

## Диффузия бора при борировании углеродистой стали

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

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

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

## Boron Diffusion During Carbon Steel Boriding

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)

Применение защитных боридных покрытий, полученных химико-термической обработкой из порошковых смесей при индукционном печном нагреве и микродуговой химико-термической обработкой, позволяет существенно повысить надежность и долговечность стальных изделий. Рассчитанный состав насыщающей шихты и сварочного флюса, примененные для борирования образцов из стали 20, показали, что боридные диффузионные покрытия, полученные указанными методами, характеризуются высокой твердостью и обширной диффузионной зоной. Установлено, что наиболее оптимальный состав шихты содержит железо и борную кислоту в пропорции Fe-25%+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-75 %.

Проведен анализ распределения микротвердости по сечению образцов с нанесенным покрытием. Приведены сравнительные данные для коэффициентов диффузии и толщины диффузионных слоев, полученные опытным путем.

Применение указанных методов позволяет интенсифицировать процесс диффузионного борирования и обеспечить формирование на поверхности изделий из углеродистой стали обширной диффузионной зоны с высокой скоростью формирования зоны упрочнения. Длительность процесса, которая составляла 5 минут при индукционном воздействии и 54,05 с — при микродуговой химико-термической наплавке, является основным достоинством использованных экспериментальных методик.

**Ключевые слова:** борирование, бориды, паста для борирования, борсодержащая шихта, диффузия, микротвердость, коэффициент диффузии, диффузионный слой.

DOI: 10.14258/izvasu(2021)1-10

### Введение

Одним из перспективных методов упрочнения является процесс диффузионного насыщения бором. Борирование проводят с целью повышения износостойкости (в условиях трения скольжения со смазкой или без нее, абразивного износа, фреттинг-

Protective boride coatings are obtained by chemical-thermal treatment of powder mixtures during induction furnace heating and micro-arc chemical-thermal treatment. Their usage can significantly increase the reliability and durability of steel products. The calculated composition of the saturating charge and the welding flux used to boride steel 20 samples demonstrates that obtained boride diffusion coatings are characterized by high hardness and an extensive diffusion zone. The most optimal composition of the charge that contains iron and boric acid is found to be in the proportion of Fe-25%+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-75 %.

The analysis of the distribution of microhardness over the cross section of coated samples is carried out. The comparative data for the diffusion coefficients and the thickness of the diffusion layers obtained experimentally are presented.

The application of the discussed methods makes it possible to intensify the process of diffusion boriding and to ensure the formation of an extensive diffusion zone on the surface of carbon steel products with a high rate of hardening zone formation. The duration of the process is 5 minutes for the induction treatment and 54.05 s for micro-arc chemical-thermal surfacing. It is the main advantage of the experimental techniques mentioned above.

**Key words:** Boriding, borides, boriding paste, boron-containing mixture, diffusion, microhardness, diffusion coefficient, diffusion layer.

коррозии и т.д.), коррозионной стойкости железоуглеродистых сплавов во многих агрессивных средах и окалиностойкости при температурах до 800 °С [1, 2]. В результате этого процесса на поверхности обрабатываемых изделий формируются химические соединения — бориды, обладающие высокими антикоррозионными и износостойкими характеристиками,

позволяющими повысить ее поверхностную твердость, а соответственно, износостойкость, коррозионную стойкость, теплостойкость [3–4].

Диффузионный слой, образовавшийся в ходе борирования, с одной стороны, обладает высокой твердостью, износостойкостью, а с другой стороны — очень хрупок. Поэтому одним из основных направлений повышения пластичности борированных слоев является применение концентрированных источников энергии, позволяющих принципиально изменить структуру поверхностного слоя.

В данной работе диффузионные боридные слои получали двумя различными способами. Для изучения кинетики роста боридных слоев на поверхности образцов железных пластинок проводилось насыщение с помощью пасты для борирования и печным нагревом в индукционной печи. В ходе микродуговой химико-термической обработки осуществляли введение в зону дуги борсодержащей шихты и флюса. Как показали исследования, эти способы позволили повысить эксплуатационные характеристики наплавляемого слоя за счет формирования обширной диффузионной зоны в поверхностном слое матрицы.

