



УДК 621.785.5

DOI 10.17073/0368-0797-2025-2-148-157

Оригинальная статья
Original article

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ДОБАВОК ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА КИНЕТИКУ ОБРАЗОВАНИЯ БОРИРОВАННЫХ СЛОЕВ И ДИФФУЗИЮ БОРА ПО ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН ПРИ БОРИРОВАНИИ СТАЛЕЙ

Д. А. Ишмаметов^{1, 2}✉, А. С. Помельникова¹, А. Л. Петелин^{1, 3}

¹ Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (Россия, 105005, Москва, ул. 2-я Бауманская, 5/1)

² Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности (АО «Гиредмет») (Россия, 111141, Москва, Электродная ул., 2, стр. 1)

³ Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (Россия, 119049, Москва, Ленинский пр., 4)

✉ ishmametv@yandex.ru

Аннотация. Проведены металлографические исследования, показывающие, что применение добавок оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) при жидкостном безэлектролизном борировании приводит к увеличению глубины борированных слоев, причем данные добавки не взаимодействуют с материалом обрабатываемого изделия. Добавка оксидов лантана и иттрия увеличивает глубину борированного слоя на 30 – 40 %, добавка оксида скандия не влияет или приводит к снижению глубины борированного слоя. В данной работе проведен рентгенофазовый анализ сплавов для борирования с добавками оксидов РЗЭ. Показано, что при добавке оксида РЗЭ в расплаве образуется легкоплавкий борат РЗЭ (LaBO_3 , YVO_3 , ScVO_3), который способствует зернограничной диффузии, что приводит к значительной интенсификации процессов борирования. Получены оценочные значения коэффициентов объемной и зернограничной диффузии. Добавка оксида иттрия увеличивает коэффициент объемной диффузии в стали ВКС-5 на 280 %. В стали Х12МФ добавка оксида лантана привела к увеличению коэффициента объемной диффузии на 83 %. На стали 40Х во всех исследуемых случаях увеличение коэффициента объемной диффузии не зафиксировано. Коэффициент зернограничной диффузии увеличился в сталях ВКС-5 и Х12МФ на 1000 % при добавке оксида лантана. Добавка оксида иттрия привела к увеличению коэффициенту зернограничной диффузии на 1000 % в стали ВКС-5, на 135 % в стали Х12МФ и на 87 % в стали 40Х. Добавка оксида скандия позволила увеличить коэффициент зернограничной диффузии на 160 % в стали ВКС-5. Значения коэффициентов диффузии по границам зерен, полученные путем модельных расчетов, хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Ключевые слова: борирование, борированные слои, редкоземельный элемент, оксид лантана, оксид иттрия, оксид скандия, жидкостное борирование, модифицирование, морфология борированных слоев, диффузия

Для цитирования: Ишмаметов Д.А., Помельникова А.С., Петелин А.Л. К вопросу о влиянии добавок оксидов редкоземельных элементов на кинетику образования борированных слоев и диффузию бора по границам зерен при борировании сталей. *Известия вузов. Черная металлургия.* 2025;68(2):148–157. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2025-2-148-157>

ON THE INFLUENCE OF RARE-EARTH OXIDE ADDITIVES ON KINETICS OF BORATED LAYER FORMATION AND BORON DIFFUSION ALONG GRAIN BOUNDARIES DURING STEEL BORIDING

D. A. Ishmametov^{1,2} , A. S. Pomel'nikova¹, A. L. Petelin^{1,3}

¹ Bauman Moscow State Technical University (5/1 Baumanskaya 2-ya Str., Moscow 105005, Russian Federation)

² Federal State Research and Design Institute of Rare Metal Industry (2, bld. 1 Ehlektrodnaya Str., Moscow 111141, Russian Federation)

³ National University of Science and Technology "MISIS" (4 Leninskii Ave., Moscow 119049, Russian Federation)

 ishmametv@yandex.ru

Abstract. Metallographic studies showed that the use of rare-earth oxide (REO) additives during liquid electrolysis-free boriding increases the borated layers depth, with these additives not interacting with the treated product material. Addition of lanthanum and yttrium oxides increases the borated layer depth by 30 – 40 %, while addition of scandium oxide either has no effect or decreases the layer depth. X-ray phase analysis of boriding alloys with REO additives was conducted in this study. It was shown that REO additions to the melt result in formation of low-melting rare-earth borates (LaBO_3 , YBO_3 , ScBO_3), which enhance grain boundary diffusion and significantly intensify the boriding process. Estimated values of bulk and grain boundary diffusion coefficients were obtained. The addition of yttrium oxide increased the bulk diffusion coefficient in VKS-5 steel by 280 %. In Kh12MF steel, addition of lanthanum oxide resulted in an 83 % increase in the bulk diffusion coefficient. For 40Kh steel, no increase in the bulk diffusion coefficient was recorded in any of the investigated cases. The grain boundary diffusion coefficient increased in VKS-5 and Kh12MF steels by 1000 % with addition of lanthanum oxide. Addition of yttrium oxide increased the grain boundary diffusion coefficient by 1000 % in VKS-5 steel, by 135 % in Kh12MF steel, and by 87 % in 40Kh steel. Addition of scandium oxide increased the grain boundary diffusion coefficient by 160 % in VKS-5 steel. The diffusion coefficient values at grain boundaries obtained through modeling calculations agree well with the experimental data.

Keywords: boriding, borated layers, rare-earth element, lanthanum oxide, yttrium oxide, scandium oxide, liquid borating, modification, morphology of borated layers, diffusion

For citation: Ishmametov D.A., Pomel'nikova A.S., Petelin A.L. On the influence of rare-earth oxide additives on kinetics of borated layer formation and boron diffusion along grain boundaries during steel boriding. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2025;68(2):148–157.

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2025-2-148-157>

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что применение добавок металлических редкоземельных элементов (РЗЭ) при жидкостном борировании приводит к увеличению глубины борированных слоев, образованию сложных боридов и улучшению механических свойств [1; 2], их использование не нашло широкого применения в технологии борирования из-за высокой стоимости подобных добавок. Появившиеся в последнее время исследования добавок оксидов РЗЭ при борировании порошковым методом [3 – 5] показывают, что они оказывают схожее влияние. Проведенные исследования добавок оксидов РЗЭ при борировании жидкостным методом показали, что они приводят к увеличению глубины борированных слоев, а в некоторых случаях к изменению их морфологии [6; 7]. Отмечается, что добавки оксидов РЗЭ не взаимодействуют с обрабатываемым материалом, являясь лишь катализатором процесса борирования [8; 9].

