

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА СОСТАВА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ ПРИ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЙ КОНСОЛИДАЦИИ ПОРОШКОВОЙ СРЕДЫ

Турчанин М. А., Кассов В. Д., Бережная Е. В., Малыгина С. В., Малыгин С. О.

Проведен выбор состава технологической добавки порошкового материала, повышающей адгезию порошкообразных компонентов в процессе нагрева при электроимпульсной консолидации в условиях электроконтактной наплавки. Выполнен расчет фазовых превращений выбранной системы. Проведенные термодинамические исследования позволили дать рекомендации по выбору соотношения компонентов изучаемой технологической добавки. Показано, что применительно к заданным условиям нагрева и технологическим параметрам процесса использование рекомендуемой технологической добавки позволяет улучшить термодинамические условия смачивания компонентов порошкового слоя.

Проведено вибір складу технологічної добавки порошкового матеріалу, що підвищує адгезію порошкоподібних компонентів в процесі нагріву при електроімпульсній консолидації в умовах електроконтактного наплавлення. Виконано розрахунок фазових перетворень обраної системи. Проведені термодинамічні дослідження дозволили надати рекомендації щодо вибору співвідношення компонентів досліджуваної технологічної добавки. Показано, що стосовно до заданих умов нагріву та технологічних параметрів процесу використання рекомендованої технологічної добавки дозволяє покращити термодинамічні умови змочування компонентів порошкового шару.

The selection of the powder material in technological composition, which improves the adhesion of the powder components during the heating under the electro pulse consolidation in conditions of electric contact deposition, was provided. The calculation of the selected system phase transformations has been completed. The provided thermodynamic search allows given recommendations about the mixture ratio as the technological addition. It is shown that according to the specified conditions of heating and operational parameters the usage of the proposed technological addition allows improvement on the thermodynamic conditions of the moistening powder layer components.

Турчанин М. А.

д-р хим. наук, проф.,
зав. каф. ТиОЛП ДГМА

Кассов В. Д.

д-р техн. наук, проф.,
зав. каф. ПТМ ДГМА
ptm@dgma.donetsk.ua

Бережная Е. В.

канд. техн. наук, докторант
каф. ИП НТУУ «КПИ»

Малыгина С. В.

канд. техн. наук, доц. каф. ИиИГ ДГМА

Малыгин С. О.

студент ДГМА

ДГМА – Донбасская государственная машиностроительная академия, г. Краматорск.

НТУУ «КПИ» – Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», г. Киев.

УДК 621.791.75.042

Турчанин М. А., Кассов В. Д., Бережная Е. В., Малыгина С. В., Малыгин С. О.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА СОСТАВА
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ ПРИ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЙ
КОНСОЛИДАЦИИ ПОРОШКОВОЙ СРЕДЫ**

Долговечность и надежность работы восстановленных деталей машин зависит от многочисленных факторов, одним из которых является правильный выбор состава наплавленного слоя, обеспечивающего не только требуемую износостойкость металла, но и высокую работоспособность деталей в зависимости от условий эксплуатации [1]. Широкие возможности конструирования таких наплавочных материалов для электроконтактной наплавки позволяют в полной мере удовлетворить всем предъявляемым к детали эксплуатационным требованиям [2]. Однако сложность выбора состава покрытия заключается не только в необходимости соответствия характеристик наплавленного слоя всем эксплуатационным требованиям, но и в решении вопроса взаимодействия компонентов наплавочного материала, что может оказать существенное влияние на качество восстанавливаемого изделия и срок его службы в условиях агрессивной среды и динамических нагрузок [3].

Цель работы – выбор состава технологической добавки порошкового наплавочного материала, повышающей смачиваемость порошкообразных компонентов в процессе нагрева при электроконтактной наплавке, и расчет фазовых превращений выбранной системы.

