

---

**МЕХАНІЧНА ІНЖЕНЕРІЯ (131, 132, 133)**

---

УДК 539.23+621.793.79

**СПІКАННЯ ПОРОШКІВ ІЗ БОРУВАННЯМ І СИЛІЦІЮВАННЯМ  
НА КОНСТРУКЦІЙНІЙ ВУГЛЕЦЕВІЙ СТАЛІ**

Канд. техн. наук С. А. Князєв, PhD Г. О. Князєва,  
канд. техн. наук М. А. Погрібний, канд. фіз.-мат. наук О. С. Терлецький

**SINTERING OF POWDERS FOR BORONIZING AND SILICONIZATION  
ON STRUCTURAL CARBON STEEL**

PhD (Tech.), doctoral student S. Kniaziev, PhD (Tech.) H. Kniazieva,  
PhD (Tech.) M. Pohribnyi, PhD (in Physics and Mathematics) O. Terletskyi

DOI: <https://doi.org/10.18664/1994-7852.213.2025.341817>



**Анотація.** У статті розглянуто аспекти підвищення ефективності борування та силіціювання в контексті скорочення тривалості процесу, зменшення пористості. Показано перспективні складі паст для насичення бором і кремнієм. Продемонстровано мікроструктури однофазного борованого шару та силіцидного шару на низьколегованій сталі. Шляхом інструментального інденування встановлено твердість  $H_1 = 14,57$  ГПа, модуль Юнга  $E = 293$  ГПа і показники тріщиностійкості  $K_{1c} = 10,75$  МПа\*м<sup>1/2</sup> однофазного борованого шару. Реалізоване силіціювання, отримане з насиченням технічним кремнієм із додаванням 5 % (ваг.) хлористого амонію і 20 % інертного наповнювача (мертелі), дає змогу отримати товстий (200 мкм) низькопористий шар протягом п'яти годин обробки з мікротвердістю силіциду на поверхні  $H_{100}$  25185 МПа.

**Ключові слова:** борування, силіціювання, наноінденування, мікротвердість, спікання, пористість.

**Abstract.** The article deals with aspects of improving the efficiency of boron and siliconization in the context of reducing the process duration and porosity. Promising compositions of pastes for saturation with boron and silicon are shown. The microstructures of a single-phase boron layer and a silicide layer on low-alloy steel are demonstrated. The highest porosity with signs of delamination is observed in the sample of boron from the paste 75 % B<sub>4</sub>C + 9.75 % NaF + 10 % B + 3.5 % Cu<sub>2</sub>O + + 1.5 % NH<sub>4</sub>Cl, to a lesser extent, porosity is characteristic of layers on samples of boron from 65 % B<sub>4</sub>C + 35 % CuCl<sub>2</sub>; 75 % B<sub>4</sub>C + 10 % NaF + 5 % Cu<sub>2</sub>O + 10 % NH<sub>4</sub>Cl; 75 % B<sub>4</sub>C + + 10 % NaF + 5 % CuCl<sub>2</sub> + 10 % Al(OH)<sub>3</sub>. The thickness of the diffusion layer on the boron sample from the paste of 5 % B<sub>4</sub>C + 9.75 % NaF + 10 % B + 3.5 % Cu<sub>2</sub>O + 1.5 % NH<sub>4</sub>Cl is approximately 200 μm. On the sample of boron from 65 % B<sub>4</sub>C + 35 % CuCl<sub>2</sub> paste, the layer thickness ranges from 100 to 150 microns, the layer thickness obtained by boron from 75 % B<sub>4</sub>C + 10 % NaF + 5 % Cu<sub>2</sub>O + + 10 % NH<sub>4</sub>Cl paste is 100 microns with the exit of individual needles into the main structure of the metal by another 50 microns. The thickness of the layer obtained by boronizing from a paste of 75 % B<sub>4</sub>C + 10 % NaF + 5 % CuCl<sub>2</sub> + 10 % Al(OH)<sub>3</sub> ranged from 200 to 150 microns. By instrumental indentation, the hardness,  $H_1 = 14.57$  GPa, Young's modulus  $E = 293$  GPa and crack resistance  $K_{1c} = 10.75$  MPa\*m<sup>1/2</sup> of the single-phase boron layer were determined. The implemented siliconization, obtained at saturation from industrial silicon, with the addition of 5 % (w/w)

*ammonium chloride and 20 % inert filler (merlins), allows to obtain a thick (200  $\mu\text{m}$ ) low-porous layer within 5 hours of processing with a microhardness of silicide on the surface of  $H_{100}$  of 25185 MPa. When using a fine fraction of silicon (30  $\mu\text{m}$ ), sintering of the crust on the surface was observed due to the intense silicon chloride transfer reaction and the accumulation of atomic silicon on the surface. The diffusion outflow of silicon deep into the material decreases, which also contributes to the formation of a sintered crust. Increasing the silicon grain size to 150 microns eliminates the problem of crusting, but some sintered silicon grains are still present on the surface.*

