

Влияние фторида алюминия на фазовый состав, параметры кристаллической решетки борированных порошковых углеродистых сталей

А. А. Мамонова

Приведены результаты рентгеноструктурного исследования диффузионного слоя и переходной зоны боридных покрытий, полученных насыщением порошковых углеродистых сталей. Установлено существенное влияние на формирование фазового состава и на параметры кристаллической решетки борированных железоуглеродистых порошковых сплавов количества диффузионного активатора AlF_3 в борировующей смеси. Увеличение содержания активатора до 3% (мас.) приводит к активизации процесса борирования с образованием твердого боридного покрытия и борокарбидов в переходной зоне.

Ключевые слова: борид железа, карбоборид, фазовый состав, параметры кристаллической решетки.

Соединения железа и легирующих сталь соединений с бором (бориды) представляют собой обширный класс материалов, которые находят все большее применение в новой технике. Многообразие свойств металлоподобных боридных фаз обусловлено особым характером химической связи. Поскольку металлоподобные соединения образуются только на основе переходных металлов с недостроенной d - или f -оболочкой, главной их особенностью является участие в организации связи не только наружных валентных электронов, но и более глубоко расположенных электронов недостроенных d - или f -уровней. Большое число комбинаций электронных переходов, характер которых определяется положением элементов в периодической системе, обуславливает непрерывно-дискретный характер изменения типа связи в бориде от ионного до ковалентно-металлического [1, 2].

Борсодержащие сплавы на основе железа обладают повышенными твердостью, прочностью и износостойкостью. Наиболее эффективным борсодержащим соединением для легирования порошковых сталей является карбид бора [3]. Для борирования металлов и сплавов существуют различные методы. Легирование порошковых материалов значительно облегчает применение лигатур, вводимых в шихту вместо смеси элементарных порошков [4]. Термическим синтезом смесей порошков железа с карбидом бора получена борсодержащая лигатура на основе железоуглеродистых сплавов [5]. Исследовано влияние содержания карбида бора в шихте, температуры синтеза, плотности брикетов из порошковой шихты на структуру, фазовый состав получаемых лигатур [6, 7].

В настоящее время успешно используется борирование металлических порошковых систем в их твердофазном состоянии. При этом большое практическое значение имеет исследование фаз, образующихся в системе Fe—В, поскольку борирование стали является одним из основных методов создания на поверхности деталей высокотвердого и износостойкого слоя, который состоит в основном из боридов железа. Замедленное охлаждение

после диффузионной выдержки, вследствие уменьшения растворимости бора в железе, приводит к выделению богатой бором фазы [8, 9].

В процессе борирования углеродистых сталей наблюдается отеснение углерода из боридного слоя в переходную зону, непосредственно под борированным слоем образуется повышенное количество цементита [10]. Наряду с боридными фазами зафиксированы более сложные соединения: борный цементит, карбоборид со сложной кубической решеткой типа Cr_{23}C_6 [2, 11]. По данным Г. В. Самсонова, углерод повышает твердость боридной фазы. При диффузии бора в углеродистую сталь могут образовываться легированные углеродом бориды [12]. Результаты, полученные авторами работы [13], свидетельствуют, что борирование спеченных материалов может быть эффективным методом повышения долговечности ряда деталей машин, инструмента и оснастки, изготавливаемых методом порошковой металлургии. Однако структурные особенности диффузионной зоны твердого раствора бора в стали, определяющие механические свойства всего борированного слоя и переходной зоны, влияющие на прочность связи слоя боридов и основы, что сказывается на работоспособности борированных деталей, исследованы недостаточно. При прочих равных условиях борирования существенное влияние на структуру и свойства борированных сталей оказывает наличие в борированной смеси галогенидов — активаторов.

Цель работы — рентгеноструктурное исследование влияния количественного содержания в борированной смеси фторида алюминия AlF_3 (активатор) на формирование фазового состава, параметры кристаллической решетки формирующихся фаз диффузионного слоя и переходной зоны порошковых углеродистых сталей.

