

УДК 621.785.532

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЖИДКОСТНОГО БОРОАЛИТИРОВАНИЯ

Й.Р. АТАНАСОВА, И.Н. МИТЕВ

(Технический университет, Габрово, Болгария)

Для бороалитирования сталей используются боратные расплавы, содержащие триокись алюминия и восстановитель. Многообразие химических реакций между отдельными компонентами и на поверхности насыщаемой стали еще недостаточно выяснены. На основании термодинамического анализа возможных взаимодействий в расплаве и дополнительных прямых или косвенных данных о составе полученных продуктов реакции найден наиболее вероятный химизм протекающих процессов. Установлено, что в системе, состоящей из борного ангидрида, окиси алюминия и углерода (без карбида бора), происходит совместное бороалитирование. Атомы бора и алюминия в присутствии углерода образуются при распаде неустойчивых соединений  $\text{NaB}_6$  и  $\text{AlB}_2$ , а полученные атомы натрия и алюминия являются дополнительно редукторами бора из соединений расплавленной буры и борного ангидрида.

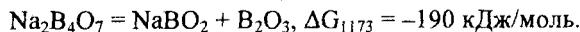
**Введение.** Для бороалитирования сталей используются многокомпонентные составы. В них протекают многообразные химические реакции между отдельными компонентами расплава и на поверхности насыщаемой стали, которые все еще недостаточно изучены.

Известно, что вероятность протекания конкретной реакции при определенных внешних условиях зависит от ее изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G_T$  [6]. Большие отрицательные значения  $\Delta G_T$  свидетельствуют об энергичном протекании реакции при любых внешних условиях. При незначительных отрицательных значениях или положительных значениях для  $\Delta G_T$  возможны как прямая, так и обратная реакция. В этом случае для протекания реакции в нужном направлении необходимо изменение внешних условий (температура, давление, отвод продуктов реакции и т.д.).

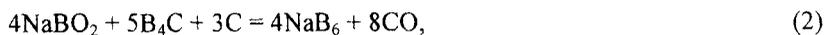
На основании термодинамического анализа возможных взаимодействий в расплаве, используя термодинамические данные [7 - 9] и дополнительные (прямые или косвенные) данные о составе полученных продуктах реакции, сделана попытка выяснить наиболее вероятный химизм протекающих при бороалитировании сталей процессов.

**Цель работы** - уточнение химизма выделения активных атомов бора и алюминия при совместном насыщении сталей в расплавах.

**Результаты и их обсуждение.** Для бороалитирования сталей используются боратные расплавы, содержащие триокись алюминия, восстановитель и для повышения жидкотекучести расплава - галогенидные соединения в эвтектической концентрации с основными компонентами расплава [1, 2]. Согласно [3] тетраборат натрия является смесью из  $\text{Na}_2\text{O} + 2\text{B}_2\text{O}_3$ . Но изобарно-изотермический потенциал реакции  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 = \text{Na}_2\text{O} + 2\text{B}_2\text{O}_3$  как при 298 К, так и при 1173 К имеет положительные значения, следовательно в системе отсутствует  $\text{Na}_2\text{O}$ . Рентгеноструктурный анализ буры в исходном состоянии и после плавления при 1173 К подтвердил отсутствие  $\text{Na}_2\text{O}$ . Было установлено, что при нагревании буры образуется соединение  $\text{NaBO}_2$  в тримерной молекуле  $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_6$ , что соответствует изобарно-изотермическому потенциалу реакции:



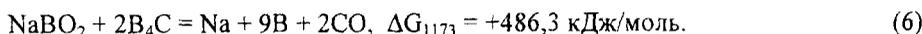
Тогда в расплаве возможны реакции:



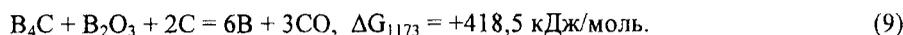
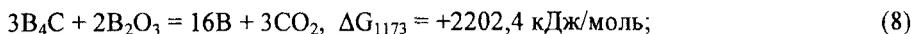
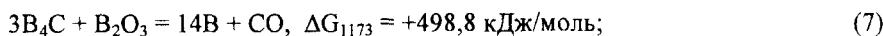
при которых образуется неустойчивое соединение  $\text{NaB}_6$ , разлагающееся на элементарный бор и натрий:



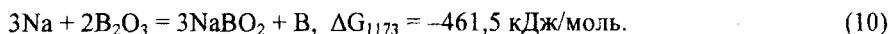
В отсутствие углерода, реакция (2) невозможна:



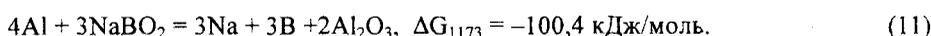
Между карбидом бора и находившимся в расплаве борным ангидридом также не происходит взаимодействия:



Однако на практике известны многочисленные насыщения бором в составах, состоящих из буры и карбида бора [4, 5]. Тщательный химический анализ различных поставок карбида бора показал, что в нем содержится свободный углерод в количествах 5...10 %. Это объясняет возможность протекания реакций (1) и (2) с образованием атомов бора. Полученный по (3) натрий восстанавливает  $\text{B}_2\text{O}_3$  по реакции (10):

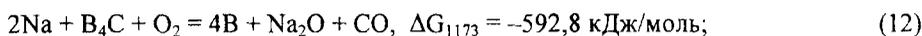


При этой реакции, как и при распаде буры, образуется новое количество от устойчивого соединения  $\text{NaBO}_2$ , которое или взаимодействует по реакциям (1) и (2), или редуцируется до натрия и бора воздействием элементарного алюминия:

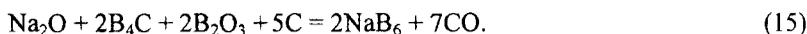


В отсутствие атомов алюминия в процессе насыщения расплав обогащается с  $\text{NaBO}_2$  и его активность уменьшается.

