

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ V-B-C-O И ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЕВ БОРИДОВ ВАНАДИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА В ВАКУУМЕ

А.С.Милонов, Н.Н.Смирнягина,

Отдел физических проблем при Президиуме БНЦ СО РАН, 670047 Улан-Удэ, Россия,
E-mail: ionbeam@ofpsrv.bsc.buryatia.ru

Выполнено термодинамическое моделирование с целью выявления механизма и последовательности фазовых превращений, протекающих при синтезе слоев боридов ванадия на поверхности железоуглеродистых сплавов. Обсуждено влияние давления и температуры, состава борирующего компонента на фазообразование в системе V-B-C-O₂, построены изотермические сечения тройных систем V₂O₃-B-C, V₂O₃-B₄C-C, получены слои VB₂, V₃B₄, VB и изучены микроструктура и микротвердость.

Введение

Насыщение поверхностных слоев металлов и сплавов бором проводят с целью повышения их поверхностной твердости, износостойкости и т.д. Многокомпонентные слои, содержащие в своем составе бориды тугоплавких металлов, как правило, формируют методами химико-термической обработки в результате взаимодействия борирующего компонента с тугоплавким, либо за счет насыщения бором тугоплавкой примеси металла или сплава.

В [1-3] сообщалось о формировании упрочняющих покрытий на основе боридов тугоплавких металлов (TiB₂, CrB₂, W₂B₅) на углеродистых сталях под воздействием электронного пучка в вакууме на борсодержащие обмазки. Поскольку формирование боридных слоев осуществлялось на поверхности железоуглеродистых сплавов, то при выборе условий синтеза боридов тугоплавких металлов необходимо было учитывать особенности плавления металлической основы. Как известно [4], порошкообразные бориды синтезируют разнообразными методами, одним из которых является восстановление оксидов металлов смесью бора и уг-

лерода при температурах 1500-2000°C в вакууме. Температурный интервал 1500-2000°C не подходит для синтеза слоев боридов, так как упрочняемая углеродистая сталь плавится при более низких температурах. Для оптимизации процесса синтеза боридов необходимо было учитывать поведение исходных и промежуточных веществ при высоких температурах в условиях вакуума (10⁻²-10⁻³ Па), знать состав фаз и характеристики равновесных превращений и т.д. При наличии термодинамических данных исходных компонентов можно получить необходимую информацию о гетерофазной системе, определить равновесные составы фаз и парциальные давления компонентов в условиях, недоступных для проведения прямых экспериментов. Основной целью термодинамических расчетов является определение оптимальных условий борирувания.

В настоящей работе приведены результаты термодинамических расчетов, моделирующих взаимодействие оксида ванадия с углеродом и различными соединениями бора в равновесных условиях. Представлены данные о формировании слоев на основе боридов ванадия при

электронно-лучевом борировании.

Методика термодинамических расчетов

Термодинамические расчеты выполнены с использованием многоцелевого комплекса АСТРА.4/pc. Расчеты проведены в температурном интервале 673 – 1813 К (температура плавления чистого железа Fe 1812 К) в диапазоне давлений 10^5 – 10^{-4} Па для стехиометрических составов, в которых предполагалось образование боридов ванадия VB_2 , V_3B_4 и VC .

В системе V-B-C-O возможными компонентами конденсированной фазы считались - C, B, B_2O_3 , B_4C , V, VO, V_2O_3 , V_2O_5 , V_2O_4 , V_3B_4 , VB, VB_2 , VC; для газовой фазы предполагалось присутствие – O_2 , C, CO, CO_2 , B, VO, VO_2 , B_2O_2 , B_2O_3 , B_4C , V, VO, VO_2 .