**Keywords:** boronizing, siliconizing, nanoindentation, microhardness, sintering, porosity.

**Вступ.** У сучасному світі постійно зростають потреби щодо підвищення стійкості до зношування в екстремальних умовах, термостійкості, жаростійкості, жароміцності та хімічної стійкості матеріалів. Сталі займають міцні позиції в сегменті конструкційних матеріалів. У той же час нікель, ніобій, молібден, вольфрам, ванадій і кобальт є дорогими або навіть дефіцитними елементами, у тому числі і для легування. Тому актуальною залишається проблема модифікування поверхні, яка дає змогу використовувати технологічні і недорогі матеріали. Відомо, що технології хіміко-термічного дифузійного насичення є простими в реалізації. У статті розглянуто отримання боридних і силіцидних дифузійних шарів, а саме вплив процесів спікання порошку, що насичує.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Боридні і силіцидні шари тверді, крихкі і пористі (особливо пористими є силіцидні шари) [1, 2]. Існує безліч технологічних варіацій борування, основна роль яких пов'язана з інтенсифікацією процесу, що є логічним в аспекті підвищення енергоефективності методів обробки матеріалів [3-5]. Отримання силіцидних покриттів на сталях узагалі слабо відображено в сучасних публікаціях [6]. Тому метою роботи є подальший розвиток ефективності технологій насичення: розкриття впливу зернистості порошоків на процеси спікання, що ускладнюють процес насичення, скорочення часу обробки з 8 год до 5 – 1,5 год, боротьба з пористістю, особливо на силіцидних шарах.

**Матеріали та методика.** Дослідження проводились на сталі 40X (0,43 % C; 0,17 % Si; 0,53 % Mn; 0,8 % Cr; 0,01 % Ni; 0,011 % Cu; 0,013 % Al; 0,0011 % S; 0,0025 % P визначено оптико-емісійним спектрометром SPECTRO LAB LAVM11) ферито-перлітного класу з початковим дрібним ферито-перлітним зерном.

Перед насиченням усі зразки шліфували наждаковим папером зернистістю P100 і P320.

Борування проводили за температури 1000 °C протягом 1,5 год із пасти на основі порошку  $\text{B}_4\text{C}$ , аморфного бору, NaF,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  та  $\text{Al}(\text{OH})_3$  у негерметичному контейнері. В окремих експериментах карбід бору використовували з різною зернистістю 50-60 мкм.

Силіцидне покриття отримано насиченням технічним кремнієм із додаванням 5 % (ваг.) хлористого амонію і 20 % інертного наповнювача (мертелі). Зразки з порошковою сумішшю поміщали в подвійний контейнер і витримували протягом 5 год за температури 900 °C.

Металографічні дослідження зразків проводили на металографічному мікроскопі ІЕ-200. Стан поверхні зразків після насичення фіксували на інструментальному мікроскопі МБС-9 з цифровою камерою. Для досліджень зразки заливали у холоднотвердіючу пластмасу марки Latacril із наступним виготовленням поперечних шліфів. Шліфи виготовляли так: шліфування на верстаті, послідовне шліфування на водостійкому папері зернистістю P100, P320, P600, P800, P1000, P1500, P2500, P3000, P5000, полірування на

вологій повсті. Травлення проводили в розчині 4 % азотної кислоти у спирті.

Вимірювали твердість на твердомірі ПМТ-3, інструментальну твердість – на приладі Nanoscan – 4D (індентор – пірамідка Берковича, навантаження 500 мН, витримка з максимальним навантаженням 15 с).

**Результати досліджень та їх обговорення.** Експерименти проводили на зразках зі сталі 40Х за умови  $t = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом 1,5 год. Використовували чотири насичуючих пасти, склад яких: А – 65 %  $\text{B}_4\text{C}$  + 35 %  $\text{CuCl}_2$ ; Б - 75 %  $\text{B}_4\text{C}$  + 10 %  $\text{NaF}$  + 5 %  $\text{Cu}_2\text{O}$  + 10 %  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; В - 75 %  $\text{B}_4\text{C}$  + 10 %  $\text{NaF}$  + 5 %  $\text{CuCl}_2$  + 10 %  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; Г – 75 %  $\text{B}_4\text{C}$  + 9,75 %  $\text{NaF}$  + 10 % В + 3,5 %  $\text{Cu}_2\text{O}$  + 1,5% $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Дослідження дисперсності порошків засвідчили такі дані: середні розміри порошинок  $\text{B}_4\text{C}$  становлять 50 – 60 мкм, частинки  $\text{NaF}$  досягали розмірів до 30 мкм. Конгломерати  $\text{Al}(\text{OH})_3$  досягали розмірів 400 мкм. Найбільші розміри частинок  $\text{CuCl}_2$  по перетину досягали 20 мкм, а по довжині до 500 мкм. Порівнюючи температури

дисоціації згаданих речовин, можна дійти висновку, що в процесі насичення, за температури  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , дисперсність порошків буде помітно впливати на процес насичення. Дисперсність інших речовин не є критичним параметром.

