

Б.Б. ХИНА, докт. физ.-мат. наук (ФТИ НАН Беларуси),
Н.Г. КУХАРЕВА, канд. техн. наук,
В.Ф. ПРОТАСЕВИЧ, канд. техн. наук (БНТУ)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНТЕЗА ПОРОШКОВЫХ СРЕД ДЛЯ БОРИРОВАНИЯ

Среди процессов химико-термической обработки сталей и сплавов особое место занимает борирование. Повышенный интерес к процессу борирования 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. Существует два метода твердофазного борирования – порошковый и металлотермический. Отличительной особенностью металлотермической смеси является изменение ее первоначального фазового и гранулометрического состава в процессе восстановления.

В работе [1] показано, что фазовый состав боридного слоя определяется главным образом видом борсодержащего вещества, а не массовой долей бора в насыщающей среде. Установлено, что для получения однофазного боридного слоя на железоуглеродистых сплавах в качестве основы насыщающей среды могут использоваться, например, следующие соединения: FeB, Ni₂B, MoB, WB.

Настоящая работа посвящена исследованию состава синтезированной алюмотермической порошковой среды для борирования, полученной в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В работе использовано термодинамическое моделирование (ТМ), которое применяют при исследовании СВС-процессов и разработке на его основе методов получения различных соединений и композиционных материалов. Целью ТМ является определение адиабатической температуры горения T_{ad} и оценка равновесного состава реагирующей системы при T_{ad} [2–4]. Результаты расчетов, основанные на использовании универсальной программы АСТРА с базой данных неорганических соединений [5, 6], являются предварительными данными, которые могут служить ос-

новой для более детального анализа механизмов формо- и структурообразования.

Расчеты СВС-процесса были проведены для алюминиотермических порошковых сред, состоящих из оксида бора, оксида алюминия, алюминия с добавлением и без добавки железа. Составы исходных смесей представлены в таблице. Исходя из диаграмм состояния [7–12] для составов ($B_2O_3 + Al + Al_2O_3$) в результате алюмотермической реакции возможно образование соединений: AlB_{12} , AlB_2 , а при введении Fe могут сформироваться следующие фазы: AlB_{12} , AlB_2 , FeB, Fe_2B , FeAl, $FeAl_2$, Fe_2Al_5 , $FeAl_3$.

Моделирование осуществляли путем проведения ряда пробных расчетов с последующим уточнением параметров. Расчет СВС-процесса выполняли в адиабатических условиях при постоянном давлении $P = 0,98 \cdot 10^5$ Па. Вначале задавали исходные составы смесей и определяли адиабатическую температуру горения T_{ad} , затем рассчитанный равновесный состав сравнивали с бинарными и тройными диаграммами состояния [7–12] и уточняли, какие фазы (твердые и/или жидкие) устойчивы при данной температуре. При необходимости расчеты повторяли.

Далее моделировали охлаждение системы после СВС в изобарно-изотермических условиях ниже точек кристаллизации продуктов, которые имеются в жидком состоянии при T_{ad} . Это эквивалентно длительному отжигу продуктов синтеза при более низкой температуре. Такой расчет позволяет определить равновесный состав продуктов синтеза, образующихся при затвердевании расплава, присутствующего при $T = T_{ad}$. 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.

По данным термодинамического моделирования, адиабатическая температура взаимодействия для смеси 1 составляет 1412 К, что превышает температуры плавления алюминия ($T_m(Al) = 933$ К) и оксида бора ($T_m(B_2O_3) = 723$ К). Следовательно, в данной системе возможно протекание реакций в режиме СВС.

Таблица – Результаты термодинамического расчета равновесного состояния реагирующих систем при СВС-процессе и при охлаждении

№	Массовая доля компонентов смеси, %	T_{ad} , °К	Равновесное содержание конденсированных фаз при охлаждении после СВС, % масс.	Фазовый состав и толщина слоя, мкм		
				Общ.	FeB	Fe ₂ B
1	2	3	4	5	6	7
1	49B ₂ O ₃ +21Al+ +30Al ₂ O ₃	1412	$T = 723 \text{ K}$ 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	$T = 723 \text{ K}$ 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	$T = 723 \text{ K}$ 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	$T = 723 \text{ K}$ 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	$T = 723 \text{ K}$ 70,65Al ₂ O _{3(s)} +9,06Al _(s) + 19,45AlB _{2(s)} +0,38AlN _(s)	200	–	–