Для повышения адгезии компонентов порошкового наплавочного материала в состав шихты вводят специальные технологические добавки. При их выборе исходят из следующих требований: технологические добавки должны быть легкоплавкими и иметь температуру плавления ниже температуры плавления основного металла и компонентов порошкового наплавочного материала; в расплавленном состоянии технологическая добавка должна улучшить смачивание поверхности частиц компонентов порошковой среды; технологическая добавка должна обеспечивать равномерное объемное тепловложение в наплавочный материал. Исходя из этих соображений, борсодержащие компоненты, такие как натрий тетраборнокислый обезвоженный $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, обеспечивающие хорошую текучесть и высокую химическую активность, являются наиболее приемлемыми. Однако данное соединение обладает существенным недостатком в условиях процесса высокоскоростного нагрева и сплавления материала – высокой температурой плавления (более 740°C), который значительно снижает эффективность применения данного компонента наплавочного материала. В настоящей работе фазовые равновесия в боратных системах солей натрия были рассчитаны в рамках CALPHAD-метода. Для проведения расчетов было использовано термодинамическое описание системы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--NaBO}_2\text{--Na}_3\text{BO}_3$, представленное в работе [4]. Полученные в [4] термодинамические базы данных могут быть использованы для расчета фазового равновесия и термодинамических свойств многокомпонентных смесей солей натрия, имеющих значение для процесса электроимпульсной консолидации порошковых материалов в условиях электроконтактной наплавки.

В настоящей работе проводились расчеты фазовых превращений с участием жидкой и твердых фаз. Существует несколько твердых боратов натрия с молярным отношением $\text{Na/B} \geq 1$. Идентифицированы NaBO_2 , $\text{Na}_6\text{B}_4\text{O}_9$, $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_{10}\text{B}_4\text{O}_{11}$ и Na_3BO_3 . Соединения $\text{Na}_6\text{B}_4\text{O}_9$ и $\text{Na}_{10}\text{B}_4\text{O}_{11}$ распадаются на другие бораты натрия при субсолидусных условиях, а NaBO_2 , $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$ и Na_3BO_3 выделяются на ликвидусе в богатой натрием области системы $\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$. Только NaBO_2 , $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$ и Na_3BO_3 были обнаружены в независимых исследованиях. Твердое соединение Na_3BO_3 содержит простейший анион бората – тригональный ион BO_3^{3-} (ортоборат). Температура плавления Na_3BO_3 составляет 675°C . Твердое соединение $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$ содержит диборат-ион $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$ (также называемый пироборатом), который является димером иона BO_3^{3-} с одним общим атомом кислорода. Температура плавления $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$ со-

ставляет 640 °С. Твердое соединение NaVO_2 (метаборат натрия) содержит ион $\text{V}_3\text{O}_6^{3-}$ [5] кольцевидной формы, состоящий из трех тригональных VO_3 единиц, связанных между собой тремя соединяющими атомами кислорода. Температура плавления NaVO_2 составляет 967 °С. Анионы солей Na_3VO_3 , $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_5$ и NaVO_2 имеют тригональную координацию, в то время как другие соединения боратов и бораты в жидкой фазе также демонстрируют тетраэдрическую координацию. Основное химическое взаимодействие между Na_2CO_3 и NaVO_2 протекает в жидкой фазе. При этом образуются бораты натрия с высшим соотношением Na/V , чем NaVO_2 , и освобождением CO_2 . Поэтому представленная в [4] база данных была использована нами в той ее части, которая исключала участие в расчетах Na_2CO_3 . Используемые в расчете термодинамические данные ($\Delta H^\circ_{298.15\text{K}}$, $S^\circ_{298.15\text{K}}$, C_p) для стехиометрических щелочных соединений и жидкофазных компонентов приведены в табл. 1. Термодинамические данные о Na_2O и NaVO_2 были взяты из компиляции [6]. Термодинамические данные для Na_3VO_3 и $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_5$ были оптимизированы в [4]. Они были рассчитаны с использованием правила Коппа-Неймана, исходя из теплоемкости Na_2O и NaVO_2 .

