

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА СЛОЕВ TiB_2 И ZrB_2 , СФОРМИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЯХ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКЕ В ВАКУУМЕ

Б.Б.Цыренжапов, Н.Н.Смирнягина, А.П.Семенов

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

Выполнено термодинамическое моделирование и обсуждено влияние давления и температуры, состава борировующего компонента, роли оксида B_2O_3 на фазообразование в системах $MeO_2-B_2O_3-C$ ($Me=Ti,Zr$). Построены изотермические сечения тройных систем. Сформированы слои MeB_2 и изучены микроструктура и микротвердость.

Введение

Насыщение поверхностных слоев металлов и сплавов бором проводят с целью повышения их поверхностной твердости, износостойкости и т.д. Применение электронного нагрева с высокой ($>10^9$ Вт/м²) удельной мощностью в вакууме благодаря быстрому безынерционному достижению предельно высоких температур и легкости регулирования нагрева в широком диапазоне температур открывает широкие возможности для создания защитных слоев на основе боридов тугоплавких металлов. В [1] сообщалось о формировании упрочняющих покрытий на основе TiB_2 , CrB_2 , VB_2 , W_2B_5 на углеродистых сталях под воздействием электронного пучка на борсодержащие обмазки в вакууме.

Как известно [2], порошкообразные бориды переходных металлов получают разнообразными методами, одним из которых является восстановление оксидов металлов смесью карбида бора и углерода при температурах 1500-1800°C в вакууме (около 10^{-2} мм рт.ст.) в течение 1 часа в печах с графитовыми или металлическими нагревателями. Этот метод прост в исполнении, пригоден для получения бори-

дов в больших количествах, не требует дополнительной очистки продуктов, высокопроизводителен и экономичен. Однако температуры 1500-1800°C значительно превышают температуру плавления упрочняемого железоуглеродистого сплава. Снижение давления приводит к уменьшению температуры образования боридов титана, что позволяет осуществить одновременно синтез и формирование слоев [3,4]. Механизм и основные закономерности этого процесса остаются мало изученными. В связи с этим весьма актуально термодинамическое моделирование процесса синтеза боридов в условиях, недоступных для проведения прямых экспериментов.

В настоящей работе приведены результаты термодинамических расчетов, моделирующих взаимодействие оксидов MeO_2 с С и различными соединениями бора в равновесных условиях, а также термического поведения боридов MeB_2 . Представлены данные о формировании слоев TiB_2 и ZrB_2 при электроннолучевом борировании.

2. Методика эксперимента

В качестве исходных веществ использовали бор аморфный, с содержанием основного компонента не менее 95 мас % или карбид бора B_4C (квалификации “технический”), древесный уголь (березовый), оксиды TiO_2 и ZrO_2 “осч”. Исследования проводили на образцах, изготовленных из углеродистой стали 45 в форме цилиндров с диаметром \square 15 мм и высотой 7 мм. Образцы готовили путем нанесения пасты на предварительно подготовленную поверхность металла. Толщина обмазки была одинакова, не превышала 1 мм. В состав пасты входили 1:1 по объему реакционная смесь и органическое связующие - раствор 1:10 клея БФ-6 в ацетоне. После нанесения пасты образцы сушили до полного удаления ацетона. Термообработку образцов проводили в течение 2-5 минут при мощности электронного пучка 150-300 Вт.

Электронный нагрев проводили с помощью электровакуумной энергоустановки специальной конструкции [5], со-

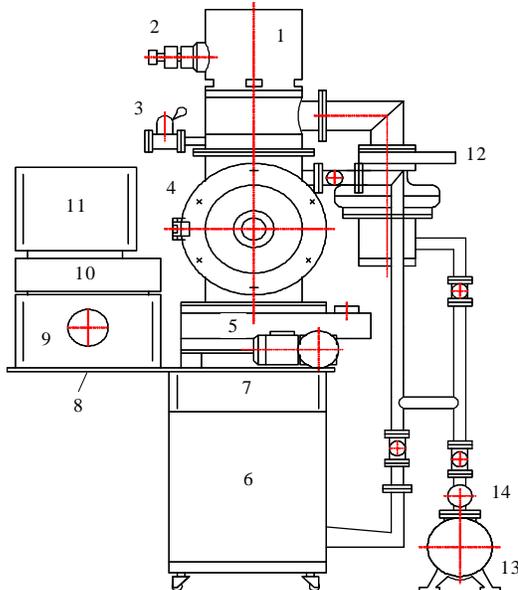


Рис.1 Конструкция установки с электронно-лучевым нагревом: 1-катодная камера; 2- высоковольтный ввод; 3-вакуумный затвор; 4- вакуумная камера; 5-вакуумный агрегат АВП-250; 6-шкаф-стойка; 7-пульт управления; 8-крышка

стойки; 9-блок управления электронным пучком; 10-пульт оператора; 11-вакуумметр ВИТ-2; 12- вакуумный агрегат АВП-160; 13-насос НВПР-40-066; 14-предохранительный клапан.

