

УДК: 538.911:621.793.1

ISSN 1729-4428 (Print)
ISSN 2309-8589 (Online)

С.А. Князєв, Г.О. Князєва, В.В. Субботіна, О.О. Волков, В.А. Рябоштан

Вдосконалення технології отримання борованих і силіцьованих шарів та порівняння їх властивостей

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, annapostelnik@ukr.net

В статті представлені результати досліджень отримання однофазного боридного шару та твердо-газофазного силіціювання на вуглецевій конструкційній сталі. Показано вплив зернистості порошків і складу насичуючої суміші на структуру та властивості дифузійних покриттів. Порівняно властивості отриманих поверхневих структур з покриттями нітриду хрому, отриманого методом PVD. Встановлено можливість отримання товстих дифузійних однофазних боридних та силіцидних шарів, що за рівнем механічних і хімічних характеристик не поступаються нітридним, отриманим іонно-плазмовим осадженням. Показано наявність у силіцидному шарі 75,7% FeSi, 19,6% Si₂CN₄ та 4,8% Al₅Fe фаз, що забезпечило високі показники стійкості до окислення при температурі 1000°C.

Ключові слова: сталь, боридний шар, силіціювання, металографічні дослідження, пористість, інструментальне інденування, нітрид хрому.

Подано до редакції 10.12.2024; прийнято до друку 11.06. 2025.

Вступ

Сучасне машинобудування представляє нові, підвищені вимоги до конструкційних матеріалів. Зростають потреби у підвищенні стійкості до зношування у екстремальних умовах, термостійкості, жаростійкості, жароміцності та хімічної стійкості матеріалів. Сталі займають міцні позиції у сегменті конструкційних матеріалів. В той же час широке використання нікелю, ніобію, молібдену, вольфраму, ванадію та кобальту стримується економічними аспектами. Тому, актуальним залишається проблематика модифікування поверхні, яка дозволяє використовувати технологічні і недорогі матеріали. Значну роль відіграє доступність технічної реалізації того чи іншого методу. Відомо, що технології хіміко-термічного дифузійного насичення є простими в реалізації. В роботі розглянуто отримання боридних і силіцидних дифузійних шарів, властивості яких порівняно з властивостями нітриду хрому, отриманого методом PVD. Для порівняння обраний PVD метод, який дозволяє отримати гарні властивості покриттів: висока твердість, зносостійкість, гарна

адгезія, але даний метод потребує більш складної техніки.

Боридні шари мають високі показники зносостійкості, стійкі до температур 800 °С, однак крихкі внаслідок наявності бориду FeB на поверхні [1, 2]. Силіцидні шари окалиностійкі при високих температурах до 1000 °С, тверді і зносостійкі, однак мають підвищену пористість. Відомі твердофазні і газофазні методи отримання боридних і силіцидних шарів, які потребують довготривалого перебування у насичуючому високотемпературному середовищі, що негативно впливає на мікроструктуру основного матеріалу (укрупнення структурних складових внаслідок збиральної рекристалізації мікроструктури) [3-5]. Тому метою роботи було удосконалення процесів насичення, зі зменшенням негативних рис кожної з розглянутих технологій, визначення структури покриттів і порівняння властивостей шарів з шаром нітриду хрому, отриманого методом PVD.

I. Матеріали та методи дослідження

Існує потреба в визначенні температур та інших

параметрів спікання порошків на основі карбіду бору [6], що використовується у хіміко-термічній обробці, а саме у твердофазному стані. Помічений ефект спікання порошків суттєво ускладнює процес насичення сталей бором та іноді призводять до нерівномірного дифузійного шару. Відомі деякі рекомендації щодо заходів по боротьбі з цим явищем, а саме: вводять до складу порошків інертні складові (наприклад, корунд), зменшують шорсткість поверхні тощо [7, 8]. Ці заходи суттєво зменшують активність насичуючого середовища, сповільнюють процес борування, збільшують тривалість витримки при нагріванні, збільшують номенклатуру порошків, що ускладнює технологічний процес їх приготування та збільшують трудоемність підготовчих операцій на деталях, що оброблюються. Викликає практичний та науковий інтерес проблеми спікання порошків, визначення температурного порогу спікання порошків різноманітних фракцій.