### 1. Методика борирования

Борирование поверхности стали 20 осуществлялось в первом случае в индукционной автоматической литевой вакуумной установке Agatron G при температуре  $\approx 1000$  °C в течение 5 минут, во втором случае — сварочным инвертором «Кедр». Время прохождения процесса МДХТО составило  $\tau=54,05$  с. Состав шихты, использованный в проведении экспериментов, представлял собой смесь порошка железа и борной кислоты в трех комбинациях, смешанных в объемных пропорциях, указанных в таблице 1. Для предотвращения

спекания порошков железа и борной кислоты в состав пасты для борирования, помимо основного состава, в насыщающую смесь в качестве инертной добавки был введен  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , а для ускорения процесса борирования — активаторы ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , C) [5]. Сварочный флюс представлял собой смесь порошков, как указано в таблице 1.

Борированию подвергались образцы стали 20 цилиндрической формы: в индукционной печи — прут размером  $h=35$  мм,  $\text{Ø}$  15 мм; микродуговой наплавкой — цилиндрические полые образцы (труба) диаметром 20 мм. Глубина погружения трубы в угольный порошок составляла 15 мм.

Таблица 1

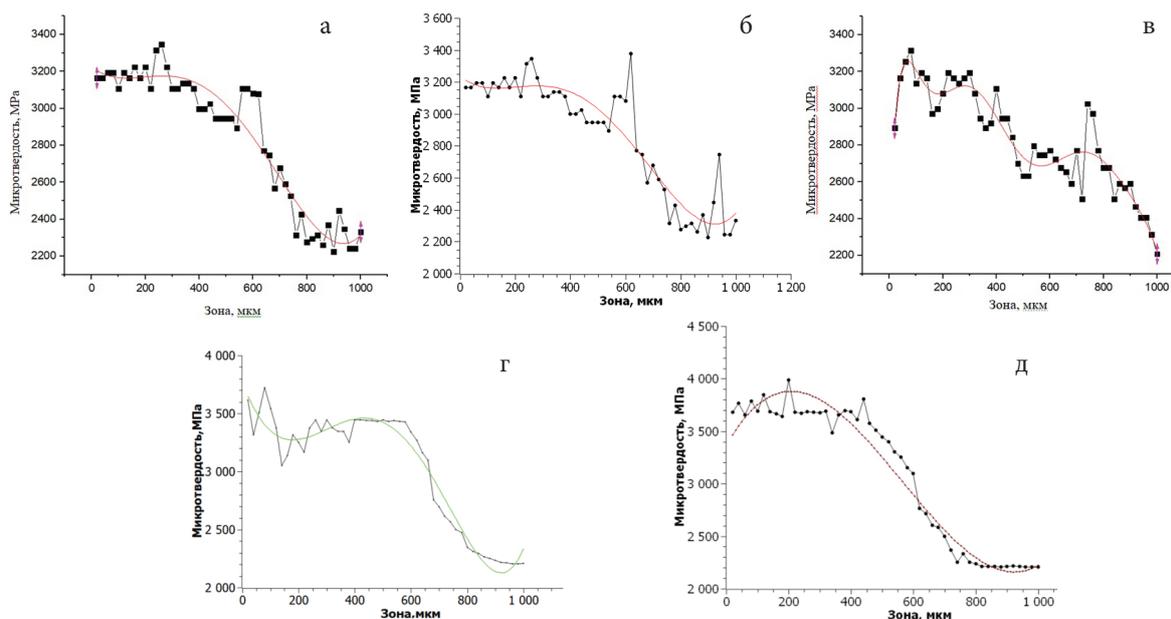
Состав шихты [6]

№ образца	Процентное содержание компонентов пасты
1	Fe-75%+ $\text{H}_3\text{BO}_3$ -25%
2	Fe-50%+ $\text{H}_3\text{BO}_3$ -50%
3	Fe-25%+ $\text{H}_3\text{BO}_3$ -75%
4	Исходный

### 2. Экспериментальные результаты

Исследования выявили, что наилучшие данные показали образцы, обработанные обмазкой, состоящей из смеси основных компонент (75% $\text{H}_3\text{BO}_3$  и 25%Fe). При индукционном воздействии — с добавкой на 1,5 г смеси — 1 мл гидроксида аммония, 0,32 г угля и 1 мл разбавленного водой жидкого стекла (образцы 1, 2) или без него (образец 3).

Проведены испытания на микротвердость. В нашем случае, как показано на рисунке, распределение микротвердости по сечению образцов представляет плавный переход от насыщенной боридами поверхности к матрице из стали 20, представляющей собой  $\alpha$ -фазу железа.