Термодинамические расчеты позволили при каждой температуре определить молярные составы фаз, давление газообразных компонентов, термодинамические свойства, в том числе полную энтальпию H, энтропию S, равновесную теплоемкость C_p . Анализ зависимости $H(T)$ в определенных температурных интервалах предоставил возможность выявить резкие изменения, которые можно было отнести к фазовым или химическим равновесным превращениям, связанным с образованием новых или промежуточных соединений. Изменение полной энтальпии H при температуре завершения превращения, отнесенное к числу молей конденсированного вещества при температуре начала резкого увеличения I, близко к величинам тепловых эффектов ΔH равновесных превращений. Кроме того, знание H позволило определить энергозатраты Q (количество энергии или тепла), необходимые для нагревания 1 кг реакционной смеси от 298 К до температуры T К [5,6].

Результаты и их обсуждение

Термодинамические расчеты показали, что образование VB_2 должно проходить через стадии формирования карбида ванадия VC и низшего борида V_3B_4 . Установлено, что температура начала образования боридов зависит от давления в системе. На рис.1 приведены температуры образования VB_2 , V_3B_4 , VC в стехиометрической смеси V:B:C:O 2:4:3:3 в зависимости от давления. Так, при давлении 10^5 Па взаимодействие V_2O_3 с различными борированными компонентами (B_2O_3 , B_4C , B) начинается при температурах 2400-2450 К, а при давлении 10^{-2} - 10^{-3} Па температура начала образования снижается до 850-900 К. Образование V_3B_4 при давлении 10^5 Па наблюдается при 1600-1620 К, а уменьшение давления до 10^{-3} Па приводит к получению его при 830-850 К.

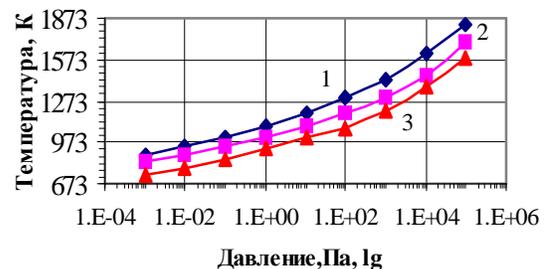
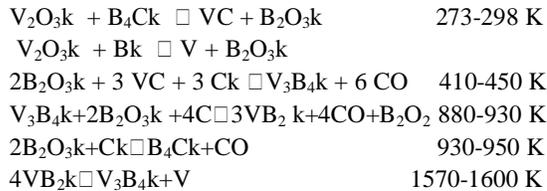


Рис.1. Температуры образования карбида и боридов ванадия в смеси V:B:C:O 2:4:3:3

Образование VB_2 наблюдается при температуре 883 К. Величина теплового эффекта ΔH химического превращения $VC + B_2O_3 \rightarrow VB_2$ составляет 157 кДж/моль. В смесях с участием B_4C или B первоначально должно произойти фазовое превращение с образованием оксида бора B_2O_3 . Карбид B_4C или B восстанавливают оксид V_2O_3 до ванадия, который реагирует с углеродом с образованием карбида VC. Этот процесс должен проходить при низких температурах, при этом выделяться значительное количество, которое будет использоваться на образование VC. Эта стадия требует дополнительного источника энергии для своего

инициирования, а далее процесс протекает самопроизвольно. В качестве такого источника можно использовать электронный нагрев, а именно электронный пучок в вакууме.

Химические превращения, протекающие в составах С ($V_2O_3 \cdot B \cdot C$ 1:1:3 и $V_2O_3 \cdot B_4C \cdot C$ 1:1:2) при давлении 10^{-3} Па, можно представить реакциями:



Синтез борида ванадия VB_2 из оксида V_2O_3 с различными борирующими компонентами протекает с минимальными энергозатратами с участием бора В, затем B_4C и B_2O_3 . Наибольшие энергозатраты наблюдаются для состава с участием оксида бора B_2O_3 , затем B_4C . Разница достигает 950 кДж/кг и 2-3 кДж/кг.