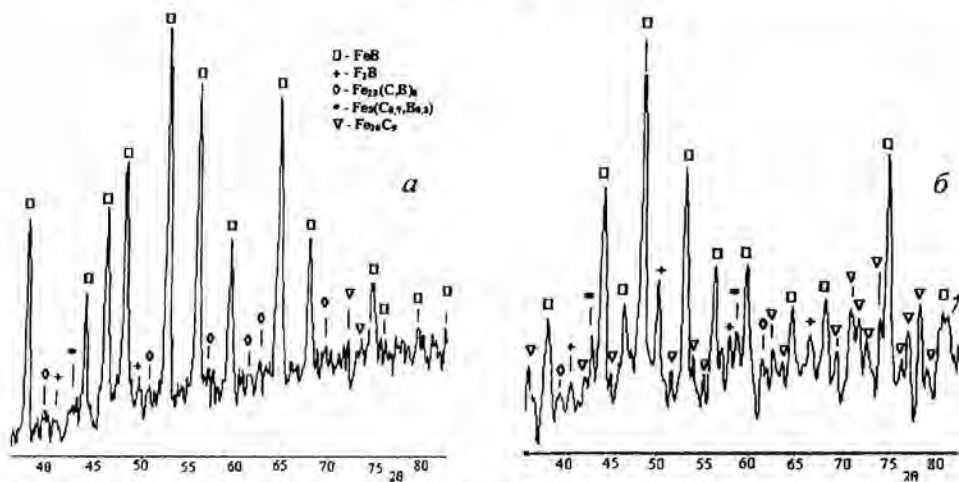
Исследовали борированные образцы стали У8. Спекание и борирование образцов совмещены в едином процессе. Основным компонентом в борированных смесях был порошок V_4C . В качестве активирующего элемента использовали фторид алюминия AlF_3 , при помощи которого в процессе его термического разложения осуществлялась доставка атомарного бора к поверхности образца. Соотношение содержания фторида алюминия в исходной борированной смеси исследованных образцов равно 1 : 2 и отвечает образцам № 1 (1 таблетка) и № 4 (2 таблетки) [13]. Рентгенофазовый анализ борированного слоя образцов (с поверхности цилиндрического образца) и переходной зоны (со среза по кругу цилиндра) проводили на дифрактометре ДРОН-3 в отфильтрованном кобальтовом излучении в диапазоне углов $20\text{--}130^\circ$. Идентификацию фаз осуществляли с использованием соответствующих компьютерных программ.

Результаты рентгеноструктурного исследования борированных образцов свидетельствуют о формировании боридного слоя на образцах независимо от состава используемых борированных смесей. Рентгеновские спектры покрытий представлены в основном линиями, соответствующими соединению FeB с орторомбической кристаллической решеткой. Однако активность насыщающей среды обуславливает особенности формирования фазового состава покрытий и переходной зоны.

Дифракционная картина поверхности покрытия образца № 4 представлена в основном линиями борида FeB . Рефлексы слабой

интенсивности, характеризующие соединение Fe_2B , фиксируются в небольшом количестве. Наряду с моноборидом FeB присутствует карбоборид $Fe_{23}(C, B)_6$ со сложной кубической решеткой. Размытость линий карбоборидов $Fe_{23}(C, B)_6$, незначительная интенсивность характеризует их как дисперсные включения. В рентгеновском спектре диффузионного слоя образца № 1 количество рефлексов соединения Fe_2B увеличилось, повысилась их интенсивность. Следовательно, покрытие образца с меньшим содержанием активатора в борировующей смеси состоит из боридов FeB и Fe_2B , с преимущественным содержанием FeB . В спектре практически отсутствуют борокарбидные выделения, но фиксируется углеродистая фаза $Fe_{20}C_9$ (рисунок, *а, б*).