Ключевым фактором для управления процессом борирования при использовании добавок оксидов РЗЭ является понимание механизма их влияния на кинетику образования борированных слоев и диффузию бора вглубь металла [10 – 12].

Несмотря на отсутствие следов РЗЭ в структуре обработанных сталей, их присутствие в расплаве может влиять на процесс борирования несколькими способами [13 – 14].

- Оксиды редкоземельных металлов способны выступать в роли катализаторов, ускоряющих химические реакции в расплаве. Это может приводить к увеличению скорости образования активных атомов бора, которые диффундируют в сталь, и в итоге к формированию более глубоких борированных слоев.

- Присутствие оксидов РЗЭ изменяет физико-химические свойства расплава, такие как вязкость, поверхностное натяжение и распределение ионов. Это может способствовать более равномерному и активному взаимодействию бора с поверхностью стали, увеличивая глубину проникновения атомов бора.

- Оксиды РЗЭ могут оказывать влияние на структуру и дефектность оксидного слоя на поверхности стали, что способствует более активной диффузии атомов бора вглубь металла.

- Оксиды РЗЭ могут влиять на формирование промежуточных фаз в расплаве или на границе сталь – расплав, что способствует более активному процессу борирования.

В иностранной литературе известна работа [15], которая объясняет положительное влияние добавки

оксида церия на глубину борированных слоев, полученных на титановом сплаве Ti6Al4V. Положительное влияние добавки оксида церия связывают с образованием легкоплавкого бората P3Э, который повышает транспортирующую способность борировующего агента. Однако в данной работе рассматривается лишь порошковый метод борирования и не учитывается вклад легкоплавкой фазы бората P3Э в зернограничную диффузию бора вглубь материала.

Целью данного исследования является анализ воздействия оксидов P3Э на процессы диффузии бора при формировании борированных слоев в сталях с различным составом.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы исследуемых сталей подвергались жидкостному безэлектролизному борированию в расплаве на основе тетрабората натрия и карбида бора с добавками оксидов лантана, иттрия или скандия в количестве 1, 5, 10, 20 мас. %. Борирование проводилось при температуре 1000 °С в течение 8 ч. После борирования образцы охлаждались на воздухе.

В работе исследовались стали ВКС-5, X12МФ, 40Х. Выбор сталей был обусловлен различным содержанием как углерода, так и легирующих элементов. Химический состав исследуемых сталей приведен в табл. 1.

Микроструктуру образцов изучали на электронно-зондовом микроанализаторе Jeol JXA-iSP100, фотографии микроструктуры получены с использованием детектора обратно-рассеянных электронов.

Исследование рентгенофазового состава сплава для борирования проводили на рентгеновском дифрактометре BRUKER D2 PHASER.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было ранее установлено, добавки оксидов P3Э сильно влияют на глубину, свойства и в некоторых случаях на морфологию получаемых борированных слоев. С помощью электронного микроскопа были исследованы все стали, обработанные в различных расплавах, представленных в данной работе. На рис. 1 показаны микроструктуры борированных слоев на стали ВКС-5, полученные в стандартном расплаве и в расплавах

с добавками 1, 5, 10 и 20 мас. % оксида лантана. Эти изображения выбраны, так как они наиболее наглядно демонстрируют типовые особенности образования борированных слоев при жидкостном борировании с добавками P3Э.

Из рис. 1 видно, что добавка 1 мас. % оксида лантана способствует получению более качественных борированных слоев. Добавка 5 мас. % оксида лантана способствует увеличению глубины проникновения высокобористой темной фазы FeB, которая образуется неравномерно. Увеличение добавки до 10 мас. % приводит к еще более глубокому проникновению фазы FeB. В этом случае темная фаза характеризуется высокой сплошностью. Важно отметить, что зона углубления борированного слоя – это светлые иглообразные участки, наблюдаемые как продолжение темного слоя. Она демонстрирует первичный ускоренный процесс диффузионного распространения бора по границам зерен матрицы с последующим проникновением бора внутрь объема зерен от границ, как от источников диффузанта. Однако по мере уменьшения концентрации диффузанта в границах на определенной глубине заполнение объемов зерен бором происходит не полностью, образуется зубчатый рельеф в конце борированного слоя. Бор частично декорирует границы зерен, которые становятся видимыми при переходе к внутренней структуре. Сетку боридной фазы по границам зерен в переходном слое можно наблюдать на всех приведенных структурах.

В табл. 2 приведены данные по глубинам борированных слоев, полученных в расплавах с разными добавками на сталях.

Анализ табл. 2 показывает, что добавка оксида P3Э влияет на глубину борированных слоев, причем есть некоторое критическое количество добавки оксида P3Э, превышение которого ведет к замедлению процесса борирования и снижению глубины борированных слоев. Добавка оксида скандия не приводит к увеличению глубины борированных слоев. Следует отметить сильное влияние химического состава на глубину борированных слоев, получаемых в расплавах без добавок. По данным работ [6; 18] основное влияние на глубину борированных слоев оказывает углерод, однако данные табл. 1 показывают, что прямой зависимости не наблюдается. Так, у низкоуглеродистой стали ВКС-5 глубина

Таблица 1. Химический состав исследуемых сталей

Table 1. Chemical composition of the studied steels

Сталь	Содержание элементов, мас. %										
	Fe	C	Si	Mn	Cr	Ni	W	V	Mo	Nb	Ce
ВКС-5	основа	0,15	0,68	0,41	2,80	1,30	1,20	0,41	0,58	0,10	0,03
X12МФ	основа	1,62	0,33	0,30	12,20	0,36	–	0,26	0,41	–	–
40Х	основа	0,41	0,24	0,62	1,10	0,21	–	–	–	–	–