1	2	3	4	5	6	7
6	$36\text{B}_2\text{O}_3+29\text{Al}+$ $+30\text{Al}_2\text{O}_3+5\text{Fe}$	1980	$T = 723 \text{ K}$ $80,49\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}+11,67\text{AlB}_{12(s)}+$ $+5,94\text{FeB}_{(s)}+24\text{B}_2\text{O}_{3(s)}+0,23\text{BN}_{(s)}$	200	140	60
7	$30\text{B}_2\text{O}_3+25\text{Al}+$ $+30\text{Al}_2\text{O}_3+15\text{Fe}$	1976	$T = 1253 \text{ K}$ $73,57\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}+7,63\text{AlB}_{12(s)}+$ $+17,81\text{FeB}_{(s)}+0,38\text{AlN}_{(s)}+0,14\text{AlB}_{2(s)}$	225	125	100
8	$25\text{B}_2\text{O}_3+19\text{Al}+$ $+30\text{Al}_2\text{O}_3+25\text{Fe}$	1859	$T = 723^\circ$ $65,17\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}+2,96\text{AlB}_{12(s)}+$ $+29,99\text{FeB}_{(s)}+1,2\text{B}_2\text{O}_{3(s)}+0,23\text{BN}_{(s)}$	200	75	125
9	$22\text{B}_2\text{O}_3+17\text{Al}+$ $+30\text{Al}_2\text{O}_3+31\text{Fe}$	1852	$T = 723 \text{ K}$ $61,48\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}+0,75\text{AlB}_{12(s)}+$ $+36,82\text{FeB}_{(s)}+0,29\text{B}_2\text{O}_{3(s)}+0,23\text{BN}_{(s)}$	150	–	150
10	$19\text{B}_2\text{O}_3+6\text{Al}+$ $+30\text{Al}_2\text{O}_3+35\text{Fe}$	974	$T = 723 \text{ K}$ $45,67\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}+28,84\text{Fe}_2\text{B}_{(s)}+12,1\text{Fe}+$ $+12,44\text{B}_2\text{O}_{3(s)}+0,26\text{BN}_{(s)}+0,64\text{FeCl}_{2(m)}$	75	–	75
11	$14\text{B}_2\text{O}_3+11\text{Al}+$ $+30\text{Al}_2\text{O}_3+45\text{Fe}$	1466	$T = 723 \text{ K:}$ $50,25\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}+48,18\text{Fe}_2\text{B}_{(s)}+0,85\text{Fe}_{(s)}+0,17\text{BN}_{(s)}+0,1\text{AlN}_{(s)}$	20	–	20

Примечание: При обработке из смесей 4 и 5 формируются диффузионные алитированные слои. Жирным шрифтом отмечены соединения, которые являются источниками атомов бора. Нижние индексы: (s) – твердая фаза, (m) – расплав.

В равновесных условиях при $T = T_{ad}$ в смеси 1 образуются твердые продукты: Al_2O_3 , AlB_{12} и малое количество (0,23 %) BN . Газовая фаза состоит в основном из водорода (парциальное давление $p = 7,66 \cdot 10^4$ Па), HCl ($1,08 \cdot 10^4$ Па), $AlCl_3$ ($8,55 \cdot 10^3$ Па), BCl_3 ($8,4 \cdot 10^2$ Па), $BHCl_2$ ($8,4 \cdot 10^2$ Па) и, в меньших количествах, из других газообразных соединений алюминия и бора с хлором, водородом и кислородом.

Для определения равновесного состава продуктов взаимодействия после охлаждения проведен расчет в изобарно-изотермических условиях при температуре ниже точки плавления B_2O_3 (723 К). Полученный состав незначительно отличается от высокотемпературного (при $T = T_{ad}$); некоторое изменение концентраций твердых фаз связано с изменением состава газовой фазы (поскольку при ТМ невозможно учесть уход газообразных продуктов взаимодействия в окружающую среду).

Таким образом, в данной системе возможно протекание СВС-процесса с адиабатической температурой, превышающей точки плавления B_2O_3 и алюминия. Основным продуктом взаимодействия, который может служить источником атомов бора при последующей химико-термической обработке (ХТО) стальных изделий в синтезированной порошковой среде, является AlB_{12} .

Аналогичные закономерности наблюдаются при ТМ смесей 2 и 3. Отличие от смеси 1 заключается в существенном возрастании адиабатической температуры СВС с повышением концентрации алюминия в исходной шихте: $T_{ad} = 1826$ К при 28 % Al (смесь 2) и $T_{ad} = 1952$ К при 30 % Al (смесь 3); качественный состав продуктов взаимодействия при T_{ad} и последующем охлаждении не изменяется.