Таблица 1

Параметры термодинамических моделей энергии Гиббса фаз (Дж/моль) [6]

	T, K	$\Delta H^\circ_{298.15\text{K}}$	$S^\circ_{298.15\text{K}}$	C_p
		Дж/моль	Дж/моль·К	Дж/моль·К
Na_2O (тв,γ)	298,15-1405 1405-1500	-417982,0	75,0610	$66,2160+0,0438651T-813370T^{-2}-1,408750\cdot 10^{-5}T^2$ 104,6 $C_p(\text{Na}_2\text{O}(\text{тв},\gamma))$ $C_p(\text{Na}_2\text{O}(\text{тв},\alpha))$ $C_p(\text{Na}_2\text{O}(\text{тв},\beta))$
Na_2O (тв,β)		-416224,7	76,7788	
Na_2O (тв,α)		-404300,3	86,3720	
Na_2O (тв,β)		-356602,7	120,3205	
NaVO_2 (тв)		-97408,0	73,5380	
	298,15-1240 1240-1300			$172,050264-0,007472624T+256243959T^3-1958,8465T^{-0.5}$ 146,44 $C_p(\text{NaVO}_2(\text{тв}))$ $C_p(\text{Na}_2\text{O}(\text{тв},\gamma))+2 C_p(\text{NaVO}_2(\text{тв}))$ $C_p(\text{Na}_2\text{O}(\text{тв},\alpha))+2 C_p(\text{NaVO}_2(\text{тв}))$ $C_p(\text{Na}_2\text{O}(\text{тв},\beta))+ C_p(\text{NaVO}_2(\text{тв}))$ $C_p(\text{Na}_2\text{O}(\text{тв},\gamma))+ C_p(\text{NaVO}_2(\text{тв}))$
NaVO_2 (ж)		-925453,4	112,7563	
$\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_5$ (тв)		-2427601,7	285,4494	
$\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_5$ (ж)		-2374599,9	341,4826	
Na_3VO_3 (тв)		-1446501,9	207,2300	
Na_3VO_3 (ж)		-1399136,0	257,0519	

Жидкая фаза была смоделирована в [4] с помощью модифицированной квазихимической модели [7]. Жидкий раствор является системой с общим катионом и представляет собой часть трехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Катион Na^+ занимает катионную подрешетку, а анионы O^{2-} , VO_3^{3-} , $\text{V}_2\text{O}_5^{4-}$ и $\text{V}_3\text{O}_6^{3-}$ распределены в анионной подрешетке. Термодинамические данные для компонентов Na_2O , Na_3VO_3 , $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_5$ и $\text{Na}_3\text{V}_3\text{O}_6$ приведены в табл. 1 [6]. Метаборат натрия не содержит иона VO_2^- , но вместо этого содержит кольцеобразный ион $\text{V}_3\text{O}_6^{3-}$. Для сохранения физического смысла при моделировании жидкой фазы, метаборат был представлен как тример NaVO_2 . Термодинамические функции для жидкого $\text{Na}_3\text{V}_3\text{O}_6$ были рассчитаны как кратные термодинамическим данным для жидкого NaVO_2 :

$$G(\text{Na}_3\text{V}_3\text{O}_6(\text{Ж})) = 3 \cdot G(\text{NaVO}_2(\text{Ж})). \quad (1)$$

Модифицированная квазихимическая модель учитывает ближний порядок в растворе путем учета взаимодействия ближайших (катион-анионное взаимодействие) и вторых ближайших (катион-катионное и анион-анионное взаимодействия) соседей. Так как жидкая фаза является раствором с общим катионом, то должно быть рассмотрено только взаимодействие между ближайшими парами анионов. Ближнее упорядочение между такими ближайшими парами может быть описано в рамках следующего приближения: $(\text{VO}_3^{3-}-[\text{Na}^+]-\text{VO}_3^{3-})$. Изменение энергии Гиббса реакции является параметром модели. Модифицированная квазихимическая модель требует присвоения координационных чисел, Z_i , всем ионам. Координационные числа всех анионов были приняты равными 6 в соответствии с предыдущими исследованиями. Координационные числа катионов были рассчитаны, как описано ранее [7]. Также должно быть установлено соотношение между координационными числами (Z_i) вторых ближайших