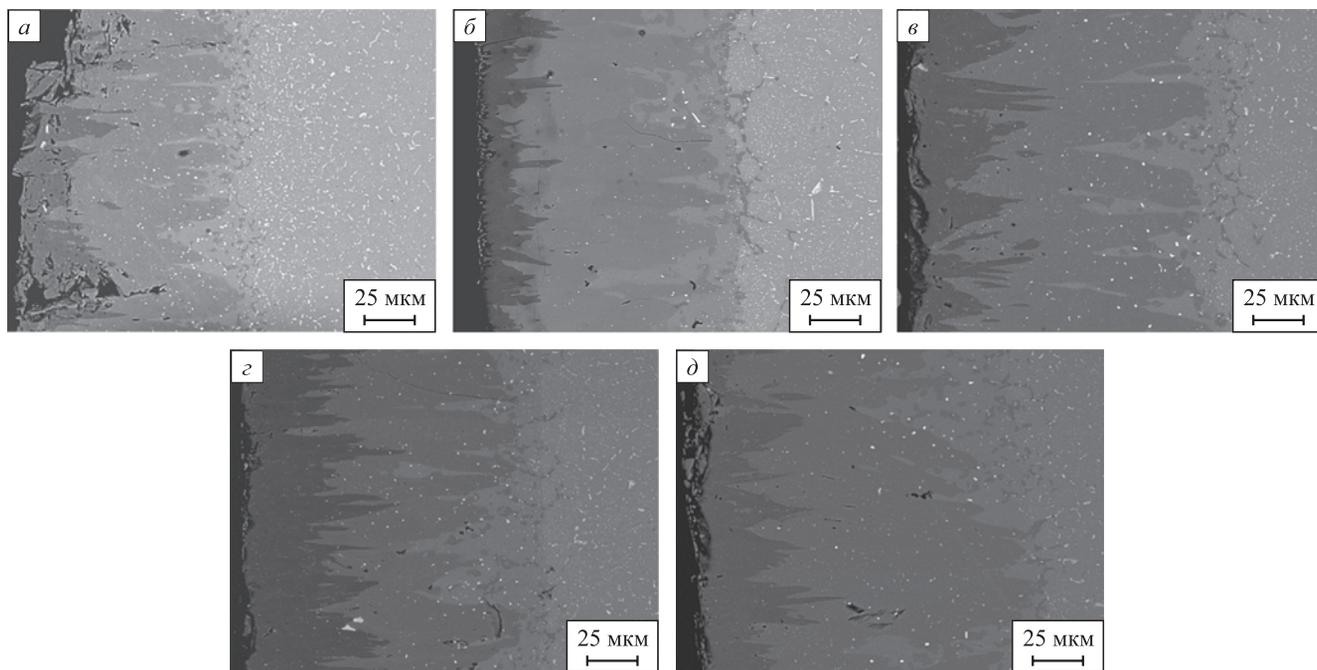


Рис. 1. Микроструктура борированных слоев, полученных на стали ВКС-5:

a – без добавления оксида лантана; *б* – с добавлением 1 мас. % оксида лантана; *в* – с добавлением 5 мас. % оксида лантана; *г* – с добавлением 10 мас. % оксида лантана; *д* – с добавлением 20 мас. % оксида лантана

Fig. 1. Microstructure of borated layers on VKS-5 steel:

a – without lanthanum oxide addition, *б* – with 1 wt. % lanthanum oxide addition, *в* – with 5 wt. % lanthanum oxide addition, *г* – with 10 wt. % lanthanum oxide addition, *д* – with 20 wt. % lanthanum oxide addition

слоя составила 120 – 130 мкм, у среднеуглеродистой стали 40Х – 240 – 250 мкм, а у высокоуглеродистой стали Х12МФ – 95 – 105 мкм.

Таблица 2. Данные по глубинам борированных слоев, полученных в расплавах с разными добавками на сталях

Table 2. Depth data of borated layers in melts with various additives on steels

Состав	Глубина борированных слоев, мкм		
	ВКС-5	Х12МФ	40Х
Без добавки	120 – 130	95 – 105	240 – 250
1 % La ₂ O ₃	120 – 130	100 – 105	240 – 250
5 % La ₂ O ₃	150 – 160	140 – 145	260 – 270
10 % La ₂ O ₃	160 – 170	118 – 124	270 – 275
20 % La ₂ O ₃	150 – 160	100 – 105	268 – 274
1 % Y ₂ O ₃	100 – 105	95 – 105	200 – 220
5 % Y ₂ O ₃	235 – 245	120 – 130	140 – 150
10 % Y ₂ O ₃	165 – 170	95 – 100	210 – 230
20 % Y ₂ O ₃	105 – 115	100 – 105	160 – 170
1 % Sc ₂ O ₃	122 – 126	95 – 110	235 – 245
5 % Sc ₂ O ₃	128 – 134	76 – 82	155 – 162
10 % Sc ₂ O ₃	127 – 133	87 – 96	158 – 164
20 % Sc ₂ O ₃	64 – 79	0	103 – 113

Учитывая, что практически во всех случаях добавка оксида РЗЭ в количестве 5 мас. % приводила к увеличению глубины борированных слоев, проанализированы составы расплавов, получаемых при добавке 5 мас. % оксида РЗЭ.

На рис. 2 – 4 представлены дифрактограммы расплавов для борирования с добавками оксидов РЗЭ.

Из приведенных дифрактограмм видно, что во всех расплавах образуется новая фаза, борат РЗЭ (LaBO₃, YBO₃, ScBO₃). По данным работ [14 – 16] данные фазы являются легкоплавкими. Отмечается, что при выплавке исследуемых в данной работе расплавов наблюдалось повышение их текучести при добавке не более 10 мас. %.