Для смеси 4 при ТМ наблюдается несколько иная картина. При адиабатической температуре ($T_{ad} = 2017$ К) в равновесных условиях образуются твердые Al_2O_3 и AlB_{12} , жидкий AlB_2 ($T_m = 1253$ К), а также малое количество AlN ($\approx 0,4\%$); при этом конденсированный B_2O_3 отсутствует. Для анализа формирования равновесного фазового состава продуктов синтеза при последующем остывании проведен расчет в изобарно-изотермических условиях при $T = 723$ К $< T_m(AlB_2)$. Установлено, что содержание твердого AlB_2 несколько увеличилось (на $\approx 0,5$ %) за счет некоторого уменьшения доли AlB_{12} . Следовательно, при химико-термической обработке стальных изде-

лий в синтезированной смеси 4 источником атомов бора, диффундирующих в сталь, являются твердые фазы AlB_2 и AlB_{12} .

ТМ смеси 5 показало, что для нее адиабатическая температура горения ($T_{ad} = 1781$ °К) несколько снижается по сравнению со смесями 2-4, и при этой температуре имеются твердый оксид алюминия и расплав системы Al–B, состав которого можно выразить как 8,9% Al + 19,45% AlB_2 . При охлаждении в результате кристаллизации расплава (расчет в изобарно–изотермических условиях при $T = 723$ °К) получают твердые фазы: 9,06% $Al_{(s)}$ + 19,45% AlB_2 ; некоторое увеличение концентрации алюминия связано с уменьшением его содержания в газовой фазе. В данной композиции при ХТО единственным источником атомов бора является соединение AlB_2 .

Таким образом, на основании проведенных расчетов установлено, что в результате СВС-процесса в синтезированных смесях 1-5 источниками атомов бора могут быть соединения AlB_{12} , и AlB_2 . Для синтезированных смесей данной группы была проведена термодиффузионная обработка образцов из стали У8 при температуре 950 °С в течение 4 ч. Толщина образованных диффузионных слоев и их фазовый состав представлен в таблице. Уменьшение количества AlB_{12} в синтезированной смеси сдвигает процесс насыщения в сторону однофазного борирования, а при формировании в порошковой среде соединения AlB_2 идет процесс алитирования.

В дальнейшем проведено ТМ СВС-процессов порошковых сред для борирования, содержащих железо. Основным источником тепловыделения в смесях 6–11 являются реакции $Al + B_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + B$, $Al + 2B \rightarrow AlB_2$, $Al + 12B \rightarrow AlB_{12}$, $Fe + B \rightarrow FeB$, $Fe + 2B \rightarrow Fe_2B$.

В смеси 6 рассчитанная адиабатическая температура СВС $T_{ad} = 1980$ °К превышает точку плавления фазы FeB ($T_m = 1923$ °К), и в равновесии при T_{ad} присутствуют твердый Al_2O_3 (80,5%), твердый AlB_{12} (11,6%) и расплав FeB (5,9%), а также малое количество жидкого оксида бора B_2O_3 (0,76%) и твердого нитрида бора BN (0,23%). При охлаждении происходит кристаллизация фаз FeB и B_2O_3 ; некоторое увеличение доли оксида бора связано с изменением равновесного состава газовой атмосферы. Следовательно, в данной порошковой среде источником атомов бора при ХТО являются бориды AlB_{12} и FeB.

Для смеси 7 адиабатическая температура СВС близка к наблюдавшейся для смеси 6, близки также и фазовый состав с учетом того, что количество FeV почти в 3 раза больше, B_2O_3 отсутствует и появляется малое количество AlN. При охлаждении синтезированной среды ниже $T_m(\text{AlB}_2) = 1253 \text{ K}$ образуется AlB_{12} , FeV и малое количество AlB_2 (0,14 %).

С увеличением концентрации железа и уменьшением доли алюминия в исходной шихте (смеси 8 и 9) величина T_{ad} несколько снижается (1859 K для смеси 8 и 1852 K для смеси 9), уменьшается равновесное содержание AlB_{12} и возрастает доля FeV, появляется также малое количество жидкого B_2O_3 , который кристаллизуется при температуре 723 K. Источником атомов бора при ХТО в смесях 8-9 являются фазы FeV и AlB_{12} . В смеси 9 увеличение содержания FeV (36,82 %) и уменьшения количества AlB_{12} (0,75 %) приводит к переходу слоя двухфазного к однофазному.