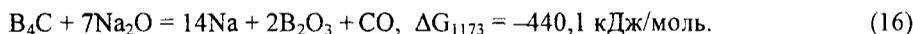
На поверхности расплава в присутствии кислорода происходят следующие реакции, в которых принимает участие и  $\text{NaF}$ :



Образовавшийся  $\text{Na}_2\text{O}$  реагирует с  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_4\text{C}$  и  $\text{C}$ , образуя новое количество  $\text{NaB}_6$ , которое по реакции (3) распадается:

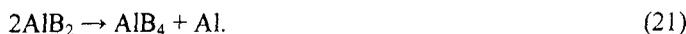
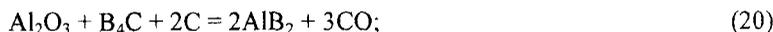


Дополнительное количество натрия получается по реакции:

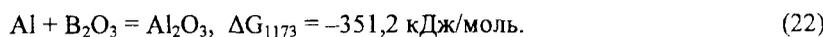


Следовательно, для образования активных атомов бора в насыщающем расплаве необходимо либо получение натрия по реакциям (3) и (11), либо окисла натрия  $\text{Na}_2\text{O}$  или неустойчивого соединения  $\text{NaB}_6$ . Для этого при продолжительном насыщении необходимо периодическое прибавление буры и флюорида натрия к расплаву.

Образование атомов алюминия проходит через образования неустойчивого соединения  $\text{AlB}_2$ .



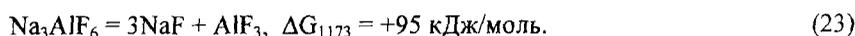
Часть из образовавшегося по реакции (21) алюминия диффундирует в насыщаемую сталь, а другая часть участвует в реакциях (11) и (22), что повышает количество элементарного бора и толщину диффузионного слоя:

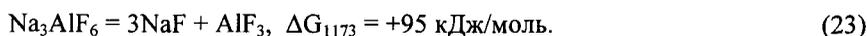


Следовательно, в системе, состоящей из борного ангидрида, окиси алюминия и углерода (без карбида бора), происходит совместное бороалитирование.

Из-за отсутствия некоторых термодинамических данных для соединения  $\text{AlB}_2$  невозможно подсчитать  $\Delta G_{1173}$  для реакций (19) – (21). Однако наличие диффузионного слоя при насыщении стали 20 в подсчитанном по реакции (19) составе (рис. 1) доказывает возможность ее протекания.

Применяемый в бороалитирующих составах криолит устойчив в температурном интервале 273...1323 К:





Его роль ограничивается повышением жидкотекучести расплава и вместе с тем диффузионной подвижностью бороокислородных каркасов.

Термодинамическая возможность реакций (24) и (25) показывает, что борированию и бороалитированию можно подвергать окисленные поверхности:

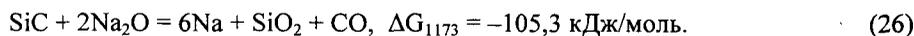
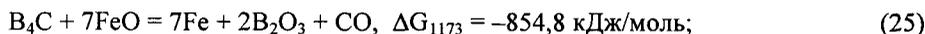


Рис. 1. Микроструктура насыщенной при 1173 К в течение 1 ч стали 20 в составе, содержащем 102 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 140 г  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 10,8 г С

Замена карбида бора карбидом силиция в качестве восстановителя возможно, но из-за более низкого значения  $\Delta G_{1173}$  для реакции (26) и отсутствия реакций (12) и (13) активность расплава значительно ниже в сравнении с составом, содержащим карбид бора. Это доказано проведенными экспериментами в лабораторных и промышленных условиях при насыщении бором и совместном бороалитировании.

#### Выводы

1. Образование атомов бора при совместном бороалитировании в расплавах проходит через образование неустойчивого соединения  $\text{NaB}_6$  и восстановление борного ангидрида натрием.
2. Присутствие свободного углерода в карбиде бора делает возможным образование неустойчивых соединений  $\text{NaB}_6$  и  $\text{AlB}_2$ .
3. Атомы алюминия для совместного бороалитирования образуются при распаде неустойчивого соединения  $\text{AlB}_2$ .
4. Наличие атомов алюминия повышает количество атомов бора, восстанавливая соединения  $\text{NaBO}_2$  из расплавленной буры.
5. В расплаве, содержащем борный ангидрид, окись алюминия и углерода (без карбида бора), происходит совместное бороалитирование.
6. Борированию и бороалитированию можно подвергать окисленные стальные поверхности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. с. РБ, клас С23 с 9/10, № 26459. Състав за бороалитиране в течна среда / Й. Атанасова.
2. А. с. РБ, клас С23 с 9/10, № 26604. Състав за бороалитиране в течна среда / Й. Атанасова.
3. Многокомпонентные диффузионные покрытия / Л.С. Ляхович и др. - Мн.: Наука и техника, 1974. - С. 99-118.
4. Глухов В.П. Боридные покрытия на железе и сталях. - Киев: Наукова думка, 1970. - С. 208.
5. Ляхович Л.С. Состояние и перспективы развития процесса борирования // Защитные покрытия на металлах: Сб. Вып. 6. - 1972. - С. 52 - 57.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник. Т. III, Кн. I. Вычисление термодинамических свойств. - М.: Наука, 1981. - С. 472.
7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник. Т. III, Кн. II. Таблицы термодинамических свойств. - М.: Наука, 1981. - С. 399.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник. Т. IV, Кн. I. Вычисление термодинамических свойств. - М.: Наука, 1982. - С. 624.