

УДК 621.791.037  
UDC 621.791.037

ПАРАМЕТРИ КРИСТАЛІЧНИХ РЕШІТОК БОРИДІВ ЗАЛІЗА,  
ОДЕРЖАНИХ БОРУВАННЯМ В ТВЕРДИХ ПОРОШКОВИХ СУМІШАХ В МАГНІТНОМУ ПОЛІ

Дмитриченко М.Ф., доктор технічних наук, Національний транспортний університет, Київ, Україна

Ткачук В.М., кандидат технічних наук, Національний транспортний університет, Київ, Україна  
Барілович Л.П., кандидат технічних наук, Національний транспортний університет, Київ, Україна

Україна

Дулеба А.Д., кандидат технічних наук, Національний транспортний університет, Київ, Україна

PARAMETERS OF THE CRYSTAL LATTICES OF IRON BORIDES,  
OBTAINED IN SOLID BORIDING POWDER MIXTURES IN A MAGNETIC FIELD

Dmytrychenko M.F., Ph.D., National Transport University, Kyiv, Ukraine

Tkachuk V.M., Ph.D., National Transport University, Kyiv, Ukraine

Barylovych L.P., Ph.D., National Transport University, Kyiv, Ukraine

Duleba A.D., Ph.D., National Transport University, Kyiv, Ukraine

ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК БОРИДОВ ЖЕЛЕЗА, ПОЛУЧЕННЫХ  
БОРИРОВАНИЕМ В ТВЕРДЫХ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЯХ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Дмитриченко М.Ф., доктор технических наук, Национальный транспортный университет, Киев, Украина

Ткачук В.Н., кандидат технических наук, Национальный транспортный университет, Киев, Украина

Барілович Л.П., кандидат технических наук, Национальный транспортный университет, Киев, Украина

Дулеба А.Д., кандидат технических наук, Национальный транспортный университет, Киев, Украина

Удосконалення нанотехнологій та одержання нових наноматеріалів в сучасних умовах являється головним напрямком науково-дослідних робіт в усьому світі [5, 6].

Науково-дослідні роботи, які проведені в НТУ [1, 2, 3], пов'язані з одержанням наноматеріалів і їх систем в магнітному полі при боруванні і боросиліціюванні сталевих та чавунних деталей в безокислювальних боратних порошкових теплоносіях при використанні каталізаторів типу LiF та молекулярного вуглецю.

Такі роботи виконані в Україні вперше і вони визначають новий напрямок в фізичному матеріалознавстві [4, 7, 8].

Магніто-термохімічна технологія дозволяє в магнітному полі високих напруженостей (до 500кА/м і більше) отримати матеріали високої дисперсності (в масштабі нанометричних величин) [1, 3]. Це дає змогу відповідно одержати перспективні матеріали з високими фізико-механічними властивостями. У відкритій науково-технічній літературі подібних робіт з одержанням наноматеріалів в магнітних полях не виявлено.

В даній статті приводяться тільки результати рентгеноструктурних досліджень, з допомогою яких були виявлені фазовий і структурний склад одержаних матеріалів та будова і розміри їх кристалічних решіток.

Рентгеноструктурне дослідження систем, які одержані в результаті хімічних реакцій заліза (Fe) з бором (B) в твердому стані при температурах 750...950°C в зовнішньому магнітному полі з використанням каталізаторів LiF і молекулярного порошку вуглецю (графіту) в поверхневому шарі металів (сталь Ст. 3, сталь 10, сталь 45, сталь У10), проводилось з метою вивчення одержаних в цій системі (депозиті) матеріалів на предмет дисперсності їх структури [1].

Дослідження проводилось за допомогою рентгеноустановки ДРОН-3. Розрахунки міжплощинного розміру проводились за формулою Вульфа-Брега. Дисперсність розраховували по розширенню рентгенівської дифракційної лінії бориду заліза, враховуючи, що це розширення обумовлено дисперсністю частинок (молекул). Умовою для цього являється висока температура одержання депозиту.

В табл. 1 наведені міжплощинні розміри ( $d$ ) і розмір зерен  $D$  боридів і силіцидів в системі (металі).

