

## ДО ПИТАННЯ ТЕОРІЇ ПРОЦЕСУ БОРУВАННЯ ЗАЛІЗО-ВУГЛЕЦЕВИХ СПЛАВІВ В МАГНІТНОМУ ПОЛІ

Дулеба А.Д., кандидат технічних наук, Національний транспортний університет, Київ, Україна, a.d.duleba@gmail.com, orcid.org/0000-0001-6333-1737

Мельник О.В., Національний транспортний університет, Київ, Україна, epitaksiya.78@gmail.com, orcid.org/0000-0003-2082-6603

## ON THE THEORY OF THE PROCESS OF BORONATION OF IRON-CARBON ALLOYS IN A MAGNETIC FIELD

Duleba A.D., associate professor, National Transport University, Kyiv, Ukraine, a.d.duleba@gmail.com, orcid.org/0000-0001-6333-1737

Melnyk O.V., National Transport University, Kyiv, Ukraine, epitaksiya.78@gmail.com, orcid.org/0000-0003-2082-6603

## К ВОПРОСУ ТЕОРИИ ПРОЦЕССА БОРИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗО-УГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Дулеба А.Д., кандидат технических наук, Национальный транспортный университет, Киев, Украина, a.d.duleba@gmail.com, orcid.org/0000-0001-6333-1737

Мельник О.В., Национальный транспортный университет, Киев, Украина, epitaksiya.78@gmail.com, orcid.org/0000-0003-2082-6603

### Аналіз останніх досліджень і публікацій.

В останні роки значно підвищився інтерес до дослідження структури і властивостей дифузійних покриттів на металах і неметалах, які складаються з тугоплавких з'єднань [1]. Дуже перспективними для застосування в якості високотвердих і зносостійких матеріалів є тугоплавкі з'єднання типу боридів, силіцидів, карбідів [2] тощо, які можуть бути отримані в поверхневих шарах виробів при насиченні їх бором, кремнієм, вуглецем.

### Постановка проблеми.

Нами досліджувалася структура, фазовий склад і деякі фізико-механічні та електрофізичні властивості боридних, боридо-силіцидних та алюмо-боридних покриттів на залізі та сталі. Великий інтерес являє пояснення властивостей дифузійних покриттів з точки зору їхньої електронної будови [3]. Як показали дослідження, дифузійне насичення заліза та сталі бором, кремнієм та алюмінієм призводить до істотних змін фізико-механічних властивостей поверхневих шарів внаслідок зміни їхнього хімічного складу та структури [4]. Наприклад, так відбувається істотна зміна мікротвердості (табл.1) і втомно-корозійної стійкості сталі.

Таблиця 1 – Мікротвердість боридів, силіцидів і алюмінідів заліза в дифузійних покриттях  
Table 1 – Microhardness of borides, silicides and iron aluminides in diffuse coatings

Фаза	Мікротвердість, МПа
$FeB$	19000...22000
$Fe_2B$	16500...18500
$FeSi$	5800...6900
$FeAl$	4500...5300

Внаслідок утворення структур з більшим питомим об'ємом, ніж у металі, що насичується, в поверхневих шарах виникають залишкові напруження стискання, які призводять до підвищення втомної і корозійно-втомної міцності деталей, які працюють в умовах знакозмінних навантажень [4].

Рентгенівським і металографічним аналізами, а також методом мікротвердості встановлено, що дифузійні покриття після:

- борування складаються з моноборидів заліза  $FeB$ , які розташовані в зовнішній зоні шару, і боридів заліза  $Fe_2B$ ;
- боросиліціювання – з боридів заліза  $FeB$ ,  $Fe_2B$  і силіцидів заліза  $FeSiO_2$  та  $FeSi$ ;
- бороалітування – з боридів заліза  $FeB$ ,  $Fe_2B$  і алюмінідів заліза  $Fe_3Al$ ,  $FeAl$ .

Тугоплавкі з'єднання на основі перехідних металів в практичному аспекті займають першочергове значення, що пов'язане з їхньою провідною роллю в сучасній техніці. Останнє робить перехідні метали, їхні сплави і з'єднання головним об'єктом теоретичного дослідження.

В роботах [1...5] для пояснення різноманітності фізико-хімічних властивостей цих речовин використовуються положення про стабільні електронні конфігурації. В основу цих положень покладена оболонкова структура атомів – результат квантово-механічного розрахунку за методом самопогодженого поля Хартрі-Фока. Поняття стабільності електронної конфігурації включає інформацію про ізолювані атоми, а також свідчить про деякі зміни будови їхньої оболонки при переході до твердої фази.

