

## РАЗДЕЛ 5. МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

УДК 621.785.5

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФОРМИРОВАНИЯ ДИФфуЗИОННЫХ СЛОЕВ ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ БОРОАЛИТИРОВАНИИ ИЗ ОБМАЗОК

И.П. Полянский, У.Л. Мишигдоржийн, И.Г. Сизов

*В статье представлены термодинамические расчеты химических реакций протекающих при бороалитировании, в результате которых образуются диффузионно-активные атомы бора и алюминия. Исследовано влияние состава насыщающей обмазки на структуру бороалитированных слоев, полученных на стали 20. Приведены результаты рентгенофазового анализа бороалитированного слоя.*

*Ключевые слова: химико-термическая обработка, бороалитирование из обмазок, термодинамика, энергия Гиббса, диффузия.*

Одним из широко используемых способов поверхностного упрочнения металлов и сплавов является химико-термическая обработка (ХТО). ХТО осуществляют различными методами: в порошковых смесях, в жидких и газообразных средах, а так же из обмазок [1, 2]. При использовании последних диффузионное насыщение можно проводить в окислительной печной среде, совмещении ХТО с последующей закалкой, обрабатывать отдельные участки на изделиях. Так же к преимуществам ХТО проводимого при насыщении в обмазках можно отнести технологичность процесса и меньший расход насыщающей смеси.

В зависимости от насыщаемого элемента на поверхности изделий получают диффузионные слои с широким спектром физических и механических свойств. Наиболее распространенными способами являются: борирование, цементация, алитирование, хромирование и др. [3, 4]. Однокомпонентное насыщение позволяет получать на поверхности слои с ограниченным комплексом свойств, в связи с этим широкий интерес представляет многокомпонентное насыщение. Однако такие процессы являются химически сложными и механизмы образования диффузионных слоев недостаточно изучены. Одним из методов объяснения химизма реакций являются термодинамические расчеты.

Термодинамический расчет химических реакций очень важен для предсказания возможности данного превращения, определения области давлений и температур, в которых наиболее выгодно его проводить, и для нахождения равновесного состава продуктов.

*Цель работы заключалась в исследовании формирования диффузионного слоя из обмазок на основе карбида бора и алюминия.*

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Возможность протекания химических реакций определяли приближенным методом расчета. Приближенный термодинамический расчет равновесия химической реакции носит оценочный характер, позволяющий оценить возможность протекания реакции при данной температуре.

Приближенный расчет проводили в следующей последовательности [1]. В справочниках находили стандартные энтальпии образования всех веществ  $\Delta H_{298}^{\circ}$  и стандартные энтропии  $S_{298}^{\circ}$  [5]. По формулам (1) и (2) определяли изменение энтальпии  $\Delta H_T^{\circ}$  и энтропии  $\Delta S_T^{\circ}$  в результате реакции, а затем по формуле (3) – изменение свободной энергии  $\Delta G_T$  при данной температуре  $T$ .

$$\Delta H_T^{\circ} = \sum \Delta H_T^{\circ} (\text{продукты}) - \sum \Delta H_T^{\circ} (\text{реагенты}) \quad (1)$$

$$\Delta S_T^{\circ} = \sum \Delta S_T^{\circ} (\text{продукты}) - \sum \Delta S_T^{\circ} (\text{реагенты}) \quad (2)$$

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - T \Delta S_T^{\circ} \quad (3)$$

Бороалитирование проводили по технологии диффузионного насыщения из обмазок в печи изотермическим способом при температуре 950 °С (1223 К) и выдержке в течение 4-х часов. В качестве исследуемого материала использовали сталь 20.

Для бороалитирования использовали несколько составов, где изменяли содержание карбида бора и алюминия (таблица 1).

