

УДК 546:621.785

*А.В. Ишков, В.В. Иванайский, Н.Т. Кривочуров, В.Ф. Аулов,  
Д.В. Коваль, А.В. Соколов, В.А. Новоженков, А.В. Новоженков*

### **Термодинамическое обоснование химических реакций в системе $B_4C$ — боратный флюс — Fe при ТВЧ-нагреве**

*A.V. Ishkov, V.V. Ivanaisky, N.T. Krivochurov, V.F. Aulov,  
D.V. Koval, A.V. Sokolov, V.A. Novozhenov, A.V. Novozhenov*

### **Thermodynamic Justification of Chemical Reactions in the System $B_4C$ — boratic Flux — Fe at RF-Heating**

Представлено термодинамическое обоснование химических реакций в системе  $B_4C$  — боратный флюс — Fe в условиях ТВЧ-нагрева. Показано, что при ТВЧ-нагреве углеродистых низколегированных сталей 65Г и 50ХГА в шихте, содержащей  $B_4C$  и плавленный боратный флюс П-0,66, вероятен процесс скоростного (30–120 с) борирования, а на поверхности стальной детали образуется композиционное износостойкое покрытие, содержащее бориды  $Fe_nB$ , распределенные в матрице эвтектики Fe–B.

На основании термодинамических расчетов 13 теоретически возможных химических реакций с помощью критериев Ле Шателье и Дж. Гиббса, рассчитанных в первом приближении в интервале температур 298–1498 К, выбраны две реакции образования боридов  $Fe_nB$  и три реакции формирования покрытий.

Установлено, что при скоростном ТВЧ-борировании износостойкое покрытие на поверхности стальной детали образуется за счет протекания ряда реакций между компонентами шихты и интегральной топохимической реакции взаимодействия активных форм бора с железом.

**Ключевые слова:** термодинамика, химическая реакция, критерий Ле Шателье, критерий Дж. Гиббса, борирование, карбид бора, боратный флюс, сталь, ТВЧ-нагрев.

DOI 10.14258/izvasu(2014)3.1-36

**Введение.** Боридные покрытия для деталей из конструкционных низколегированных сталей в настоящее время рассматриваются как один из перспективных материалов при замене давно известных и широко используемых в машиностроении нитридных, карбидных и смешанных покрытий, получаемых на заключительных технологических стадиях методом химико-термической обработки (ХТО) [1]. К преимуществам этих материалов относятся не только их полифункциональность (сочетание высокой твердости, износостойкости и коррозионной стойкости), но и реальная возможность получения упрочненного поверхностного слоя за относительно короткое время (1,5–3 ч), в сравнении с такими методами ХТО,

Thermodynamic justification of chemical reactions in the system  $B_4C$  — boratic flux — Fe under the conditions of RF-heating is presented. It is shown that the process of high-speed (30–120 s) steel boriding is probable at RF-heating of carbonaceous low alloyed steels 65Mn, 50CrMn in mix material containing  $B_4C$  and boratic flux П-0.66 (according to the Russian classification), composite wear-resistant coating containing  $Fe_nB$  borides, sub-allocated in Fe–B eutectics matrix being formed on the surface of steel part.

Two reactions of  $Fe_nB$  borides formation and 3 reactions of coating forming have been chosen on the basis of thermodynamic calculations of 13 theoretically possible chemical reactions using Le Chatelier and J. Gibbs criteria which have been calculated at a first approximation in the interval of temperatures of 298–1498 K.

It has been established that wear-resistant coating on the surface of a steel part is formed at high-speed RF-borating due a number of reactions between the components of fusion mixture and integrated topochemical reaction of interaction of boron active forms with iron.

**Key words:** thermodynamics, chemical reaction, Le Chatelier criterion, J. Gibbs criterion, borating process, boron carbide, boratic flux, steel, RF-Heating.

как азотирование, цементация и карбонитрирование (10–48 ч), требующими, кроме того, сложного технологического оборудования и характеризующимися высоким расходом энергии [2].

Разработанный нами ранее [3] оригинальный способ скоростного ТВЧ-борирования позволяет получать упрочняющие износостойкие композиционные покрытия на стальных деталях за еще меньшее время (30–120 с), что позволяет рекомендовать его для большинства современных машиностроительных технологий.

