

УДК 621.785.539

**С.М. Чернега, І.А. Поляков, О.О. Шульженко***Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»***КОМПЛЕКСНІ ДИФУЗІЙНІ БОРИДНІ ПОКРИТТЯ НА СТАЛІ 40X15Г8САФ**

*В даній роботі проведено дослідження з формування комплексних дифузійних боридних шарів порошковим методом на сталі 40X15Г8САФ. Розраховано величину коефіцієнту дифузії в різних фізико – хімічних умовах та термодинамічний потенціал протікання хімічних реакцій. Визначено фазовий склад отриманих шарів на сталі 40X15Г8САФ. Встановлено, що застосування зовнішнього магнітного поля (ЗМП) призводить до перерозподілу кількісного співвідношення боридних фаз в поверхневих шарах, зміни періодів кристалічної ґратки та підвищення коефіцієнту дифузії.*

*Ключові слова:* борування, боридний шар, дифузія, енергія Гіббса, фаза, магнітне поле

*Рис. 6. Табл. 1. Літ. 15.*

**С.М. Чернега, И.А. Поляков, Е.А. Шульженко****КОМПЛЕКСНЫЕ ДИФФУЗИОННЫЕ БОРИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА СТАЛИ 40X15Г8САФ**

*В данной работе проведено исследование по формированию комплексных диффузионных боридных слоев порошковым методом на стали 40X15Г8САФ. Рассчитано величину коэффициента диффузии в различных физико – химических условиях и термодинамический потенциал протекания химических реакций. Определены фазовый состав полученных слоев на стали 40X15Г8САФ. Установлено, что применение внешнего магнитного поля (ВМП) приводит к перераспределению количественного соотношения боридных фаз в поверхностных слоях, изменению периодов кристаллической решетки и повышению коэффициента диффузии.*

*Ключевые слова:* борирование, боридных слой, диффузия, энергия Гиббса, фаза, магнитное поле

**S.M. Chernega, I.A. Poliakov, O.O. Shulzhenko****COMPLEX DIFFUSION BORIDE COATINGS ON Cr-Mn-N STEEL**

*In this paper was investigated the formation of complex diffusion boride layers on metastable austenite Cr-Mn-N steel powder method. Calculate the value of the diffusion coefficient in different physical – chemical conditions and the thermodynamic potential chemical reactions. Defined phase composition layers obtained on the metastable austenite Cr-Mn-N steel. It is established that the application of an external magnetic field (EMF) leads to a redistribution of the proportion boride phases in the surface layers, changes the period of crystal lattice and increasing the diffusion coefficient.*

*Keywords:* boriding, boride layer, diffusion, the Gibbs energy, phase, the magnetic field

**Постановка проблеми.** Аустенітна хромомарганцева сталь відноситься до зносостійких сталей в яких метастабільний аустеніт в процесі експлуатації зазнає фазове перетворення з утворення  $\epsilon$  – мартенситу [1–3]. Однак в жорстких умовах інтенсивних навантажень при гідроабразивному зношуванні в різних корозійних середовищах, наприклад, як деталей гідрозатворної арматури із хромомарганцевої сталі, виникає проблема підвищення експлуатаційних характеристик [4–5]. Ефективним методом є застосування хіміко – термічної обробки (ХТО) з використанням бору та інших насичуючих елементів. ХТО дозволяє створити на поверхні матеріалу структуру, яка складається із високотвердих боридних фаз [6–9]. Проте багатокомпонентне дифузійне борування є досить енергозатратним процесом, тому для зменшення енергозатратності необхідно застосовувати методи для інтенсифікації процесу насичення. Одним із методів є застосування зовнішнього магнітного поля (ЗМП), так звана магнітотермохімічна обробка [10].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Аналіз літературних джерел показав, що в літературі практично немає даних по застосуванню комплексного насичення бором та міддю з одночасною дією магнітного поля, також в літературних джерелах відсутня інформація по впливу магнітного поля на розподіл елементів в боридному покритті.

**Постановка задач.** Для вирішення цієї задачі в роботі застосовували дифузійне комплексне насичення поверхневого шару сталі 40X15Г8САФ бором чи бором та міддю при одночасній дії ЗМП.