Після процесу борування і охолодження на повітрі на всіх чотирьох зразках було отримано зміцнений борований шар.

На рис. 1, 2 зображені фрагменти поверхонь зразків після борування.

Як видно з рис. 1, стан поверхонь зразків, борованих із паст А, Б, Г, схожий, слаборозвинений і в цілому за шорсткістю відповідає стану поверхні зразків до насичення. На поверхні зразка, борованого з пасти Г, видно червоні проміжки міді та недорозчинені частинки  $\text{B}_2\text{O}_3$ , які залишились із захисної засипки. Поверхня зразка, борованого з пасти Б, нагадує бруківку з більш розвинутою поверхнею, ніж попередні зразки. Стан поверхні того самого зразка з залишками пасти зображено на рис. 3.

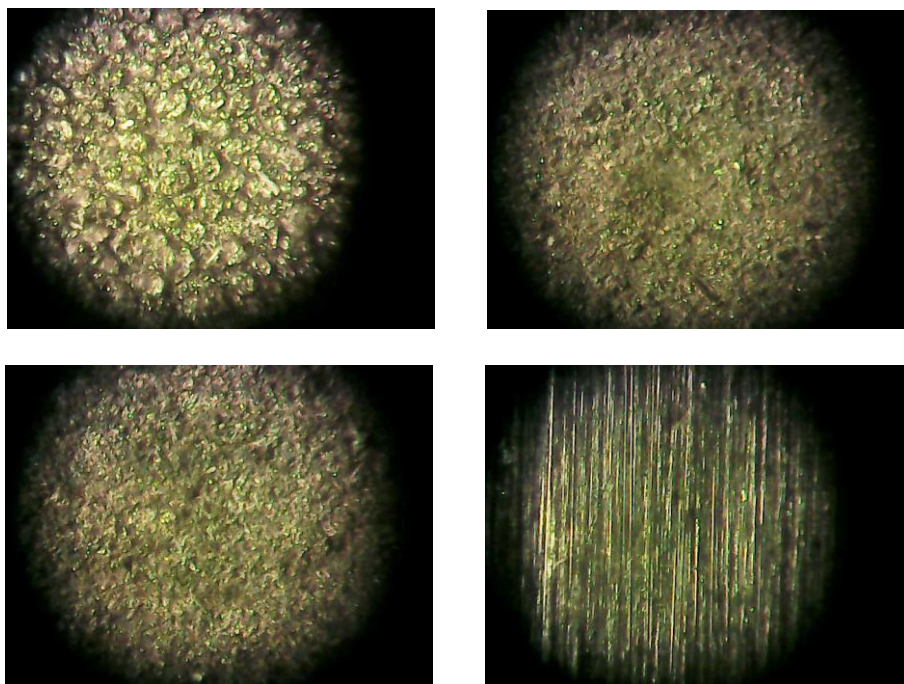


Рис. 1. Стан поверхонь після насичення на зразках, борованих із паст А, Б, В, і шорсткість зразків до насичення (х 90)

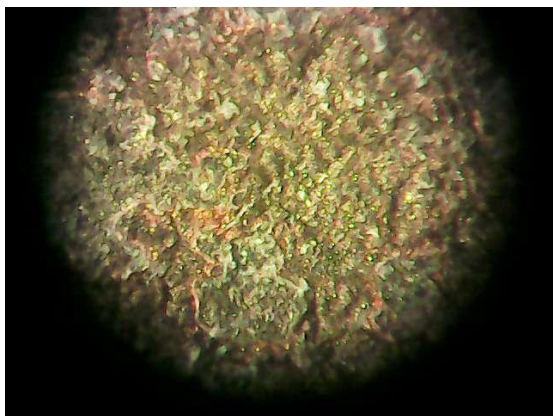


Рис. 2. Стан поверхонь після насичення на зразку, борованого з пасти Г.  
Видно червоні проміжки міді та недорозчинені частинки  $B_2O_3$  (х 90)