В предыдущих работах [4] также было показано, что значительное ускорение борирования при ТВЧ-нагреве связано прежде всего с заменой «традици-

онного» диффузионного механизма ХТО, сильно зависящего от химического состава стали, агрегатного состояния реагентов и параметров образующегося покрытия, на кинетически легко контролирующую поверхностную химическую (топохимическую) реакцию, осуществляемую в шихте, содержащей карбид бора и плавненный боратный флюс П-0,66. Основными компонентами таких покрытий являются сверхтвердые бориды и карбобориды железа, распределенные в матрице из эвтектики Fe–B, что и предопределяет их практическое использование в качестве износостойких материалов [4; 5], однако химические причины образования этих продуктов в условиях скоростного ТВЧ-борирования достоверно нами не установлены.

Целью настоящей работы являлось термодинамическое исследование возможных химических реакций в системе  $B_4C$  — боратный флюс — Fe (стальная основа) и установление наиболее вероятной топохимической реакции, приводящей к образованию износостойких боридных покрытий при ТВЧ-нагреве.

**Экспериментальная часть.** В качестве стальной основы для получения боридных покрытий использовали образцы из сталей 65Г и 50ХГА (ГОСТ14959-79) размером  $5 \times 20 \times 50$  мм. В качестве борировочного агента выступил технический карбид бора  $B_4C$  (ГОСТ 5744-85), в качестве флюса — состав, широко применяемый при ТВЧ-наплавке (боратный флюс П-0,66), состоящий из прокаленной буры, борного ангидрида, силикокальция и сварочного флюса АН-348А в следующих соотношениях: 30%  $Na_2B_4O_7$ , 20%  $B_2O_3$ , 10%  $CaSi_2$ , 40% АН-348А [6].

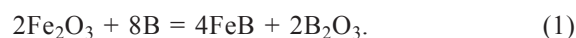
ТВЧ-нагрев образцов осуществляли в петлевом, охлаждаемом водой, медном индукторе диаметром 160 мм, подключенном к генератору ВЧГ 7-60/0,066.

Нагрев исследуемых образцов осуществляли до температуры 1598–1648 К в течение 40–60 сек с последующей стабилизацией. После выдержки при указанной температуре в течение от 1 до 2 мин образцы вынимали из индуктора для сводного остывания или закаливания.

Термодинамические расчеты выполняли для веществ и реакций с известными справочными данными в интервале температур 298–1498 К в первом приближении [7] в программе ИСМАН-ТЕРМО [8], а также в специально подготовленной табличной форме программы Microsoft Excel Starter 2010 tdn\_BOR-IRON\_2012.xls.

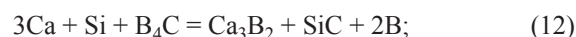
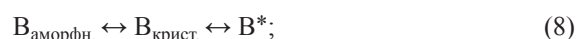
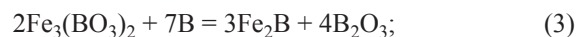
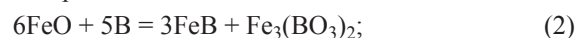
**Результаты и их обсуждение.** Основной предпосылкой разработки нового способа скоростного ТВЧ-борирования стали результаты [9], где авторы методами ДТА показали, что химическое взаимодействие между аморфным бором, железом и его оксидами, всегда присутствующими на поверхности сталей, приводящие к образованию боридов железа, начинаются уже при достижении температуры 798–998 К

в инертной атмосфере и заканчиваются при 1198 К образованием боридов железа ( $Fe_nB$ ) и боридов легирующих стали металлов. Суммарный процесс борирования авторы описали следующей реакцией:



Приведенное уравнение реакции борирования указывает на необходимость многократного теоретического избытка аморфного бора в шихте по отношению к железу и его окисленным формам (вследствие низкой плотности  $V_{аморфн.}$ ), который к тому же все время будет изменяться в процессе борирования, так как часть бора будет идти на раскисление поверхности, а часть — на целевую реакцию. Исходя из этих соображений желательно заменять бор на его соединения, которые при высоких температурах и химических реакциях способны выделять активный бор ( $B_4C$ , диссоциирующие бориды s- и p-элементов, ферробор и т.п.).