Распределение микротвердости в борированной поверхности стали 20 после термической обработки в индукционной печи: а — образца 1, б — образца 2, в — образца 3; после микродуговой наплавки: г — образец 4; д — образец 5

Из данных распределения микротвердости по сечению образцов (см. рис.) следует, что микротвердость поверхностного слоя повысилась примерно на 30 % по сравнению с микротвердостью подложки. Максимальное значение микротвердости составляет 3350 МПа. Диффузионное распределение бора по диффузионной зоне монотонно снижается, и после 900 мкм (образец 1) микротвердость достигает значения микротвердости отожженной  $\alpha$ -фазы железа — примерно 2207 МПа. В образце 2 толщина диффузного слоя, исходя из геометрических данных (рис. б), около 900 мкм. Толщина диффузионного слоя образца 3 — около 980 мкм (рис. в). Измерения микротвердости боридных фаз, полученных МДХТО, показали, что микротвердость зоны наплавки образца 4 в среднем составила 3,3–3,5 ГПа, а образца 5 — 3,4–3,5 ГПа, что в 1,5 раза выше, чем микротвердость исходной стали, — 2207 МПа [7].

Характер изменения микротвердости по сечению образцов свидетельствует об аномально высокой диффузионной подвижности бора, участвующего вместе с другими элементами в формировании обширной диффузионной зоны, в ходе химико-термической обработки стальных образцов в индукционной печи при температуре 1000 °С в течение 5 минут.

Для расчетов коэффициентов диффузии приняты следующие допущения:

- процесс диффузионного борирования протекает по диффузионному механизму;
- углерод стали не влияет на диффузию бора;
- восходящая диффузия железа отсутствует.

При чисто диффузионном контроле процесса массопереноса бора к фронту реакции с учетом того, что весь поступающий бор расходуется на реакции, т.е. накопления свободного бора в насыщающем материале не происходит, можно записать следующее выражение [8]:

$$\frac{dh}{d\tau} = D \cdot \frac{C_0}{h}, \quad (1)$$

где  $h$  — толщина диффузионного слоя;  $\tau$  — время процесса насыщения;  $D$  — коэффициент диффузии бора

в диффузионном слое;  $C_0$  — концентрация атомарного бора на наружной поверхности слоя.

Разделив выражение (1) на  $\frac{dh}{d\tau}$  и проинтегрировав результат, получаем следующее выражение, являющееся законом роста диффузионного слоя:

$$h^2 = 2DC_0\tau + \text{const}. \quad (2)$$

Учитывая, что при  $\tau=0$ , толщина диффузионного слоя  $h=0$ , решая выражение (2) относительно этих условий, находим значение  $\text{const}=0$ . Принимая концентрацию диффузионно-активных атомов бора на поверхности образца  $C_0=1$  в случае однокомпонентного насыщения бором — борирования, получаем закон роста диффузионного слоя:

$$h^2 = 2D\tau. \quad (3)$$

Отсюда коэффициент диффузии

$$D = \frac{h^2}{2\tau}. \quad (4)$$

Известен коэффициент диффузии бора в бориде железа при температуре 950 °С:  $k = 1,82 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ , в переходной зоне  $1,53 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$  [9]. Данное значение коэффициента диффузии было получено при условии, что бор диффундирует по монокристаллу бориде железа. Исходя из приведенного коэффициента диффузии, по формуле (4) можно рассчитать толщину формирующегося диффузионного слоя.

До 900 °С энергия активации бора в сталь гораздо ниже, чем в  $\alpha$ -железо. Это может быть связано с образованием ковалентных связей В-С, а также металлических связей бора и углерода с железом. С повышением температуры более 900 °С диффузия бора связана с переходом бора из прочного карборида железа в аустенит [10, с. 86].

Таблица 2

Значения коэффициентов диффузии бора и толщины сформированных диффузионных слоев, вычисленные по методике [11, 12]

№ образца	$D, \text{ м}^2/\text{с}$	$h$ (толщина диффузного слоя), мкм	$D, \text{ м}^2/\text{с}$ [9]	
индукционная печь [6]				
1	$1,35 \cdot 10^{-9}$	30,6	$1,82 \cdot 10^{-11}$	
2	$1,35 \cdot 10^{-9}$	62,18		
3	$1,6 \cdot 10^{-9}$	14,45		
микродуговое воздействие [7]				
4	$8,5 \cdot 10^{-9}$	960		
5	$7 \cdot 10^{-9}$	880		

### 3. Обсуждение результатов

Полагаем, что низкие значения коэффициентов диффузии в рассмотренном случае (см. табл. 2) обусловлены медленным течением процесса борирования в углеродистых сталях по сравнению с этим же процессом в чистом железе [13]. Высокий уровень диффузионной подвижности бора, возможно, можно объяснить действием нескольких механизмов: диффузия по дефектам, диффузия по зерну, где преимущественный механизм диффузии — вакансионный, влияние высоких градиентов химических потенциалов в окрестностях границы раздела покрытие — металл.