Дослідження проводились на сталі 40 (0,44% C; 0,19% Si; 0,51% Mn; 0,01% Cr; 0,01% Ni; 0,011% Cu; 0,01% Al; 0,001% S; 0,0026% P визначено оптико-емісійним спектрометром SPECTRO LAB LAVM11), ферито-перлітного класу з початковим дрібним ферито-перлітним зерном.

Перед насиченням всі зразки шліфувались наждаковим папером зернистістю P100 та P320.

Борування проводилось при різних температурах з 850 до 950 °C протягом 1,5; 3 та 5 годин з пасти на основі порошку 60% B₄C, 15% NaF 5%, CuCl₂ та 10% Al(OH)₃ у негерметичному контейнері. У окремих експериментах карбід бору використовувався з різною зернистістю: 160 мкм; 100 мкм; 80 мкм; 60 мкм; 50 мкм; 30 мкм; суміш 30 + 160 мкм.

Силіцидне покриття отримано при насиченні з технічного кремнію з додаванням 5% (ваг.) хлористого амонію і 20% інертного наповнювача (мертелі). Зразки з порошковою сумішшю поміщались у подвійний контейнер і витримувались протягом 5 годин при 900 °C.

Металографічні дослідження зразків проводились на металографічному мікроскопі ІЕ-200. Для досліджень зразки заливались у холоднотвердіючу пластмасу марки Latacrl з наступним виготовленням поперечних шліфів. Шліфи виготовлялись наступним чином: шліфування на верстаті, послідовне шліфування на водостійкому папері зернистістю P100,

P320, P600, P800, P1000, P1500, P2500, P3000, P5000, полірування на вологому войлоку. Травлення проводилось у 4% розчині азотної кислоти у спирті.

Вимірювання твердості проводилося на твердомірах Роквелл, ПМТ-3, інструментальної твердості на приладі Nanoscan – 4D (індентор – пірамідка Берковича, навантаження 500 мН, витримка при максимальному навантаженні 15 секунд).

Рентгеноструктурний аналіз проведено на дифрактометрі ДРОН-3 та ДРОН-4 з цифровим збором даних у мідному випромінюванні.

II. Результати та обговорення

2.1. Дослідження зразків з боридними шарами.

Для вирішення поставлених задач були проведені попередні експерименти по боруванню з порошків різної зернистості. Використані порошки карбіду бору з зернистістю 160, 100, 80, 60, 50, 30 мкм. Крім того, при обробці було використано відпрацьований порошок з зернистістю 160 мкм, а також суміш порошків 30 та 160 мкм.

Для гарантованого спікання процес борування проведено при 1000 °C протягом 1,5 години з охолодженням з пічкою.

На всіх зразках отримано боровані шари, мікроструктури деяких з них показані на Рис. 1.

Вимір макротвердості (Рис. 2) показав, що найбільшу твердість мають зразки боровані з порошків фракційного складу 160, 50, 30 мкм, при цьому на зразку 2 спостерігаються сколи та тріщини, а значення макротвердості перевищують допустимі значення шкали HRA (ISO 6508-1 Metallic materials — Rockwell hardness test - Part 1: Test method). Данні стовпчастої діаграми були взяті як відправний пункт для подальших досліджень механізму спікання.

Насичення бором проводилися в інтервалі температур 850...950 °C протягом різного часу: при 900°C протягом 3х та 5ти годин; при 950 °C протягом 3х та 1,5 години.

На графіку (Рис. 3) представлені дані щодо розподілу мікротвердості для експериментів з варіюванням тривалості процесу борування та температури.

