

13. Балашевич, В. А. Основы математического программирования: учеб. пособие / В. А. Балашевич. – Минск: Вышэйш. шк., 1985. – 173 с.
УДК 621.785.5

Поступила 26.06.2009

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКОВЫХ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИХ СРЕД ДЛЯ БОРИРОВАНИЯ

*Докт. физ.-мат. наук ХИНА Б. Б.,
кандидаты техн. наук ПРОТАСЕВИЧ В. Ф., КУХАРЕВА Н. Г., ПЕТРОВИЧ С. Н.*

Белорусский национальный технический университет

Среди процессов химико-термической обработки особое место занимает борирование. Повышенный интерес к данному процессу обусловлен возможностью получения в поверхностной зоне обрабатываемых изделий моно- или многофазных боридных слоев, характеризующихся уникальным комплексом физико-химических свойств и его приемлемостью для обработки широкой гаммы конструкционных и инструментальных сталей и сплавов. Использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для получения порошковых насыщающих сред позволяет, не изменяя общей схемы процесса, в широких пределах варьировать исходными компонентами металлооксидной композиции и получать в результате насыщающие среды различных типов, требуемой активности и гранулометрического состава.

Рассмотренные в [1] физико-химические аспекты образования боридов железа с применением методов химической термодинамики и проведенные экспериментальные исследования показали, что ответственным фактором для получения того или иного типа боридного покрытия является главным образом вид борсодержащего вещества. Так, для получения однофазного боридного слоя на железоуглеродистых сплавах в качестве основы насыщающей среды могут использоваться бориды железа, никеля, молибдена, вольфрама (FeB, Ni₂B, MoB, WB).

Настоящая работа посвящена исследованию составов синтезированных алюмотермических порошковых сред для борирования, полученных в процессе СВС многокомпонентных систем, содержащих оксид бора, оксид алюминия

как инертного разбавителя, оксиды железа, хрома, никеля, циркония, молибдена, меди и чистые металлы.

В работе использовано термодинамическое моделирование (ТМ), которое применяют при исследовании СВС-процессов и разработке на его основе методов получения различных соединений и композиционных материалов. При расчетах определены адиабатические температуры горения T_{ad} и проведена оценка равновесного состава реагирующих систем при T_{ad} и охлаждении ниже точек кристаллизации продуктов, которые имеются в жидком состоянии [2–4]. Расчеты выполнены по универсальной программе АСТРА-4, которая включает в себя базу данных неорганических соединений [5, 6]. Расчет СВС-процесса выполняли в адиабатических условиях при постоянном давлении $p = 0,98 \cdot 10^5$ Па (одна техническая атмосфера).

Вначале расчеты СВС-процесса были проведены для простых алюмотермических сред на основе оксида бора с различным соотношением оксида бора и алюминия (табл. 1).

Основным источником тепловыделения в смесях № 1–5 являются реакции $Al + B_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + B$, $Al + 2B \rightarrow AlB_2$ и $Al + 12B \rightarrow AlB_{12}$. Выделяющаяся теплота расходуется на нагрев, и возможно частичное плавление получаемой композиции.

Для смесей № 1–5 подсчитаны T_{ad} . Установлено, что в этих системах возможно протекание реакций в режиме СВС. Определены равновесные составы продуктов взаимодействия при T_{ad} и последующем охлаждении. На основании проведенных расчетов установлено, что в результате СВС-процесса в синтезированных смесях № 1–5 образуются соединения AlB_{12} и AlB_2 , которые могут быть источниками ато-

мов бора. В синтезированных средах данной группы была проведена термодиффузионная обработка образцов из стали У8 при темпера-

туре 950 °С в течение 4 ч. Толщина образованных диффузионных слоев и их фазовый состав представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты термодинамического расчета равновесного состояния сред на основе оксида бора