Формирование V_3B_4 происходит также через стадию синтеза карбида VC , а затем при 833 К образуется V_3B_4 . Величина теплового эффекта $\square H$ химического превращения $VC \square V_3B_4$ составляет 157 кДж/моль. Незначительные избыточные количества VC и B_2O_3 взаимодействуют при температуре 993 К с газовой фазой, состоящей преимущественно из CO , с образованием в конденсированном состоянии V_2O_3 . При температурах выше 1023 К начинается диссоциация оксида ванадия V_2O_3 с образованием VO и паров VO_2 и V в газовой фазе. Согласно термодинамическим расчетам V_3B_4 достаточно термически устойчив.

Борид ванадия VB образуется при температуре 1113 К в результате взаимодействия V_3B_4 с карбидом ванадия VC . Величина теплового эффекта $\square H$ химического превращения $V_3B_4 + VC \square VB_2$ составляет 68 кДж/моль. VB устойчив до температур 1593 К. При дальнейшем повышении

температуры наблюдается взаимодействие с газовой фазой (CO), в результате которого образуется V_3B_4 .

На рис.2 представлен изотермический разрез (1273 К) системы V_2O_3 -В-С. Установлено, что две стороны концентрационного треугольника V_2O_3 -В и V_2O_3 -С не являются бинарными системами. Они представляют собой разрезы тройных систем V -В- O_2 и V -С- O_2 , плоскостей концентрационного тетраэдра (рис.3). В этих разрезах наблюдается заметное влияние давления на фазообразование.

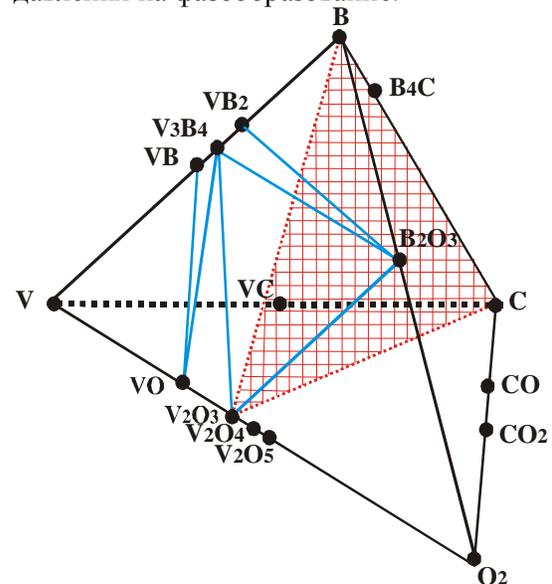


Рис. 3. Четырехкомпонентная система V-B-C-O

Следует отметить, что исследованная система V_2O_3 -В-С не является тройной, ее необходимо рассматривать как секущую плоскость концентрационного тетраэдра V -В-С- O_2 (рис.3). Детальное рассмотрение фазовых равновесий в тройной системе V -В- O_2 (грани концентрационного тетраэдра) позволило выявить, что разрез V_2O_3 -В (одна из сторон исследуемой тройной системы V_2O_3 -В-О) не является квазибинарным во всех исследованных диапазонах температур или давлений. На рисунке 3 разрез V_2O_3 -В приведен в виде пунктирной линии. Квазибинарными раз-

резами в тройной системе V-B-O₂ являются VB₂-B₂O₃, V₃B₄-B₂O₃. Эти разрезы являются квазибинарными при температурах