Параметры кристаллической орторомбической решетки, рассчитанные для моноборида FeB диффузионного слоя образцов № 4 и 1, свидетельствуют об их искажении в кристаллографическом направлении (010) (табл. 1). Причем существенное искажение претерпевает решетка FeB покрытия образца № 4. Отклонения экспериментальных численных значений параметров орторомбической решетки моноборидов от табличных данных обусловлены, очевидно, легированием боридов углеродом. Такие выводы наблюдались в экспериментах Г. В. Самсонова и других исследователей. При этом повышается твердость боридной фазы. Анализ экспериментальных значений параметров тетрагональной решетки борида Fe_2B диффузионного слоя образца № 1 также свидетельствует об искажении кристаллической решетки Fe_2B в результате легирования углеродом. Из карбидосодержащих соединений в диффузионном слое образца № 4, исходная шихта которого содержала наибольшее количество фторида алюминия, зафиксирована фаза с кубической решеткой карбоборида $Fe_{23}(C, B)_6$. Экспериментальная величина параметра кубической решетки карбоборида $Fe_{23}(C, B)_6$ характеризует отклонение от стехиометрического состава карбоборида. Заниженная экспериментальная величина параметра решетки карбоборида $Fe_{23}(C, B)_6$ обусловлена недостаточным содержанием бора в карбобориде.



Фрагменты диффрактограмм боридных покрытий на железоуглеродистых образцах после насыщения различными борировующими смесями: *а* — порошок B_4C , 2 таблетки AlF_3 (образец № 4); *б* — порошок B_4C , 1 таблетка AlF_3 (образец № 1).

Т а б л и ц а 1. Фазовый состав диффузионной зоны борированных образцов и параметры кристаллической решётки формирующихся фаз

Образец	Фазовый состав (тип решетки)	Параметры решётки, нм	
		эксперимент	табличные
№ 1 с минимальным количеством AlFe ₃ в борирующей смеси	FeB (орторомбическая)	$a = 0,39797$ $b = 0,55160$ $c = 0,29440$	$a = 0,4053$ $b = 0,5490$ $c = 0,2945$
	Fe ₂ B (тетрагональная)	$a = 0,5132$ $c = 0,4220$ $c/a = 0,82$	$a = 0,5099$ $c = 0,4240$ $c/a = 0,83$
	Fe ₃ (B _{0,7} C _{0,3}) (орторомбическая)	следы	_____
	Fe ₂₀ C ₉ (тип решётки не указан)	_____	_____
№ 4 с максимальным количеством AlFe ₃ в борирующей смеси	FeB (орторомбическая)	$a = 0,40631$ $b = 0,59601$ $c = 0,2841$	$a = 0,4053$ $b = 0,5490$ $c = 0,2945$
	Fe ₂ B (тетрагональная)	Следы	_____
	Fe ₂₃ (CB) ₆ (кубическая)	$a = 1,0559$	$a = 1,059$

Известно, что характерной особенностью переходной зоны является наличие углерода, который образует с железом карбиды типа Fe₃C, Cr₂₃C₆, легируемые, в свою очередь, бором. Структурно-свободный цементит существенно изменяет характер усвоения бора: наряду с образованием борида Fe₂B, выделяющегося из твердого раствора в результате охлаждения после диффузионной выдержки, бор легирует цементит с формированием тройной борокарбидной фазы. Как свидетельствуют рентгеноструктурные исследования переходной зоны образцов № 4 и 1, количество активатора AlF₃ в борирующей смеси оказывает влияние на формирование фазового состава и параметры решетки образующихся химических соединений. Так, в переходной зоне образца № 4 рентгенографически установлено наличие следующих фаз: борид Fe₂B с тетрагональной решеткой, бороцементит Fe₃(B_{0,7}C_{0,3}) с орторомбической решеткой, карбоборид Fe₂₃(C, B)₆ со сложной кубической решеткой (табл. 2). В переходной зоне образца № 1, в исходной шихте которого содержалось минимальное количество AlF₃, фиксируются борид железа Fe₂B с тетрагональной решеткой и бороцементит Fe₃(B_{0,7}C_{0,3}) с орторомбической.

