



The phase composition of aluminothermic borating blends is established using thermodynamic modeling, and also substances, which are the sources of boron atom at subsequent chemicalthermal processing of synthesized environments are sources of boron atoms, are determined.

Б. Б. ХИНА, ФТИ НАН БЕЛАРУСИ, Н. Г. КУХАРЕВА, В. Ф. ПРОТАСЕВИЧ, БНТУ

УДК 669

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА АЛЮМОТЕРМИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ ДЛЯ БОРИРОВАНИЯ

Известно, что при порошковом методе борирования в смесях на основе оксида бора возможно получать как одно-, так и двухфазные боридные слои. Однако регламентация фазового состава боридных слоев затруднена из-за высокой чувствительности процесса насыщения к гранулометрическому составу входящих в него компонентов, их соотношению и температурно-временным параметрам процесса. 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, например, могут использоваться 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. Цель ТМ – определение адиабатической температуры горения T_{ad} и оценка равновесного состава реагирующей системы при T_{ad} [2–4]. В нашей работе результаты расчетов являются предварительными данными, которые могут служить основой для более детального анализа механизмов фазо- и структурообразования. В данной работе для ТМ СВС-процессов была использована универсальная программа АСТРА с базой данных неорганических соединений [5, 6].

Расчеты СВС-процесса были проведены для алюмотермической порошковой среды, состоящей из оксида бора, оксида алюминия, алюминия с добавлением и без добавки железа. Исходные смеси с перечислением возможных соединений, образующихся в процессе алюмотермической реакции, исходя из диаграмм состояния соответствующих систем, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Исходные составы шихты для СВС-порошковых борлирующих сред

Номер смеси	Массовая доля компонентов смеси, %	Возможные фазы по диаграммам состояния [7–12]
1	49 B ₂ O ₃ + 21 Al + 30 Al ₂ O ₃	AlB ₁₂ , AlB ₂
2	42 B ₂ O ₃ + 28 Al + 30 Al ₂ O ₃	То же
3	39 B ₂ O ₃ + 30 Al + 30 Al ₂ O ₃	»
4	35 B ₂ O ₃ + 35 Al + 30 Al ₂ O ₃	»
5	28 B ₂ O ₃ + 42 Al + 30 Al ₂ O ₃	»
6	36 B ₂ O ₃ + 29 Al + 30 Al ₂ O ₃ + 5 Fe	AlB ₁₂ , AlB ₂ , FeB, Fe ₂ B, FeAl, FeAl ₂ , Fe ₂ Al ₅ , FeAl ₃
7	30 B ₂ O ₃ + 25 Al + 30 Al ₂ O ₃ + 15 Fe	То же
8	25 B ₂ O ₃ + 19 Al + 30 Al ₂ O ₃ + 25 Fe	»
9	22 B ₂ O ₃ + 17 Al + 30 Al ₂ O ₃ + 31 Fe	»
10	19 B ₂ O ₃ + 6 Al + 30 Al ₂ O ₃ + 35 Fe	»
11	14 B ₂ O ₃ + 11 Al + 30 Al ₂ O ₃ + 45 Fe	»

Примечание. Во все смеси вводили 0,5% NH₄Cl в качестве активатора.

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 (одна техническая атмосфера). 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, и 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 ТМ, адиабатическая температура взаимодействия для смеси 1 составляет 1412 К (табл. 2), 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.

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) (табл. 2). 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} (табл. 2).

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} (табл. 2). Следовательно, при ХТО стальных изделий 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 служит 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 . В синтезированных смесях данной группы была проведена термомодиффузионная обработка образцов из стали У8 при температуре 950 °С в течение 4 ч. Толщина образованных диффузионных слоев и их фазовый состав представлены в табл. 2. Уменьшение количества AlB_{12} в синтезированной смеси сдвигает процесс насыщения в сторону од-

нофазного борирования, а при формировании в порошковой среде соединения AlB_2 идет процесс алитирования (табл. 2).

В работе проведено ТМ СВС-процессов порошковых сред для борирования, содержащих железо (см. табл. 1). 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 $T_{ad} = 1980K$ превышает точку плавления фазы FeB ($T_m = 1923K$) 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 .

У состава 7 адиабатическая температура СВС близка к наблюдавшейся для смеси 6, близки так-

же и фазовый состав с той разницей, что количество FeB почти в 3 раза больше, B_2O_3 отсутствует и появляется малое количество AlN . При охлаждении синтезированной среды ниже $T_m(AlB_2) = 1253 K$ образуются AlB_{12} , FeB и малое количество AlB_2 (0,14%) (табл. 2).