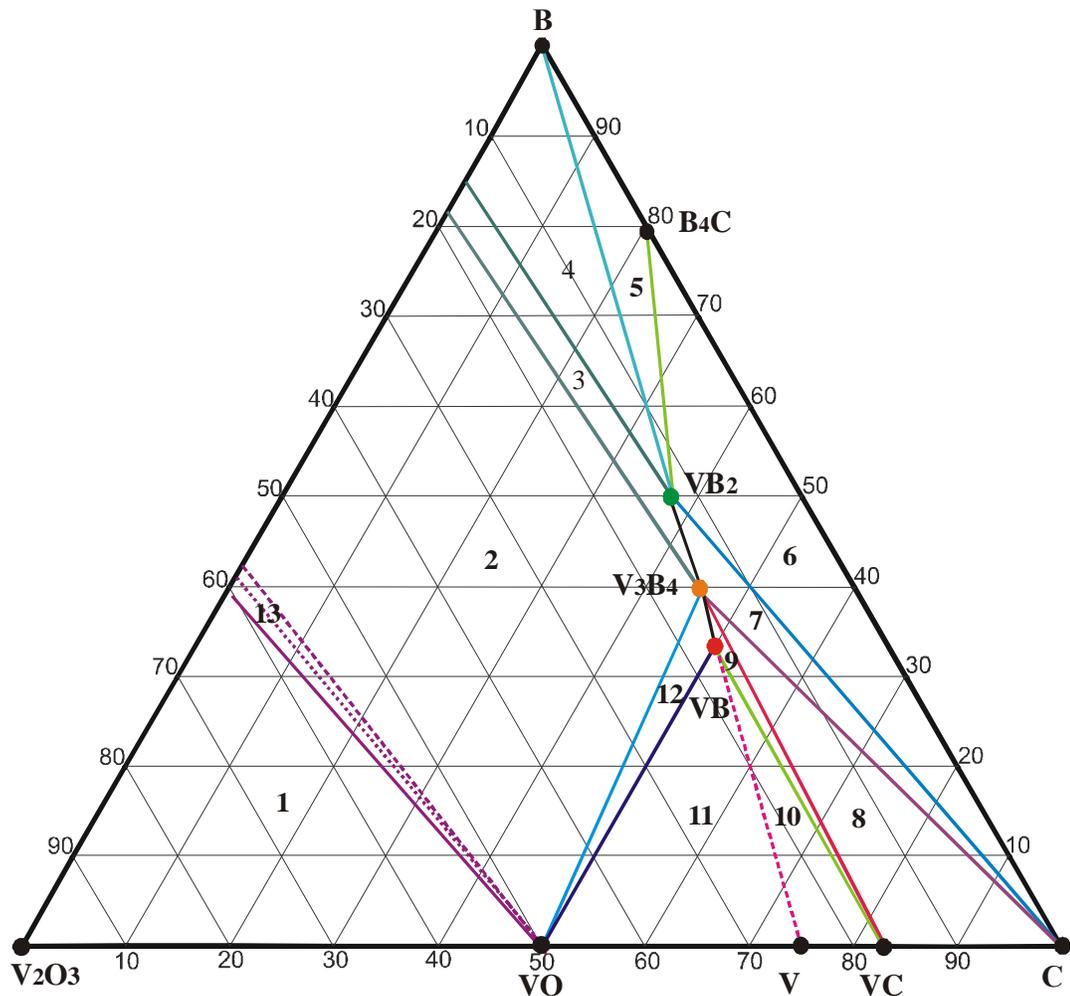


Рис.2. Изотермическое сечение (1273 К) системы V₂O₃-B-C: 1-V₂O₃, VO; 2-VO, V₃B₄; 3-V₃B₄, VB₂; 4-VB₂, B; 5-VB₂, B₄C, B; 6-VB₂, B₄C, C; 7-V₃B₄, VB₂, C; 8-VC, V₃B₄, C; 9- VB, VC, V₃B₄; 10-V, VB, VC; 11-VO, VB, V; 12-VO, V₃B₄, VB; 13-VO

Характер фазовых превращений в тройной системе V₂O₃-B-C

Появление фаз	Температура, К		
	10 ⁻⁴ Па	10 ⁻³ Па	10 ⁻² Па
V ₃ B ₄ , VB ₂ , V ₂ O ₃	873, 973	973	973
V ₃ B ₄ , VB ₂ , VB, V ₂ O ₃	1073	1173	1273
V ₃ B ₄ , VB ₂ , VB, VO, V	1173	1273	1373

$V_3B_4, VB_2, VB, VO_{\text{область}}, V$	1273-1473	1373	1473
--	-----------	------	------

турах от 873 К до 1373 К и давлениях от 10^{-2} до 10^{-4} Па. Квазибинарность разрезов $VB-V_2O_3$, $V_3B_4-V_2O_3$ и $VB-VO$, V_3B_4-VO зависит от температуры, поскольку оксид ванадия VO устойчив при высоких температурах в отличие от V_2O_3 .