№ смеси	Массовая доля компонентов смеси, %	T_{ad} , К	Равновесное содержание конденсированных фаз при охлаждении после СВС, % мас.	Фазовый состав и толщина слоя, мкм		
				Общая	FeB	Fe ₂ B
1	49B ₂ O ₃ + 21Al + 30Al ₂ O ₃	1412 > T _m (B ₂ O ₃)	T = 723 К 66,26Al ₂ O _{3(s)} + 23,89B ₂ O _{3(s)} + 9,18AlB_{12(s)} + 0,23BN _(s)	110	–	110
2	42B ₂ O ₃ + 28Al + 30Al ₂ O ₃	1826 > T _m (B ₂ O ₃)	T = 723 К 78,4Al ₂ O _{3(s)} + 8,64B ₂ O _{3(s)} + 12,30AlB_{12(s)} + 0,23BN _(s)	210	80	130
3	39B ₂ O ₃ + 30Al + 30Al ₂ O ₃	1952 > T _m (B ₂ O ₃)	T = 723 К 82,70Al ₂ O _{3(s)} + 3,31B ₂ O _{3(s)} + 13,32AlB_{12(s)} + 0,23BN _(s)	230	100	130
4	35B ₂ O ₃ + 35Al + 30Al ₂ O ₃	2017 > T _m (AlB ₂)	T = 723 К 80,86Al ₂ O _{3(s)} + 11,34AlB_{2(s)} + 6,97AlB_{12(s)} + 0,38AlN _(s)	150	–	–
5	28B ₂ O ₃ + 42Al + 30Al ₂ O ₃	1781 > T _m (AlB ₂) > > T _m (Al)	T = 723 К 70,65Al ₂ O _{3(s)} + 9,06Al _(s) + 19,45AlB_{2(s)} + 0,38AlN _(s)	200	–	–
6	36B ₂ O ₃ + 29Al + 30Al ₂ O ₃ + 5Fe	1980 > T _m (FeB) > > T _m (B ₂ O ₃)	T = 723 К 80,49Al ₂ O _{3(s)} + 11,67AlB_{12(s)} + 5,94FeB_(s) + 24B ₂ O _{3(s)} + 0,23BN _(s)	200	140	60
7	30B ₂ O ₃ + 25Al + 30Al ₂ O ₃ + 15Fe	1976 > T _m (FeB)	T = 1253 К 73,57Al ₂ O _{3(s)} + 7,63AlB_{12(s)} + 17,81FeB_(s) + 0,38AlN _(s) + 0,14AlB_{2(s)}	225	125	100
8	25B ₂ O ₃ + 19Al + 30Al ₂ O ₃ + 25Fe	1859 > T _m (B ₂ O ₃)	T = 723 К 65,17Al ₂ O _{3(s)} + 2,96AlB_{12(s)} + 29,99FeB_(s) + 1,2B ₂ O _{3(s)} + 0,23BN _(s)	200	75	125
9	22B ₂ O ₃ + 17Al + 30Al ₂ O ₃ + 31Fe	1852 > T _m (B ₂ O ₃)	T = 723 К 61,48Al ₂ O _{3(s)} + 0,75AlB_{12(s)} + 36,82FeB_(s) + 0,29B ₂ O _{3(s)} + 0,23BN _(s)	150	–	150
10	19B ₂ O ₃ + 6Al + 30Al ₂ O ₃ + 35Fe	974 > T _m (FeCl ₂) > > T _m (B ₂ O ₃)	T = 723 К 45,67Al ₂ O _{3(s)} + 28,84Fe₂B_(s) + 12,1Fe + 12,44B ₂ O _{3(s)} + 0,26BN _(s) + 0,64FeCl _{2(m)}	75	–	75
11	14B ₂ O ₃ + 11Al + 30Al ₂ O ₃ + 45Fe	1466	T = 723 К 50,25Al ₂ O _{3(s)} + 48,18Fe₂B_(s) + 0,85Fe _(s) + 0,17BN _(s) + 0,1AlN _(s)	20	–	20

Примечание: При обработке из смесей № 4, 5 формируются диффузионные алитированные слои. Жирным шрифтом отмечены соединения, которые являются источниками атомов бора. Нижние индексы: *s* – твердая фаза; *m* – расплав.

Уменьшение количества AlB₁₂ в синтезированной смеси сдвигает процесс насыщения в сторону однофазного борирования (смесь № 1), а при формировании в порошковой среде соединения AlB₂ идет процесс алитирования (смеси № 4, 5).