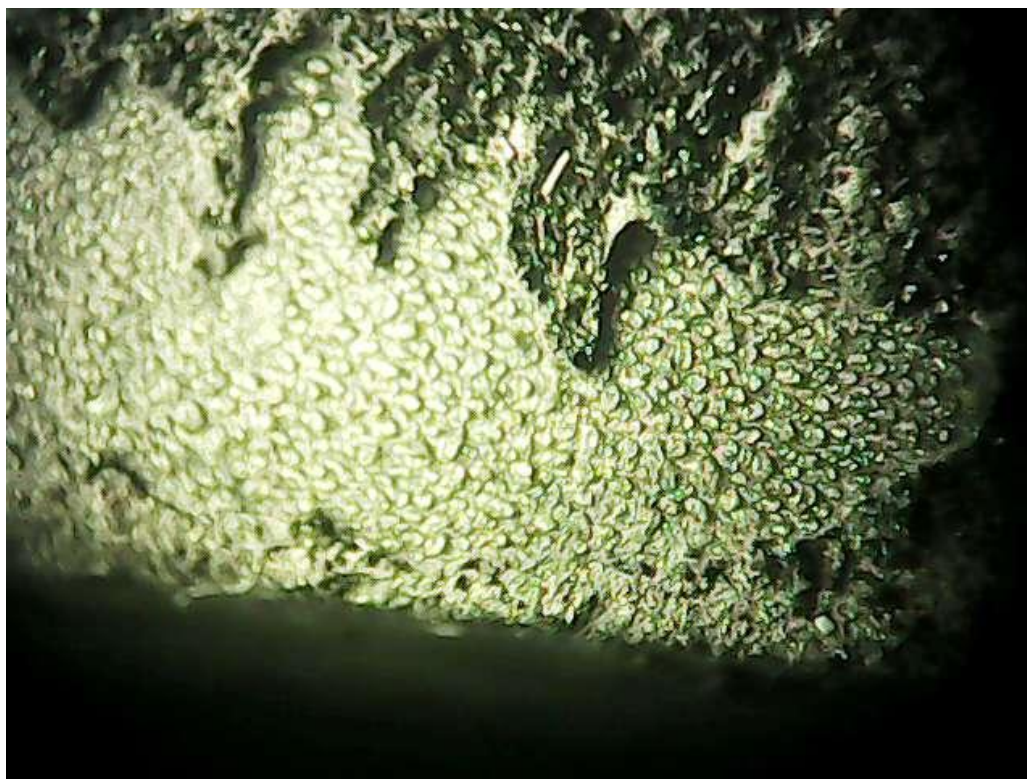


Рис. 3. Стан поверхні після насичення на зразку, борованого з пасти Б, одразу після  
вилучення зразку з лотка. Видно ще незняті залишки спеченої пасти (х 90)

На рис. 4-7 подані панорами мікро-структур поверхонь зразків, борованих із паст А, Б, В, Г. Аналіз цих панорам свідчить про те, що у всіх дифузійних шарах присутня голкоподібна структура боридів із різним ступенем розвиненості. Найбільшу

розвиненість голкоподібної структури спостерігають на зразку, борованому з пасти В, менш розвинені голки спостерігають на зразку, борованому з пасти Б. Майже непомітну голкову структуру спостерігають на зразках, борованих із паст А і Г.