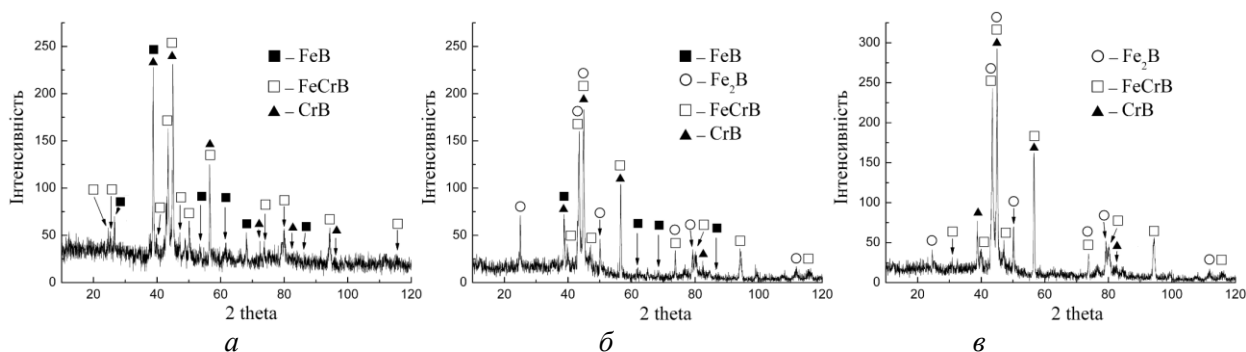
**Метою** даної роботи було дослідження дифузійних боридних та бороміднених покриттів на сталі 40X15Г8САФ, отриманих в різних фізико – хімічних умовах, а саме: проведення насичення без застосування зовнішнього магнітного поля (ЗМП) та при його одночасному накладанні.

**Виклад основного матеріалу.** Процеси борування та бороміднення здійснювали порошковим методом у спеціальному контейнері при температурі 975 °С протягом 2 та 6 годин з використанням плавких затворів. Насичення сталей бором, чи бором і міддю проводили в

порошкових сумішах на основі технічного карбіду бору  $B_4C$  з додаванням порошоків  $Cu_2O$ , як джерело міді, та фторопласту в якості активуючої добавки.

Для створення магнітного поля застосовували соленоїд, який складався із 635 витків шини алюмінієвого сплаву, розміром 10x20 мм; сила струму 60 А; магнітна індукція 35 мТл. Для магнітотермохімічної обробки в соленоїд поміщали високотемпературну піч з тиглями із запакованою в них насичуючою борувальною сумішшю із зразками сталі 40X15Г8САФ.

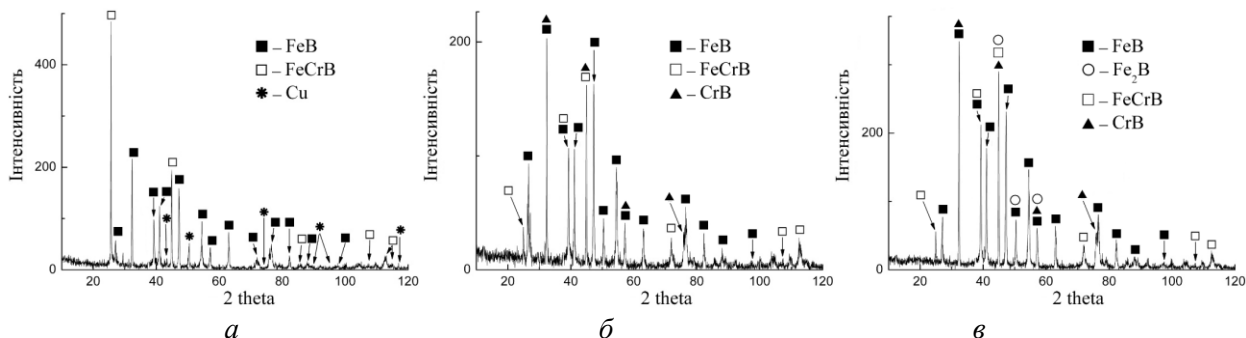
Рентгенофазовим аналізом сталі 40X15Г8САФ з дифузійним покриттям встановлено, що при боруванні без застосування ЗМП в поверхневому шарі до 10 – 15 мкм формуються фази FeB, (Fe, Cr)B та CrB (рис. 1, а). Пошаровий аналіз дифузійних боридних покриттів отриманих без дії ЗМП показав наступний фазовий склад: після зняття 15 мкм виявлено фази FeB, (Fe, Cr)B, CrB та  $Fe_2B$  (рис. 1, б); після зняття 20 мкм – (Fe, Cr)B, CrB та  $Fe_2B$  (рис. 1 в).