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2016

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФОРМИРОВАНИЯ ДИФфуЗИОННЫХ СЛОЕВ ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ БОРОАЛИТИРОВАНИИ ИЗ ОБМАЗОК

Измерения и исследование обмазки после процесса бороалитирования проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6510LV JEOL с системой микроанализа INCA Energy 350 в Центре коллективного пользования «Прогресс» ВСГУТУ.

Исследование микроструктуры и рентгенофазовый анализ проводили с использованием оборудования института материаловедения Технического университета г. Дрезден, Германия.

Таблица 1 – Содержание компонентов в обмазке (вес., %), в зависимости от состава

№	B <sub>4</sub> C	Al	NaF
1	78	18	4
2	83	13	
3	88	8	

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При высокотемпературной выдержке карбид бора, содержащийся в обмазке, активно взаимодействует с кислородом по реакциям (1, 2) в результате чего на поверхности обмазки образуется защитная пленка борного ангидрида (рисунок 1), которая позволяет на всей протяженности процесса защитить металл от окисления и обезуглероживания.

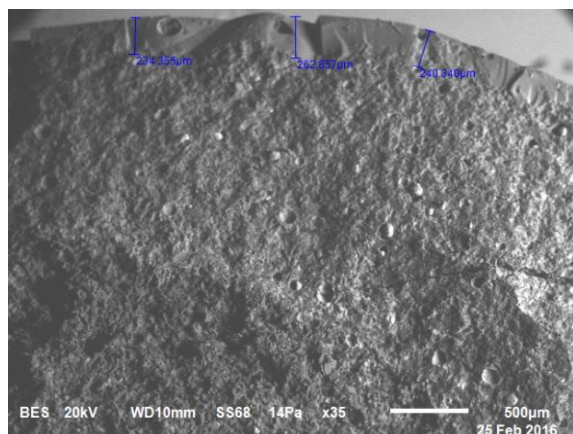
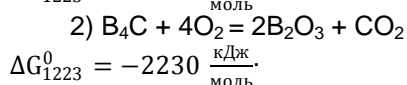
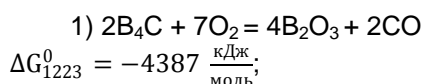
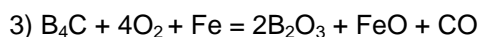


Рисунок 1 – Фрагмент обмазки, после процесса бороалитирования

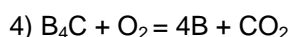
На границе с поверхностью металла возможна реакция:



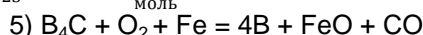
$$\Delta G_{1223}^0 = -2386 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Образование оксида железа в насыщающей обмазке по реакции (3) благоприятно воздействует на процесс, стабилизируя диффузионное насыщение, и в то же время окалина повышает защитную функцию и способствует хорошему отделению от образцов после ХТО [6].

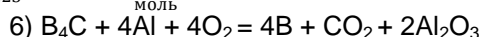
Реакции образования активных атомов бора происходит по реакциям (4–8):



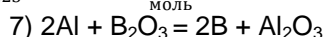
$$\Delta G_{1223}^0 = -328 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$



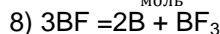
$$\Delta G_{1223}^0 = -731 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$



$$\Delta G_{1223}^0 = -2915 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$

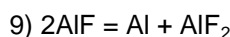


$$\Delta G_{1223}^0 = -354 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$

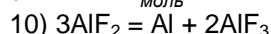


$$\Delta G_{1223}^0 = -385 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Образование активных атомов алюминия происходит по реакциям (9, 10):

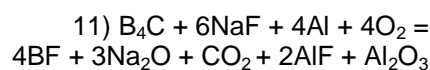


$$\Delta G_{1223}^0 = -447 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$

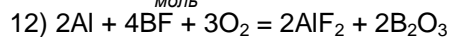


$$\Delta G_{1223}^0 = -165 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Поставщиками атомов бора и алюминия являются галогениды, которые образуются по реакциям (11, 12):



$$\Delta G_{1223}^0 = -1479 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$



$$\Delta G_{1223}^0 = -1276 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Проведенные эксперименты подтвердили, что на стали 20 после ХТО при 950 °С в течение 4 часов в обмазках состава 1–3 образуются диффузионные слои с присутствием боридных и алюминидных фаз (рисунок 2).