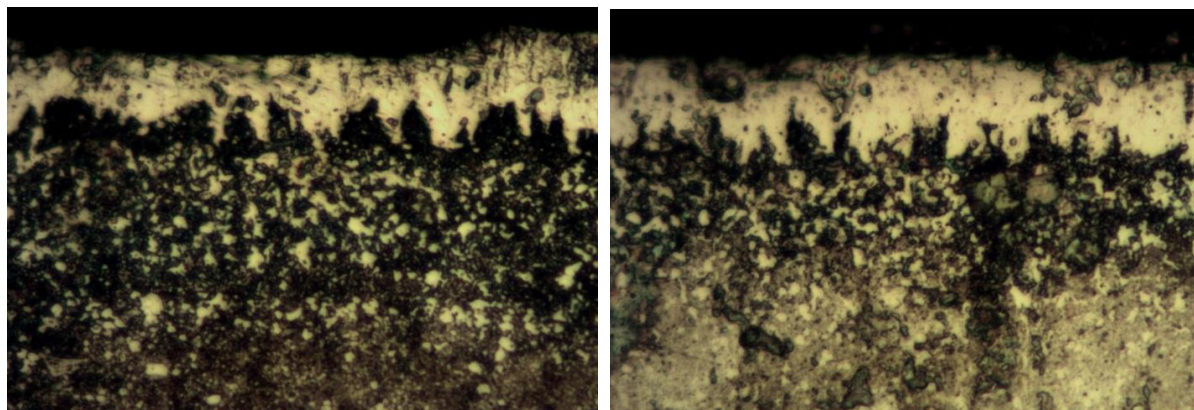


Рис. 1. Боровані шари, отримані на сталі з зернистістю карбіду бору 160 та 50 мкм відповідно (x500).

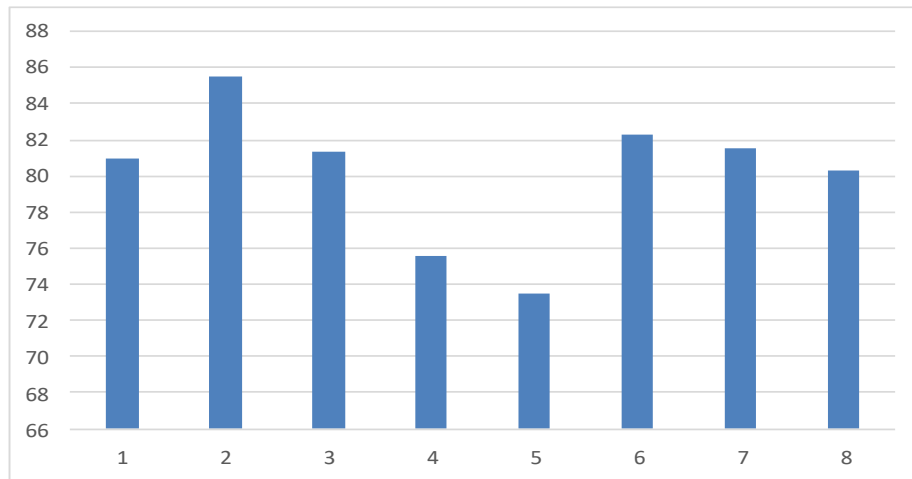


Рис. 2. Рівень макротвердості (HRA) на борованих зразках: 1 – відпрацьований порошок; 2 – 160 мкм; 3 – 100 мкм; 4 – 80 мкм; 5 – 60 мкм; 6 – 50 мкм; 7 – 30 мкм; 8 – суміш 30 + 160 мкм.

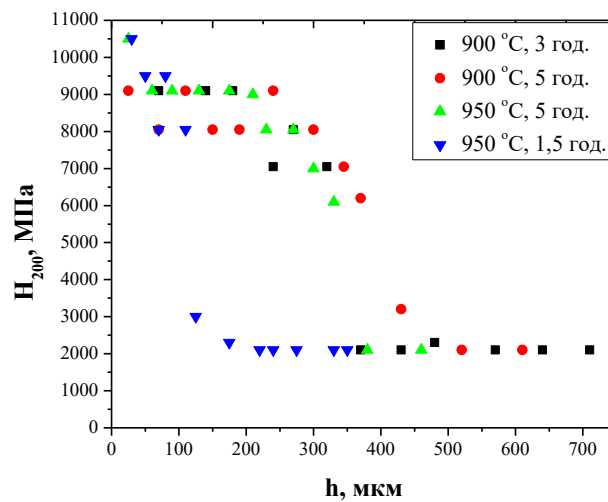


Рис. 3. Розподіл мікротвердості по глибині борованого шару за різними режимами.