держатель мощную плавильную электронную пушку ЭПА-60-04.2 с блоком управления БУЭЛ и высоковольтный выпрямитель В-ТПЕ-2-30к-2У ХЛ4. Вакуумная установка предельно компактна по конструкции (рис.1).

Блок управления электронным пучком обеспечивает фокусировку электронного пучка на объекте нагрева, перемещение пучка по окружности, прямой линии и разверстку в растр. Кроме того, электронный коммутатор, встроенный в блок, легко распределяет мощность нагрева, образуя одновременно несколько объектов нагрева, и задает определенное время задержки электронного пучка на каждом из них. Остаточное давления в вакуумной камере не превышало $2 \square 10^{-3}$ Па.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на дифрактометре D-8 фирмы Bruker на $Cu K_{\alpha}$ -излучении с внутренним стандартом Si.

Микротвердость и микроструктуру сформированных слоев, определяли на микротвердометре ПМТ-3 с фотонасадкой-цифровой камерой Olympus c4000 zoom с оптическим увеличением $\times 3$. Нагрузка на алмазную пирамиду составляла 50 или 100 г.

Термодинамические расчеты выполнены с использованием многоцелевого комплекса АСТРА.4/pc [6]. В банке данных программы имеются термодинамические сведения для боридов, карбидов, оксидов титана и циркония. Расчеты проведены в температурном интервале 673 – 1813 К ($T_{пл.}$ железа Fe 1812 К) в диапазоне давлений 10^5 – 10^{-4} Па. Образование твердых растворов в конденсированном состоянии не учитывали. Термодинамические расчеты позволили при определенной температуре определить мольные

составы фаз в конденсированном состоянии, давление газообразных компонентов, термодинамические свойства, в том числе полную энтальпию ΔH , энтропию ΔS , равновесную теплоемкость ΔC_p .

3. Результаты и их обсуждение.

Моделирование образования боридов MeB_2 ($Me=Ti, Zr$). Первоначально, термодинамические расчеты показали влияние давления в системе на условия образования боридов титана [2], но это характерно и для боридов циркония. Температура начала образования TiB_2 зависит от общего давления в системе. Так, при давлении 10^5 Па взаимодействие TiO_2 с различными боридующими компонентами (B_2O_3 , B_4C , В) начинается при температурах 1900-2100 К, а при давлении 10^2 - 10^3 Па температура начала образования снижается до 850-900 К. В случае боридов ZrB_2 она снижается с 1900 К до 893 К при понижении давления с 10^5 до 10^3 Па.

Синтез MeB_2 из MeO_2 ($Me=Ti, Zr$) с различными боридующими компонентами протекает с минимальными энергозатратами с участием бора В, затем B_4C и B_2O_3 . Наибольшие энергозатраты наблюдаются для смесей с участием B_2O_3 , затем B_4C . Разница достигает 550-600 кДж/кг и 2-3 кДж/кг. Такая значительная разница связана с разным характером взаимодействия, а именно, в смесях с участием B_4C или В первоначально должно произойти фазовое превращение с образованием оксида бора B_2O_3 . Это связано с тем, что B_4C или В восстанавливают оксид MeO_2 до металла, который реагирует с углеродом с образованием карбида MeC . Этот процесс должен проходить при низких температурах, при этом выделяться значительное количество энергии, но для осуществления этой стадии необходим дополнительный источник энергии, т.е. процесс нужно инициировать, а далее он протекает самопроизвольно. В качестве

такого источника можно использовать электронный нагрев, а именно электронный пучок в вакууме. Если используется оксид ZrO_2 , то вместо карбида ZrC на этой стадии образуется борид ZrB_2 .

Термическое поведение MeB_2 . В связи с тем, что синтез слоев боридов тугоплавких металлов осуществляется с использованием высококонцентрированного источника энергии – мощного электронного пучка, мы попытались смоделировать термическое поведение MeB_2 . Установлено, что TiB_2 термически устойчив. На рис.2 приведен характер термического поведения TiB_2 . В продуктах разложения могут быть TiC , а также С, B_4C или В. Характер его разложения зависит от давления в системе. При давлении от 10^{-4} до 1 Па в присутствии газовой фазы (СО) борид TiB_2 последовательно разлагается с образованием TiC и С, а затем – TiC , однако содержание этих примесей незначительно, не превышает 0,01 – 0,1 мол %. Повышение давления от 1 до 10^5 Па меняет характер разложения и в качестве примесей можно обнаружить карбид B_4C или бор. Эти фазы существуют в температурных интервалах, диапазон которых увеличивается с повышением давления.

В моделируемой нами системе $Ti-B-C-O_2$ наряду с TiB_2 возможно образование боридов TiB . Согласно [7], TiB разлагается в твердой фазе при давлении 10^5 Па. Как показали термодинамические расчеты, TiB образуется лишь в газовой фазе при давлении выше 10^{-1} Па.

Характер термического разложения боридов ZrB_2 аналогичен, но имеет некоторое отличие (рис.3). Однофазный борид ZrB_2 фиксируется лишь при давлениях < 10 Па. При более высоком давлении в смесях обнаруживается присутствие примесей - оксида ZrO_2 и углерода.