В первом случае, после обработки составом № 1, на поверхности образуется диффузионный слой, состоящий из светлой сплошной зоны в котором ближе к границе слоя с основным металлом перпендикулярно к основе расположены тонкие иглы кристаллов.

После обработки составом № 2 кристаллы округлой и игольчатой формы расположены в верхней и нижней части слоя.

При обработке составом № 3 образуется структура, состоящая из иглообразных кристаллов направленных вглубь основы, такой

тип диффузионного слоя по морфологии схож с «классическим» борированным слоем.

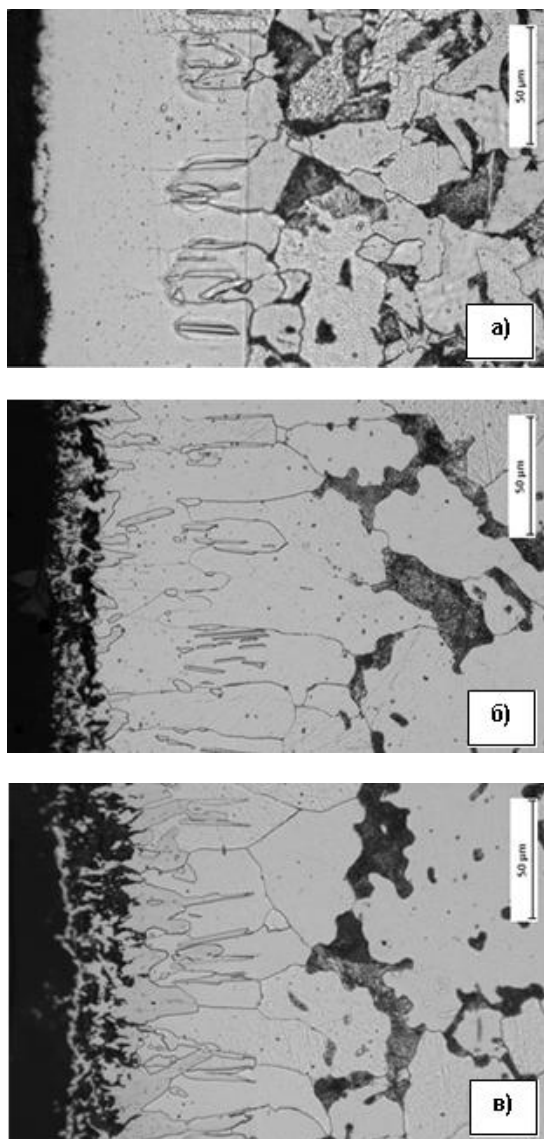


Рисунок 2 – Микроструктуры бороалитированных слоев в зависимости от содержания алюминия в обложке:

- а) состав № 1 – 18 % Al,
- б) состав № 2 – 13 % Al,
- в) состав № 3 – 8 % Al

Полученные результаты хорошо коррелируют с литературными данными и согласно [7] структуры бороалитированных слоев можно разделить на три типа:

1. Игольчатого строения – образуются при обработке в составах смеси с небольшим содержанием алюминийсодержащего вещества. В этом случае не образуются алюминидные фазы, алюминий растворяется в бориды или по стыкам боридных игл.

2. Конгломератного строения – слои состоящие из боридных и алюминидных фаз.

3. С преимущественно алитированной составляющей – слои состоящие из  $\alpha$ -фазы и алюминидов железа. Бориды в этом случае располагаются преимущественно на границе слой-основа.

Рентгенофазовый анализ, проведенный с поверхности образцов, подтверждает наличие боридных фаз в слое (рисунок 3).