Анализ фазовых равновесий показал, что при давлении 10^{-3} Па в тройной системе V_2O_3-B-C при температурах 873-973 К образуются бориды V_3B_4 и VB_2 . Квазибинарными разрезами будут: VB_2-C , VB_2-V_4C , а также $V_3B_4-V_2O_3$, V_3B_4-VO , V_3B_4-VC , и V_3B_4-C . На рис. 2 можно выделить область 3, где присутствуют фазы V_3B_4 и VB_2 и V_2O_3 , из-за небинарности разреза V_2O_3-B .

При температуре 1073 К в системе V_2O_3-B-C образуется борид ванадия VB . В связи с этим появляются дополнительные области 8, 9 и 10, содержащие фазы V_3B_4, VC, VB ; VB, VO, VC и V_3B_4, VO, VB , соответственно.

Повышение температуры до 1173 К приводит к изменению фазовых равновесий с участием оксида V_2O_3 на оксид VO в тройных системах $V-B-O_2$ и $V-C-O_2$, являющихся гранями концентрационного тетраэдра. Поскольку стороны V_2O_3-B и V_2O_3-C не являются двойными системами, то в них появляется устойчивый оксид VO , область существования которого увеличивается по мере повышения температуры от 1173 до 1473 К.

Кроме того, с повышением температуры от 1173 К наблюдается усложнение фазового состава за счет появления в системе конденсированного ванадия.

Особенностью системы V_2O_3-B-C является наличие области однофазного оксида VO (поле 13, рис.2). Уменьшение давления с 10^{-2} до 10^{-4} Па приводит к увеличению области (60-55 мол % V_2O_3). Снижение температуры приводит к фазовому превращению, исчезновению оксида

VO и появлению V_2O_3 и V_3B_4 (табл.).

Анализ термодинамических расчетов позволил определить оптимальные условия образования боридов ванадия. В качестве борлирующего компонента выбран карбид бора B_4C . Некоторый недостаток углерода в стехиометрических смесях мы решили компенсировать введением органического связующего, который обычно используется в борлирующих обмазках для связки и придания технологичности при нанесении последней на обрабатываемую поверхность.

Синтез боридов ванадия осуществляли на поверхности образцов, изготовленных из углеродистой стали Ст45. Образцы готовили путем нанесения обмазки на предварительно подготовленную поверхность стали. В состав обмазки входили 1:1 по объему смеси оксидов, борсодержащих компонентов и углерода, а также органическое связующие - раствор 1:10 клея БФ-6 в ацетоне. Обработку образцов проводили в течение 2-5 минут при мощности электронного пучка 150-300 Вт. Давление в вакуумной камере не превышало $2 \cdot 10^{-3}$ Па.

Электронный нагрев проводили с помощью электровакуумной установки, содержащей аксиальную электронную пушку ЭПА-60-04.2 с блоком управления БУЭЛ [7]. Синтез боридов VB_2 , V_3B_4 и VB осуществляли из реакционных смесей, содержащих V_2O_3 , B_4C и углерод. В качестве исходных веществ использовали B_4C (технический), древесный уголь (березовый), V_2O_3 – “осч”.

По данным рентгенофазового анализа во всех продуктах термообработки стехиометрических смесей (на поверхности металла и в порошкообразных остатках обмазок) образуются соответствующие бориды VB_2 , V_3B_4 , VB . Однако на рентгенограммах боридных слоев присутствова-

ли рефлексы разной интенсивности, принадлежащие ванадированному ферриту ($\alpha\text{-Fe}_9\text{V}$, объемно-центрированная кубическая ячейка с параметрами $a=0,2878$ нм, Пр.гр. $\text{Im}\bar{3}\text{m}$), карбиду VC (гранецентрированная кубическая ячейка с па-

раметрами $a=0,4165$ нм, Пр.гр. $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$).