**Рис. 1.** Дифрактограми зняті з поверхні сталі 40X15Г8САФ з боридними покриттями отриманими після борування, тривалість насичення 5 год.: *а* – вихідні стан покриттів (після насичення); *б* – після зняття 15 мкм покриття; *в* – після зняття 20 мкм покриття

При дослідженні боромідних покриттів отриманих без дії ЗМП було встановлено наступний фазовий склад: в поверхневому шарі до 10 – 15 мкм – FeB, (Fe, Cr)B та Cu (рис. 2, а); після зняття 15 мкм – FeB, (Fe, Cr)B та CrB (рис. 2, б); після зняття 15 мкм – FeB, (Fe, Cr)B, CrB та  $Fe_2B$  (рис. 2, в).

В результаті пошарового аналізу виявлено наступний фазовий склад боромідненого покриття починаючи від поверхні: FeB, Cu  $\rightarrow$  (Fe, Cr)B  $\rightarrow$  CrB  $\rightarrow$   $Fe_2B$ .



**Рис. 2.** Дифрактограми зняті з поверхні сталі 40X15Г8САФ з боридними покриттями отриманими після комплексного насичення бором та міддю без дії ЗМП, тривалість насичення 5 год.: *а* – вихідні стан покриттів (після насичення); *б* – після зняття 15 мкм покриття; *в* – після зняття 15 мкм покриття. Дифракційні максимуми Cu відповідають кристалграфічним площинам: (111), (200), (220), (311)

При накладанні ЗМП спостерігається збільшення товщини боридного покриття і зокрема прошарку фази FeB. В результаті цього на дифрактограмах поверхневих шарів боридних покриттів, отриманих після борування в умовах дії ЗМП фіксується наявність фаз FeB, (Fe, Cr)B та CrB (рис. 3, а). Після зняття 12 мкм покриття було встановлено наступний фазовий склад: FeB, (Fe, Cr)B, CrB та  $Fe_2B$  (рис. 3, б). Зняття ще 15 мкм не показало зміни фазового складу (FeB, (Fe, Cr)B, CrB та  $Fe_2B$ ) (рис. 3, в).

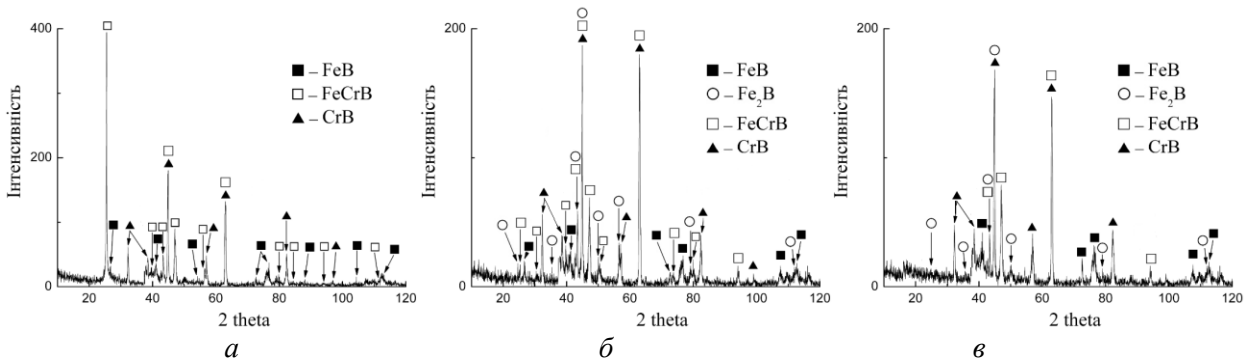


Рис. 3. Дифрактограми зняті з поверхні сталі 40X15Г8САФ з боридними покриттями отриманими після борування в умовах дії ЗМП, тривалість насичення 2 год: *а* – вихідні стан покриттів (після насичення); *б* – після зняття 12 мкм покриття; *в* – після зняття 15 мкм покриття