Проведенный рентгенофазовый анализ позволяет сделать вывод, что появление легкоплавкой фазы в расплаве в присутствии РЗМ приводит к увеличению его текучести и, вероятно, к ускорению диффузии атомов бора вглубь стали. Учитывая, что температура борирования составляет 1000 °С, что соответствует условию превалирования зернограничной диффузии над объемной ($T < 0,7T_{пл}$ [17]), можно предположить, что в процессе борирования происходит ускоренная диффузия бора именно по границам зерен (ГЗ) с последующим насыщением объемов зерен от ГЗ, как от источников диффундирующего элемента. Это объясняется тем, что энергия активации диффузии по границам зерен значительно ниже, чем по объему, что делает такой путь

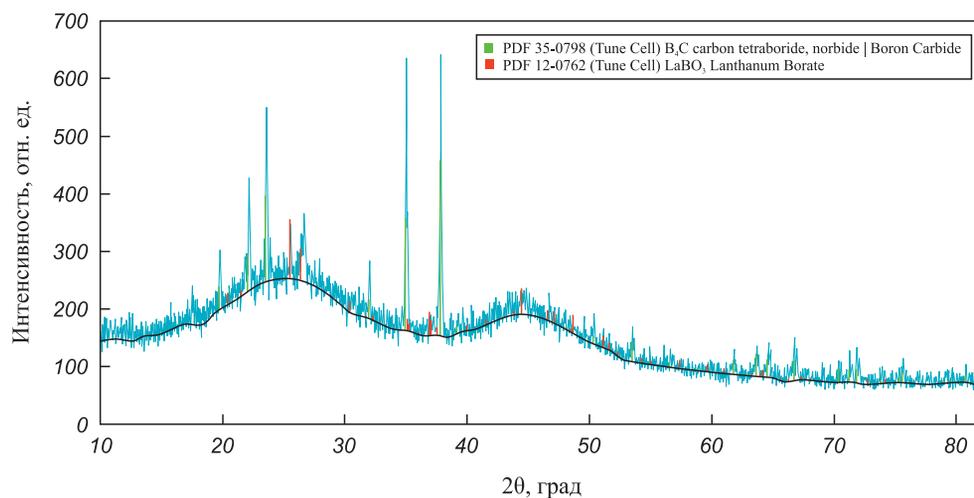


Рис. 2. Дифрактограмма расплава с добавкой 5 мас. % оксида лантана

Fig. 2. Diffraction pattern of the melt with 5 wt. % lanthanum oxide addition

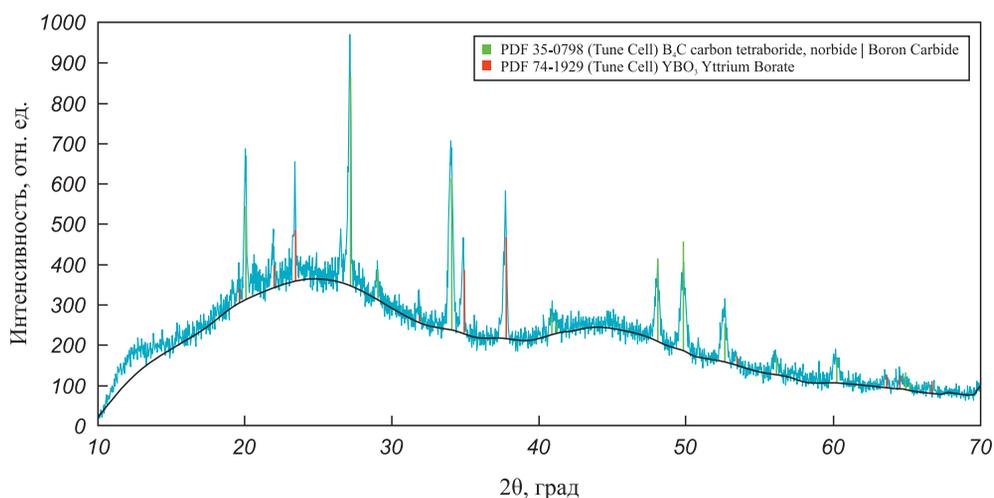


Рис. 3. Дифрактограмма расплава с добавкой 5 мас. % оксида иттрия

Fig. 3. Diffraction pattern of the melt with 5 wt. % yttrium oxide addition

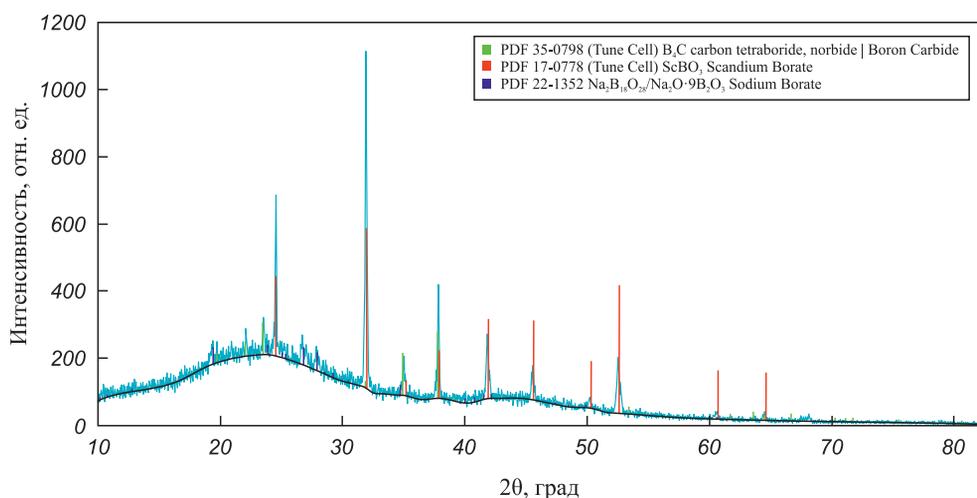


Рис. 4. Дифрактограмма расплава с добавкой 5 мас. % оксида скандия

Fig. 4. Diffraction pattern of the melt with 5 wt. % scandium oxide addition

диффузии более выгодным при данной температуре. В пользу данного предположения говорит морфология борированных слоев, а именно светлые иглообразные участки в борированном слое и боридная сетка по границам зерен в переходном слое.

Можно предположить, что легкоплавкая фаза бората РЗЭ выступает в роли транспортирующей среды, способствующей ускоренному переносу атомов бора к выходам ГЗ на поверхность матрицы. Диффузия атомов бора по ГЗ, ускоренная по сравнению с диффузией по объему зерен, создает опережающие зернограничные потоки вглубь стали. Это ведет к увеличению концентрации атомов бора в зоне реакции и, как следствие, ускоряет протекание процесса.

Учитывая предполагаемый значительный вклад оксидов РЗЭ в процессы зернограничной диффузии, представляется целесообразным оценить глубину проникновения атомов бора при различных составах борсодержащих расплавов и сделать оценку коэффициентов объемной и зернограничной диффузии бора в исследуемых сталях.

Из проведенных металлографических исследований были определены следующие величины глубин.