С целью подтверждения термодинамических расчетов и возможности получения двухфазного боридного слоя из соединения AlB₁₂ была проведена обработка стали У8 в смеси следующего состава: 80 % Al₂O₃ + 20 % AlB₁₂. Борид алюминия AlB₁₂ был получен методом спекания порошков бора и алюминия в термитном заряде. Установлено, что в результате насыщения из смеси на основе AlB₁₂ формируется двухфазный боридный слой толщиной 200

мкм с толщиной фазы FeB до 100 мкм.

На следующем этапе исследований проведены расчеты для борлирующих сред, содержащих железо (табл. 1, смеси № 6–11). Основным источником тепловыделения в смесях № 6–11 являются реакции Al + B₂O₃ → Al₂O₃ + B, Al + 2B → AlB₂, Al + 12B → AlB₁₂, Fe + B → FeB, Fe + 2B → Fe₂B.

Исходя из приведенных расчетов ТМ СВС-процессов в смесях на основе оксида бора с добавками железа источниками атомов бора могут быть AlB₁₂, AlB₂, FeB и Fe₂B. Обработка в этих смесях стали У8 при температуре 950 °С и выдержке 4 ч приводит к формированию одно- и двухфазных боридных слоев (табл. 1). В двух-

фазном слое максимальная по толщине зона FeB формируется при самом высоком содержании AlB_{12} – 11,67 % (смесь № 6). В смеси № 9 уменьшение количества AlB_{12} до 0,75 % при одновременном увеличении содержания FeB до 36,82 % приводит к переходу слоя от двух-к однофазному. Увеличение в смесях № 10, 11 количества железа приводит к образованию в синтезированной смеси соединения Fe_2B , что вызывает резкое снижение толщины однофазного боридного слоя.

В работе моделировали СВС-процессы алюмотермического восстановления многокомпонентных систем, содержащих кроме оксидов бора, хрома, циркония в качестве основных компонентов добавки оксидов никеля, железа, молибдена, меди и металлов – железо и никель (табл. 2).

Расчеты подтвердили возможность прохождения алюмотермических реакций в режиме СВС. Адиабатическая температура для этих порошковых сред поднимается до 2215–2327 К. Результаты термодинамических расчетов и металло-

графических исследований приведены в табл. 2.

Термодинамическое моделирование синтеза порошковых сред (№ 12–18) позволило выявить вещества, которые при последующем проведении ХТО являются источниками атомов бора. Установлено, что такими соединениями в исследуемых порошковых средах могут быть: AlB_{12} , CrB_2 , CrB , ZrO_2 , Ni_4B_3 , FeB . Фазовый состав, структура слоя, его толщина находятся в зависимости от состава синтезированной порошковой среды, а именно от вида вводимого металла или оксида. Результаты термодинамического расчета равновесного состояния реагирующих систем при СВС (табл. 2) свидетельствуют об обязательном наличии в системах соединения AlB_{12} при формировании из них двухфазных боридных покрытий (составы № 12–16). В боридующих смесях с добавками железа (составы № 17, 18) источниками атомов бора являются CrB , Ni_4B_3 , FeB . Отсутствие AlB_{12} в смеси приводит к формированию однофазного боридного слоя Fe_2B .

Таблица 2

Результаты термодинамического расчета равновесного состояния сред на основе оксидов бора, хрома и циркония