На рис.4 представлены микроструктуры слоев боридов VB_2 , V_3B_4 , VB . Толщина слоя VB_2 – 100-230 мкм, V_3B_4 -150-200 мкм, VB - 100-150 мкм.

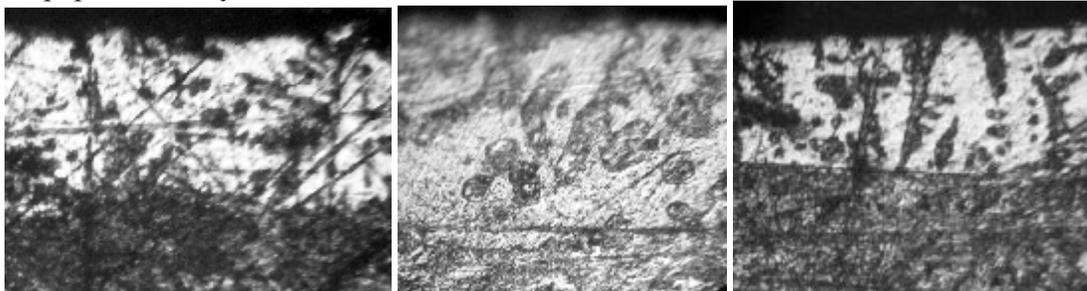


Рис.4. Микроструктура слоев VB_2 , V_3B_4 , VB на стали Ст45, а, в $\square 500$ б $\square 500$

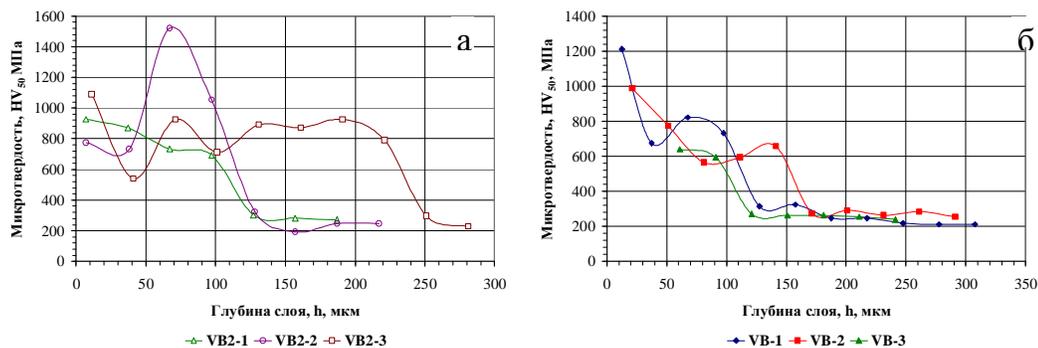


Рис.5 Распределение микротвердости в слоях боридов VB_2 (а) и VB (б)

Микротвердость слоев боридов VB_2 , и VB представлена на рис.5. Слои VB_2 -1- VB_2 -3 соответствуют условиям формирования, соответственно 1 или 3 слоя обмазки реакционной смеси. Измерение микротвердости подтвердило сложное строение слоев, их неоднородность, обусловленное наличием различных фаз.

Список литературы

- [1] Смирнягина Н.Н., Сизов И.Г., Семенов А.П. // Неорган. материалы, 2002, Т.138, №1, С.48-54.
- [2] Смирнягина Н.Н., Сизов И.Г., Семенов А.П., Ванданов А.Г. // МиТОМ, 2002, №1, С.32-36

- [3] Смирнягина Н.Н., Сизов И.Г., Семенов А.П., Ванданов А.Г. // ФиХОМ, 2001, №2, С.63-67.

- [4] Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия 1976. 560 с.

- [5] Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М. Металлургия, 1994. 352с.

- [6] Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. / Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. М.: Наука, 1982, 264с.

- [7] Мощная плавильная технологическая печь с электронно-лучевым нагревом

/ Григорьев Ю.В., Семенов А.П., Нархинов В.П. и др. //Комплексное использование минерального сырья в Забайкалье. Улан-Удэ, 1992, С.139-148.