В результаті експериментів отримано боридні шари товщиною 100 – 350 мкм. При 850 °С борований шар практично не формується.

Дані по розподілу мікротвердості показують, що при температурі 950 °С формується шар боридів з мікротвердістю вище 10000 МПа, а при 900 °С - нижче 10000 МПа. Товщина зміцненого шару істотно залежить від тривалості процесу насичення. Найбільшу мікротвердість мали зразки боровані при 950 °С. Зменшення тривалості процесу з 5 годин до 1,5 години призводило до зменшення товщини шару від 350 до 100 мкм.

Нижче представлена мікроструктура, де застосоване спеціальне «кольорове» травлення для ідентифікації природи фаз.

Як видно з мікроструктури, представленій на Рис. 4, відсутності процесу спікання дозволило отримати якісний суцільний шар значної товщини (порядка 150 мкм). Завдяки кольоровому травленню і певній якості реакції борид Fe_2B пофарбувався у коричневий колір. Голки твердого розчину залишилися світлими. Рентгеноструктурний аналіз підтверджує наявність бориду Fe_2B на поверхні зразків.

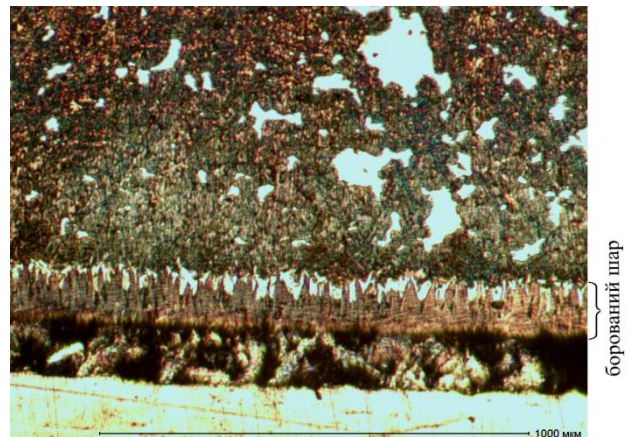


Рис. 4. Мікроструктура борованого шару, після кольорового травлення (x100).

Результати вимірювання поверхневої твердості: 933 HV (при навантаженні 200 г), 1275,8 HV (72,4 HRC) (при навантаженні 1 кг), 75 HRC (~514 HV) (при навантаженні 60 кг) - починається продавлювання шару. Зразки після борування і подальшого гартування: 1411,2 HV (при навантаженні 1 кг) і 77 HRA.

В експериментах з різними температурами, для мінімізації ефекту спікання і налипання порошку на поверхню зразків, рекомендовано використовувати різні фракції порошку: при 870°C – 30 мкм, при 890°C – 50 мкм, при 900°C – 60 мкм, при 915°C – 80 мкм, при 930°C – 100 мкм, при 950°C – 160 мкм.

Таким чином, встановлено, що процеси спікання суттєво погіршують умови дифузійного насичення бором. Для уникнення цього негативного явища для певної фракції карбіду бору вибирають ту температуру, котра не призводить до спікання.

Різниця температур спікання для порошоків різної фракції становить 70°C. Зменшення температур на 70°C не призводить до зменшення дифузійної активності, а виграш від відсутності процесу спікання дозволяє отримати боридні шари з високими показниками.

Також допоміжну роль відіграє незначне дифузійне насичення міддю і алюмінієм, які напевно стимулюють дифузійну активність бору і рециркуляцію елементів-транспортів – фтору та хлору, що беруть участь у перенесенні бору до поверхні насичення.

2.2. Визначення властивостей однофазного боридного шару.