соседей и координационными числами ближайших соседей (z_i). Было сделано предположение, что соотношение между ними для компонента i является константной и определяется выражением [7]:

$$Z_i / z_i = \xi / 2. \quad (2)$$

Параметр ξ был установлен равным 2,4 в соответствии с предыдущими исследованиями по аналогичным системам [8]. Координационные числа вторых ближайших соседей, используя выражение квадратичной аппроксимации модифицированной квазихимической модели [7], выражаются следующим образом:

$$\begin{aligned} Z_{Na_2 / (B_2O_5)_2}^{Na} &= 3/2; \\ Z_{Na_2 / BO_3B_2O_5}^{Na} &= Z_{Na_2 / B_3O_6B_2O_5}^{Na} = 12/7; \\ Z_{Na_2 / (BO_3)_2}^{Na} &= Z_{Na_2 / (B_3O_6)_2}^{Na} = Z_{Na_2 / BO_3B_2O_5}^{Na} = Z_{Na_2 / OB_2O_5}^{Na} = 2; \\ Z_{Na_2 / OBO_3}^{Na} &= Z_{Na_2 / OB_3O_6}^{Na} = 12/5; \quad Z_{Na_2 / O_2}^{Na} = 3; \\ Z_{Na_2 / X_2}^X &= Z_{Na_2 / XY}^X = 6; \quad X, Y = O^{2-}, BO_3^{3-}, B_2O_5^{4-}, B_3O_6^{3-}. \end{aligned} \quad (3)$$

Полученные в [4] оптимизированные термодинамические данные для твердого Na_3BO_3 и $Na_4B_2O_5$ приведены в табл.1, а параметры для жидкой фазы приведены в табл. 2.

Таблица2

Параметры бинарного взаимодействия жидкой фазы

$Na_2O-Na_3BO_3$:	$\Delta g_{Na_2O, BO_3} / (\text{Дж/моль}) = -15229,8$
$Na_3BO_3-Na_4B_2O_5$:	$\Delta g_{Na_2O, BO_3, B_2O_5} / (\text{Дж/моль}) = 1050,9$
$Na_4B_2O_5-Na_3B_3O_6$:	$\Delta g_{Na_2O, B_2O_5, B_3O_6} / (\text{Дж/моль}) = -8796,5$

Натрий-насыщенные бораты в расплавленном состоянии состоят из простых анионов, что предоставляет возможность получить модель жидкой фазы с термодинамическими моделями, учитывающую катионную и анионную подрешетки, как и в модифицированной квазихимической модели с квадратичной аппроксимацией. В данном исследовании фазовых соотношений в системе $Na_2O-NaBO_2$, богатая натрием часть системы $Na_2O-NaBO_2$ были смоделированы с учетом катиона Na^+ и анионов O^{2-} , BO_3^{3-} , $B_2O_5^{4-}$ и $B_3O_6^{3-}$. Поведение жидкого бората натрия с молярным соотношением $Na/B < 1$ является намного более сложным, так как в жидкой фазе существуют крупные полимерные единицы различного размера. Полимерные единицы бората демонстрируют тетраэдрическую и тригональную координацию, что также затрудняет моделирование насыщенных бором расплавов. Полная система $Na_2O-NaBO_2$ может быть смоделирована с помощью модифицированной квазихимической модели с парной аппроксимацией [7]. Это делает возможным моделировать B_2O_3 -насыщенные композиции, где жидкая фаза существенно полимеризована. Фазовая диаграмма $Na_2O-NaBO_2$ была изучена во всем интервале составов [5] с помощью дифференциального термического анализа (ДТА) и рентгеноструктурного анализа (РСА). Экспериментальные определения термодинамических свойств жидкой фазы в системы $Na_2O-NaBO_2$ были выполнены для составов с $Na/B < 1$. Рассчитанная в настоящей работе фазовая диаграмма системы $Na_2O-NaBO_2$ приведена на рис. 1, согласующаяся с данными [5]. Рассчитанные инвариантные точки приведены в табл. 3.

Таблица 3

Рассчитанные инвариантные точки жидкого-твердого равновесия в системе $Na_2O-NaBO_2$

$x(Na_2O)$	$x(NaBO_2)$	T, °C	Инвариантная реакция
0,311	0,689	637	$Na_4B_2O_5 + NaBO_2 = Ж$
0,402	0,598	595	$Na_3BO_3 + Na_4B_2O_5 = Ж$
0,630	0,370	455	$Na_2O + Na_3BO_3 = Ж$