Для теоретического исследования возможных химических реакций, приводящих к образованию боридных покрытий при скоростном ТВЧ-борировании стальной поверхности с участием всех компонентов реакционной шихты ( $B_4C$ , флюс П-0,66), нами проведены термодинамические расчеты в программе ИСМАН-ТЕРМО [8]. Причем, наряду с приведенной выше реакцией (1), были также исследованы следующие процессы:



Там, где для веществ имелись справочные данные без учета полиморфных превращений в интервале температур 298–1498 К, рассчитывали знак и величину критерия Ле Шателье ( $\Delta H_p^\circ$ ) и изобарно-изотермический потенциал  $\Delta G_p^\circ$  (критерий Дж. Гиббса) в первом приближении, когда  $C_p^\circ$  и  $\Delta H^\circ = \text{const}$  [7]. Расчет теоретических величин  $\Delta H_p^\circ$  и  $\Delta G_p^\circ$  при стандартных условиях ( $T = 298,15$  К;  $p = 1$  атм.) и выбранных температурах вели по известным формулам:

$$\Delta H_p^\circ(298) = \sum v_i \Delta H_{f,298}^\circ(i) - \sum v_j \Delta H_{f,298}^\circ(j); \quad (14)$$

$$\Delta S_p^\circ(298) = \sum v_i S_i^\circ(298) - \sum v_j S_j^\circ(298); \quad (15)$$

$$\Delta C_p^\circ = \sum v_i C_p^\circ(i) - \sum v_j C_p^\circ(j); \quad (16)$$

$$\Delta H_p^\circ(T) = \Delta H_p^\circ(298) + \Delta C_p^\circ(T - 298); \quad (17)$$

$$\Delta S_p^\circ(T) = \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT = \Delta C_p^\circ \ln \frac{T}{298}; \quad (18)$$

$$\Delta G_p^\circ(T) = \Delta H_p^\circ(T) - T \Delta S_p^\circ(T), \quad (19)$$

где  $v_i$  и  $v_j$  — стехиометрические коэффициенты продуктов реакции и исходных веществ соответственно;  $\Delta H_{f298}^\circ(i)$  — теплота образования продуктов реакции при 280 °К;  $\Delta H_{f298}^\circ(j)$  — теплота образования исходных веществ при 280 °К;  $C_i^\circ(298)$  — теплоемкость образуемых продуктов реакции при 280 °К;  $C_j^\circ(298)$  — теплоемкость исходных веществ реакции при 280 °К;

$S_i^\circ(298)$  — энтропия образуемых продуктов реакции при 280 °К;  $S_j^\circ(298)$  — энтропия исходных веществ реакции при 280 °К;  $T$  — температура протекания реакции;  $\Delta G_p^\circ(T)$  — энергия Гиббса при температуре  $T$ .

Приведенные в таблице результаты показывают, что из возможных реакций образования боридов FeB и Fe<sub>2</sub>B при ТВЧ-нагреве поверхности сталей в исследованных нами борлирующих составах наиболее вероятными являются реакции (1), (2), (5), (7), (8), (10), (12) и (13), а из них имеют отрицательную энтальпию (являются экзотермическими) и образуют бориды железа только реакции (1) и (2), причем бор для этих процессов как может быть введен в систему извне заранее, так и может самопроизвольно образовываться по реакциям (11) и (13), у которых и  $\Delta H_p^\circ$ , и  $\Delta G_p^\circ$  остаются отрицательными во всем исследованном интервале температур.

Результаты расчета термодинамических параметров для возможных реакций скоростного ТВЧ-борирования в системе В<sub>4</sub>С — боратный флюс — Fe