Коэффициент диффузии, определенный из анализа геометрии диффузионной зоны, является усредненной характеристикой процесса борирования и не характеризует диффузионный процесс на его разных стадиях. В кинетике формирования диффузионных многофазных покрытий обычно принимаются следующие допущения [14]:

- 1) в покрытии образуются все фазы, имеющие на диаграмме состояния соответствующей системы, причем в последовательности, также определяемой диаграммой;
- 2) концентрации на межфазных границах соответствуют предельным растворимостям диффундирующих элементов в фазах при данной температуре процесса;

3) время образования всех фаз в покрытии с граничными концентрациями, соответствующими диаграмме состояния, мало, многократно меньше времени всего процесса ХТО, что объясняет факт «отсутствия» одного или нескольких слоев в диффузионной зоне в покрытии, несмотря на наличие соответствующих фаз на диаграмме состояния.

С уменьшением содержания инертной добавки в насыщающей смеси (в образце 3 ее нет совсем) толщина диффузионного боридного слоя снижается. Как видно из таблицы 2, толщина слоя боридов снижается в 4 раза. В процессах борирования массоперенос бора к фронту реакции контролируется диффузией с учетом того, что весь поступающий бор расходуется на реакции, т.е. накопления свободного бора в насыщающем материале не происходит [7].

#### Заключение

Проведены исследования влияния различных компонентов пасты на процесс борирования и образования диффузионной зоны на примере стали 20. Размер диффузионной зоны доказывает наличие комплексного твердофазного механизма формирования борированного слоя. Результаты работы позволяют сделать вывод о перспективности использования рассчитанного состава обмазки для получения боридных слоев на углеродистой стали.

### Библиографический список

1. Химико-термическая обработка металлов и сплавов : справочник / под ред. Л.С. Ляховича. М., 1981.
2. Гурьев А.М., Лыгденов Б.Д., Махаров Д.М., Мосоров В.И. Химико-термическая обработка литой стали // Ползуновский вестник. 2005. № 2.
3. Лахтин Ю. М. Основы металловедения : учеб. М., 1988.
4. Лабунец В. Ф. Износостойкие боридные покрытия : справ. пособие. Киев, 1989.
5. Шевчук Е.П., Плотников В.А., Бектасова Г.С. Рентгеноструктурный анализ диффузионного боридного слоя на углеродистой стали // Известия Алт. гос. ун-та. Физика. 2018. № 4 (102). DOI: 10.14258/izvasu(2018)4-09.
6. Шевчук Е.П., Плотников В.А., Ахметжанов Б.К. Исследование боридных слоев стали 20 после химико-термической обработки в индукционной печи // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2018. Т. 15. № 3.
7. Шевчук Е.П., Плотников В.А., Бектасова Г.С. Исследование диффузионных боридных слоев стали 20, полученных микродуговой наплавкой // Известия Алт. гос. ун-та. 2020. № 4 (114). DOI: 10.14258/izvasu(2020)4-09.
8. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. М., 1987.
9. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела : учеб. ; 3-е изд., стер. М., 2000.
10. Ормонт Б.Ф. Труды конференции по химии бора и его соединений. М., 1968.
11. Мерер Х. Диффузия в твердых телах. Долгопрудный, 2011.
12. Балгазин И.И., Саяпова В.В. Нахождение коэффициента диффузии методом Монте-Карло // Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн. 2018. № 5 (47).
13. Гурьев А.М., Лыгденов Б.Д., Гурьев М.А., Мэй Шунчи, Власова О.А. Борирование малоуглеродистой стали // Международный журнал экспериментального образования. 2015. № 12–4.
14. Быкова Т.М. Влияние химического состава стали на структуру и свойства диффузионных боридных покрытий : дисс. ... канд. технич. наук : 05.16.09. Екатеринбург, 2016.