позволяющей качественно нанести обмазку на поверхность образцов, что приводит к малой сцепляемости с обработанной поверхностью. Для устранения этого фактора в состав обмазывающей пасты были введены гидроксид аммония и углерод, которые выполняют роль активатора и позволяют обеспечить надежную сцепляемость насыщающей шихты с упрочняемой поверхностью.

Одновременно с бором диффузионный слой насыщается азотом, выделяющимся во время химической реакции между компонентами обмазки. Поскольку атомный радиус азота (0,071 нм) меньше атомного радиуса бора (0,091 нм), скорость диффузии азота должна превышать скорость диффузии бора. Наличие атомов азота в аустените уменьшает прочность межатомных связей Fe-Fe, что облегчает диффузию бора с образованием боридов железа [14].

Таблица 2

Процессы, протекающие с компонентами шихты при нагреве до 1000 °С

Температура, °С	Компонент шихты	Процесс
50	$\text{NH}_4\text{OH}$ -активатор	Происходит разложение на аммиак в виде газа и воды
235	$\text{H}_3\text{BO}_3$	Разложение на оксид бора и воду. Оксид бора вступает в реакцию с углем, и образуется чистый бор и угарный газ
500–1000	$\text{NH}_4\text{OH}$	Разлагается на азот и водород в виде газа, исполняющих роль переносчика бора в поверхностном слое стального образца, формируя таким образом обширную диффузионную зону боридов железа

Плавный переход микротвердости размером около 1000 мкм от насыщенной боридами поверхности к матрице из стали 20 по сечению образцов свидетельствует об аномально высокой диффузионной подвижности бора, участвующего вместе с другими элементами в формировании обширной диффузионной зоны [15].

Известна эмпирическая зависимость толщины диффузионного слоя от времени борирования [16]:

$$h^2 = 2D\tau, \quad (1)$$

где  $h$  — толщина диффузионного покрытия, м;  $D$  — коэффициент диффузии,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $\tau$  — продолжительность процесса, с.

Как известно, микротвердость стали 20  $H_{\mu} = 2584$  МПа ( $H_{\mu} = 2207$  МПа после термической обработки). Из рисунка видно, что толщина диффузионного слоя после борирования 1 образца составляет  $h = 900$  мкм, 2 образца —  $h = 980$  мкм. Вычисленные значения коэффициента диффузии бора в ходе химико-термической обработки и сопоставление с известными данными приведены в таблице 3.

Таблица 3

Сравнительные данные значений коэффициента диффузии бора через формирующийся слой боридов и  $\alpha$ -фазу железа

	Температура, °C	Коэффициент диффузии бора, $\text{м}^2/\text{с}$
Параметры по литературе [16]	950	$1,82 \cdot 10^{-11} - 1,53 \cdot 10^{-10}$
Параметры, вычисленные по геометрическим данным (рис.)	1000	$1,35 \cdot 10^{-9} - 1,6 \cdot 10^{-9}$

Значения коэффициента диффузии бора через формирующийся слой боридов и  $\alpha$ -фазу железа свидетельствуют об аномально высоком массопереносе бора. Полученные значения коэффициента диффузии бора при 1000 °C на порядки выше значений коэффициента диффузии бора при 950 °C (табл. 3). Заметим, что параметры коэффициента диффузии и толщина слоя зависят от продолжительности процесса борирования. Поэтому коэффициент диффузии, определенный из анализа геометрии диффузионной зоны, отличается от коэффициентов диффузии бора в бориде железа, приведенных в [17].

#### Заключение

Приведенные данные исследования геометрии диффузионной зоны свидетельствуют, что толщина

боридного слоя зависит как от состава шихты, так и от температуры борирования. Использование аммиака, жидкого стекла и древесного угля в указанных выше пропорциях увеличивает скорость диффузионной подвижности атомов диффузанта в поверхностный слой стали 20 и способствует формированию обширной диффузионной зоны боридов железа. Наличие макроскопической обширной диффузионной зоны бора в железе свидетельствует, что формирование ее осуществляется за счет аномально высокого диффузионного массопереноса бора в матрицу, а коэффициенты диффузии в ходе термоактивации диффузионных процессов при нагреве вихревыми токами на порядки превышают его значения, полученные при других условиях борирования.

### Библиографический список

1. Фольмер М. Кинетика образования фаз : пер. с нем. М., 1986.
2. Мозберг Р.К. Материаловедение. М., 1991.
3. Кайдаш Н.Г., Четверикова Л.Н. Структура и свойства боридосилицидных покрытий на железе и стали // Вестник Черкасского национального ун-та. Серия : Физ.-мат. науки. 2007. № 114.
4. Костецкий И.И., Львов С.Н., Кунцкий Ю.А. Некоторые физические свойства боридов железа // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1971. Т. 1.
5. Ковенский И.М., Поветкин В.В. Металловедение покрытий. М., 1999.
6. Ляхович, Л.С., Ворошнин Л.Г. Борирование стали. М., 1967.
7. Малинина Р.И. и др. Практическая металлография. М., 2002.
8. Захаров А.М. Диаграмма состояния двойных и тройных систем. М., 1990.
9. Тарасов С.Ю., Трусова Г.В., Колубаев А.В., Сизова О.В. Структурные особенности боридных покрытий триботехнического назначения // Металловедение и термическая обработка металлов. 1995. № 6.
10. Мальцева Л.А., Гервасьев М.А., Куткин А.Б. Материаловедение. Екатеринбург, 2007.
11. Перспективные материалы. Структура и методы исследования : уч. пособие / под ред. Д.Л. Мерсона. ТГУ, МИ-СиС, 2006.
12. Иванов С.Г., Гармаева И.А., Гурьев А.М. Особенности диффузии атомов бора и хрома при двухкомпонентном на-

сыщении поверхности стали Ст3 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2012. Т. 9. № 1.

13. Бурнышев И.Н., Валиахметова О.М., Мутагарова С.А. К вопросу борирования сталей // Вестник ИжГТУ им. М.Т. Калашникова. 2007. № 4.

14. Патент СССР № 4296173/31-02, 12.08.1987. Состав для борирования стальных изделий // Патент СССР № 1463802. 07.03.1989. Бюл. № 9. / Чернега С.М., Яковчук Ю.Е., Писаренко В.Н. [и др.].

15. Шевчук Е.П., Плотников В.А., Джес А.В. Формирование обширной диффузионной зоны при борировании стали 20 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2018. Т. 15 № 3.

16. Ворошнин Л.Г. Многокомпонентные диффузионные покрытия. Минск, 1981.

17. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела. М., 2000.