- h – глубина борированного слоя, на котором доминирует объемная диффузия. Это зона, в которой процесс насыщения бора происходит преимущественно за счет объемной диффузии, подвод атомов бора к ГЗ затруднен, отсутствует легкоплавкая транспортирующая среда (движение атомов бора через объем кристаллической решетки). В данной зоне вклад зернограничной диффузии незначителен или отсутствует и распределение бора в материале определяется лишь его объемной диффузией.

- L_b – путь диффузии по границам зерен; расстояние от поверхности образца до глубины, на которой степень обогащения ГЗ атомами бора падает значительно (ориентировочно в e раз).

- L_v – путь проникновения бора по объему при насыщении объема зерен от ГЗ, как от источников атомов бора, т. е. в присутствии зернограничных потоков.

На рис. 5 показано, какие зоны на борированном слое характеризуют вышеуказанные величины.

Оценка коэффициента объемной диффузии бора в сталях осуществлялась по формуле, приведенной в работе [18]:

$$h = \sqrt{D\tau}, \quad (1)$$

где h – глубина слоя, мкм; D – коэффициент диффузии бора по объему, m^2/c ; τ – время борирования, с.

В табл. 3 приведены определенные по результатам металлографических исследований средние значения h, L_b, L_v .

Анализ данных табл. 3 свидетельствует о значительном влиянии добавок оксидов РЗЭ на глубину борированных слоев. Для стали ВКС-5 с мелкозерни-

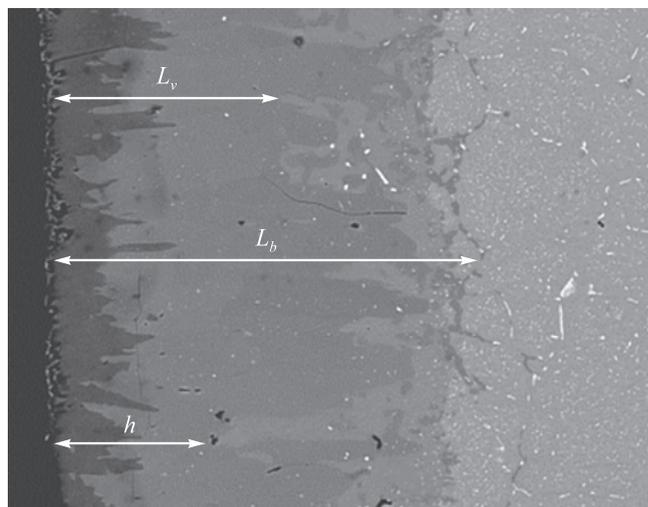


Рис. 5. Структура борированного слоя с отмеченными глубинами h, L_b, L_v .

Fig. 5. Structure of the borated layer with marked depths h, L_b, L_v .

стой структурой (порядка 5 – 8 мкм) отмечен максимальный вклад зернограничной диффузии, особенно при добавках оксида иттрия и лантана, что отражено в увеличении значений L_b . Сталь Х12МФ с размером зерен 8 – 12 мкм демонстрирует схожие тенденции, хотя влияние добавок выражено менее ярко, чем в стали ВКС-5. В то же время сталь 40Х с более крупными зернами (12 – 18 мкм) демонстрирует наименее выраженное влияние. Эти результаты подтверждают, что мелкозернистая структура стали способствует развитию зернограничной диффузии, в то время как в сталях с более крупными зернами существенный вклад в формирование борированных слоев вносит объемная диффузия.

Для того, чтобы прогнозировать кинетику формирования борированных слоев при жидкостном борировании с введением РЗМ в расплав, можно провести оценочные расчеты коэффициентов диффузии по границам зерен (D_b). Также возможно рассчитать значения глубин L_b с использованием формул, предложенных в работах [19; 20], и сравнить их с данными, определенными из микроструктурного анализа. Это позволит определить достоверность оценки коэффициента диффузии по границам зерен, полученных в экспериментальных исследованиях.

Оценочный расчет L_b проводили по формуле (2), представленной в работах [19; 20], значения L_v и D брали из табл. 2. Средний размер зерен для стали ВКС-5 составлял 5 – 8 мкм, для стали Х12МФ – 8 – 12 мкм, для стали 40Х – 12 – 18 мкм:

$$L_v = L_b \left[1 + \ln \left(1 - \frac{4}{\pi} e^{-\frac{\pi^2 D \tau}{l^2}} \right) \right], \quad (2)$$

где l – размер зерна, мкм.

Таблица 3. Средние значения h, L_b, L_v, D для всех исследуемых борированных слоев

Table 3. Average values of h, L_b, L_v, D for all studied borated layers

Состав	ВКС-5				Х12МФ				40Х			
	h , мкм	L_b , мкм	L_v , мкм	D , м ² /с	h , мкм	L_b , мкм	L_v , мкм	D , м ² /с	h , мкм	L_b , мкм	L_v , мкм	D , м ² /с
Без добавки	39	140	91	$0,05 \cdot 10^{-12}$	42	105	73	$0,06 \cdot 10^{-12}$	100	250	150	$0,34 \cdot 10^{-12}$
1 % La ₂ O ₃	52	144	91	$0,09 \cdot 10^{-12}$	42	105	61	$0,06 \cdot 10^{-12}$	75	273	125	$0,19 \cdot 10^{-12}$
5 % La ₂ O ₃	64	176	96	$0,14 \cdot 10^{-12}$	58	145	102	$0,12 \cdot 10^{-12}$	54	270	162	$0,10 \cdot 10^{-12}$
10 % La ₂ O ₃	68	187	119	$0,16 \cdot 10^{-12}$	50	124	87	$0,09 \cdot 10^{-12}$	83	303	165	$0,24 \cdot 10^{-12}$
20 % La ₂ O ₃	62	180	112	$0,13 \cdot 10^{-12}$	42	104	73	$0,06 \cdot 10^{-12}$	81	274	164	$0,23 \cdot 10^{-12}$
1 % Y ₂ O ₃	31	116	78	$0,03 \cdot 10^{-12}$	31	105	42	$0,03 \cdot 10^{-12}$	66	220	132	$0,15 \cdot 10^{-12}$
5 % Y ₂ O ₃	74	269	171	$0,19 \cdot 10^{-12}$	52	130	78	$0,09 \cdot 10^{-12}$	45	150	75	$0,07 \cdot 10^{-12}$
10 % Y ₂ O ₃	68	189	136	$0,16 \cdot 10^{-12}$	30	100	70	$0,03 \cdot 10^{-12}$	69	230	138	$0,17 \cdot 10^{-12}$
20 % Y ₂ O ₃	46	127	80	$0,07 \cdot 10^{-12}$	51	100	63	$0,09 \cdot 10^{-12}$	51	170	102	$0,09 \cdot 10^{-12}$
1 % Sc ₂ O ₃	38	139	76	$0,05 \cdot 10^{-12}$	44	110	66	$0,07 \cdot 10^{-12}$	73	245	171	$0,18 \cdot 10^{-12}$
5 % Sc ₂ O ₃	40	147	94	$0,05 \cdot 10^{-12}$	24	82	57	$0,02 \cdot 10^{-12}$	48	162	113	$0,08 \cdot 10^{-12}$
10 % Sc ₂ O ₃	53	146	93	$0,09 \cdot 10^{-12}$	29	96	54	$0,03 \cdot 10^{-12}$	49	164	98	$0,08 \cdot 10^{-12}$
20 % Sc ₂ O ₃	23	87	55	$0,02 \cdot 10^{-12}$	0	0	0	0	34	113	68	$0,04 \cdot 10^{-12}$

