

*к.т.н., доц. Ершов В.М.
(ДонГТУ, Алчевск, Украина)*

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ БОРИДОВ ЖЕЛЕЗА

Приведені результати високотемпературного рентгенівського дослідження термічного розширення кристалічних ґрат бориду заліза. Показано, що коефіцієнт термічного розширення ромбічного і тетрагона бориду близькі по значенням до термічного коефіцієнта для ферритної фази.

Проблема и ее связь с научными и практическими задачами.

Борирование стали относится к самым эффективным методам повышения твердости и износостойкости деталей [1]. Упрочнение поверхностных слоев стальных деталей при борировании объясняется образованием специальных боридных фаз: моноборида с ромбической решеткой – FeB и тетрагонального борида Fe₂B. Эти бориды присутствуют в поверхностном слое совместно с ферритной фазой [2].

Прочность сцепления борированного слоя с материалом детали весьма высокая, однако при нагреве слоя, из-за возможной разницы в коэффициентах термического расширения сопрягающихся фаз, в нем могут создаваться значительные упругие напряжения, приводящие к пластической деформации и вероятному сколу упрочненного слоя.

Для прогнозирования возможных напряжений в фазах борированного слоя необходимо знать величины коэффициентов термического расширения этих фаз.

Анализ исследований и публикаций.

Известно [3], что железо образует с бором ряд соединений, среди которых наибольшее значение для химико-термической обработки стали имеет моноборид FeB, содержащий 16,25 вес. % B и борид Fe₂B с 8,84 вес %B.

Моноборид FeB имеет сложную орторомбическую решетку B27 с параметрами: $a = 0.405$ нм; $b = 0.550$ нм; $c = 0.295$ нм, а борид Fe₂B обладает сложной тетрагональной решеткой типа CuAl₂ с параметрами: $a = 0.5109$ нм; $b = 0.4249$ нм. [4].

Термическое расширение вышеназванных боридов изучено крайне слабо. Так, согласно данных монографии Г.В.Самсонова [4]. Линей-

ный коэффициент термического расширения монокарбида железа находится в пределах от 9.5 до $12.5 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$, а у тетрагонального карбида – от 8.0 до $11.8 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$. Причем здесь нет ссылки на возможную анизотропию термического расширения кристаллической решетки боридов.

Кроме того, нужно учесть и ту особенность поведения термического расширения металлических фаз, что при нагреве величина их коэффициента термического расширения может заметно возрасти. Поэтому необходимо оценить термическое расширение боридов в широком температурном интервале от 20 до 700°C , когда начинается диссоциация боридов [3].

Постановка задачи.

Задачей настоящего исследования является измерение коэффициента термического расширения боридов (далее – $\bar{\alpha}_T$) методом высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии.

Изложение материала и его результаты.

Для получения боридов использовали плоские образцы малой толщины (до 1 мм) из технически чистого железа (менее 0.04% С).

Борирование образцов проводили по двум вариантам: по первому варианту насыщение бором осуществляли электролизным методом в расплаве буры (75%) и карбида бора (25%), что давало (согласно данных работы [1]) 100% моноборида на поверхности; по второму варианту – безэлектролизным методом в ванне того же состава, что должно было обеспечить получение 100% тетрагонального борида в поверхностном слое. Наши эксперименты показали наличие в поверхностном слое образцов смеси боридов с явным преимуществом одного из вышеназванных боридов. Тем более, что кроме боридов в поверхностном слое регистрировалось и небольшое количество феррита.

После завершения режима насыщения бором, образцы промывались в горячей воде и готовились к рентгеновскому исследованию.

Рентгеновская съемка производилась на дифрактометре ДРОН-1.5 в фильтрованном железном излучении. На гониометре дифрактометра была установлена вакуумная высокотемпературная приставка УВД-2000, в которой производился ступенчатый нагрев (через 100°C) борированных образцов и рентгенографирование. Высокоточная система автоматизации приставки позволяла поддерживать температуру образца с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$.

Для расчета межплоскостных расстояний в решетке боридов, а соответственно и параметров их кристаллической решетки, были выбраны наиболее сильные дифракционные линии K_α -серии: для моноборида – это (022) , (122) и (212) ; для тетрагонального борида (123) и (004) .

Решая систему уравнений по методу Гаусса-Крамера для измеренных по дифрактограммам межплоскостных расстояний, находили значения параметров решетки для соответствующего борида.

В таблице 1 приведены типичные данные расчета параметров решетки боридов для серии из 3-х экспериментов.

Таблица 1 – Температурная зависимость параметров решетки ромбического и тетрагонального боридов железа.

Температура нагрева, °С	Параметры решетки борида FeB, нм, (± 0.0001 нм.)				Параметры решетки борида Fe ₂ B, нм, (± 0.0001 нм)		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Объем ячейки нм ³ · 10 ⁻³	<i>a</i>	<i>c</i>	Объем ячейки, нм ³ · 10 ⁻³
20	0.4036	0.5435	0.2961	64.95	0.5136	0.4252	112,16
100	0.4041	0.5440	0.2964	65,13	0.5139	0.4256	112,39
200	0.4044	0.5450	0.2970	65.46	0.5145	0.4259	112.74
300	0.4052	0.5455	0.2975	65.76	0.5151	0.4262	113.08
400	0.4061	0.5455	0.2974	65.88	0.5160	0.4264	113.53
500	0.4072	0.5470	0.2976	66.28	0.5164	0.4267	113.78
600	0.4090	0.5530	0.2970	67.17	0.5172	0.4270	114.22
700	0.4119	0.5560	0.2965	67.90	0.5171	0.4276	114.31

Из данных таблицы следует, что у моноборида железа параметры решетки *a* и *b* непрерывно возрастают с подъемом температуры, а параметр *c* до 300⁰С возрастает и после дальнейшего нагрева – убывает. При этом объем элементарной ячейки борида непрерывно растет

Аналогичная зависимость параметров решетки от температуры нагрева обнаруживается и у тетрагонального борида (табл. 1).