Реакция	Целевые продукты	Термодинамические параметры при $T$ , кДж/моль; Дж/моль×К								
		298			1198			1498		
		$\Delta H_p^\circ$	$\Delta S_p^\circ$	$\Delta G_p^\circ$	$\Delta H_p^\circ$	$\Delta S_p^\circ$	$\Delta G_p^\circ$	$\Delta H_p^\circ$	$\Delta S_p^\circ$	$\Delta G_p^\circ$
1	FeB	-973,8	-666,8	-775,1/-	-1065,7	-92538,8	109795,8/ -390*	-1096,3	-123162,8	183401,6/ -560*
2	FeB	-1231,2	-1002,2	-932,5	-1396,7	-166512,2	198084,9	-1451,9	-221682,2	330628,1
3	Fe <sub>2</sub> B	-6106,0	-1079,8	-5784,2	-6190,6	-85643,8	96410,7	-6218,8	-113831,8	164301,3
4	FeB	-200,0	-123,0	-163,3	-171,2	28677,0	-34526,2	-161,6	38277,0	-57500,5
5	Fe <sub>2</sub> B	25,0	-38,2	36,4	-9,7	-34688,2	41546,8	-21,2	-46238,2	69243,5
6	FeB	-25,0	38,2	-36,4	9,7	34688,2	-41546,8	21,2	46238,2	-69243,5
7	B*	439,0	890,4	173,7	507,2	69056,4	-82222,4	529,9	91778,4	-136954,2
8	B*	-23,0	2,4	-23,7	-20,7	2342,4	-2826,8	-19,9	3122,4	-4697,2
9	B	1515,1	144,8	1471,9	1521,8	6840,8	-6673,5	1524,0	9072,8	-12067,0
10	Ca, Si	150,7	40,7	138,6	161,4	10732,7	-12696,4	165,0	14296,7	-21251,5
11	B	-452,5	273,5	-534,0	-410,4	42339,5	-51133,2	-396,4	56361,5	-84825,9
12	B	172,9	205,9	111,5	114,5	-58186,1	69821,5	95,0	-77650,1	116414,9
13	B	815,2	1414,5	393,7	968,6	154774,5	-184451,3	1019,7	205894,5	-307410,3

\* — данные, полученные авторами работы [9].

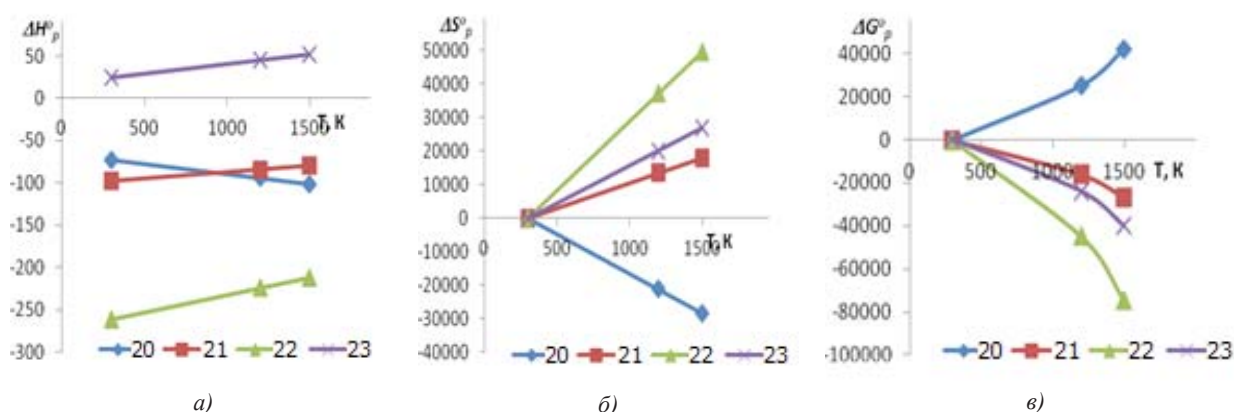
Таким образом, проведенный термодинамический анализ показал, что наиболее вероятными и самопроизвольно протекающими топохимическими реакциями борирования с использованием ТВЧ-нагрева будут процессы, описываемые уравнениями (1), (4) и (6), а поставщиком бора для них могут являться как борлирующие агенты (В<sub>4</sub>С, В<sub>аморфн.</sub>), так и бор, восстанавливаемый силицидом кальция из оксида и карбида бора, присутствующих в борлирующем составе.

Тогда для выбранного борлирующего агента (В<sub>4</sub>С) осуществление скоростного ТВЧ-борирования поверхности стальной детали обеспечивается за счет осуществления следующих самопроизвольных экзотермических процессов в системе В<sub>4</sub>С — боратный

флюс — Fe, упрощенные суммарные уравнения реакций которых следующие:



Термодинамические параметры реакций (20) и (21), протекание которых также приводит к образованию износостойкого покрытия при скоростном ТВЧ-борировании, рассчитаны по методике, изложенной выше, при температурах 298, 1198, 1498 К соответственно, а их результаты приведены на рисунке.