№ смеси	Исходный состав, % мас.	T_{ad} , К	Равновесное содержание конденсированных фаз при охлаждении после СВС, % мас.	Фазовый состав и толщина слоя, мкм		
				Общая	FeB	Fe_2B
12	$21Al_2O_3 + 15Cr_2O_3 + 26B_2O_3 + 28Al + 6NiO + 3ZrO_2$	$T_{ad} = 2316 > T_m(Ni_4B_3) = 1400 > T_m(Al) = 933 > T_m(B_2O_3) = 723$	$T_m(B_2O_3) = 723$ К $73Al_2O_{3(s)} + 14,5CrB_{2(s)} + 5,37Ni_4B_{3(s)} + 3,02AlB_{12(s)} + 2,75ZrB_{2(s)} + 0,34B_2O_{3(m)}$	320	240	80
13	$24Al_2O_3 + 15Cr_2O_3 + 25B_2O_3 + 27Al + 5Ni + 3ZrO_2$	$T_{ad} = 2216 > T_m(Ni_2Al_3) = 1406 > T_m(Ni_4B_3) = 1400 > T_m(Al) = 933 > T_m(AlF_3) = 728 > T_m(B_2O_3) = 723$	$T_m(AlF_3) = 728$ К $72,3Al_2O_{3(s)} + 14,53CrB_{2(s)} + 4,38Ni_4B_{3(s)} + 3,0AlB_{12(s)} + 2,75ZrB_{2(s)} + 1,95Ni_2Al_3(s) + 0,5AlF_{3(m)}$	300	220	80
14	$24Al_2O_3 + 15Cr_2O_3 + 25B_2O_3 + 28Al + 5WO_3 + 3ZrO_2$	$T_{ad} = 2291 > T_m(AlB_2) = 1253 > T_m(Al) = 933 > T_m(AlF_3) = 728 > T_m(B_2O_3) = 723$	$T_m(AlF_3) = 728$ К $73,8Al_2O_{3(s)} + 12,27CrB_{(s)} + 5,73AlB_{12(s)} + 4,16WB_{(s)} + 2,72ZrB_{2(s)} + 0,49AlF_{3(m)} + 0,27AlB_{2(s)}$	240	40	200
15	$24Al_2O_3 + 15Cr_2O_3 + 25B_2O_3 + 28Al + 5Fe_2O_3 + 3ZrO_2$	$T_{ad} = 2304 > T_m(FeB) = 1923 > T_m(Al) = 933 > T_m(AlF_3) = 728 > T_m(B_2O_3) = 723$	$T_m(AlF_3) = 728$ К $74,77Al_2O_{3(s)} + 9,93CrB_{2(s)} + 4,13FeB_{(s)} + 3,8CrB_{(s)} + 3,58AlB_{12(s)} + 2,72ZrB_{2(s)} + 0,49AlF_{3(m)}$	280	100	180
16	$22Al_2O_3 + 15Cr_2O_3 + 26B_2O_3 + 6CuO + 28Al + 3ZrO_2$	$T_{ad} = 2215 > T_m(Cu) = 1358 > T_m(AlF_3) = 728$	$T_m(AlF_3) = 728$ К $71,08Al_2O_{3(s)} + 6,06AlB_{12(s)} + 0,86AlB_{2(s)} + 12,27CrB_{(s)} + 2,72ZrB_{2(s)} + 5,94Cu_{(s)} + 0,49AlF_{3(m)}$	380	220	160
17	$8Al_2O_3 + 8Cr_2O_3 + 23B_2O_3 + 22Al + 10Ni + 25Fe + 3ZrO_2$	$T_{ad} = 2285 > T_m(FeB) = 1923 > T_m(NiAl) = 1911 > T_m(Fe) = 1809 > T_m(Ni_3Al) = 1668 > T_m(Ni_2Al_3) = 1406 > T_m(Ni_4B_3) = 1400 > T_m(Al) = 933 > T_m(AlF_3) = 728 > T_m(B_2O_3) = 723$	$T_m(AlF_3) = 728$ К $48,94Al_2O_{3(s)} + 26,24FeB_{(s)} + 10,3Ni_4B_{3(s)} + 6,64CrB_{(s)} + 3,14Fe_{(s)} + 2,76ZrB_{2(s)} + 1,45NiAl_{(s)} + 0,50AlF_{3(m)}$	130	0	130

18	$11\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{Cr}_2\text{O}_3 + 23\text{B}_2\text{O}_3 + 22\text{Al} + 6\text{CuO} + 25\text{Fe} + 3\text{ZrO}_2$	$T_{ad} = 2327 > T_m(\text{FeB}) = 1923 > T_m(\text{Fe}) = 1809 > T_m(\text{Cu}) = 1358 > T_m(\text{Al}) = 933 > T_m(\text{AlF}_3) = 728 > T_m(\text{B}_2\text{O}_3) = 723$	$T_m(\text{AlF}_3) = 728 \text{ K}$ $53,6\text{Al}_2\text{O}_3(s) + 29,69\text{FeB}(s) + 7,4\text{CrB}(s) + 4,77\text{Cu}(s) + 2,71\text{ZrB}_2(s) + 0,02\text{ZrO}_2(s) + 1,3\text{B}_2\text{O}_3(m)$	150	0	150
----	---	---	---	-----	---	-----