Т а б л и ц а 2. Фазовый состав переходной зоны борированных образцов и параметры кристаллической решётки формирующихся фаз

Образец	Фазовый состав	Параметры решётки, нм	
		эксперимент	табличные
№ 1 с минимальным количеством $AlFe_3$ в борировуемой смеси	FeB (орторомбическая)	Следы	
	Fe_2B (тетрагональная)	$a = 0,5162$ $c = 0,42857$ $c/a = 0,83$	$a = 0,5099$ $c = 0,4240$ $c/a = 0,83$
	$Fe_3(B_{0,7}C_{0,3})$ (орторомбическая)	$a = 0,5366$ $b = 0,6510$ $c = 0,44762$	$a = 0,5371$ $b = 0,6711$ $c = 0,4481$
	Fe_3C (орторомбическая)	$a = 0,5090$ $b = 0,6748$ $c = 0,4523$	
	$\alpha-Fe$	$a = 0,28749$	$a = 0,28655$
№ 4 с максимальным количеством $AlFe_3$ в борировуемой смеси	Fe_2B (тетрагональная)	$a = 0,50924$ $c = 0,43002$ $c/a = 0,84$	$a = 0,5099$ $c = 0,4240$ $c/a = 0,83$
	$Fe_{23}(CB)_6$ (кубическая)	$a = 1,0585$	$a = 1,0599$
	$Fe_3(B_{0,7}C_{0,3})$ (орторомбическая)	$a = 0,5227$ $b = 0,6590$ $c = 0,44898$	$a = 0,5371$ $b = 0,6711$ $c = 0,4481$
	$\alpha-Fe$	$a = 0,28681$	$a = 0,28655$

Выделяющийся из твердого раствора борид Fe_2B в переходной зоне, как правило, обладает повышенным содержанием бора. В представленном эксперименте это подтверждается существенным увеличением параметров решетки борида Fe_2B (табл. 2). Для борида Fe_2B образца с большим содержанием AlF_3 в исходной шихте характерно увеличение параметра c , практически неизменный параметр a и отношение $c/a = 0,84$. Кроме повышенного содержания бора в решетке борида, легирование борида Fe_2B возможно также углеродом. Полученные данные согласуются с результатами работ [1, 2, 12 и др.]. Наличие в переходной зоне цементита приводит к его легированию бором. Бор может замещать до 80% углерода в цементите без изменения его орторомбической решетки.

Эта тройная фаза названа бороцементитом $Fe_3(C, B)$. Соответственно изменяются параметры решетки: параметр a увеличивается, параметры b и c уменьшаются, повышается твердость борированного цементита [14]. Из анализа экспериментальных данных параметров орторомбической решетки борированного цементита обоих образцов (табл. 2) следует, что произошло замещение части углерода в цементите бором. Этот процесс замещения наиболее активно протекает в переходной зоне образца № 1, в исходной шихте которого содержалось минимальное количество AlF_3 . Параметры орторомбической решетки борированного цементита близки к подобным величинам бороцементита состава $Fe_3(B_{0.7}C_{0.3})$. Повышенное содержание AlF_3 в исходной шихте образца № 4 приводит к формированию в переходной зоне, кроме борида Fe_2B и бороцементита, борокарбида $Fe_{23}(C, B)_6$ со сложной кубической решеткой, практически стехиометрического состава (табл. 2).

Параметры решетки железа в исходной шихте, переходной зоны образцов с максимальным и минимальным содержанием AlF_3 соответственно равны: 0,28655, 0,28681 (№ 4) и 0,28749 нм (№ 1). Формирование многофазового состава в переходной зоне образца № 4 приводит к обеднению α -Fe твердого раствора легирующими элементами. Это снижает параметр его кристаллической решетки по сравнению с аналогичной величиной α -Fe твердого раствора образца № 1 (табл. 2). Несмотря на выделение из α -Fe сложного твердого раствора ряда химических соединений, рассчитанные параметры решетки ферритной фазы свидетельствуют о наличии в решетке железа легирующих элементов. Очевидно, это можно объяснить облегченной миграцией углерода в α -Fe, обусловленной термодинамической активностью углерода в присутствии бора, либо дополнительной деформацией кристаллической решетки железа растворенными атомами бора, установленной авторами работы [8].

Выводы

Количество активирующего реагента AlF_3 оказывает существенное влияние на формирование фазового состава и параметры кристаллической решетки химических соединений, образующихся в диффузионном слое и переходной зоне. Увеличение содержания активатора приводит к активизации процесса борирования с образованием очень твердого покрытия, состоящего из боридов, и к наличию борокарбидов в переходной зоне.

