

тров распада при переохлаждении аустенита и облегчением отвода теплоты А→П — превращения с границ растущей фазы. По нашему мнению, градиентное охлаждение дополнительно способствует распаду аустенита за счет наведения поля растягивающих напряжений в поверхностных слоях на начальных этапах охлаждения, а затем и в глубинных после выравнивания температуры. Кроме того, в прилагаемой схеме охлаждения сведутся к минимуму тепловые потери, которые характерны для известных режимов обработки с предварительным подстуживанием всей массы металла в область ниже температуры минимальной устойчивости аустенита.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ БОРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ЖЕЛЕЗЕ

**Романенко Д.Н., Гадалов В.Н.,
Самойлов В.В., Лоторев А.А.,
Борсяков А.С.*, Крючков К.А.**

*ГОУ ВПО Курский государственный
технический университет
*ГОУ ВПО Воронежская
государственная технологическая
академия*

Нами разработана кинетическая теория начальных стадий кристаллизации при формировании боридных покрытий на железе. Эта теория предусматривает наличие трех стадий кристаллизации:

1. Кинетика формирования центров кристаллизации на потенциальных зародышах.

Термодинамическим путем, исходя из теории зарождения новой фазы Гиббса-Фольмера, выведено кинетическое уравнение образования центров кристаллизации, обусловленного присутствием потенциальных зародышей:

$$\frac{dZ}{dt} = fZ_0 \exp\left[-\frac{16\pi\sigma^3 M^2}{3kT\rho^3 \Delta\mu^2}\right], \quad (1)$$

где Z — концентрация зародышей, m^{-3} , определяемая как отношение числа зародышей кристаллов к объему системы; t — время, с; b — кинетический коэффициент, $m^{-3}\cdot s^{-1}$; k — постоянная Больцмана, Дж/К.

В качестве движущей силы рассматривается разность электрохимических потенциалов:

$$\mu_s = \mu + zFE, \quad (2)$$

где z — заряд иона; F — постоянная Фа-

радея, Кл/моль; E — разность электрических потенциалов, В; μ — химический потенциал.

Термодинамическая способность системы к зарождению новой фазы характеризуется отношением

$$\frac{\sigma}{\Delta\mu_s} = \frac{r_{кр}\rho}{2M}, \quad (3)$$

где $r_{кр}$ — критический радиус зародышей кристалла.

Значения этого отношения по порядку величины характерно для зарождения центров кристаллизации по гетерогенному механизму на потенциальных зародышах.

Чем меньше это отношение, тем выше скорость зарождения кристаллов, согласно уравнению (1). Ввиду своей сложности последнее аппроксимируется формулой:

$$\frac{dZ}{dt} = k_1(Z_0 - Z), \quad (4)$$

где $k_1 = k_1(T, \sigma, \Delta\mu)$ — коэффициент скорости зарождения центров кристаллизации, s^{-1} .

Для изотермического псевдостационарного процесса ($T, \sigma, \Delta\mu = const$):

$$\frac{dZ}{dt} = k_1 Z_0 \exp(-k_1 t), \quad (5)$$

из которого следует, что скорость процесса убывает со временем от значения $k_1 Z_0$ до нуля.

Объем частицы новой фазы, возникшей в момент времени τ , к моменту t достигает значения:

$$V(t, \tau) = \phi_V k^3 (t - \tau)^3, \quad (6)$$

где ϕ_V — объемный фактор формы кристалла, который учитывает форму кристалла и способ измерения величины k , м/с

Относительный объем всех частиц можно выразить следующим интегральным уравнением типа свертки:

$$V = \phi_V \int_0^t \frac{dZ}{dt} k^3 (t - \tau)^3 d\tau. \quad (7)$$

Подставляя в уравнение (7) скорость зарождения центров кристаллизации из (5), получим формулу для вычисления относительного объема новой фазы в изотермическом псевдостационарном процессе:

$$V = \phi_V Z_0 k_1 k^3 \int_0^t \exp(-k_1 t) (t - \tau)^3 d\tau. \quad (8)$$

Аналогично выводятся уравнения для расчета относительной площади поверхности новой фазы А:

в изотермическом псевдостационарном процессе:

$$A = \phi_a Z'_0 k_1 k^2 \int_0^t \exp(-k_1 t) (t - \tau)^2 d\tau, \quad (9)$$

и в общем случае:

$$A = \phi_a \int_0^t \frac{dZ'}{dt} k^2 (t - \tau)^2 d\tau, \quad (10)$$

Где ϕ_a — поверхностный фактор формы кристалла (для сферической частицы равный π); Z'_0, Z' — поверхностная плотность потенциальных зародышей и возникших центров кристаллизации, м^2

2. Механизм формирования новых центров на первичных зародышах.

Скорость вторичного зарождения центров кристаллизации пропорциональна площади поверхности образовавшейся новой фазы:

$$\frac{dZ_2}{dt} = k_2 A, \quad (11)$$

где $k_2 = k_2(T, \sigma, \Delta\mu)$ — коэффициент скорости вторичного образования центров кристаллизации, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$

Тогда при подстановке уравнения (9) в (11) получим:

$$\frac{dZ}{dt} = k_2 \phi_a k^2 \int_0^t \frac{dZ'}{dt} (t - \tau)^2 d\tau. \quad (12)$$

Общая скорость зарождения центров кристаллизации по первичному и вторичному механизмам определится суммой уравнений (6) и (12):

$$\frac{dZ}{dt} = k_1 (Z_0 - Z) + k_2 \phi_a k^2 \int_0^t \frac{dZ'}{dt} (t - \tau)^2 d\tau, \quad (13)$$

Решение относительно dZ/dt этого интегрального уравнения имеет вид:

$$\frac{dZ}{dt} = k_1 \frac{\exp(-\omega t)}{6\omega} \left[(2Z_0\omega - 1) \exp(3\omega t) + (4Z_0\omega + 1) \cos(\sqrt{3}\omega t) - \sqrt{3} \sin(\sqrt{3}\omega t) \right], \quad (14)$$

$$\text{где: } \omega = \frac{B}{2} = 0,63(k_2 \phi_a k^2)^{1/3}, \quad (15)$$

Зарождение кристаллов на первичных зародышах должно приводить к образованию дендритных фаз боридов, что в условиях электролиза борирования железа не наблюдалось.

3. Выразим скорость зарождения центров кристаллизации с учетом захвата потенциальных зародышей уравнением:

$$\frac{dZ}{dt} = k_1 [Z_0 - Z_0 V(t)]. \quad (16)$$

При подстановке (16) в (7) и (9) получены интегральные уравнения, решение которых с применением преобразования Лапласа дает формулы для расчета V и A :

$$V(t) = 1 - \cos\left(\frac{\pi t}{2\tau}\right) \operatorname{ch}\left(\frac{\pi t}{2\tau}\right). \quad (17)$$

$$A = 1 - \frac{1}{3} \exp(-\alpha t) - \frac{2}{3} \exp\left(\frac{\alpha' t}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}\alpha' t}{2}\right). \quad (18)$$

где:

$$\alpha = \left[\frac{3}{2} \phi_a Z_0 k_1 k^3 \right]^{1/4}, \quad \alpha' = \left[2\phi_a Z'_0 k_2 k^2 \right]^{1/3} \quad (19)$$

Объемная и поверхностная характеристические константы легко определяются на основе времени полного заполнения поверхностного слоя зародышами кристаллов борида τ , с. По экспериментально определенному значению времени заполнения τ может быть вычислена характеристическая константа:

$$\alpha' = 1,02 \frac{\pi}{\sqrt{3}\tau}, \quad \alpha = \frac{\pi}{2\tau} \quad (20)$$

При электролизном борировании железа экспериментальное значение времени полного заполнения поверхности железа зародышами борида составляет 180 с, поэтому объемная и характеристические константы, вычисленные по формулам (17) и (18), равны: $\alpha = 8,7267 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$; $\alpha' = 0,010277 \cdot \text{с}^{-1}$.