В смеси 10 адиабатическая температура взаимодействия снижается до 974 K, что, однако, превышает температуру плавления B_2O_3 ($T_m = 723 \text{ K}$) и алюминия (933 K), т.е. СВС возможен; гетерогенные реакции могут начаться после плавления оксида бора. Основным равновесным продуктом является фаза Fe_2B (28,8 %), при этом остается существенное количество не прореагировавшего твердого железа (12 %) и жидкого B_2O_3 (12,5 %); имеется также малое количество жидкого хлорида FeCl_2 (0,15 %). При последующем остывании продуктов взаимодействия происходит затвердевание B_2O_3 и FeCl_2 ; количество последнего несколько увеличивается (до 0,64 %) из-за изменения состава равновесной газовой фазы. Следовательно, в данном составе источником атомов бора при ХТО может быть только фаза Fe_2B .

Для смеси 11 величина T_{ad} возрастает до 1466 K, при этом равновесный состав продуктов при СВС включает твердую фазу FeV (26 %), оставшееся твердое железо (22,8 %) и следы BN и AlN; жидкий B_2O_3 отсутствует. Однако при более низких температурах термодинамически возможно образование соединения Fe_2B по твердофазной реакции $\text{Fe} + \text{FeV} \rightarrow \text{Fe}_2\text{B}$. Поскольку в отсутствии расплава эта реакция может протекать только по механизму твердофазной диффузии, ее завершение возможно при весьма медленном охлаждении после завершения СВС. В данной смеси источником атомов бора при ХТО будет соединение Fe_2B .

Исходя из приведенных результатов ТМ СВС-процессов в сме-

сях на основе оксида бора с добавками железа источниками атомов бора могут быть: AlB_{12} , FeB и Fe_2B . Обработка в этих смесях стали У8 при температуре 950 °С и выдержке 4 ч приводит к формированию однофазных и двухфазных боридных слоев. В двухфазном 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 двухфазного 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 результате термодинамического моделирования с использованием программы АСТРА-4 определены адиабатические температуры СВС-процесса для систем, содержащих B_2O_3 в качестве восстанавливаемого оксида, алюминия в качестве восстановителя, инертную добавку Al_2O_3 и железо. Такие равновесные составы смесей при СВС при последующем охлаждении. Это позволило определить материалы и вещества, которые при последующем проведении ХТО в синтезированных порошковых смесях являются источниками атомов бора.

Литература

1. **Получение** и исследование свойств однофазных диффузионных покрытий / Б. С. Кухарев [и др.]; Белорус. гос. политехн. акад. – Минск, 1999. – С. 8. – Деп. в ВИНТИ 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 РАН. Сер. химич. наук. – 1997. – №. 1. – с. 8–32.
4. **Munir, Z. A. and Anselmi-Tamburini U.** Self-propagating exothermic reactions: the synthesis of high-temperature materials by combus-

tion // Materials Science Reports. – 1989. – Vol. 3. – N7/8. – 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.: Металлургия, 1994.

7. **Кубашевски, О.** Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: справочник / О. Кубашевский; пер. с англ. – М.: Металлургия, 1985. (English original: O.Kubashevski. Iron-Binary Phase Diagrams. – Springer-Verlag, Berlin, 1982.)

8. **Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: справочник / под ред. О. А. Банных, М. Е. Дрица.** – М.: Металлургия, 1986.

9. **Хансен, М.** Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. – М.: Металлургиздат, 1962. – Т. 1, 2.

10. **Эллиот, Р. П.** Структуры двойных сплавов / Р. П. Эллиот. – М.: Металлургия, 1968. – Т. 1, 2.

11. **Шанк, Ф. А.** Структуры двойных сплавов / Ф. А. Шанк. – М.: Металлургия, 1973.

12. **Massalski, T. B.** Okamoto H., Subramanian P. R., Kacprzak L. editors. Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd edition. – ASM International, Metals Park, OH, 1990. – Vol. 1, 2.

УДК 621.791.13

Г.М. СЕНЧЕНКО (БНТУ)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ УДАРНО-СЖАТОГО ГАЗА ПРИ СВАРКЕ ВЗРЫВОМ

При изготовлении слоистых композиционных материалов методом сварки взрывом (СВ) газ, находящийся в сварочном зазоре, оказывает существенное влияние на процесс активации свариваемых поверхностей (ионизация газа, тепловое воздействие на свариваемые материалы) и создание равнопрочного по длине свариваемых заготовок соединения [1, 2]. При схлопывании свариваемых