Таблиця 1 – Міжплощинні розміри ( $d$ ) і розмір частинок  $D$  боридів і силіцидів в металічній системі (депозиті) металів.

№	Сполуки (молекули)	$d_{002}$ , нм	$D_{002}$ , нм
1	$Fe_3C$	0,3414	90
2	Si	0,3468	79
3	Fe+B	0,3487	70
4	Fe+Si	0,3458	75

Із табл. 1 видно, що розмір зерен знаходиться в границях від 60 до 80 нм. Без каталізаторів розмір частинок вище 90 нм.

В якості каталізатора, крім LiF, додавали мікрмолекулярний вуглець. Додавання каталізаторів призводить до формування нових фаз, перерахованих в табл. 2. Основними фазами у всіх депозитах являються бориди заліза, карбіди металів та інтерметаліди, які відповідають складу композиційних добавок [1,3].

Таблиця 2 – Параметри основних компонентів

Каталізатор	Фазовий склад депозиту	Період решітки $d$ , нм	Об'єм решітки $V$ , нм <sup>3</sup>	Атомний радіус, нм
LiF	$\alpha$ -SiC	0,4359	0,0826	
	$\beta$ -SiC	0,4359	0,0826	0,117
	$Fe_2B$	0,4602	0,0972	0,127
	FeB	0,3588	0,0462	0,127
	Fe+B+Si	0,3589	0,0462	0,127

Рентгенівське дифрактометричне дослідження продуктів хімічного синтезу свідчить про присутність в системі невеликої кількості фулеренів  $C_{60}$ . На дифрактограмах боридів присутні лінії відображення, відповідні ГЦК-решітці  $Fe_2B$ ,  $C_{60}$  та  $Fe_3C$ . На дифрактограмах кремнієвого продукту присутні сильні лінії відображення, які відповідають також фулеренам  $C_{60}$ , ромбічним решіткам FeB (табл. 3 і рис. 1) та складним тетрагональним решіткам  $Fe_2B$  (рис. 2) [1].

Таблиця 3 – Дифрактограми бориду  $Fe_2B$

Площинний hkl	(111)	(311)	(331)	(422)	(531)
$2\theta^\circ$	10,8	20,8	27,4	30,9	37,46
Міжплощинна відстань $d$ , нм	0,819	0,427	0,325	0,289	0,240

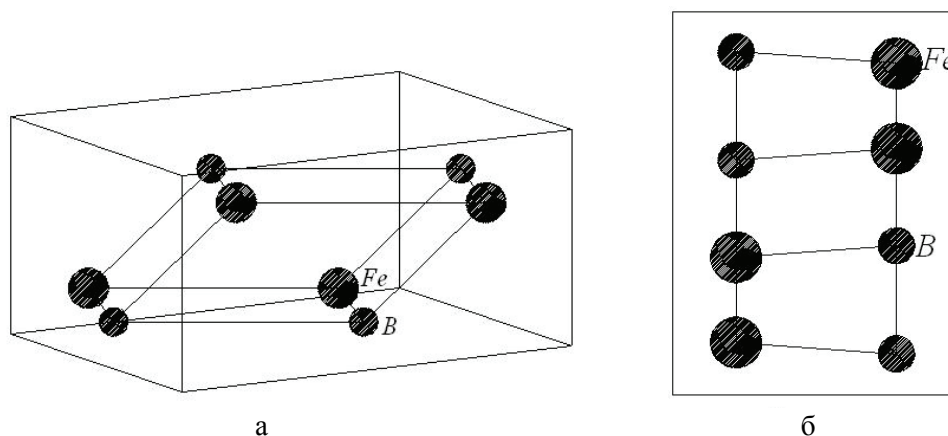


Рисунок 1 – Елементарна ромбічна решітка бориду FeB (а), і її проекція (б) на площину (010)

В досліджуваних зразках присутні суперпозиції двох фаз: фази  $C_{60}$  та  $Fe_2B$ , яка має ГЦК-решітку [2, 3].

Проводився рентгеноструктурний аналіз системи, яка утворюється при використанні мікроструктурного вуглецю для синтезу нанотрубок кремнію [1, 8].