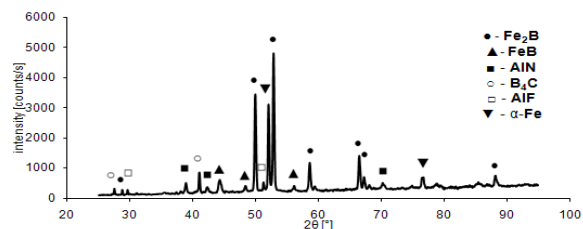


Рисунок 3 – Рентгенограмма бороалитированного слоя

Глубина бороалитированных слоев зависит от количества алюминия, присутствующего в обложке. Снижение алюминия в составе смеси приводит к линейному уменьшению глубины бороалитированного слоя, что подробно описано авторами в работе [8].

## ВЫВОДЫ

1. Термодинамические расчеты позволили установить, что при высокотемпературной выдержке на первоначальном этапе на поверхности обложки образуется пленка борного ангидрида, которая изолирует насыщающую среду от печной атмосферы.

2. Установлено, что при насыщении из обложки, содержащей  $B_4C$ , Al и NaF образуются активные атомы бора и алюминия, а их поставщиками являются галогениды BF,  $BF_3$ ,  $AlF_2$ ,  $AlF_3$ .

3. Установлено, что в зависимости от содержания, в обложке карбида бора и алюминия формируются бороалитированные слои 3-х структурных типов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ворошнин, Л. Г. Теория и технология химико-термической обработки / Л. Г. Ворошнин, О. Л. Менделеева, В. А. Сметкин. – Минск: Новое знание, 2010. – 304 с.
2. Лахтин, Ю. М. Химико-термическая обработка металлов / Ю. М. Лахтин, Б. Н. Арзамасов. – М.: Metallurgy, 1985. – 256 с.
3. Борисенок, Г. В. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. Справочник / Г. В. Борисенок, Л. А. Васильев, Л. Г. Ворошнин и др. – М.: Metallurgy, 1981. – 424 с.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФОРМИРОВАНИЯ ДИФФУЗИОННЫХ СЛОЕВ  
ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ БОРОАЛИТИРОВАНИИ ИЗ ОБМАЗОК

4. Ляхович, Л. С. Многокомпонентные диффузионные покрытия / Л. С. Ляхович и др. – Минск : Наука и техника, 1974. – 288 с.

5. Глушко, В. П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в четырех томах / В. П. Глушко и др. – М. : Наука, 1979.

6. Ситкевич, М. В. Совмещенные процессы химико-термической обработки с использованием обмазок / М. В. Ситкевич, Е. И. Бельский. – Минск : Вышэйшая школа, 1987. – 156 с.

7. Бельский, Е. И. Химико-термическая обработка инструментальных материалов / Е. И. Бельский, М. В. Ситкевич, Е. И. Понкратин, В. А. Стефанович. – Минск : Наука и техника, 1986. – 247 с.

8. Сизов, И. Г. Влияние состава насыщающих обмазок на структуру и свойства бороалитированного слоя / И. Г. Сизов, И. П. Полянский, У. Л. Мишигдоржийн, Д. М. Махаров // Обработка металлов, технология, оборудование, инструменты. – 2013. – №1 (58) январь-март. – С. 22–26.

**Полянский Иван Петрович** – инженер ЦКП «Прогресс», Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, тел.: 89243560428, e-mail: [i.polyansky@mail.ru](mailto:i.polyansky@mail.ru).

**Мишигдоржийн Ундрах Лхагвасуренович** – к.т.н., с.н.с. ЦКП «Прогресс», Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, тел.: 89148373153, e-mail: [druh@mail.ru](mailto:druh@mail.ru).

**Сизов Игорь Геннадьевич** – доктор техн. наук, профессор, проректор по НР, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, тел.: 89025646591, e-mail: [sigperlit@mail.ru](mailto:sigperlit@mail.ru).