Після комплексного насичення бором та міддю в умовах дії ЗМП, оскільки формуються покриття більшої товщини, ніж при боруванні, то на дифрактограмах фіксуються фази FeB та Cu (рис. 4, а). Після зняття 10 мкм покриття було встановлено наступний фазовий склад: FeB, (Fe, Cr)B та Cu (рис. 4, б), а після зняття ще 15 мкм – FeB, (Fe, Cr)B, CrB та Cu (рис. 4, в).

Накладання ЗМП призводить до зростання окремих прошарків боридних фаз і перерозподілу кількісного співвідношення фаз в поверхневих шарах та зміни періодів кристалічної ґратки (табл.). При комплексному насиченні бором і міддю об'ємна частка міді в поверхневому шарі, за результатами рентгеноструктурних досліджень, становила 2 %, а при ХТО із накладанням ЗМП кількість мідної складової в поверхневій фазі FeB збільшилась до 5 %.

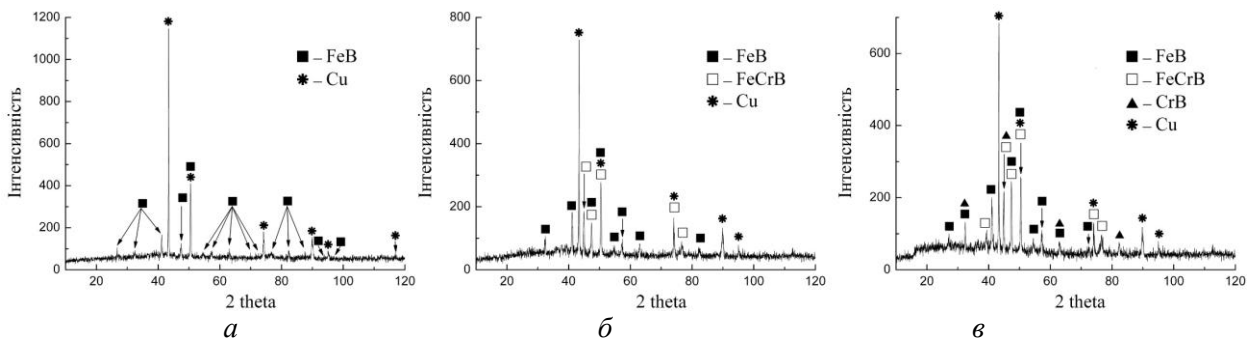


Рис. 4. Дифрактограми зняті з поверхні сталі 40X15Г8САФ з боридними покриттями отриманими після комплексного насичення бором та міддю в умовах дії ЗМП, тривалість насичення 2 год.: *а* – вихідні стан покриттів (після насичення); *б* – після зняття 10 мкм покриття; *в* – після зняття 15 мкм покриття. Дифракційні максимуми Cu відповідають кристалграфічним площинам: (111), (200), (220), (311), (222)

Боридні фази, що формуються в умовах дії магнітного поля мають менші об'єми елементарних кристалічних ґраток (табл.) та кристалітів (областей когерентного розсіювання).

В процесі формування боридних та бороміднених покриттів відбувається масообмін між поверхнею матеріалу й активним газовим середовищем, яке утворюється в реакційному просторі у процесі проходження хімічних реакцій. Ці реакції можуть проходити одночасно або послідовно, причому не тільки в об'ємі активної газової фази, але й на межі поділу з оброблюваним матеріалом, а також всередині останнього. Саме ці реакції суттєво впливають на перебіг процесу формування покриттів [11 – 15].

Проведенню експериментальних досліджень передувало визначення основних хімічних реакцій, які проходять у закритому реакційному середовищі за допомогою термодинамічного аналізу. В якості вихідних компонентів використовували порошки карбіду бору, оксиду міді та фторопласту, нагрів та витримка яких, у замкнутому реакційному просторі призводить до проходження великої кількості хімічних реакцій.