Увеличение содержания активатора AlF_3 в борированной смеси способствует при охлаждении после диффузионной выдержки более активному выделению легирующих элементов из α -Fe твердого раствора в переходной зоне с образованием карбоборидных фаз, сопровождаемому снижением параметра решетки α -Fe твердого раствора.

1. Самсонов Г. В., Серебрякова Т. И., Неронов В. А. Бориды. — М.: Атомиздат, 1975. — 376 с.
2. Глухов В. П. Боридные покрытия на железе и стали. — К.: Наук. думка, 1970. — 208 с.
3. Туров Ю. В., Хусид Б. М., Ворошин Л. Г. и др. Структурообразование при спекании порошковой композиции железо—карбид бора // Порошковая металлургия. — 1991. — № 6. — С. 25—31.
4. Острик П. Н., Гасик М. М., Пирог В. Д. Металлургия губчатых и порошковых лигатур. — К.: Техніка, 1992. — 127 с.

5. Баглюк Г. А., Напара-Волгина С. Г., Вольфман В. И. и др. Термический синтез порошковых лигатур // Порошковая металлургия. — 2009. — № 7/8. — С. 13—17.
6. Баглюк Г. А., Мамонова А. А., Хоменко А. И. Рентгенофазовый анализ синтезированных порошковых лигатур системы Fe—B₄C // Металлофизика и новейшие технологии. — 2010. — 32, № 7. — С. 927—937.
7. Баглюк Г. А., Напара-Волгина С. Г., Мамонова А. А. и др. Исследование зависимости свойств спеченных борсодержащих сталей от условий синтеза и содержания используемых лигатур // Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2011. — № 1. — С. 57—61.
8. Гринберг Е. М., Чиркова Ф. В. Особенности распределения бора в сплавах на основе железа // Защитные покрытия на металлах. — К.: Наук. думка, 1978. — С. 37—39.
9. Brown A., Garnis J. D., Honeycombe R. W. K. The distribution of boron in pure iron // Metal Sci. — 1974. — 8, No. 10. — P. 317—320.
10. Балтер М. А., Дукаревич И. С., Гольдштейн Л. Я. // Металловедение и терм. обработка металлов — 1964. — 12.
11. Тарасов С. Ю., Трусова Г. В., Колубаев О. В., Сизова О. В. Структурные особенности боридных покрытий триботехнического назначения // Там же. — 1995. — № 6. — С. 35—39.
12. Самсонов Г. В., Цейтина Н. Я. К вопросу о механизме поверхностного насыщения железа и стали бором // Физика металлов и металловедение. — 1955. — 1, № 2. — С. 303—306.
13. Баглюк Г. А., Мамонова А. А., Пятачук С. Г., Сосновский Л. А. Формирование боридных покрытий на порошковых углеродистых сталях // Порошковая металлургия. — В печати.
14. Nicholson M. // J. of Metals. — 1957. — No. 1.

Вплив фториду алюмінію на фазовий склад, параметри кристалічної ґратки боридних порошкових вуглецевих сталей

А. А. Мамонова

Наведено результати рентгеноструктурного дослідження дифузійного шару та перехідної зони боридних покриттів, одержаних насиченням порошкових вуглецевих сталей. Встановлено суттєву залежність формування фазового складу, параметрів кристалічної ґратки боридних залізовуглецевих порошкових сплавів від кількості дифузійного активатора AlF₃ в борируючій суміші. Збільшення вмісту активатора до 3% (мас.) приводить до активізації процесу борування з утворенням боридного твердого покриття та наявності борокарбідів в перехідній зоні.

Ключові слова: борид заліза, карбоборид, фазовий склад, параметри кристалічної ґратки.

Effect of aluminum fluoride on the phase composition, lattice parameters borated carbon steels

A. A. Mamonova

The results of X-ray diffraction studies of the diffusion layer and the transitional zone of boride coatings obtained by saturation of powdered carbon steels. Significant influence on the phase composition and crystal lattice parameters of iron-carbon alloys has borated activator of AlF₃ in boriruyuschey mixture. The increase of the activator to 3% by weight leads to the activation process to form a solid boriding boride coating and the presence of borocarbides in the transition zone.

Keywords: iron boride, karboborid, phase composition, lattice parameters.