Для визначення механічних характеристик однофазного борованого шару проведено ряд випробувань на зразках з боридом Fe₂B. Проведено інструментальне ідентування з визначенням інструментальної твердості та модуля Юнга: $H_1 = 14,57$ ГПа, $E = 293$ ГПа.

Ознаки появи мікротріщин з'являються при навантаженні 360 мН і глибині впровадження індентору 1075 нм. Приблизна протяжність мікротріщин 30 нм. Ці показники говорять про високі характеристики тріщиностійкості і можливість зберігати цілісність мікооб'єктів при впровадженні гострих, твердих часток під високим притомним навантаженням.

Визначено параметри зносостійкості при сухому абразивному зношуванні. Результатами випробувань на абразивне зношування є показники втрати маси. Випробування проводили у потоці піску, який подавався під тиском повітря через сопло. Сопло було направлено по нормалі до поверхні і під кутом 45°. За 10 годин абразивної дії втрати маси становили: $\Delta m_{90} = 0,0045$ г; $\Delta m_{45} = 0,0375$ г. Таким чином, показано високу зносостійкість боридного шару Fe₂B в умовах абразивного зношування.

Додатково проаналізовано дані щодо коефіцієнту термічного розширення (КТР) бориду Fe₂B в порівнянні з іншими популярними конструкційними матеріалами. Достатньо високими значеннями КТР володіє алюміній і його сплави:

23,1 x 10⁻⁶ 1/K (300 °C). Приблизно таке ж значення має борид FeB: 23 x 10⁻⁶ 1/K (600 °C), що обумовлює часте сколювання поверхневого борованого шару. Такі матеріали погано працюють в зазорах і потребують їх збільшення. Залізо і сплави на його основі мають менший КТР: 12 x 10⁻⁶ 1/K (800 °C), однак їх властивості вичерпано. Меншим КТР володіє нітрид титану: 9,35 x 10⁻⁶ 1/K (1100 °C), однак його отримання

технологіями PVD потребує складного обладнання і економічно не завжди є вигідним. Ще меншим КТР володіє титан: 7,7 x 10⁻⁶ 1/K – 10,4 x 10⁻⁶ 1/K (20 - 700°C), однак проблема титану і його сплавів – легка схоплюваність при припрацюванні. В той же час борид Fe₂B має достатньо низький КТР: 7,65 x 10⁻⁶ 1/K (900°C) [9].

2.3. Отримання силіцидного шару та його властивості.

Силіцидне покриття отримано при насиченні з технічного кремнію з додаванням 5% (ваг.) хлористого амонію і 20% інертного наповнювача (мертелі). Зразки з порошковою сумішшю поміщались у подвійний контейнер і витримувались протягом 5 годин при 900 °C. При застосуванні дрібної фракції кремнію (30 мкм) спостерігалось спікання корки на поверхні внаслідок інтенсивної реакції переносу хлориду кремнію і накопиченню атомарного кремнію на поверхні. Дифузійний відтік кремнію вглиб матеріалу при цьому зменшується, що також сприяє утворенню спіченої корки. Збільшення зернистості кремнію до 150 мкм усуває проблему корки, однак на поверхні все ще присутні окремі впечені зерна кремнію. На Рис. 5 представлено мікроструктуру силіцьованого шару на сталі 40.

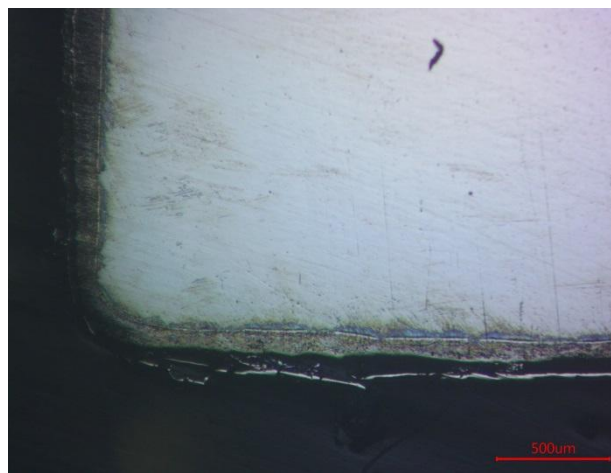


Рис. 5. Шар силіциду по периметру зразка (шліф без травлення) (x50).