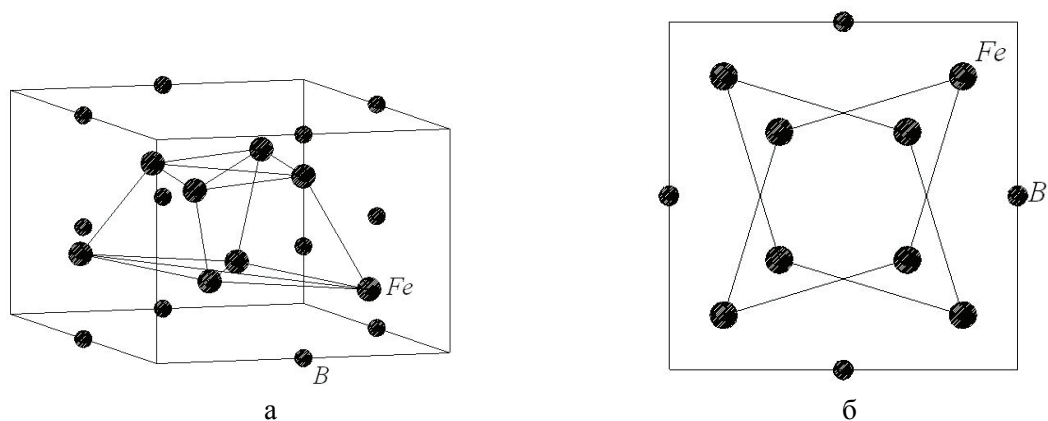


Рисунок 2 – Елементарна решітка бориду Fe<sub>2</sub>B (а) і її проекція (б) на площину (001)

Аналіз показав, що нанотрубки починають виникати при температурах вище 750°C, а при температурах 900...950°C з'являється значна кількість волокон (рис. 3, 4).

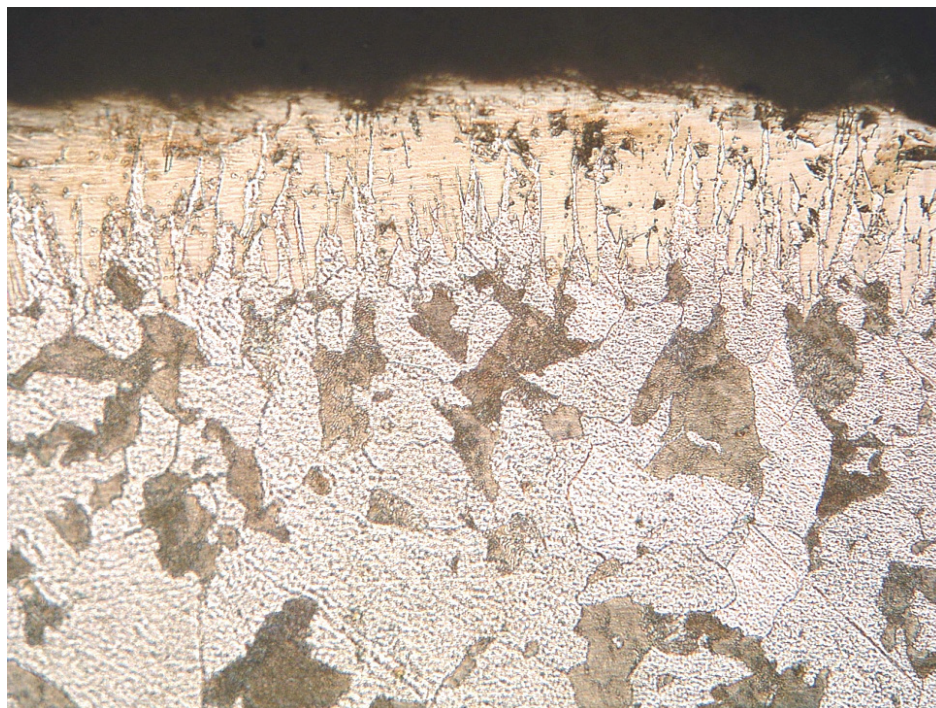


Рисунок 3 – Кристалічна структура боросиліцидів одержана боруванням в магнітному полі (H=120 кА/м)

За даними рентгеноструктурного аналізу, процес карботермічного відновлення SiC<sub>2</sub> починається при 750°C з утворенням різноманітних сполук кремнію [1].