Було розраховано більше 100 окисно – відновлювальних реакцій, які проходять при комплексному насиченні сталей бором чи бором та міддю. Для визначення термодинамічної

можливості проходження хімічної реакцій, розраховували зміну термодинамічного потенціалу хімічних реакцій при різних значеннях температури за допомогою програми HSC 5.1 CHEMISTRY.

Таблиця 1.

**Параметри кристалічних ґраток фаз, області когерентного розсіювання та кількісний фазовий аналіз поверхні сталі 40X15Г8САФ після борування та бороміднення в різних фізико – хімічних умовах**

Процес насичення	Назва фази	Параметри кристалічної ґратки, Å			Об'єм (Å <sup>3</sup> )	Вміст фаз (%)	Області когерентного розсіювання (розміри кристалітів)
		a	b	c			
Борування без дії ЗМП	FeB	4,176	5,554	3,007	70	19	1214 ± 27
	FeCrB	14,619	7,287	4,213	449	11	122 ± 10
	CrB	2,994	7,820	2,895	68	69	174 ± 35
Борування при дії ЗМП	FeB	4,106	5,558	2,947	67	24	554 ± 14
	FeCrB	14,537	7,316	4,211	448	20	37,3 ± 8
	CrB	2,959	7,664	2,951	67	56	113,5 ± 8
Бороміднення без дії ЗМП	FeB	4,105	5,540	2,950	67	76	1251 ± 41
	FeCrB	14,520	7,370	4,142	443	22	255 ± 9
	Cu	3,615	3,615	3,615	47	2	-
Бороміднення при дії ЗМП	FeB	4,086	5,504	2,950	66	46	197 ± 15
	Cu	3,614	3,614	3,614	47	54	572 ± 81

У результаті досліджень було виокремлено групу реакцій обмінного типу, в яких термодинамічна ймовірність утворення продуктів взаємодії значно вища від решти реакцій (рис. 6).

1.  $14\text{Fe} + \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{B}_4\text{C} = 14\text{FeB} + 3\text{CO}(\text{g})$
2.  $28\text{Fe} + \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{B}_4\text{C} = 14\text{Fe}_2\text{B} + 3\text{CO}(\text{g})$
3.  $42\text{Fe} + 2\text{B}_2\text{O}_3 + 6\text{B}_4\text{C} = 14\text{Fe}_2\text{B} + 14\text{FeB} + 6\text{CO}(\text{g})$
4.  $7\text{Cr} + \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{B}_4\text{C} = 7\text{CrB}_2 + 3\text{CO}(\text{g})$
5.  $14\text{Cr} + \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{B}_4\text{C} = 14\text{CrB} + 3\text{CO}(\text{g})$
6.  $70\text{Cr} + 3\text{B}_2\text{O}_3 + 9\text{B}_4\text{C} = 14\text{Cr}_5\text{B}_3 + 9\text{CO}(\text{g})$
7.  $91\text{Cr} + 5\text{B}_2\text{O}_3 + 15\text{B}_4\text{C} = 14\text{Cr}_5\text{B}_3 + 14\text{CrB} + 7\text{CrB}_2 + 15\text{CO}(\text{g})$
8.  $7\text{Mn} + \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{B}_4\text{C} = 7\text{MnB}_2 + 3\text{CO}(\text{g})$
9.  $14\text{Mn} + \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{B}_4\text{C} = 14\text{MnB} + 3\text{CO}(\text{g})$
10.  $28\text{Mn} + \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{B}_4\text{C} = 14\text{Mn}_2\text{B} + 3\text{CO}(\text{g})$
11.  $49\text{Mn} + 3\text{B}_2\text{O}_3 + 9\text{B}_4\text{C} = 14\text{Mn}_2\text{B} + 14\text{MnB} + 7\text{MnB}_2 + 9\text{CO}(\text{g})$
12.  $3\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{Fe} = 6\text{Cu} + \text{Fe}_2\text{O}_3$
13.  $3\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{Cr} = 6\text{Cu} + \text{Cr}_2\text{O}_3$
14.  $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{Mn} = 4\text{Cu} + \text{MnO}_2$
15.  $7\text{Cu}_2\text{O} + \text{B}_4\text{C} = 14\text{Cu} + 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{CO}(\text{g})$
16.  $13,86\text{Fe} + \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{B}_4\text{C} + 14\text{Cr} = 12,6\text{Fe}_{1,1}\text{Cr}_{0,9}\text{B}_{0,9} + 3\text{CO}(\text{g})$
17.  $14\text{Fe} + \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{B}_4\text{C} + 14\text{Cr} = 14\text{FeCrB} + 3\text{CO}(\text{g})$

Як видно з рис. 5 та рис. 6, термодинамічна ймовірність утворення боридних фаз FeB, Fe<sub>2</sub>B, CrB, FeCrB із підвищенням температури зростає про що свідчить зменшення вільної енергії Гіббса.