Двухфазные боридные слои, образованные в смесях, содержащих чистые металлы и их оксиды (составы № 12–16), в 1,2–1,8 раза превосходят по толщине слои, полученные в традиционных алюмотермических смесях без добавок (табл. 1 смеси № 2, 3). Микрорентгеноспектральные исследования, проведенные на сканирующем электронном микроскопе Vega II LMU, показали, что двухфазные боридные слои легированы хромом (0,47 %) и цирконием (0,2 %) по границе формирующихся фаз FeB и Fe₂B.

ВЫВОД

Таким образом, в результате термодинамического моделирования с использованием программы АСТРА-4 определены адиабатические температуры СВС для систем, содержащих В₂O₃ в качестве восстанавливаемого оксида, алюминий – в качестве восстановителя, Al₂O₃ – в качестве инертного разбавителя и оксиды металлов либо чистые металлы для получения тугоплавких боридов.

Расчитаны равновесные составы смесей при синтезе и последующем остывании после прохождения волны СВС. Это позволило оценить механизмы взаимодействия в волне СВС в данных многокомпонентных многофазных системах и определить вещества, которые являются источниками атомов бора при последующем проведении ХТО в синтезированных порошковых смесях.

Сопоставление результатов ТМ и металлографических исследований боридных диффузионных слоев показало, что образование в результате СВС процесса в порошковой среде соединения AlB₁₂ способствует формированию двухфазных боридных слоев.

Введение в порошковую среду чистых металлов и их оксидов для получения тугоплавких соединений дает возможность варьировать толщину диффузионного слоя, его химический состав и соотношение боридных фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Получение** и исследование свойств однофазных диффузионных покрытий / Б. С. Кухарев [и др.]; Бел. гос. политехн. акад. – Минск, 1999. – 8 с. – Деп. в ВИНИТИ 14.01.00. № 49-В00 // Указатель деп. рукописей 03.49В00.277.
2. **Мержанов, А. Г.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез / А. Г. Мержанов // Физическая химия: современные проблемы / под ред. Я. М. Колотыркина – М.: Химия, 1983. – С. 6–45.
3. **Мержанов, А. Г.** Научные основы, достижения и перспективы развития процессов твердопламенного горения / А. Г. Мержанов // Известия Акад. наук. Сер. химич. – 1997. – № 1. – С. 8–32.
4. **Munir, Z. A.** Self-propagating exothermic reactions: the synthesis of high-temperature materials by combustion / Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini // Materials Science Reports, 1989. – Vol. 3, N 7/8. – P. 277–365.
5. **Применение ЭВМ** для термодинамических расчетов металлургических процессов / Г. Б. Синярев [и др.]. – М.: Наука, 1982.
6. **Ватолин, Н. А.** Термодинамическое моделирование металлургических процессов / Н. А. Ватолин, Г. К. Моисеев, Б. Г. Трусов. – М.: Metallurgy, 1994.
7. **Кубашевски, О.** Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: справ. / О. Кубашевски; пер. с англ. – М.: Metallurgy, 1985.
8. **Диаграммы** состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: справ. / под ред. О. А. Баных, М. Е. Дрица. – М.: Metallurgy, 1986.
9. **Хансен, М.** Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. – М.: Metallurgizdat, 1962. – Т. 1, 2.
10. **Эллиот, Р. П.** Структуры двойных сплавов / Р. П. Эллиот. – М.: Metallurgy, 1968. – Т. 1, 2.
11. **Шанк, Ф. А.** Структуры двойных сплавов / Ф. А. Шанк. – М.: Metallurgy, 1973.
12. **Binary Alloy Phase Diagrams** / Т. В. Massalski [et al.] // ASM International, Metals Park, OH. – 1990. – Vol. 1, 2.

Поступила 19.06.2009