При температурах вище 750°C в матеріалі чітко фіксуються три фази бSi, вSi і домішка FeSi. Кількість б - і вSi приблизно рівні.

Лінії відображення фаз б - і вSi, вSi(C), FeSi чітко, а зображення на малих кутах, яке утворене нанотрубками сполуки кремнію зникає.

Це свідчить, що нанотрубки при температурах вище 950°C перетворюються у нановолокна, які мають чітку кристалічну структуру (див. рис. 3, 4).

Таким чином, при синтезі нових фаз хімічні процеси речовин приводять їх до осадження на деталі. Основними фазами у всіх депозитах являються бориди заліза. Додавання до системи молекулярного вуглецю, призводить до утворення невеликої кількості фулерену C<sub>60</sub>. В паровій фазі



проходить взаємодія вуглецю з залізом і утворенням відповідних карбідів. При додаванні в склад системи декількох елементів вони взаємодіють між собою і іншими складовими.

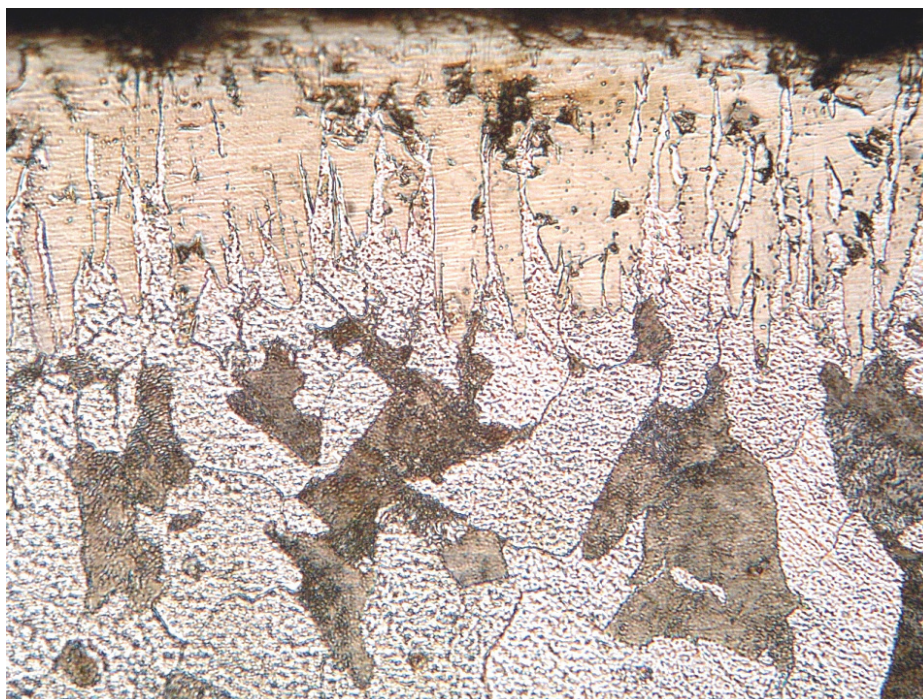


Рисунок 4 – Кристалічна структура бориду заліза сталі 10. Борування проводилось в магнітному полі напруженістю  $H=120$  кА/м.

Формування при хімічному синтезі покриттів, які складаються з невеликої кількості фулеренів  $C_{60}$  та переважно з бориду  $Fe_2B$ , свідчить про утворення стабільних фаз в умовах, які розглядаються [1, 5].

Утворення нанотрубок сполук кремнію при температурах вище  $750^{\circ}C$  з їх переходом при температурах вище  $950^{\circ}C$  в нановолкна, що мають чітку структуру б - і вSi (див. рис. 3, 4), свідчить про утворення стійких структур при високих температурах.

Як висновок, можна стверджувати, що всі розглянуті фази являються нанорозмірними. Це обумовлено особливостями дії каталізаторів, які присутні в технологічних процесах при їх отриманні і специфікою утворюваних фаз.

Введені в систему каталізатори LiF та молекулярний вуглець являються визначальними для одержання фазового складу нанорозмірних депозитів, які формуються при хімічному синтезі системи.