З отриманих даних можна зробити висновок, що при одночасному насиченні сталі 40X15Г8САФ бором чи бором та міддю на поверхні формується покриття, яке складається з боридів FeB, FeCrB, CrB та Fe<sub>2</sub>B, а при комплексному насиченні бором та міддю також з'являється ймовірність присутності у дифузійному шарі скупчень міді. Згідно рис. 5 (г) Cu<sub>2</sub>O може вступати в

реакцію із Fe, Cr, Mn,  $\text{V}_4\text{C}$  з утворенням атомарної Cu, яка і дифундує в поверхневі шари дифузійного боридного покриття.

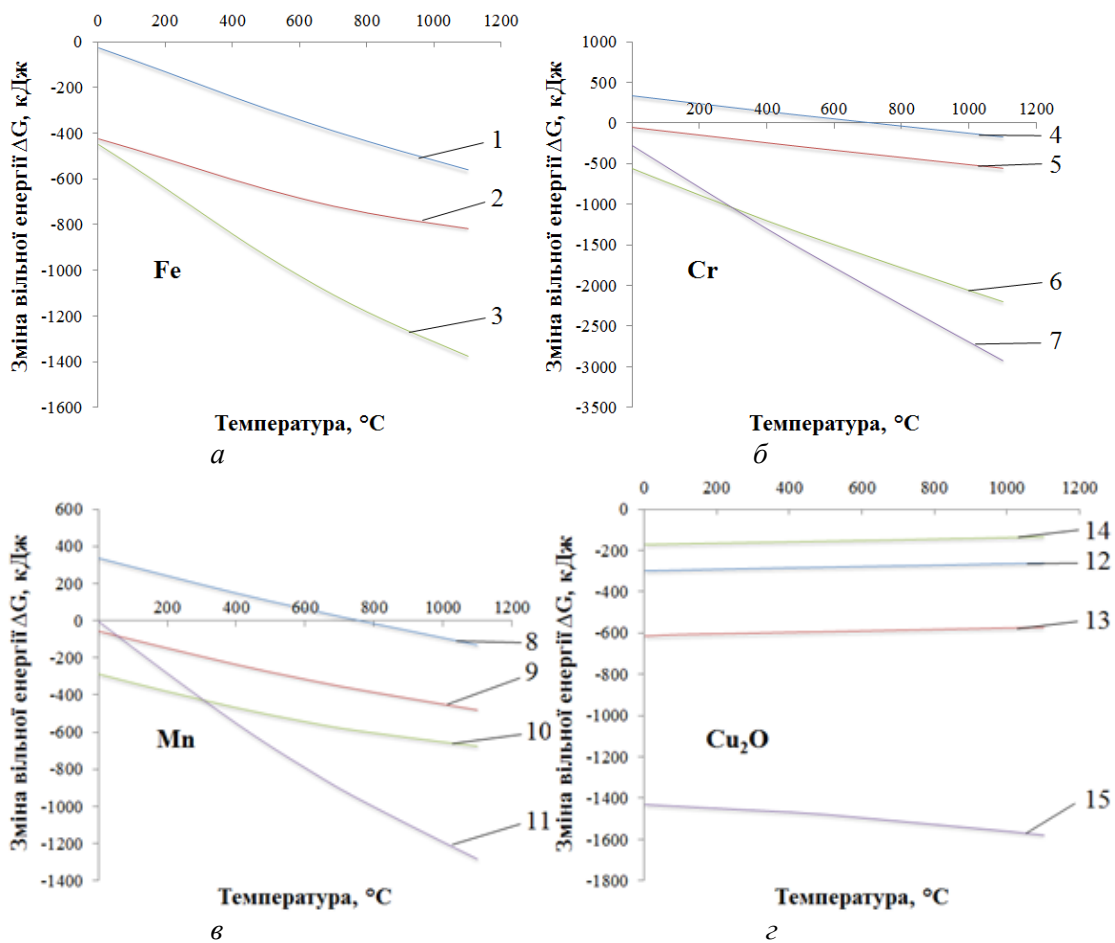


Рис. 5. Залежність зміни вільної енергії утворення боридних фаз від температури: а – Fe, б – Cr, в – Mn, з –  $\text{Cu}_2\text{O}$   $\text{Cu}_2\text{O}$  (1 – 15 – номер термохімічних реакцій)

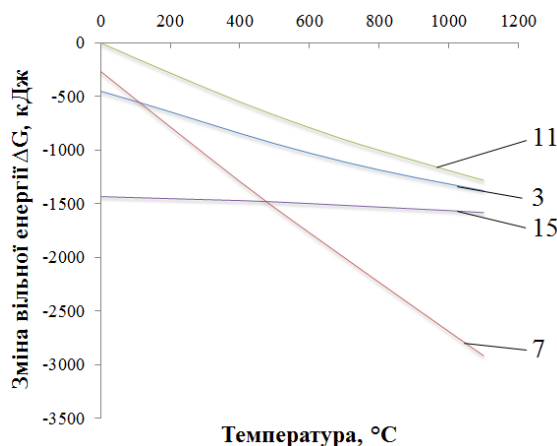


Рис. 6. Залежність зміни вільної енергії утворення боридних фаз від температури  $\text{Cu}_2\text{O}$  (3, 7, 11, 15 – номер термохімічних реакцій)

Відповідно до рис. 6 можна стверджувати, що так як для реакції 7 отримано саме більше від'ємне значення енергії Гіббса при 975 °С, то ймовірно ця реакція буде протікати першою з утворенням бориду CrV. Наступною згідно розрахунку буде протікати реакція 3 з утворенням боридів FeV та  $\text{Fe}_2\text{V}$ .

$\text{FeCrV}$  це нестехіометричне з'єднання і для нього неможливо розрахувати значення енергії Гіббса, але так як рентгенофазовий аналіз показав існування такого з'єднання, то можна стверджувати, що  $\Delta G$  цього з'єднання менше 0.

Використовуючи первісну функцію Крампа, що отримується з дифузійного рівняння Фіка для одновимірної задачі, було розраховано коефіцієнти дифузії В та Сu при проведенні борування та бороміднення без застосування ЗМП та при його одночасній дії [16].