В табл. 4 представлены значения L_b , полученные оценочными вычислениями по формуле (2) – $L_{b,расч}$ и определенные из микроструктурного анализа – $L_{b,эксп}$.

Анализ табл. 4 показывает, что расчетные значения диффузионной длины L_b хорошо согласуются с экспериментальными данными (расхождения не более 12 %), что подтверждает надежность выбранной методики расчета и достоверность экспериментальных данных.

Используя формулу (3), приведенную в работах [19; 20], и значения L_b из табл. 3, можно сделать оценку коэффициента диффузии по ГЗ:

$$L_b = \sqrt{\frac{D_b \delta l}{8D}} e^{\frac{\pi^2 D \tau}{l^2}}, \quad (3)$$

где δ – межатомное расстояние, нм, с помощью которого оценена средняя толщина ГЗ.

Таблица 4. Значения $L_{b,расч}$ и $L_{b,эксп}$

Table 4. $L_{b,calc}$ and $L_{b,exp}$ values

Состав	ВКС-5		Х12МФ		40Х	
	$L_{b,расч}$	$L_{b,эксп}$	$L_{b,расч}$	$L_{b,эксп}$	$L_{b,расч}$	$L_{b,эксп}$
Без добавки	137,9	140	95,7	105	213,3	250
1 % La ₂ O ₃	138,8	144	103,9	105	268,1	273
5 % La ₂ O ₃	164,8	176	138,5	145	274,4	270
10 % La ₂ O ₃	164,1	187	136,9	124	306,2	303
20 % La ₂ O ₃	196,7	180	100,4	104	260,2	274
1 % Y ₂ O ₃	112,9	116	102,1	105	214,1	220
5 % Y ₂ O ₃	271,6	269	118,9	130	157,1	150
10 % Y ₂ O ₃	195,7	189	94,9	100	223,6	230
20 % Y ₂ O ₃	123,8	127	105,9	100	171,6	170
1 % Sc ₂ O ₃	127,9	139	104,9	110	249,5	245
5 % Sc ₂ O ₃	135,4	147	85,2	82	169,1	162
10 % Sc ₂ O ₃	130,4	146	106,2	96	168,9	164
20 % Sc ₂ O ₃	81,8	87	0	0	117,3	113

Таблица 5. Оценочные значения коэффициентов диффузии по ГЗ

Table 5. Estimated values of grain boundary diffusion coefficients

Состав	Коэффициенты диффузии, м ² /с					
	ВКС-5		Х12МФ		40Х	
	$D_{b,расч}$	$D_{b,эксп}$	$D_{b,расч}$	$D_{b,эксп}$	$D_{b,расч}$	$D_{b,эксп}$
Без добавки	$0,6 \cdot 10^{-9}$	$0,6 \cdot 10^{-9}$	$0,3 \cdot 10^{-9}$	$0,4 \cdot 10^{-9}$	$0,9 \cdot 10^{-8}$	$0,1 \cdot 10^{-7}$
La ₂ O ₃ 1 %	$0,1 \cdot 10^{-8}$	$0,1 \cdot 10^{-8}$	$0,4 \cdot 10^{-9}$	$0,4 \cdot 10^{-9}$	$0,8 \cdot 10^{-8}$	$0,9 \cdot 10^{-8}$
La ₂ O ₃ 5 %	$0,2 \cdot 10^{-8}$	$0,3 \cdot 10^{-8}$	$0,1 \cdot 10^{-8}$	$0,2 \cdot 10^{-8}$	$0,5 \cdot 10^{-8}$	$0,4 \cdot 10^{-8}$
La ₂ O ₃ 10 %	$0,3 \cdot 10^{-8}$	$0,3 \cdot 10^{-8}$	$0,9 \cdot 10^{-9}$	$0,8 \cdot 10^{-9}$	$0,1 \cdot 10^{-7}$	$0,1 \cdot 10^{-7}$
La ₂ O ₃ 20 %	$0,3 \cdot 10^{-8}$	$0,3 \cdot 10^{-8}$	$0,4 \cdot 10^{-9}$	$0,4 \cdot 10^{-9}$	$0,9 \cdot 10^{-8}$	$0,1 \cdot 10^{-7}$
Y ₂ O ₃ 1 %	$0,3 \cdot 10^{-9}$	$0,3 \cdot 10^{-9}$	$0,2 \cdot 10^{-9}$	$0,2 \cdot 10^{-9}$	$0,4 \cdot 10^{-8}$	$0,4 \cdot 10^{-8}$
Y ₂ O ₃ 5 %	$0,8 \cdot 10^{-8}$	$0,8 \cdot 10^{-8}$	$0,8 \cdot 10^{-9}$	$0,9 \cdot 10^{-9}$	$0,1 \cdot 10^{-8}$	$0,9 \cdot 10^{-9}$
Y ₂ O ₃ 10 %	$0,4 \cdot 10^{-8}$	$0,3 \cdot 10^{-8}$	$0,2 \cdot 10^{-9}$	$0,2 \cdot 10^{-9}$	$0,5 \cdot 10^{-8}$	$0,5 \cdot 10^{-8}$
Y ₂ O ₃ 20 %	$0,7 \cdot 10^{-9}$	$0,7 \cdot 10^{-9}$	$0,6 \cdot 10^{-9}$	$0,5 \cdot 10^{-9}$	$0,2 \cdot 10^{-8}$	$0,1 \cdot 10^{-8}$
Sc ₂ O ₃ 1 %	$0,5 \cdot 10^{-9}$	$0,6 \cdot 10^{-9}$	$0,4 \cdot 10^{-9}$	$0,5 \cdot 10^{-9}$	$0,7 \cdot 10^{-8}$	$0,6 \cdot 10^{-8}$
Sc ₂ O ₃ 5 %	$0,6 \cdot 10^{-9}$	$0,7 \cdot 10^{-9}$	$0,1 \cdot 10^{-9}$	$0,1 \cdot 10^{-9}$	$0,1 \cdot 10^{-8}$	$0,1 \cdot 10^{-8}$
Sc ₂ O ₃ 10 %	$0,9 \cdot 10^{-9}$	$0,1 \cdot 10^{-9}$	$0,2 \cdot 10^{-9}$	$0,2 \cdot 10^{-9}$	$0,1 \cdot 10^{-8}$	$0,1 \cdot 10^{-8}$
Sc ₂ O ₃ 20 %	$0,1 \cdot 10^{-9}$	$0,1 \cdot 10^{-9}$	0	0	$0,3 \cdot 10^{-9}$	$0,3 \cdot 10^{-9}$