Шар силіциду достатньо щільний, зберігається на кутах переходу 90° без сколювань, навіть після процедури виготовлення шліфа, що говорить про непогану адгезійну міцність покриття. Саме покриття має товщину 100 – 200 мкм з мікротвердістю на поверхні $H_{100} 25185$ МПа.

Для підтвердження фазової природи покриття проведено рентгеноструктурний аналіз, результати якого представлено на Рис. 6. Розшифрування дифрактограми здійснювалося у програмі Match!4, яке показало наявність переважаючої фази силіциду заліза FeSi. Аналіз інтенсивності ліній показав, що загалом дифузійний шар складається з 75,7% FeSi, 19,6% Si₂CN₄ та 4,8% Al₅Fe. Утворення Si₂CN₄ пояснюється наявністю хлористого амонію у складі порошку насичення та процесів зустрічної дифузії у поверхні сталі в процесі нагріву. Алюміній у фазі Al₅Fe з'явився з мертелі, яка використовувалась як

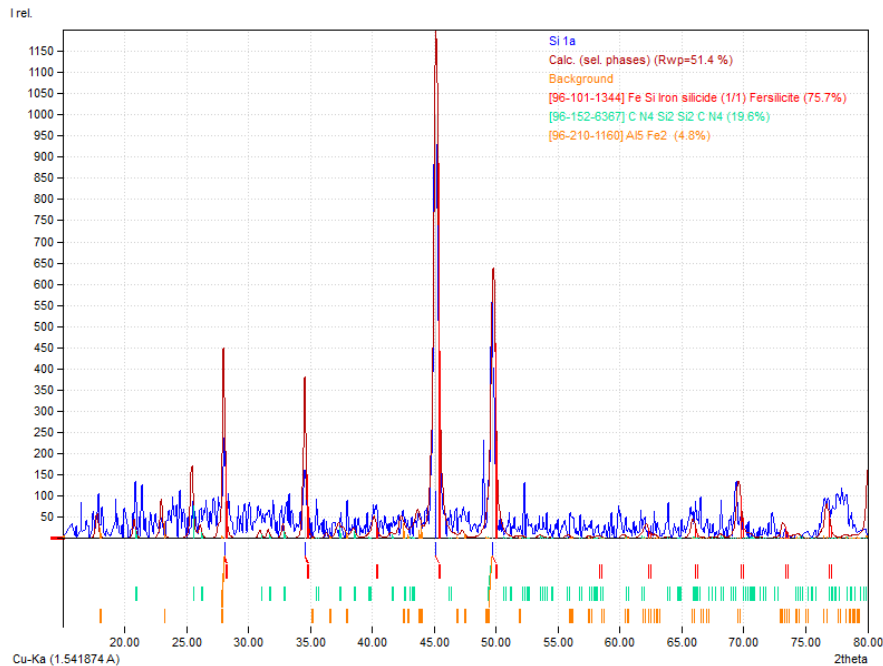


Рис. 6. Дифрактограма силіцидного шару з вирівняним фоном та штрих діаграмою фаз – кандидатів.

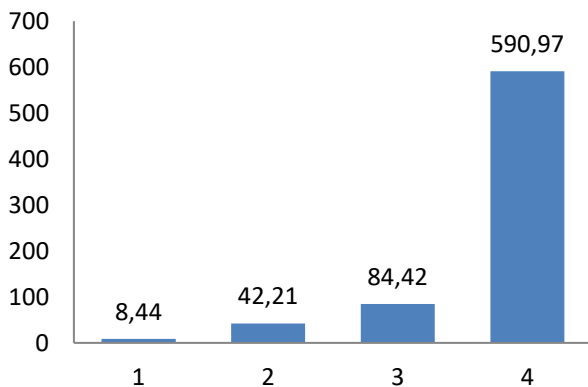


Рис. 7. Приріст маси (г/м²) зразків при 1000°C протягом 10 годин ($\pm 0,01$ г): 1 – силіцидний шар; 2 – боридний шар Fe₂B; 3 – шар CrN (PVD) наведено для порівняння; 4 – сталь 40.