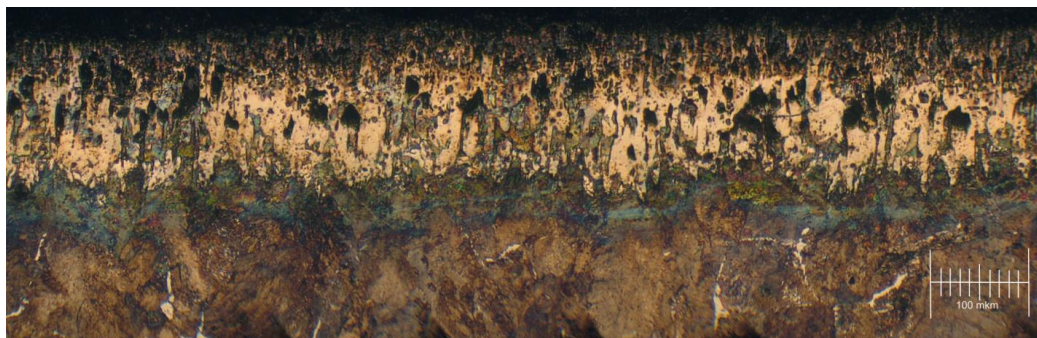


Рис. 4. Панорама мікроструктури поверхні зразка, борованого з пасти А

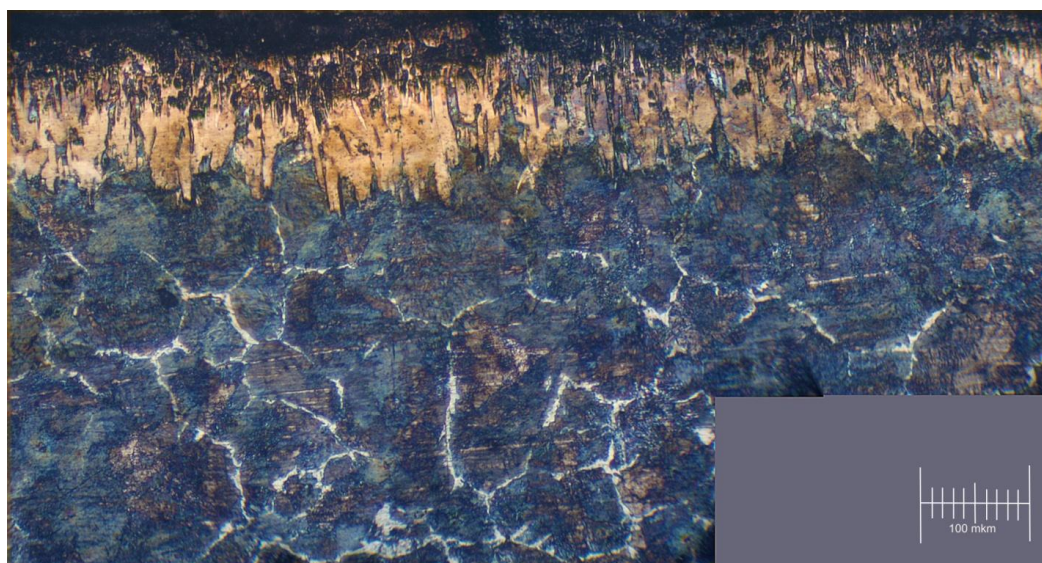


Рис. 5. Панорама мікроструктури поверхні зразка, борованого з пасти Б

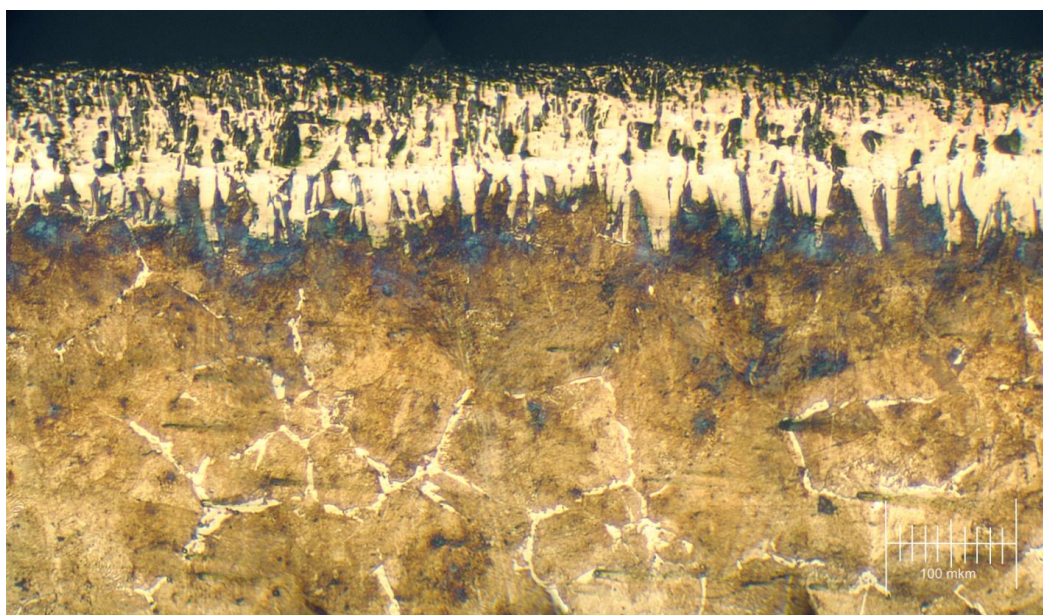


Рис. 6. Панорама мікроструктури поверхні зразка, борованого з пасти В

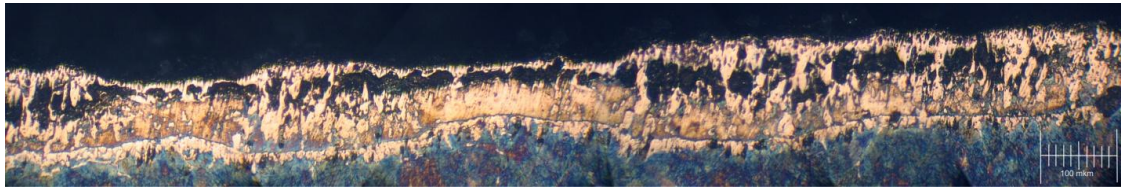


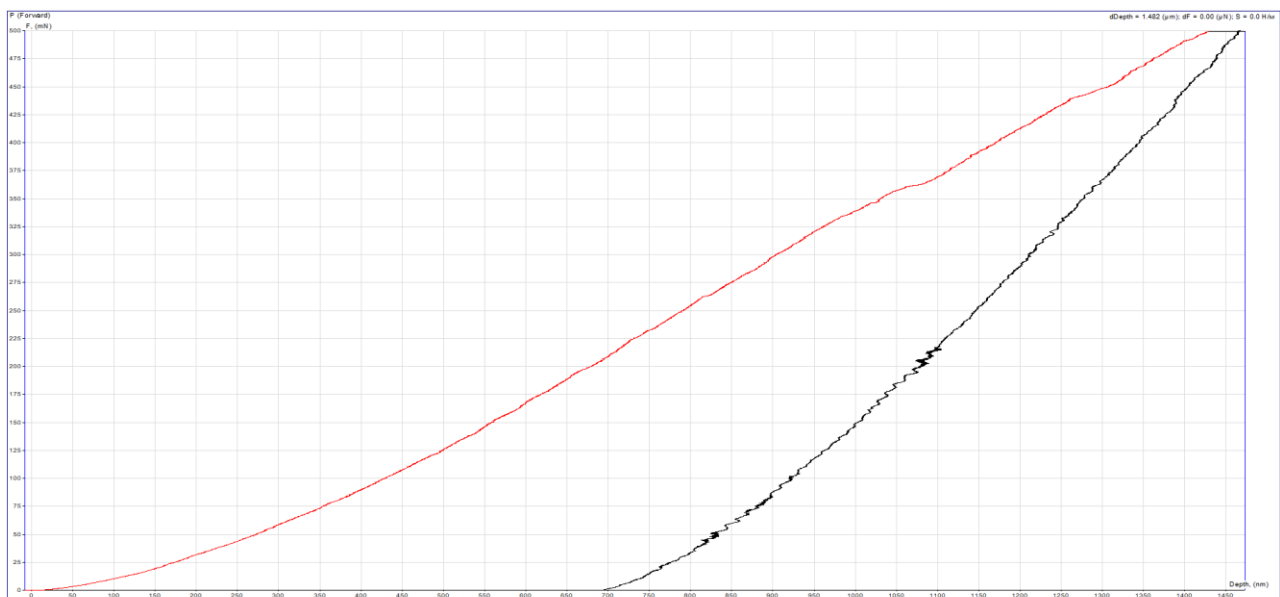
Рис. 7. Панорама мікроструктури поверхні зразка, борованого з пасти Г

Найбільшу пористість з ознаками відшарування мав зразок, борований із пасти Г, менша пористість характерна для шарів на зразках, борованих із паст А, Б, В.

Товщина дифузійного шару на зразку, борованому з пасти А, становить приблизно 200 мкм. На зразку, борованому з пасти Б, товщина шару коливається від 100 до 150 мкм, товщина шару, отриманого боруванням із пасти В, становить 100 мкм з виходом окремих голок в основну структуру металу ще на 50 мкм. Товщина шару, отриманого боруванням із пасти Г, коливалась від 200 до 150 мкм.

Для визначення механічних характеристик однофазного борованого шару проведено ряд випробувань на зразках із боридом  $\text{Fe}_2\text{B}$ , інструментальне індентування з визначенням інструментальної твердості, модуля Юнга.