В зв'язку з тим, що при подальшому дослідженні, кожний раз одержуємо і нові важливі результати, відкривається перспектива розробки більш важливих і цінних матеріалів в імпульсному магнітному полі при імпульсах, які досягають  $1000$  кА/м і більше. За рахунок цього, можна істотно підвищити ефективність відновлення та зміцнення деталей і на основі цього збільшувати ресурс роботи в цілому.

Використання магнітного поля для одержання наноматеріалів – є найважливішою науковою і технологічною перспективою ближчого майбутнього. Подальші дослідження в цьому напрямку дадуть змогу більш точно прогнозувати умови для розробки стабільних наноструктурних матеріалів та їх властивостей.

#### ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Дмитриченко М.Ф., Барілович Л.П., Ткачук В.М. Дифрактометричне дослідження фазового і структурного складу поверхневих наноборидних і наносиліцидних поверхневих покриттів сталевих деталей машин. // Вісник НТУ, ч. 1, Науково-технічний збірник №15, – Київ, – 2007. – С. 15–19.
2. Дмитриченко М.Ф., Ткачук В.М., Барілович Л.П. До питання одержання моно фазної низько-бористої структури бориду заліза при боруванні. Вісник НТУ №9. – Київ, 2004. – С. 15–19.
3. Ткачук В.М., Барілович Л.П. Фазовий і структурний склад борованої сталі та його використання в практиці відновлення і зміцнення деталей машин. // Вісник транспортної академії України та УТУ № 2. – Київ, 1998. – С. 254–261.

4. Кайдаш Н.Г., Похмурский В.И. Физико-химическая механика материалов. – К.: 1965. – №6. – С. 60–68.
5. Трефилов В.И., Щур Д.В. и др. Фуллерени – основа материалов будущего. – К.: 2001. – 350 с.
6. Андриевский Р.А. // Перспективные материалы. – К.: 2001. – №6 – С. 24–35.
7. Дедков Г.В. // УФН. – К.: 2000. – Т.170. – №6. – С. 585–618.
8. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки. Материалы для компьютеров XXI века. // Природа. – 2000. – №11. – С.20–30.

#### REFERENCES

1. Dmytrychenko M.F., Barylovych L.P., Tkachuk V.M. Diffraction study of phase and structural composition of the surface nanoborydnyh nanosylitsydyh surface coatings and steel machine parts. Announcer NTU. 2007. No.15 P. 15–19. (Ukr)
2. Dmytrychenko M.F., Tkachuk V.M., Barylovych L.P. On the issue of obtaining mono-phase structure borystoyi low iron boride at boriding. Announcer NTU. 2004. No.9 P. 15–19. (Ukr)
3. Tkachuk V.M., Barylovych L.P. The phase and structural composition of borated steel and its use in the practice of restoration and strengthening of machine parts. Journal of Transport Academy of Ukraine and UTU. 1998. No.2 P. 254–261. (Ukr)
4. Kaydash N.G., Pohmursky V.I. Physicochemical Mechanics of Materials. 1965. No.6. P. 60–68. (Rus)
5. Trefylov V.I., Shchur D.V. Fullerene and others – the basis of materials future. Kiev: 2001. 350 p.
6. Andryevskyy R.A. Promising materials. 2001. No.6. P. 24–35
7. Dedkov G.V. Successes of physical sciences. 2000. No.6. P. 585–618.
8. Dyachkov P.N. Carbon nanotubes. Materials for computers XXI century. Nature. 2000. No.11. P. 20–30.

#### РЕФЕРАТ

Дмитриченко М.Ф. Параметры кристаллических решеток боридов железа, полученных борованием в твердых порошковых смесях в магнитном поле / М.Ф. Дмитриченко, В.М. Ткачук, Л.П. Барилевич, А.Д. Дулеба // Вісник Національного транспортного університету. Науково-технічний збірник: в 2 ч. Ч. 1: Серія «Технічні науки». – К.: НТУ, 2014. – Вип. 29.

Сучасний розвиток науки вимагає прискореного розвитку нанотехнологій і на цій основі одержання нових наноматеріалів для використання їх в сучасному машинобудуванні та відновленні деталей машин.