Узагальнення експериментального матеріалу, а також робота теоретичного характеру [1] дозволили виділити в твердому тілі стабільні конфігурації  $d^{10}$ ,  $f^7$ ,  $s^2p^6$ ,  $f^0$ ,  $d^0$ ,  $d^5$ ,  $f^7$ ,  $sp^3$  локалізованих і валентних електронів. Фізико-хімічні властивості речовини є функцією електронної структури ізолюваних атомів, яка змінюється в конденсованій фазі таким чином, що утворюється одна з вищевказаних електронних конфігурацій. Тому ізолювані атоми, зовнішні оболонки яких вже є стабільними, представляють значний інтерес для теоретичного розгляду.

Відомо, що стан електрона в ізолюваних одноелектронних атомах визначається сукупністю чотирьох квантових чисел:  $n$ ,  $l$ ,  $m$  і  $s$ , з яких перші два мають переважне значення для характеристики енергетичних рівнів. В атомах або іонах з більш ніж одним зовнішнім (валентним) електроном моменти і разом з ними квантові числа  $l$ ,  $i$  та  $m$  сумуються за правилами векторної моделі. Результируючі  $\sum l$ ,  $\sum i$ ,  $\sum m$  позначаються відповідно  $L$ ,  $I$ ,  $M$ . Тоді в наближенні Рассел-Саундерівського типу зв'язку магнітних моментів енергія буде визначатися числами  $n$ ,  $L$  та  $S$ .

Мінімальна енергія атому можлива при максимальному зменшенні енергії еквівалентних електронів з заданими  $l$  та  $s$  при різних  $L_z$  та  $S_z$ . Таке максимальне зменшення визначається напівемпіричним правилом Хунда, відповідно якому основний терм відповідає електронній конфігурації з максимальним спіном і максимально можливим (відповідно принципу Паулі) орбітальним моментом.

Для металів залісної групи, які мають більше п'яти електронів, можна чекати передачі частини електронів (більше п'яти) атомам бору. Висока концентрація менш стабільних  $d^{10}$ - конфігурацій, а також можливість безпосереднього обміну електронами між атомами бору, зменшує утворення  $sp^3$ - конфігурацій. Тому бориди залісної групи мають меншу температуру плавлення і меншу твердість.

При боруванні сталі залізо, яке міститься в стані ізолюваного атома з конфігурацією поверхневих електронів  $d^6s^2$ , хоче віддати частину електронів атомам бору, набуваючи при цьому більшу статистичну вагу врівноважених  $d^5$ -конфігурацій. За рахунок електронів заліза зростає концентрація найбільш стабільних  $sp^3$ -конфігурацій бору. Таким чином, зміцнююча дія борування міститься в утворенні атомами заліза високої статистичної ваги  $d^5$ -, а атомами бору  $sp^3$ - стабільних конфігурацій.

Наявність в системі  $Fe-B$  двох з'єднань дозволяє вважати, що більш симетрична решітка  $Fe_2B$  будується на високій статистичній вазі  $sp^3$ -конфігурацій, а в організації менш симетричної ромбічної решітки  $FeB$  приймають участь  $d^5$ -конфігурації. Для нижчого бориду можна припустити наявність деякого числа функцій зв'язку з утворенням менш стійких  $sp^x$ -конфігурацій, концентрація утворених  $d^5$ -конфігурацій ще недостатньо висока.

Для вищого бориду більше число атомів бору приходить на атом заліза і більше атомів заліза, віддаючи свої електрони, набуває стійкі  $d^5$ - стани. Враховуючи, що залізо у вихідному стані володіє невисокою концентрацією  $d^5$ - конфігурацій (20 %) [5] то звідси випливає, що відносна статистична вага  $d^5$ - конфігурацій в фазі  $FeB$  вища, ніж у нижчого бориду. Трохи більша твердість  $FeB$  обумовлюється сильним ковалентним зв'язком стабільних  $d^5$ - та  $sp$  – електронних конфігурацій, а також високою статистичною вагою останніх.

Присутність в сталі в якості легуючих елементів перехідних металів 5 і 6 груп з високою статистичною вагою  $d^5$ -конфігурацій у вихідному стані обумовлює утворення при боруванні вищих боридів, які базуються на високій статистичній вазі  $d^5$ - станів. Але, присутність  $sp$  – елементів з високою стабільністю  $sp$  – конфігурацій (з малим головним квантовим числом валентних електронів) сприяє утворенню  $sp^3$ - конфігурацій та утруднює утворення при боруванні вищого бориду.