Встановлено, що при дифузійному боруванні без дії ЗМП коефіцієнт дифузії бору змінюється від  $2,4 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с в поверхневих шарах (5 – 15 мкм) до  $1,1 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/с в шарах, що межують із матрицею (50 мкм). Накладання магнітного поля призводить до збільшення коефіцієнту дифузії і при боруванні з одночасною дією ЗМП він змінюється від  $1,3 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с до  $2,2 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с.

Також було розраховано коефіцієнт дифузії міді при боромідненні без дії ЗМП та при його одночасній дії. Встановлено, що коефіцієнт дифузії міді при боромідненні без дії ЗМП змінюється від  $7,8 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/с до  $8,8 \cdot 10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с, тоді як накладання магнітного поля призводить до зростання коефіцієнту дифузії міді в поверхневому шарі матеріалу, при цьому  $k_d$  змінюється від  $4,1 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с до  $2,8 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/с.

**Висновки.** Пошаровим рентгеноструктурним методом встановлено фазовий склад боридних і бороміднених покриттів отриманих на сталі 40X15Г8САФ без та в умовах дії ЗМП. Знайдено кореляцію між фазовим складом боридних фаз та термодинамічними розрахунками перебігу хімічних реакцій при дифузійному боруванні та боромідненні сталей. Застосування зовнішнього магнітного поля призводить до зростання прошарків боридних фаз в покритті. Спостерігається збільшення кількісного вмісту фази FeB і на дифрактограмах поверхневих шарів боридних покриттів, отриманих після борування в умовах дії ЗМП фіксуються фази FeB, (Fe, Cr)B та CrB, а після комплексного насичення бором та міддю в умовах дії ЗМП – FeB та Cu. Встановлено, що застосування ЗМП призводить до зростання коефіцієнтів дифузії бору та міді на порядок.