В результаті наукових досліджень проведених в НТУ, пов'язаних з боруванням та боросиліціюванням сталевих і чавунних деталей в безокислювальних боридних порошкових сумішах з використанням літєвих каталізаторів та молекулярного вуглецю і магнітних полях високих напруженостей, одержано нові боридні матеріали.

З метою вивчення їх складу, структури та будови кристалічних решіток були проведені рентгеноструктурні дослідження та розрахунки кристалічних решіток для виявлення дисперсності одержаних матеріалів.

Результати досліджень показали, що використання каталізаторів LiF та молекулярного вуглецю (який використано нами вперше при боруванні) приводить до одержання розмірів структур боридів заліза в масштабах границь від 0,3487 до 0,4602 нм. Розміри зерен кристалів боридів мають розміри від 75 до 90 нм.

Така дисперсна структура одержаних боридних покриттів забезпечує високі фізико-механічні властивості деталей.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** БОРУВАННЯ, МАГНІТНЕ ПОЛЕ, ВИСОКІ НАПРУЖЕНОСТІ, НАНОМАТЕРІАЛИ, ФУЛЛЕРЕНИ, НАНОТРУБКИ, ПАРАМЕТРИ, КРИСТАЛІЧНІ РЕШІТКИ.

#### ABSTRACT

Dmytrychenko M.F., Tkachuk V.M., Barilovich L.P., Duleba A.D. Parameters of the crystal lattices of iron borides, obtained in solid boriding powder mixtures in a magnetic field. Visnyk National Transport University. Scientific and Technical Collection: In Part 2. Part 1: Series «Technical sciences». – Kyiv: National Transport University, 2014. – Issue 29.

Modern development of science requires rapid development of nanotechnology and on this basis to obtain new nanomaterials for use in modern engineering and in the restoration of machine parts.

As a result of research conducted in NTU and related boriding and siliconising steel and cast iron parts in a non-oxidizing boride powder mixtures using lithium catalysts and molecular carbon in the magnetic fields of high voltage obtained new boride materials.

In order to study their composition, the structure and the composition of the crystal lattices were carried out X-ray diffraction researches and calculations of crystal lattices to identify dispersion obtained materials.

The results showed that the use of catalysts and molecular carbon LiF (which is used for the first time during borating) yields to the production of the size of structures in iron borides scale border from 0.3487 to 0.4602 nm. The grain sizes of crystals of borides have dimensions from 75 to 90 nm.

Such disperse structure obtained boride coatings provide high physical and mechanical properties of the parts.

**KEYWORDS:** BORIDING, MAGNETIC FIELD, HIGH FIELD, NANOMATERIALS, FULLERENES, NANOTUBES, PARAMETERS, LATTICES.

#### РЕФЕРАТ

Дмитриченко Н.Ф. Параметры кристаллических решеток боридов железа, полученных борированием в твердых порошковых смесях в магнитном поле / Н.Ф. Дмитриченко, В.Н Ткачук, Л.П. Барилевич, А.Д. Дулеба // Вестник Национального транспортного университета. Научно-технический сборник: в 2 ч. Ч. 1: Серия «Технические науки». – К. : НТУ, 2014. – Вып. 29.

Современное развитие науки требует ускоренного развития нанотехнологий и на этой основе получения новых наноматериалов для использования их в современном машиностроении и восстановлении деталей машин.

В результате научных исследований проведенных в НТУ связанных с борированием и боросилицированием стальных и чугуновых деталей в безокислительных боридных порошковых смесях с использованием литиевых катализаторов и молекулярного углерода в магнитных полях высоких напряженностей получены новые боридные материалы.

С целью изучения их состава, структуры и строения кристаллических решеток были проведены рентгеноструктурные исследования и расчеты кристаллических решеток для выявления дисперсности полученных материалов.

Результаты исследований показали, что использование катализаторов LiF и молекулярного углерода (который использован нами впервые при борировании) приводит к получению размеров структур боридов железа в масштабах границ от 0,3487 до 0,4602 нм. Размеры зерен кристаллов боридов имеют размеры от 75 до 90 нм.