На основі даних про інтенсивність розсіювання рентгенівських променів, наведений розподіл електронів в атомах перехідних металів, які входять до складу металевому кристалу. Цей розподіл трохи відрізняється від такого ж для ізольованих атомів (табл. 2).

Таблиця 2 – Електронні структури атомів перехідних металів першого великого періоду  
Table 2 – Electronic structures of transition metal atoms of the first large period

Метал	Число електронів на $3d$ -рівні ізольованого атома	Число електронів на $3d$ -рівні в металевому кристалі
Хром	5	0,2
Залізо	6	2,3
Нікель	8	9,7

Значне підвищення мікротвердості з'єднань, які утворюються при дифузійному насиченні, пояснюється утворенням стійких електронних конфігурацій, від величини статистичної ваги яких залежать, як відомо [3], багато фізико-хімічних властивостей з'єднань. Виходячи з цих уявлень можна припустити, що при утворенні, наприклад, з'єднань  $FeB$  атоми бору ( $2s^2 2p^1$ ) зазнають перетворення з утворенням  $sp^2$ - електронних конфігурацій, які переходять в ще більш енергетично стійкі  $sp^3$ -конфігурації за рахунок електронів атомів заліза ( $3d^6 4s^2$ ), які володіють донорською властивістю внаслідок прагнення до утворення стабільних  $d^5$ - конфігурацій.

Атоми заліза мають тенденцію до утворення сильного ковалентного зв'язку з атомами бору. Ковалентний зв'язок стійких електронних конфігурацій і обумовлює високу мікротвердість з'єднань. Деяке зменшення мікротвердості з'єднань  $Fe_2B$  пояснюється зменшенням статистичної ваги  $sp^3$ -стабільних конфігурацій.

Незважаючи на істотне збільшення мікротвердості боридів заліза, їхня температура плавлення незначно відрізняється від температури плавлення заліза, що обумовлюється значною розпушуючою дією  $s^2$ - електронів атомів заліза. Це припущення підтверджується також деяким збільшенням електричного опору боридів заліза.

Для з'єднань заліза з алюмінієм, які утворюються при дифузійному насиченні, необхідно очікувати значного зменшення мікротвердості, якщо виходити з вищевказаного. З підвищенням головного квантового числа стабільність  $sp^3$ - конфігурацій знижується, істотно зменшується також вірогідність їхнього утворення. Так, наприклад, для алюмінію ( $3s^2 3p^1$ ), який має ізоелектронну з бором будову, вірогідність утворення стабільної  $sp^3$ - конфігурації значно зменшується, що веде до зменшення статистичної ваги.

Для з'єднання заліза з кремнієм ( $3s^2 3p^2$ ) необхідно також чекати значного зменшення мікротвердості в порівнянні з боридами, але в меншому ступені, ніж для з'єднань з алюмінієм.

Відомо, що стабільність  $sp^3$ -конфігурацій підвищується від бору до вуглецю. Природно припустити, що така закономірність може мати місце і при переході від алюмінію до кремнію, що повинно привести до збільшення статистичної ваги  $sp^3$ - конфігурації кремнію в порівнянні з алюмінієм.

#### Висновок.

1. На основі аналізу результатів процесів утворення боридів заліза про дифузію бору з точки зору квантової теорії, встановлено, що значне підвищення фізико-механічних властивостей, частково, мікротвердості і зносостійкості відбувається встановленням стійких електронних конфігурацій хімічних з'єднань. Так, при створенні з'єднань  $FeB$  атоми бору ( $2s^2 2p^1$ ) складають  $sp^3$ -конфігурації за рахунок електронів атомів заліза ( $3d^6 4s^2$ ), які володіють донорською властивістю утворювати стабільні  $d^5$ -конфігурації.

2. Експериментальні дослідження властивостей хімічних з'єднань, які утворюються в процесі дифузійного насичення, підтверджують корелятивний зв'язок з їхньою електронною будовою.

3. Атоми заліза мають схильність до утворення сильного ковалентного зв'язку з атомами бору.

#### ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Пат. 24531 (А), Україна. Спосіб відновлення прецизійних деталей боруванням / Канарчук В.Є., Барилевич Л.П., Ткачук В.М. та ін. Бюл. № 2, 1998.