Далее по значениям параметров кристаллической решетки боридов рассчитывали средний коэффициент термического расширения $\bar{\alpha}_t$ по основным кристаллографическим направлениям прямоугольной системы координат. Расчет $\bar{\alpha}_t$ вели по известным формулам [5,6]:

$$\text{для направления [100]} - \bar{\alpha}_t = \Delta a / a \cdot \Delta t^{-1};$$

$$\text{для направления [010]} - \bar{\alpha}_t = \Delta b / b \cdot \Delta t^{-1};$$

$$\text{для направления [001]} - \bar{\alpha}_t = \Delta c / c \cdot \Delta t^{-1},$$

где Δa , Δb , Δc – величины разности параметров решетки при определенной температуре по отношению к соответствующим параметрам при комнатной температуре.

Данные расчета коэффициентов $\bar{\alpha}_t$ для основных кристаллографических направлений в решетке боридов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Средние коэффициенты термического расширения $\bar{\alpha}_t$ боридов для различных кристаллографических направлений

Температурный интервал, °С	$\bar{\alpha}_t \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ для борида FeB			$\bar{\alpha}_t \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ для борида Fe ₂ B	
	[100]	[010]	[001]	[100]	[001]
20 - 100	14.2	11.5	8.4	7.3	11.7
20 - 200	10.3	15.3	16.9	9.7	9.1
20 - 300	13.7	13.1	16.9	10.4	8.4
20 - 400	15.9	9.7	11.5	12.3	7.4
20 - 500	18.3	13.4	10.5	11.4	7.3
20 - 600	22.8	30.1	5.2	12.1	7.3
20 - 700	30.1	33.8	2.0	10.0	7.9

Из данных таблицы 2 видно, что у моноборида с ромбической кристаллической решеткой проявляется слабо выраженная анизотропия термического расширения. Так, при нагреве идет непрерывное увеличение $\bar{\alpha}_t$ по направлению [100], а в других направлениях - мало заметное изменение или даже уменьшение значений $\bar{\alpha}_t$. Выше 500°С моноборид резко увеличивает термическое расширение, что на наш взгляд свидетельствует о начале процессов диссоциации соединения.

При нагреве у тетрагонального борида отмечается рост коэффициента термического расширения по направлению [100], в то время как в направлении [001] идет уменьшение $\bar{\alpha}_t$ с последующей стабилизацией его значений. Здесь также как и у моноборида при высоких температурах проявляется заметное изменение в характере термического расширения решетки..

Таким образом, главным из полученных результатов по измерению средних коэффициентов термического расширения боридов является тот факт, что эти коэффициенты весьма близки к значениям для ферритной фазы ($10 - 15 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), то есть при нагреве до сравнительно высоких температур между ферритной и боридными фазами не будут создаваться высокие упругие напряжения и, соответственно, не могут происходить сколы боридного слоя. Практика использования боридного упрочнения подтверждает этот факт.

На завершающем этапе работы определяли объемный коэффициент термического расширения боридов. Для этого произвели суммирование коэффициентов $\bar{\alpha}_t$ для вышеназванных кристаллографических направлений. Результаты расчета приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Объемные коэффициенты термического расширения боридных фаз железа

Температурный интервал, °С	Коэффициент, $\bar{\alpha}_t \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ для борида FeB	Коэффициент, $\bar{\alpha}_t \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ для борида Fe ₂ B
20 - 100	34.1	25.6
20 - 200	42.5	28.7
20 - 300	43.7	29.2
20 - 400	37.1	23.7
20 - 500	42.2	30.0
20 - 600	58.1	31.7
20 - 700	65.9	28.2

Из данных таблицы 3 следует, что объемный коэффициент термического расширения исследуемых боридов возрастает с увеличением температуры и только при температурах выше 500°С у моноборида он принимает неправдоподобные большие значения, причину чего необходимо исследовать дополнительно.

Выводы и направления дальнейших исследований

На основании выполненного исследования было установлено, что бориды железа проявляют слабую анизотропию термического расширения, а средние коэффициенты их теплового расширения близки по значениям этого коэффициента для ферритной фазы.

Требует дальнейших исследований факт аномального термического расширения решетки моноборида при температурах выше 500°С.

Приведены результаты высокотемпературного рентгеновского исследования термического расширения кристаллической решетки боридов железа. Показано, что коэффициент термического расширения ромбического и тетрагонального боридов близки по значениям для коэффициента ферритной фазы.

The results of high temperature x-ray photography research of thermal expansion of crystalline grate of borydov of iron are resulted. It is shown that

coefficient of thermal expansion of rhombic and tetragonal borydov near by values for a koeffytsyena ferrytной phase.

Библиографический список.

1. Минкевич А.Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. – М.: Машиностроение. 1965. С.491.

2. Лахтин Ю.М. и Арзамасов Б.Н. Химико-термическая обработка металлов. – М.: Металлургия, 1985. С.256.

3. Гольдшмидт Х.Дж. Сплавы внедрения. – М.: Мир, 1971. С.424.

4. Самсонов Г.В. и Винницкий К.Н. Тугоплавкие соединения. – М.: Металлургия, 1976. С.540.

5. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов. – М.: Недра, 1975. С.399.

6. Финкель В.А. Высокотемпературная рентгенография металлов. – М.: Металлургия, 1968. С. 204.

Рекомендовано к печати д.т.н., проф. Луценко В.А.