С увеличением концентрации железа и уменьшением доли алюминия в исходной шихте (смеси 8 и 9) величина T_{ad} несколько снижается (1859K для смеси 8 и 1852K для смеси 9), уменьшается равновесное содержание AlB_{12} и возрастает доля FeB , появляется также малое количество жидкого B_2O_3 , который кристаллизуется при 723 K. Источником атомов бора при ХТО в смесях 8, 9 являются фазы FeB и AlB_{12} . В смеси 9 увеличение содержания FeB (36,82%) и уменьшение количества AlB_{12} (0,75%) приводят к переходу слоя двухфазного к однофазному (табл. 2).

Для состава 10 адиабатическая температура взаимодействия снижается до 974 K, что однако превышает температуру плавления B_2O_3 ($T_m = 723 K$) и алюминия (933 K), т. е. СВС возможен; гетерогенные реакции могут начаться после плавления оксида бора. Основным равновесным продуктом

Т а б л и ц а 2. Результаты термодинамического расчета равновесного состояния реагирующих систем при СВС-процессе и охлаждении

Номер 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	$T = 723K$ 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	$T = 723K$ 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	$T = 723K$ 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	$T = 723K$ 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	$T = 723K$ 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	$T = 723K$ 80,49Al ₂ O _{3(s)} + 11,67AlB _{12(s)} + 5,94FeB _(s) + 2,4B ₂ O _{3(s)} + 0,23BN _(s)	200	140	60
7	30B ₂ O ₃ + 25Al + 30Al ₂ O ₃ + 15Fe	1976	$T = 1253K$ 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	$T = 723K$ 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	$T = 723K$ 61,48Al ₂ O _{3(s)} + 0,75AlB _{12(s)} + 36,82FeB _(s) + 0,29B ₂ O _{3(s)} + 0,23BN _(s)	150	-	-
10	19B ₂ O ₃ + 6Al + 30Al ₂ O ₃ + 35Fe	974	$T = 723K$ 45,67Al ₂ O _{3(s)} + 28,84Fe ₂ B _(s) + 12,1Fe + 12,44B ₂ O _{3(s)} + 0,26BN _(s) + 0,64FeCl _{2(m)}	75	-	-
11	14B ₂ O ₃ + 11Al + 30Al ₂ O ₃ + 45Fe	1466	$T = 723K$ 50,25Al ₂ O _{3(s)} + 48,18Fe ₂ B _(s) + 0,85Fe _(s) + 0,17BN _(s) + 0,1AlN _(s)	20	-	-

П р и м е ч а н и е. 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.

является фаза Fe_2B (28,8%), при этом остается существенное количество непрореагировавшего 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 К, при этом равновесный состав продуктов при СВС включает твердую фазу FeB (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 чисто твердофазной реакции $Fe + FeB \rightarrow Fe_2B$. Поскольку в отсутствие расплава эта реакция может протекать только по механизму твердофазной диффузии, ее завершение возможно только при весьма медленном охлаждении после завершения СВС. В данной смеси источником атомов бора при ХТО будет соединение Fe_2B .

Исходя из приведенных расчетов ТМ СВС-процессов, в смесях на основе оксида бора с добавка-

ми 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 одно- и двухфазных боридных слоев (табл. 2). 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.

Выводы

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. Рассчитаны равновесные составы смесей при СВС и последующем охлаждении. Это позволило определить 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, С. Е. Ващев, В. В. Сурков, Н. Г. Кухарева. Деп. в ВИНТИ 14.01.00.
2. М е р ж а н о в А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Физическая химия: современные проблемы / Под ред. Я. М. Колотыркина. М.: Химия, 1983. С. 6–45.
3. М е р ж а н о в А. Г. Научные основы, достижения и перспективы развития процессов твердопламенного горения // Весці Акадэміі навук. Сер. хім. навук. 1997. № 1. С. 8–32.
4. M u n i r Z. A. and A n s e l m i - T a m b u r i n i U. Self-propagating exothermic reactions: the synthesis of high-temperature materials by combustion // Materials Science Reports. 1989. Vol. 3. N 7/8. P. 277–365.
5. С и н я р е в Г. Б., В а т о л и н Н. А., Т р у с о в Б. Г., М о и с е е в Г. К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982.
6. В а т о л и н Н. А., М о и с е е в Г. К., Т р у с о в Б. Г. Термодинамическое моделирование металлургических процессов. М.: Металлургия, 1994.
7. К у б а ш е в с к и О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Справ. / Пер. с англ. М.: Металлургия, 1985.
8. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: Справ. / Под ред. О. А. Банных, М. Е. Дрица. М.: Металлургия, 1986.
9. Х а н с е н М., А н д е р к о К. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургиздат, 1962. Т.1, 2.
10. Э л л и о т Р. П. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1968. Т. 1, 2.
11. Ш а н к Ф. А. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия. 1973.
12. M a s s a l s k i T. V., O k a m o t o H., S u b r a m a n i a n P. R., K a s p r z a k L. // ASM International, Metals Park, OH. 1990. Vol. 1, 2.