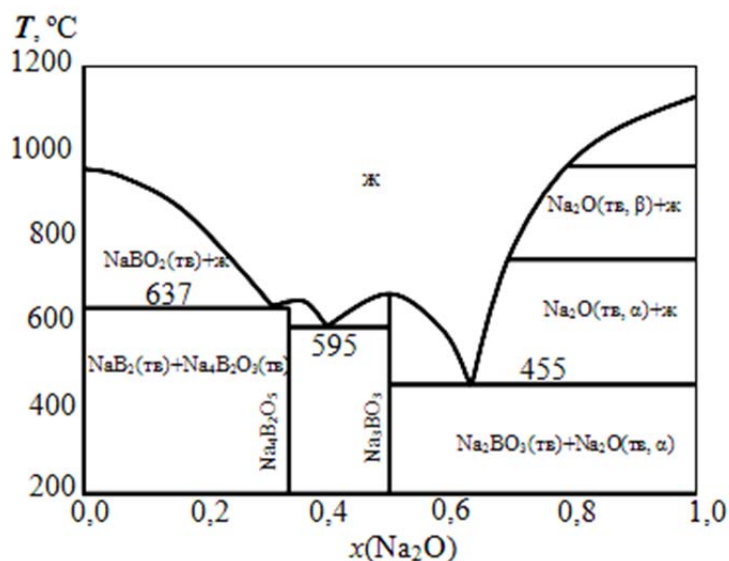


Рис.1. Рассчитанная фазовая диаграмма квазибинарной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{NaBO}_2$

Результаты расчета показали, что в квазибинарной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{NaBO}_2$ протекает эвтектическое превращение при температуре 455 °С и мольной доле Na_2O в расплаве $x_{\text{Na}_2\text{O}} = 0,63$. Низкая температура плавления эвтектики позволяет рассматривать натрий-боратную смесь такого состава в качестве перспективной технологической добавки для улучшения термодинамических условий смачивания порошкообразных компонентов наплавочного материала. Пересчет состава смеси из мольных долей в массовые проценты дает следующие значения концентраций компонентов: 30 % (мас.) NaBO_2 и 70 % (мас.) Na_2O . Это позволяет получить максимальную прочность сцепления наплавленного слоя с поверхностью изделия, обеспечивая наплавленный слой без трещин.

ВЫВОДЫ

Проведенные термодинамические исследования позволили рекомендовать состав технологической добавки натрий-боратной смеси с соотношением $\text{Na}/\text{B} > 1$ при 30 % (мас.) NaBO_2 и 70 % (мас.) Na_2O в количестве 1,3 % (мас.) в порошковом наплавочном материале. Предложенный флюсующий компонент имеет температуру плавления эвтектики 455 °С, что обеспечивает достаточную смачиваемость порошкообразных частиц наплавочного материала в условиях электроконтактной наплавки и, как результат, позволяет получить наплавленный слой без трещин и дефектов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Robin F. The wear of steels by abrasives / F. Robin // *Revue de Metallurgie*. – 1991. – V.8. – P.47–84.
2. Касова Е. В. Технично-економические преимущества электроконтактной наплавки порошковыми лентами / Е.В. Касова // *Зварювання та спорідненні технології: V Всеукраїнська науково-технічна конференція молодих учених та спеціалістів*. – Київ: ІЕЗ ім. Є.О. Патона, 2009. – С. 105.
3. Bhushan B. Introduction to tribology / B. Bhushan. – New York: John Wiley & Sons. – 2002. – 732 p.
4. Lindberg D. Thermodynamic modeling of the stability and melting properties of sodium borates relevant to black liquor combusting and gasification / D. Lindberg, R. Backman, M. Hupa // *Carl Hanser Verlag, Munich, Germany*. – 2007. – P. 1012–1018.
5. Leonyuk N.I. Structural aspects in crystal growth of anhydrous borates / N.I. Leonyuk // *Journal of Crystal Growth*. – 1997. – 174. – P. 301–307.
6. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances / I. Barin // *Weinheim, Germany: VCH*. – 1989. – P. 1829.
7. Peltman A.D. The modified quasi-chemical model: Part II. Multicomponent solutions / A.D. Peltman, P. Chartrand, G. Eriksson // *Metall. Mater. Trans.* – June, 2001. – Volume 32. – P. 1355–1360.
8. Lidberg D. Thermodynamic evaluation and optimization of the (Na + K + S) system / D. Lidberg, R. Backman, M. Hupa, P. Chartrand // *J. Chem. Thermodyn.* – 2006. – 38. – P. 900–915.