#### Список використаних джерел:

1. Чернега С.М. Кавітаційна стійкість метастабільної аустенітної сталі 40X18Г15АФЛ легованої азотом / С.М.Чернега, І.Ф. Кірчу, А.П. Величко // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Серія машинобудування. – К.: НТУУ «КПІ». – 2011. – Т2, 61. – С. 152 – 154.
2. Малинов Л.С. Экономнолегируемые сплавы с мартенситными превращениями и упрочняющие технологии / Л.С. Малинов, В.Л. Малинов. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2007. – 352 с.
3. Чейлях А.П. Использование термодинамической обработки для регулирования метастабильности аустенита и повышения свойств сталей и чугунов / А.П. Чейлях // Вестник Приазовского государственного технического университета: сб. науч. тр. – Мариуполь, 2000. – Вып. 10. – С. 88 – 93.
4. Малинов Л. С. Износостойкие марганцовистые стали с метастабильным аустенитом / Л. С. Малинов, В. Л. Малинов // Металлургические процессы и оборудование. – 2014. – № 2. – С. 19 – 25.
5. Малинов Л.С. Получение высокой прочности и пластичности в хромомарганцевых сталях с нестабильным аустенитом за счет обработок, оптимизирующих интенсивность мартенситного превращения при нагружении / Л.С. Малинов, В.И. Коноп, К.Н. Соколов // Тез. докл. Всесоюз. научн.-техн. конф. «Новые стали и сплавы в машиностроении». – Ижевск, 1975. – С 31 – 34.
6. Кухарева Н.Г. Борирование углеродистых и легированных сталей в кипящем слое / Н.Г. Кухарева, С.Н. Петрович, Н.А. Галынская, В.Ф. Протасевич, Т.Н. Смирнова // Наука и Техника. – № 5. – 2012. – С. 11 – 17.
7. Костик В.О. Формирование микроструктуры борированного слоя на поверхности углеродистой конструкционной и инструментальной сталях из обзоров при печном нагреве / В.О. Костик, О.В. Сапуцкая, Е.А. Костик // Харьков: Восточно – Европейский журнал передовых технологий. – 17. – № 5/1. – 2005. – С. 63 – 68.
8. Чернега С.М. Комплексне насичення вуглецевої сталі бором і міддю / С.М. Чернега, І.А. Поляков, М.А. Красовський // Луцький національний технічний університет «Наукові нотатки». – 2015. – Вип. 49. – С. 165–171.
9. Похмурский В.И. Повышение долговечности деталей машин с помощью диффузионных покрытий / В.И. Похмурский, В.Б. Далисов, В.М. Голубец. – К.: Наук. думка, 1980. – 188 с.
10. Бернштейн М.Л. Термическая обработка стальных изделий в магнитном поле / М.Л. Бернштейн, В.Н. Пустовой. – М.: Машиностроение, 1987. – 254 с.
11. Иванцов А.Е. Бориды: Тематическая консультация для студентов механических специальностей / А.Е. Иванцов, Г.А. Рожкова. – Казань: Казанский государственный технологический университет, 2006. – 19 с.
12. Самсонов Г.В. Бориды / Г.В. Самсонов, Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов. – М.: Атомиздат, 1975. – 375 с.
13. Matkovich V.I. Boron and Refractory Borides / V.I. Matkovich. – Berlin: Springer-Verlag, 1977. – 656 pp. – ISBN 978 – 3 – 642 – 66622 – 3.
14. Amberger E. Boron: Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Supplement Vol. 2: Elemental Boron. Boron Carbides / E. Amberger, W. Stumpf. – Berlin: Springer, 1981. – 242 pp.
15. David R.L. CRC handbook of chemistry and physics / Lide R. David, Boca Raton. – CRC Press: Taylor and Francis Group, 2008. – 89th edition. – 2736 pp. – ISBN 978 – 1420066791.
16. Николаев Л.А. Физическая химия / Л.А. Николаев, В.А. Тулупов. – М.: Высшая школа, 1967. – 467 с.

Стаття надійшла до редакції 22.04.2016.