Оценочные значения коэффициентов диффузии по ГЗ приведены в табл. 5.

Анализ данных табл. 5 показывает, что рассчитанные коэффициенты диффузии по границам зерен в целом хорошо коррелируют с экспериментальными данными, что подтверждает адекватность выбранного метода расчета. Во всех исследуемых сталях, особенно в ВКС-5, наблюдается увеличение глубины проникновения бора в матрицу при добавках оксидов лантана и иттрия.

Выводы

Проведены исследования структуры борированных слоев, полученных в расплавах с добавлением оксидов лантана, иттрия, скандия в количестве 5, 10, 20 мас. %. Определены глубины получаемых борированных слоев. Отмечается, что добавки оксидов лантана и иттрия приводят к значительному увеличению глубины, а добавка скандия либо не изменяет, либо снижает глубину борированных слоев.

Проведенный рентгенофазовый анализ выявил образование в расплаве для борирования легкоплавкой фазы – бората РЗЭ (LaBO₃, YBO₃, ScBO₃). Образование бората РЗЭ приводит к увеличению текучести расплава, что способствует более активному транспортному переносу атомов бора к ГЗ и увеличивает подвод бора по ГЗ вглубь стали. Это ведет к повышению концентрации бора внутри зерен и играет ключевую роль в формировании более глубоких и равномерных борированных слоев.

Получены оценочные значения коэффициента объемной и зернограничной диффузии. Добавка оксида иттрия привела к увеличению коэффициента объемной диффузии в стали ВКС-5 на 280 %. В стали Х12МФ добавка оксида лантана привела к увеличению коэффициента объемной диффузии на 83 %. В стали 40Х во всех исследуемых случаях увеличение коэффициента объемной диффузии не зафиксировано. Коэффициент зернограничной диффузии увеличился в сталях ВКС-5 и Х12МФ на 1000 % при добавке оксида лантана. Добавка оксида иттрия привела к увеличению коэффициенту зернограничной диффузии на 1000 % в стали ВКС-5, на 135 % в стали Х12МФ и на 87 % в стали 40Х. Добавка оксида скандия позволила увеличить коэффициент зернограничной диффузии на 160 % в стали ВКС-5.

Сталь ВКС-5 демонстрирует максимальный эффект от добавок РЗЭ, что связано с ее мелкозернистой структурой и доминирующей ролью зернограничной диффузии. В стали Х12МФ, имеющей средний размер зерен, влияние добавок также заметно, но менее выражено, чем в ВКС-5. В стали 40Х с более крупной зернистой структурой добавки РЗЭ в некоторых случаях способствуют увеличению глубины борирования, хотя объемная диффузия остается значимой.