2. Лякишев Н.П. Боросодержащие стали и сплавы. / Н.П. Лякишев, Ю.Л. Плинер, С.И. Лаппо.– М. : Металлургия, 1986. – 192 с.

3. Сибата К. Поведение бора в стали и его влияние на структуру и свойства. / К. Сибата с Институт черной металлургии Японии. 2000.
4. Влияние микродобавок бора на механические и технологические свойства катанки / А.В. Кутаков, А.Б. Сычков, В.В. Прусов и др. // Сталь. 2000. №1. С.12-13.
5. Моделунг О. Теория твердого тела. / О. Моделунг М. : Наука, 1980. – 418 с.

#### REFERENCES

1. Pat. 24531 (A), Ukraine. (1998) A method of restoring precision parts by boring / Kanarchuk V.Ye., Barylovyeh L.P., Tkachuk V.M. Bul. № 2 [in Ukraine]
2. Liakishev N.P. (1986) Boron-containing steels and alloys. М.: Metalurhia, 192 p. [in Russian]
3. Sybata K. (2000) The behavior of boron in steel and its effect on the structure and properties // Japan Iron and Steel Institute [in Russian]
4. Kutakov A.V. (2000) The effect of boron microadditives on the mechanical and technological properties of wire rod [Steel]. № 1. 12-13. [in Russian]
5. Modelunh O. (1980) Solid state theory. М.: Nauka, 418 p. [in Russian]

#### РЕФЕРАТ

Дулеба А.Д. До питання теорії процесу борування залізо-вуглецевих сплавів в магнітному полі / А.Д. Дулеба, О.В. Мельник // Вісник Національного транспортного університету. Серія «Технічні науки». Науково-технічний збірник. – К.: НТУ, 2020. – Вип. 1 (46).

В статті запропонований аналіз результатів процесів утворення боридів заліза з точки зору квантової теорії.

Об'єкт дослідження – фазовий склад, фізико-механічні та електрофізичні властивості боридних, боро-силіцидних і алюмо-боридних покриттів на залізі і сталі.

Метод дослідження – рентгенівський і металографічний аналіз.

На основі аналізу результатів процесів утворення боридів заліза про дифузію бору з точки зору квантової теорії, встановлено, що значне підвищення фізико-механічних властивостей, частково, мікротвердості і зносостійкості відбувається встановленням стійких електронних конфігурацій хімічних з'єднань. Так, при створенні з'єднань  $FeB$  атоми бору ( $2s^2 2p^1$ ) складають  $sp^3$ -конфігурації за рахунок електронів атомів заліза ( $3d^6 4s^2$ ), які володіють донорською властивістю утворювати стабільні  $d^5$ -конфігурації. Експериментальні дослідження властивостей хімічних з'єднань, які утворюються в процесі дифузійного насичення, підтверджують корелятивний зв'язок з їхньою електронною будовою, а атоми заліза мають схильність до утворення сильного ковалентного зв'язку з атомами бору.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** БОРУВАННЯ, БОРОСІЛІЦЮВАННЯ, БОРОАЛІТУВАННЯ, АТОМИ, ЕНЕРГЕТИЧНІ РІВНІ, КВАНТОВІ ЧИСЛА, КОНФІГУРАЦІЯ ЕЛЕКТРОНІВ.

#### ABSTRACT

Duleba A.D., Melnyk O.V. On the theory of the process of boronation of iron-carbon alloys in a magnetic field. Visnyk National Transport University. Series «Technical sciences». Scientific and Technical Collection. – Kyiv: National Transport University, 2020. – Issue 1 (46).

The article offers an analysis of the results of the processes of formation of iron borides from the point of view of quantum theory.

The object of study is the phase composition, physicommechanical and electrophysical properties of boride, borosilicidal and aluminum-boride coatings on iron and steel.

The research method is x-ray and metallographic analysis.

Based on the analysis of the results of the formation of iron borides on boron diffusion from the point of view of quantum theory, it was found that a significant increase in the physicommechanical properties of partially microhardness and wear resistance occurs by establishing stable electronic configurations of chemical compounds. So, when creating  $FeB$  compounds, boron atoms ( $2s^2 2p^1$ ) form  $sp^3$  configurations due to electrons of iron atoms ( $3d^6 4s^2$ ), which have the donor property to form stable  $d^5$  configurations. Experimental studies of the properties of chemical compounds that form during diffusion saturation confirm a correlation with their electronic structure, and iron atoms tend to form a strong covalent bond with boron atoms.