За результатами індентування (прилад Nanoscan – 4D, індентор – пірамідка Берковича, навантаження 500 мН, витримка з максимальним навантаженням 15 с)  $H_1 = 14,57$  ГПа;  $E = 293$  ГПа. Одна з кривих навантаження – розвантаження показана на рис. 8.

Рис. 8. Крива навантаження – розвантаження боридного шару  $\text{Fe}_2\text{B}$  у поперечному напрямку

Визначення властивостей з індентуванням поперечного шліфа є важливим, оскільки більша частка

механічного впливу на мікрооб'ємі йде під кутом до нормалі (наприклад абразивні частинки). Сходінки на кривій

навантаження (червона на рис. 8) говорять про релаксацію напруги за концентрованої дії навантаження. Певною мірою це показник тріщиностійкості бориду. Ознаки появи мікротріщин з'являються з навантаженням 360 мН і глибиною втілення індентора 1075 нм. Приблизна протяжність мікротріщин 30 нм. Знаючи навантаження, за якого утворилася мікротріщина, і її розмір, можна розрахувати показники тріщиностійкості за формулами

$$G_{1c} = \pi l \sigma^2 / E,$$

де  $l$  – довжина мікротріщини;

$\sigma$  – навантаження, за якого вона утворилася;

$E$  – модуль Юнга (визначають з індентуванням);

$$K_{1c} = (G_{1c} E / 1 - \mu)^{1/2},$$

де  $\mu$  – коефіцієнт Пуассона.