добавка проти спікання, однак, як виявив експеримент, щонайменше одна складова бере участь у хімічних реакціях та процесах насичення. Виходячи з фазового складу вагові частки елементів розподілені наступним чином: Fe 52,5%, Si 34,2%, N 8,8%, Al 2,6%, C 1,9%.

Хоча зазвичай силіцидні шари характеризуються високою пористістю [10] та схильністю до сколювання і відшарування, у даному випадку потенційно пористі ділянки заповнені супутніми фазами, такими як Si₂CN₄ та Al₅Fe. Таким чином, показано принципову можливість отримання силіцидних покриттів зі зменшеною пористістю.

2.4. Окалиностійкість силіцидних, боридних та нітридних покриттів.

Проведено випробування зразків з різними покриттями на сталі у окисному середовищі при 1000°C протягом 10 годин. Зразки зі сталі 40 попередньо зважувались. Силіцидний шар складався

переважно з FeSi і мав товщину 100 – 200 мкм, боридний шар складався з Fe₂B і мав товщину 150 – 200 мкм, нітридний шар складався з CrN отриманий катодним розпиленням і мав товщину 10 мкм вказано для порівняння. Порівняльні показники випробувань представлено на Рис. 7.

Найменші приріст маси мав силіційований шар 8,44 г/м² на якому формувалась захисна плівка, переважно з SiO₂. Цей показник у боридного шару на порядок більший і становить – 42,21 г/м² що пояснюється формуванням менш стійкого окисного шару B₂O₃.

CrN хоча має у два рази менший показник приросту маси – 84,42 г/м² (в порівнянні з борованим), однак і товщина нітриду хрому у 15 – 20 разів менші, ніж борованого. В окремих випадках отримання шару з мінімальною зміною розмірів деталі, як у випадку шару CrN, може бути головним фактором у виборі технології захисного покриття. Однак складність обладнання для реалізації нанесення PVD покриття зменшує привабливість, щодо його застосування.

Висновки

1) Боридні шари однофазного складу товщиною 150 – 200 мкм можливо отримати протягом 1,5 годин при 950 – 1000°C. Можливе зниження температури насичення підбором фракційного складу карбіду бору, а також сумісним насичення бором, міддю та алюмінієм з утворенням порівняно товстих дифузійних шарів.

2) Боридний шар Fe₂B має високі показники твердості, модуля пружності, товщини, абразивної стійкості та окалиностійкості.

3) Силіційовані шари належної якості можуть бути утворені при нагріві 900°C протягом 5 годин.

4) Встановлено фазовий склад силіційованих шарів: 75,7% FeSi; 19,6% Si₂CN₄ та 4,8% Al₅Fe, який в

свою чергу забезпечив найвищу окислостійкість, в порівнянні з борованими шарами та шаром CrN отриманим методом PVD, з втратою маси на рівні 8,44 г/м².

Робота виконана в рамках Project EU #3055 EURIZON “Combined technologies of metallic surface modification by micro-arc oxidation and boriding for critical machine parts with high contact loads” та проекту Національного фонду досліджень України “Дослідження та розробка установки для відновлення елементів військової техніки шляхом дискретно-континуального зміцнення конструкцій” за реєстраційним номером №2023.04/0036.

Висловлюємо подяку авторам програмного забезпечення Match!4 Dr. Klaus Brandenburg та Dr. Holger Putz за надання ліцензії.

Князєв С.А. – докторант кафедри матеріалознавства;
Князєва Г.О. доктор філософії, доцент кафедри матеріалознавства;
Субботіна В.В. доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри матеріалознавства;
Волков О.О. кандидат технічних наук, доцент кафедри матеріалознавства;
Рябоштан В.А. – доктор філософії, старший викладач кафедри матеріалознавства.