Зависимость термодинамических потенциалов ( $\Delta H_p^\circ$  — энтальпия;  $\Delta S_p^\circ$  — энтропия;  $\Delta G_p^\circ$  — изобарно-изотермический потенциал) суммарных реакций скоростного ТВЧ-борирования (20–23) от температуры: а — энтальпия реакции; б — энтропия реакции; в — изобарно-изотермический потенциал

Как следует из сопоставления данных, приведенных в [9], таблице и на рисунке, химическая реакция (20) будет являться основной при образовании покрытий в смесях на основе аморфного бора. Для полного описания процесса скоростного ТВЧ-борирования из шихты на основе  $B_4C$  следует также учитывать и реакции между активными формами бора и оксидами Fe. Реакция (21), разрешенная термодинамически, может реализовываться дополнительно к основным процессам восстановления бора из его карбида кальцием (при более низких температурах) и кремнием (при более высоких температурах), образующимися при термической диссоциации  $CaSi_2$  при 1058 K.

Реакции (4) и (20) осуществляются непосредственно на поверхности стального образца при его контакте с шихтой и ТВЧ-нагреве, составляют его первую стадию и ускоряют процесс, а реакции (7) и (9) осуществляются в глубине уже борированного образца, имеют меньшую скорость, происходят на второй стадии борирования и тормозят процесс. В исследованной системе возможно протекание и других процессов. Так, активный углерод, выделяющийся по реакции (22), может частично науглероживать сталь, образовать карбиды и спецкарбиды либо защищать поверхность, реагируя с кислородом воздуха. Карбид бора, диспропорционирующий уже при нагреве до 1148 K, может давать оксид бора (III) и оксид углерода (IV), также защищающие стальную поверхность и получающиеся боридное покрытие от окисления.

Как следует из сопоставления данных, приведенных в [9], таблице и на рисунке, химическая реакция (20) будет являться основной при образовании покрытий в смесях на основе аморфного бора. Для полного описания процесса скоростного ТВЧ-борирования из шихты на основе  $B_4C$  следует также учитывать и реакции между активными формами бора и оксидами Fe. Реакция (21), разрешенная термодинамически, может реализовываться дополнительно к основным процессам восстановления бора из его карбида кальцием (при более низких температурах) и кремнием (при более высоких температурах), образующимися при термической диссоциации  $CaSi_2$  при 1058 K.

#### Выводы

1. Выполнен расчет термодинамических потенциалов 13 химических реакций, возможных в системе  $B_4C$  — боратный флюс — Fe при ТВЧ-нагреве.

2. В результате расчетов критериев Ле Шателье и Дж. Гиббса химических процессов в первом приближении и их температурных зависимостей в интервале 298–1498 K выбраны две реакции образования боридов  $Fe_nB$  и три реакции получения боридного покрытия.

3. Получение боридного покрытия при ТВЧ-нагреве низколегированных углеродистых сталей (65Г, 50ХГА) с шихтой, содержащей  $B_4C$  и флюс П-0,66, объяснено вероятным протеканием ряда реакций между компонентами шихты с образованием активных форм бора и интегральной топохимической реакции их взаимодействия с железом.

### Библиографический список

1. Ворошнин Л.Г. Борирование промышленных сталей и чугунов. — Минск, 1981.
2. Лахтин Ю.М., Арзамасов Б.Н. Химико-термическая обработка металлов. — М., 1985.
3. Ишков А.В., Мишустин Н.М., Иванайский В.В. Физико-химические и инженерные основы создания функциональных боридных покрытий на сталях при ТВЧ-нагреве // Научно-технический вестник Поволжья. — 2010. — № 2.
4. Ишков А.В., Иванайский В.В., Мишустин Н.М. и др. Боридные покрытия для почвообрабатывающих органов сельхозтехники: получение, структура и износостойкость в реальных условиях // Труды ГОСНИТИ. — 2012. — Т. 109, № 2.
5. Ишков А.В., Кривочуров Н.Т., Мишустин Н.М. и др. Износостойкие боридные покрытия для почвообрабатывающих органов сельхозтехники // Вестник АГАУ. — 2010. — Т. 71, № 9.

6. Ткачев В.Н., Фиштейн Б.М., Казинцев Н.В. Индукционная наплавка твердых сплавов. — М., 1970.
7. Барри Т., Дейвис Р., Дженкинс Дж., Гиббонс Р. Прикладная химическая термодинамика: Модели и расчеты: пер. с англ. — М., 1988.
8. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов / под науч. ред. В.Н. Анциферова. — М., 2007.
9. Соловьев Н.Е., Макаров В.С., Угай Я.А. Исследование взаимодействия оксидов марганца и триады железа с бором // Бориды и материалы на их основе. — Киев, 1986.