Для  $Fe_2B$   $G_{1c} = 0,000417$  Н/м,  
 $K_{1c} = 10,75$  МПа\*м<sup>1/2</sup>. Ці показники говорять

про високі характеристики тріщиностійкості і можливість зберігати цілісність мікрооб'ємів із залученням гострих, твердих частинок під високим питомим навантаженням.

Силіцидне покриття отримано з насиченням технічним кремнієм із додаванням 5 % (ваг.) хлористого амонію і 20 % інертного наповнювача (мертелі). Зразки з порошковою сумішшю поміщали в подвійний контейнер і витримували протягом 5 год за температури 900 °С. Із застосуванням дрібної фракції кремнію (30 мкм) спостерігали спікання корки на поверхні внаслідок інтенсивної реакції перенесення хлориду кремнію і накопичення атомарного кремнію на поверхні. Дифузійний відтік кремнію вглиб матеріалу при цьому зменшується, що також сприяє утворенню спеченої корки. Збільшення зернистості кремнію до 150 мкм усуває проблему корки, однак на поверхні все ще присутні окремі впечені зерна кремнію. На рис. 9 подано мікроструктуру силіцьованого шару на сталі 40.

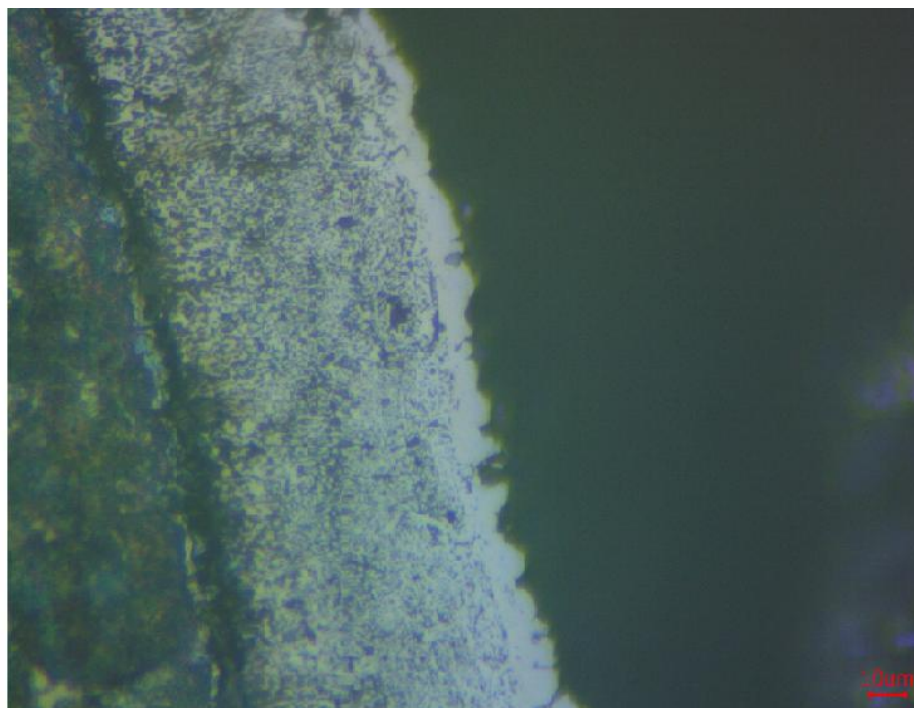


Рис. 9. Шар силіциду по периметру зразка (x500)

Шар силіциду достатньо щільний, зберігається на кутах переходу  $90^\circ$  без сколювань, навіть після процедури виготовлення шліфа, що говорить про непогану адгезійну міцність покриття. Саме покриття має товщину 100–200 мкм із мікротвердістю на поверхні  $H_{100}$  25185 МПа.

**Висновки.** 1. Найкращі з розглянутих результатів за однофазного борування, з точки зору товщини та пористості з обробкою протягом 1,5 год, дають склади

паст 65 %  $B_4C$  + 35 %  $CuCl_2$  і 75 %  $B_4C$  + 10 %  $NaF$  + 5 %  $CuCl_2$  + 10 %  $Al(OH)_3$  із зернистістю карбіду бору 50–60 мкм.

2. Однофазний борований шар має підвищену стійкість до сколювання.