**KEY WORDS:** BORING, BOROSILICATION, ATOMS, ENERGY LEVELS, QUANTUM NUMBERS, ELECTRON CONFIGURATION.

## РЕФЕРАТ

Дулеба А.Д. К вопросу теории процесса борирования железо-углеродистых сплавов в магнитном поле / А.Д. Дулеба, О.В. Мельник // Вестник Национального транспортного университета. Серия «Технические науки». Научно-технический сборник. – К.: НТУ, 2020. – Вып. 1 (46).

В статье предложен анализ результатов процессов образования боридов железа с точки зрения квантовой теории.

Объект исследования – фазовый состав, физико-механические и электрофизические свойства боридных, боро-силицидных и алюмо-боридных покрытий на железе и стали.

Метод исследования – рентгеновский и металлографический анализ.

На основе анализа результатов процессов образования боридов железа о диффузии бора с точки зрения квантовой теории, установлено, что значительное повышение физико-механических свойств частично микротвердости и износостойкости происходит установлением устойчивых электронных конфигураций химических соединений. Так, при создании соединений  $FeB$  атомы бора ( $2s^2 2p^1$ ) составляют  $sp^3$ -конфигурации за счет электронов атомов железа ( $3d^6 4s^2$ ), которые обладают донорским свойством образовывать стабильные  $d^5$ -конфигурации. Экспериментальные исследования свойств химических соединений, которые образуются в процессе диффузионного насыщения, подтверждают корреляционную связь с их электронным строением, а атомы железа имеют склонность к образованию сильной ковалентной связи с атомами бора.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** БОРИРОВАНИЕ, БОРОСИЛИЦИРОВАНИЕ, АТОМЫ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ, КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА, КОНФИГУРАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ.

### АВТОРИ:

Дулеба Андрій Дмитрович, кандидат технічних наук, доцент, Національний транспортний університет, доцент кафедри виробництва, ремонту та матеріалознавства, e-mail: a.d.duleba@gmail.com, тел. (044)2809805, Україна, 01010, м. Київ, вул. М. Омеляновича-Павленка, 1, к.104а, orcid.org / 0000-0001-6333-1737

Мельник Ольга Вікторівна, Національний транспортний університет, старший викладач кафедри виробництва, ремонту та матеріалознавства, e-mail: epitaksiya.78@gmail.com, тел. (044)2809805, Україна, 01010, м. Київ, вул. М. Омеляновича-Павленка, 1, к.102, orcid.org/0000-0003-2082-6603

### AUTHOR:

Duleba Andrei D., associate professor, National Transport University, associate professor department of Manufacturing repair and materialoved, e-mail: a.d.duleba@gmail.com, tel. (044)2809805, Ukraine, 01010, Kyiv, M. Omelyanovich Pavlenko str. 1, of. 104a, orcid.org / 0000-0001-6333-1737

Melnyk Olga V., National Transport University, senior lecturer, department of Manufacturing repair and materialoved, e-mail: epitaksiya.78@gmail.com, tel. (044)2809805, Ukraine, 01010, Kyiv, M. Omelyanovich Pavlenko str. 1, of. 102, orcid.org/0000-0003-2082-6603

### АВТОРЫ:

Дулеба Андрей Дмитриевич, кандидат технических наук, доцент, Национальный транспортный университет, доцент кафедры производства, ремонта и материаловедения, e-mail: a.d.duleba@gmail.com, тел. (044)2809805, Украина, 01010, г. Киев, ул. М. Омеляновича-Павленко, 1, к. 104а, orcid.org / 0000-0001-6333-1737

Мельник Ольга Викторовна, Национальный транспортный университет, старший преподаватель кафедры производства, ремонта и материаловедения, e-mail: epitaksiya.78@gmail.com, тел. (044)2809805, Украина, 01010, г. Киев, ул. М. Омеляновича-Павленко, 1, к. 102, orcid.org/0000-0003-2082-6603

### РЕЦЕНЗЕНТИ:

Гутаревич Ю.Ф., доктор технічних наук, професор, Національний транспортний університет, завідувач кафедри двигунів і теплотехніки, Київ, Україна.

Тамаргазін О.А., доктор технічних наук, Національний авіаційний університет, професор кафедри екології та технологій аеропортів, Київ, Україна.

### REVIEWER:

Gutarevich Y.F. Ph.D., Engineering (Dr.), National Transport University, professor department of motors and heating, Kyiv, Ukraine.

Tamargazin O.A., Ph.D., Engineering (Dr.), National Aviation University, professor department ecology and safety of vital functions, Kyiv, Ukraine.