- [1] J. Martínez-Trinidad, R. Marquez-Cortés, L.A. Moreno-Pacheco, F. Alonso-Cruz, W.D. Wong-Angel, R.A. García-Leon, *Effect of the impact angles on the erosion wear resistance of borided AISI 4140 steel*, Results in Engineering, 26, 104962 (2025); <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2025.104962>.
- [2] T. Guo, Y. Chen, Ch. He, Z. Liang, Q. Zhao. Effects of boriding and nitriding on the corrosion and erosion behavior of martensitic heat-resistant steels in the supercritical CO₂ at 600°C, Corrosion Science Volume, 252, 112966 (2025); <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2025.112966>.
- [3] A. Milinovi, J. Stojić, I. Kladari, B. Matijević. *Evaluation of boride layers on C70W2 steel using a new approach to characterization of boride layers*, Materials, 15, 3891 (2022); <https://doi.org/10.3390/ma15113891>.
- [4] Jin-Kook Yoon, Ji-Young Byun, Gyeung-Ho Kim, Jong-Kwon Lee, Ho-Sang Yoon, Kyung-Tae Hong. Formation process and microstructural evolution of Ni-silicide layers grown by chemical vapor deposition of Si on Ni substrates, Surface and Coatings Technology, 168, 241–248 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00269-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00269-X).
- [5] S. Knyazev, R. Rebrova, V. Riumin, V. Nikichanov, A. Rebrova. *Establishment of structure and operational properties of borated layers on 40X steel obtained from paste by induction heating*, Functional Materials, 28(1), 76–83 (2021); <https://doi.org/10.15407/fm28.01.76>.
- [6] K. Inoue, A. Itoh, M. Mizokami, M. Hirai. *Evaluation of boron evaporation kinetics from stainless-steel–B4C alloy during steam oxidation at high temperatures*, Journal of Nuclear Materials, 603, 155456 (2025). (<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2024.155456>).
- [7] Y. E. Guerri, B. Mebarek, M. Keddad. *Confrontation of linear versus nonlinear approach in Fe₂B boride layer thickness predictions*, Zastita materijala, 65 (1): 97 (2024); <https://doi.org/10.62638/ZasMat1016>.
- [8] M. Tacikowski, G. Łukaszewicz, M. Kulka, R. Diduszko, T. Wierzcho. The Effect of Chemical composition on the microstructure and properties of multicomponent nickel-based boride layers produced on C45 steel by the hybrid method, Coatings, 14, 197 (2024); <https://doi.org/10.3390/coatings14020197>.
- [9] E. Hernández-Sánchez, J. C. Velázquez. *Kinetics of growth of iron boride layers on a low-carbon steel surface*, Laboratory unit operations and experimental methods in chemical engineering (2018); <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.73592>.
- [10] Z. Liu, T. Guo, J. Jia, X. Nan, R. Zhang, X. Yi. *Effect of siliconizing temperature on microstructure and performance of alloy silicide layer on 347H stainless steel surface by melting salt non-electrolysis method*, Surface and Coatings Technology, 502, 1311937 (2025); <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2025.131937>.

S.A. Kniaziev, H.O. Kniazieva, V.V. Subbotina, O.O. Volkov, V.A. Riaboshan

Improving the technology of producing boron and siliconized layers and comparing their properties

National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Kharkiv, Ukraine, annapostelnik@ukr.net

The paper presents the results of studies of single-phase boride layer formation and solid-gas siliconization on carbon structural steel. The influence of powder grain size and composition of the saturating mixture on the structure and properties of diffusion coatings is shown. The properties of the obtained surface structures are compared with those of PVD-obtained chromium nitride coatings. The possibility of obtaining thick diffusion single-phase boride and silicide layers that are not inferior in mechanical and chemical characteristics to nitride layers obtained by ion-plasma deposition was established. The presence of 75.7% FeSi, 19.6% Si₂CN₄ та 4.8% Al₃Fe phases in the silicide layer was shown, which provided high oxidation resistance at a temperature of 1000 °C.

Keywords: steel, boride layer, siliconization, metallographic studies, porosity, tool indentation, chromium nitride.