3. Реалізоване силіціювання, отримане з насиченням технічним кремнієм із додаванням 5 % (ваг.) хлористого амонію і 20 % інертного наповнювача (мертелі), дає змогу отримати товстий (200 мкм) низькопористий шар протягом 5 год обробки.

Робота виконана в рамках Project EU #3055 EURIZON «Combined technologies of metallic surface modification by micro-arc oxidation and boriding for critical machine parts with high contact loads» і проекту Національного фонду досліджень України «Дослідження та розробка установки для відновлення елементів військової техніки шляхом дискретно-континуального зміцнення конструкцій» за реєстраційним номером № 2023.04/0036.

### Список використаних джерел

1. Martínez-Trinidad J., Marquez-Cortés R., Moreno-Pacheco L.A., Alonso-Cruz F., Wong-Angel W.D., García-Leon R.A. Effect of the impact angles on the erosion wear resistance of borided AISI 4140 steel. *Results in Engineering*. 2025. Vol. 26. 104962. URL: <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2025.104962> (last access: 15.06.2025).
2. Guo T., Chen Y., He Ch., Liang Zh., Zhao Q. Effects of boriding and nitriding on the corrosion and erosion behavior of martensitic heat-resistant steels in the supercritical  $CO_2$  at 600 °C. *Corrosion Science*. 2025. Vol. 252. 112966. URL: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2025.112966> (last access: 15.06.2025).
3. Milinovi A., Stojšić J., Kladari I., Matijević B. Evaluation of boride layers on  $C_{70}W_2$  steel using a new approach to characterization of boride layers. *Materials*. 2022. Vol. 15. 3891. URL: <https://doi.org/10.3390/ma15113891> (last access: 15.06.2025).
4. Yoon J.-K., Byun J.-Y., Kim G.-H., Lee J.-K., Yoon H.-S., Hong K.-T. Formation process and microstructural evolution of Ni-silicide layers grown by chemical vapor deposition of Si on Ni substrates. *Surface and Coatings Technology*. 2003. Vol. 168. P. 241–248. URL: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00269-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00269-X) (last access: 15.06.2025).
5. Knyazev S., Rebrova R., Riumin V., Nikichanov V., Rebrova A. Establishment of structure and operational properties of borated layers on 40X steel obtained from paste by induction heating. *Functional Materials*. 2021. Vol. 28(1). P. 76–83. URL: <https://doi.org/10.15407/fm28.01.76> (last access: 15.06.2025).
6. Liu Z., Guo T., Jia J., Nan X., Zhang R., Yi X. Effect of siliconizing temperature on microstructure and performance of alloy silicide layer on 347H stainless steel surface by melting salt non-electrolysis method. *Surface and Coatings Technology*. 2025. Vol. 502. 131937. URL: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2025.131937> (last access: 15.06.2025).

Князев Сергій Анатолійович, кандидат технічних наук, докторант кафедри матеріалознавства, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». ORCID iD: 0000-0001-6422-3658. Тел.: +380988699114. E-mail: obmeninfoserg@ukr.net.

Князева Ганна Олександрівна, PhD, доцент кафедри матеріалознавства, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». ORCID iD: 0000-0002-5290-7566. Тел.: +380963790108.  
E-mail: annapostelnik@ukr.net.

Погрібний Микола Андрійович, кандидат технічних наук, професор кафедри матеріалознавства, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». ORCID iD: 0000-0002-1689-3830.  
Тел.: +380972179856. E-mail: pohrebnoy1950@gmail.com.

Терлецький Олександр Семенович, кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». ORCID iD: 0009-0001-0617-180X.  
Тел.: +380675709554. E-mail: terletskg@gmail.com.

Kniaziev Sergey, candidate of technical sciences, doctoral student of the Department of Materials Science of the National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute». ORCID iD: 0000-0001-6422-3658.  
Тел.: +380988699114. E-mail: obmeninfo Serg@ukr.net.

Kniazieva Hanna, PhD, Associate Professor of the Department of Materials Science of the National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute». ORCID iD: 0000-0002-5290-7566. Тел.: +380963790108.  
E-mail: annapostelnik@ukr.net.

Pohribnyi Mykola, candidate of technical sciences, professor of the Department of Materials Science of the National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute». ORCID iD: 0000-0002-1689-3830. Тел.: +380972179856.  
E-mail: pohrebnoy1950@gmail.com.

Terletskyi Oleksandr, candidate of physical and mathematical sciences, associate professor of the Department of Materials Science of the National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute». ORCID iD: 0009-0001-0617-180X. Тел.: +380675709554. E-mail: terletskg@gmail.com.

Статтю прийнято 22.08.2025 р.