Такая дисперсная структура полученных боридных покрытий обеспечивает высокие физико-механические свойства деталей.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** БОРИРОВАНИЕ, МАГНИТНОЕ ПОЛЕ, ВЫСОКИЕ НАПРЯЖЕННОСТИ, НАНОМАТЕРИАЛЫ, ФУЛЕРЕНЫ, НАНОТРУБКИ, ПАРАМЕТРЫ, КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ РЕШЕТКИ.

#### АВТОРИ:

Дмитриченко Микола Федорович, доктор технічних наук, професор, Національний транспортний університет, ректор університету, завідувач кафедри виробництва ремонту та матеріалознавства, e-mail: dmitrichenko@ntu.edu.ua, тел. (044) 280-82-03, Україна 01010, м. Київ, вул. Суворова 1, к. 318.

Ткачук Володимир Микитович, кандидат технічних наук, доцент, Національний транспортний університет, доцент кафедри виробництва ремонту та матеріалознавства, тел. (044) 280-54-95, м. Київ, вул. Суворова 1, к. 506.

Барилевич Леонід Павлович, кандидат технічних наук, доцент, Національний транспортний університет, доцент кафедри виробництва ремонту та матеріалознавства, тел. (044) 280-54-95, м. Київ, вул. Суворова 1, к. 506.

Дулеба Андрій Дмитрович, кандидат технічних наук, доцент, Національний транспортний університет, доцент кафедри виробництва ремонту та матеріалознавства, тел. (044) 280-98-05, м. Київ, вул. Суворова 1, к. 107.

**AUTHORS:**

Dmytrychenko Nikolai Fedorovich, PhD in Technical Sciences, professor, National Transport University, university rector, Head of the Department of Manufacturing, Repair and Materials Engineering, e-mail: dmitrichenko@ntu.edu.ua, tel. (044) 280-82-03, Ukraine 01010, Kyiv, Suvorov 1, of.318.

Vladimir Tkachuk Nykytovych, PhD in Technical Sciences, National Transport University, associate professor of the Department of Manufacturing, Repair and Materials Engineering, tel. (044) 280-54-95, Kyiv, Suvorov 1, k 506.

Barylovych Leonid Pavlovich, PhD in Technical Sciences, National Transport University, associate professor the Department of Manufacturing, Repair and Materials Engineering, tel. (044) 280-54-95, Kyiv, Suvorov 1, r. 506.

Andrei Dmitrievich Duleba, PhD in Technical Sciences, National Transport University, associate professor of the Department of Manufacturing, Repair and Materials Engineering, tel. (044) 280-98-05, Kyiv, Suvorov 1, r. 107.

**АВТОРЫ:**

Дмитриченко Николай Федорович, доктор технических наук, профессор, Национальный транспортный университет, ректор университета, заведующий кафедрой производства ремонта и материаловедения, тел. (044) 280-82-03, Украина 01010, г. Киев, ул. Суворова 1, к. 318.

Ткачук Владимир Никитович, кандидат технических наук, доцент, Национальный транспортный университет, доцент кафедры производства ремонта и материаловедения, тел. (044) 280-98-05, г. Киев, ул. Суворова 1, к. 102.

Барилевич Леонид Павлович, кандидат технических наук, доцент, Национальный транспортный университет, доцент кафедры производства ремонта и материаловедения, тел. (044) 280-98-05, г. Киев, ул. Суворова 1, к. 102.

Дулеба Андрей Дмитриевич, кандидат технических наук, доцент, Национальный транспортный университет, доцент кафедры производства ремонта и материаловедения, тел. (044) 280-98-05, г. Киев, ул. Суворова 1, к. 107.

**РЕЦЕНЗЕНТИ:**

Данильченко Б.В., доктор технічних наук, професор, лауреат Державної премії СРСР, премії Ради Міністрів СРСР.

Гололобов Ю.П., доктор фізико-математичних наук, професор, Національний транспортний університет, завідувач кафедри фізика.

**REVIEWER:**

Danil'chenko BV, Ph.D., professor, laureate of the State Prize of the USSR Council of Ministers Prize of the USSR.

Gololobov Y.P., Doctor of Science in Physics and Mathematics, Professor, National Transport University, Head of Department of Physics.