Значения коэффициентов диффузии по ГЗ, полученные путем модельных расчетов, хорошо согласуются с экспериментальными данными, что подтверждает надежность используемых расчетных методик и их применимость для моделирования диффузионных процессов в сталях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Пат. 1617046 SU. Состав для борирования стальных изделий из расплава / Дозморов С.В., Бахмат В.В., Антипов И.А., Лозморова Е.В., Брынский А.А., Копачев В.Я.; заявлено 20.06.1988; опубликовано 30.12.1990. Бюллетень № 48.
2. Пат. 1093727 SU. Расплав для борирования стальных изделий / Ковалевский А.В., Присмотров Е.П., Савельев Ю.Д., Сорока В.В.; заявлено 20.10.1982; опубликовано 23.05.1984. Бюллетень № 19.
3. Mei S., Zhang Y., Zheng Q., Fan Y., Lygdenov B., Guryev A. Compound boronizing and its kinetics analysis for H13 steel with rare earth CeO₂ and Cr₂O₃. *Applied Sciences*. 2022;12(7):3636. <https://doi.org/10.3390/app12073636>
4. Zhang Y.W., Zheng Q., Fan Y., Mei S.Q., Lygenov B., Guryev A. Effects of CeO₂ content, boronizing temperature and time on the microstructure and properties of boronizing layer of H13 steel. *Materials for Mechanical Engineering*. 2021;45(7):22–26. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.45.22>
5. Santaella C.R.K., Cotinho S.P., Correa O.V., Pillis M.F. Enhancement of the RE-boronizing process through the use of La, Nd, Sm, and Gd compounds. *Journal of Engineering Research*. 2022;2(14):2–7. <https://doi.org/10.22533/at.ed.3172142206074>
6. Ишмаматов Д.А., Помельникова А.С. Изучение структуры и свойств борированных слоев, полученных на разнотемпературных сталях методом жидкостного безэлектролизного борирования в расплаве с добавкой оксида иттрия. *Заготовительные производства в машиностроении*. 2023;21(11):511–520. <https://doi.org/10.36652/1684-1107-2023-21-11-511-520>
Ishmametov D.A., Pomel'nikova A.S. Study of structure and properties of borated layers obtained on steels with different alloying elements by method of liquid electrolysis-free borating in melt with addition of yttrium oxide. *Zagotovitel'nye proizvodstva v mashinostroyeni*. 2023;21(11):511–520. (In Russ.). <https://doi.org/10.36652/1684-1107-2023-21-11-511-520>
7. Ишмаматов Д.А., Помельникова А.С., Румянцева С.Б. Влияние оксида лантана на структуру и свойства борированных слоев, полученных на низкоуглеродистой сложнотемпературной стали. *Технология металлов*. 2024;(5):2–9. <https://doi.org/10.31044/1684-2499-2024-0-5-2-9>
Ishmametov D.A., Pomel'nikova A.S., Rummyantseva S.B. Effect of lanthanum oxide on structure and properties of borated layers obtained on low-carbon complex-alloyed steel. *Tekhnologiya metallov*. 2024;(5):2–9. (In Russ.). <https://doi.org/10.31044/1684-2499-2024-0-5-2-9>
8. Ишмаматов Д.А., Помельникова А.С., Румянцева С.Б. Исследование влияния оксида лантана на кинетику, морфологию и свойства борированных слоев, полученных жидкостным методом на сталях с разным содержанием углерода. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2024;20(4):174–180. <https://doi.org/10.36652/1813-1336-2024-20-4-174-180>
Ishmametov D.A., Pomel'nikova A.S., Rummyantseva S.B. Study of effect of lanthanum oxide on kinetics, morphology and properties of borated layers obtained by liquid method on different carbon content steels. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*. 2024;20(4):174–180. (In Russ.). <https://doi.org/10.36652/1813-1336-2024-20-4-174-180>
9. Greco A., Mistry K., Sista V., Eryilmaz O., Erdemir A. Friction and wear behaviour of boron-based surface treatment and nano-particle. *Wear*. 2011;271(9–10):1754–1760. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.11.060>
10. Lin N., Zhou P., Zhou H., Guo J., Zhang H., Zou J., Ma Y., Han P., Tang B. Pack boronizing of P110 oil casing tube steel to combat wear and corrosion. *International Journal of Electrochemical Science*. 2015;10(3):2694–2706. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)04878-2](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)04878-2)
11. Wang D., Li Y.D., Zhang X.L. A novel steel RE-borosulphurizing and mechanical properties of the produced RE-borosulfide layer. *Applied Surface Science*. 2013;276:236–241. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.094>
12. Chapter 12 – Steel Transformations. In: *Modern Physical Metallurgy*. 8th ed. Smallman R.E., Ngan A.H.W. eds. Oxford: Butterworth-Heinemann; 2014:473–498.
13. Kulka M. Trends in thermochemical techniques of boriding. In: *Current Trends in Boriding*. Cham: Springer; 2019:17–98.
14. Agarwal S., Kim H.I., Park K., Lee J.Y. Thermodynamic aspects for rare earth metal production. In: *Rare Metal Technology 2020*. Springer; 2020:39–56. https://doi.org/10.1007/978-3-030-38106-6_3
15. Yuan K. A study on RE boronizing process in a titanium alloy. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2021;30(4):977–986. <https://doi.org/10.1007/s11666-021-01157-3>
16. Liu Y.H. Study on the solid boronizing agents, boronizing process, microstructure and properties of titanium alloy (Ti6Al4V): PhD thesis. Jiangsu University; 2013.
17. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. Москва: Металлургия; 1974:280.
18. Крукович М.Г., Прусаков Б.А., Сизов И.Г. Пластичность борированных слоев. Москва: Физматлит; 2010:384.
19. Петелин А.Л., Плохих А.И. Модель диффузии по границам слоев в многослойных материалах. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2015;56(11):45–48. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2013-11-45-48>
Petelin A.L., Plokhikh A.I. The model of the layer boundary diffusion in multilayer materials. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2015;56(11):45–48. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2013-11-45-48>
20. Поликевич К.Б., Петелин А.Л., Плохих А.И., Фомина Л.П. Диффузия азота по границам слоев при азотировании многослойных материалов. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2024;67(3):318–324. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-3-318-324>
Polikevich K.B., Petelin A.L., Plokhikh A.I., Fomina L.P. Nitrogen diffusion along the layer boundaries after nitriding of multilayer materials. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2024;67(3):318–324. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-3-318-324>

Сведения об авторах

Information about the Authors

Дмитрий Амирович Ишмаматов, аспирант кафедры «Материаловедение», Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана; *начальник лаборатории*, Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности (АО «Гиредмет»)

ORCID: 0009-0008-8541-5147

E-mail: ishmametv@yandex.ru

Алла Сергеевна Помельникова, д.т.н., профессор кафедры «Материаловедение», Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

E-mail: pomelnikovalla@rambler.ru

Александр Львович Петелин, д.ф.-м.н., профессор, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана; профессор кафедры физической химии, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

E-mail: alexander-petelin@yandex.ru

Dmitrii A. Ishmametov, Postgraduate of the Chair "Materials Science", Bauman Moscow State Technical University; *Head of the Laboratory*, Federal State Research and Design Institute of Rare Metal Industry

ORCID: 0009-0008-8541-5147

E-mail: ishmametv@yandex.ru

Alla S. Pomel'nikova, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair "Materials Science", Bauman Moscow State Technical University

E-mail: pomelnikovalla@rambler.ru

Aleksandr L. Petelin, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Bauman Moscow State Technical University; *Prof. of the Chair of Physical Chemistry*, National University of Science and Technology "MISIS"

E-mail: alexander-petelin@yandex.ru

Вклад авторов

Contribution of the Authors

Д. А. Ишмаматов – литературный обзор, выбор и подготовка объектов исследования.

А. С. Помельникова – определение проблематики исследования, разработка концепции.

А. Л. Петелин – разработка математической модели, расчет коэффициентов диффузии для рассматриваемых объектов исследования.

D. A. Ishmametov – literature review, selecting and preparing the research objects.

A. S. Pomel'nikova – formation of the research task, conceptualization.

A. L. Petelin – development of the mathematical model, calculation of diffusion coefficients for the studied samples.

Поступила в редакцию 13.11.2024

После доработки 07.02.2025

Принята к публикации 28.02.2025

Received 13.11.2024

Revised 07.02.2025

Accepted 28.02.2025