Таким образом, присутствие карбидов и углерода в продуктах термического разложения боридов тугоплавких металлов

может свидетельствовать о недостатке бора или его соединений.

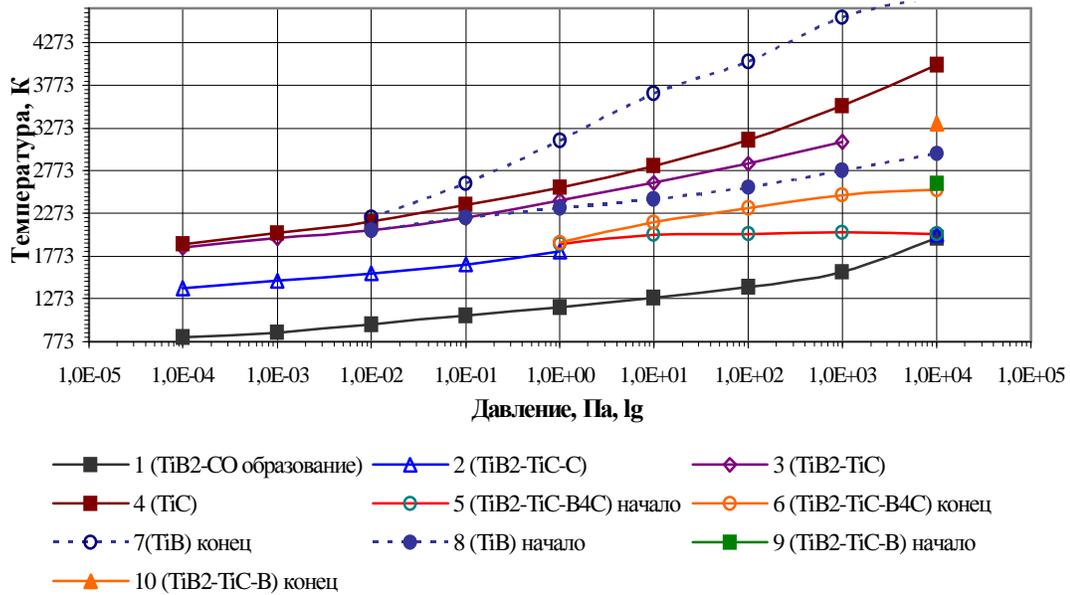


Рис.2. Термическое поведение TiB₂

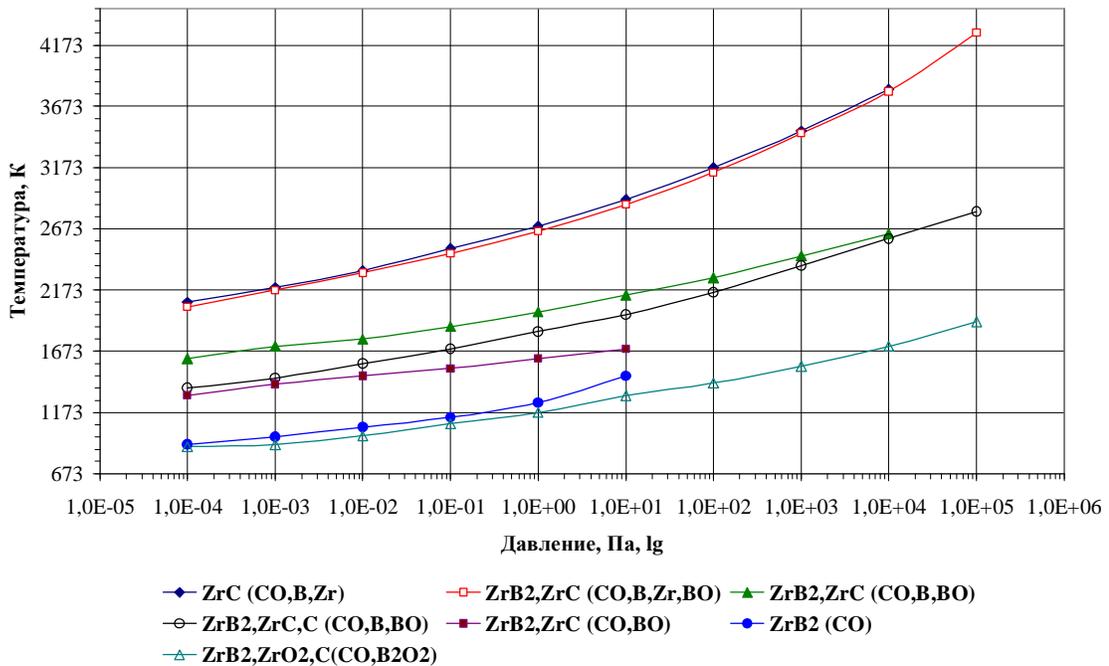


Рис.3. Термическое поведение ZrB₂

Изотермические сечения тройных систем MeO₂-B₂O₃-C

Мы попытались смоделировать фазовые равновесия в системах MeO₂-B₂O₃-C. Следует отметить, что исследованные

системы не являются тройными, поскольку две стороны концентрационного треугольника (MeO₂-C, B₂O₃-C) не бинарные системы.

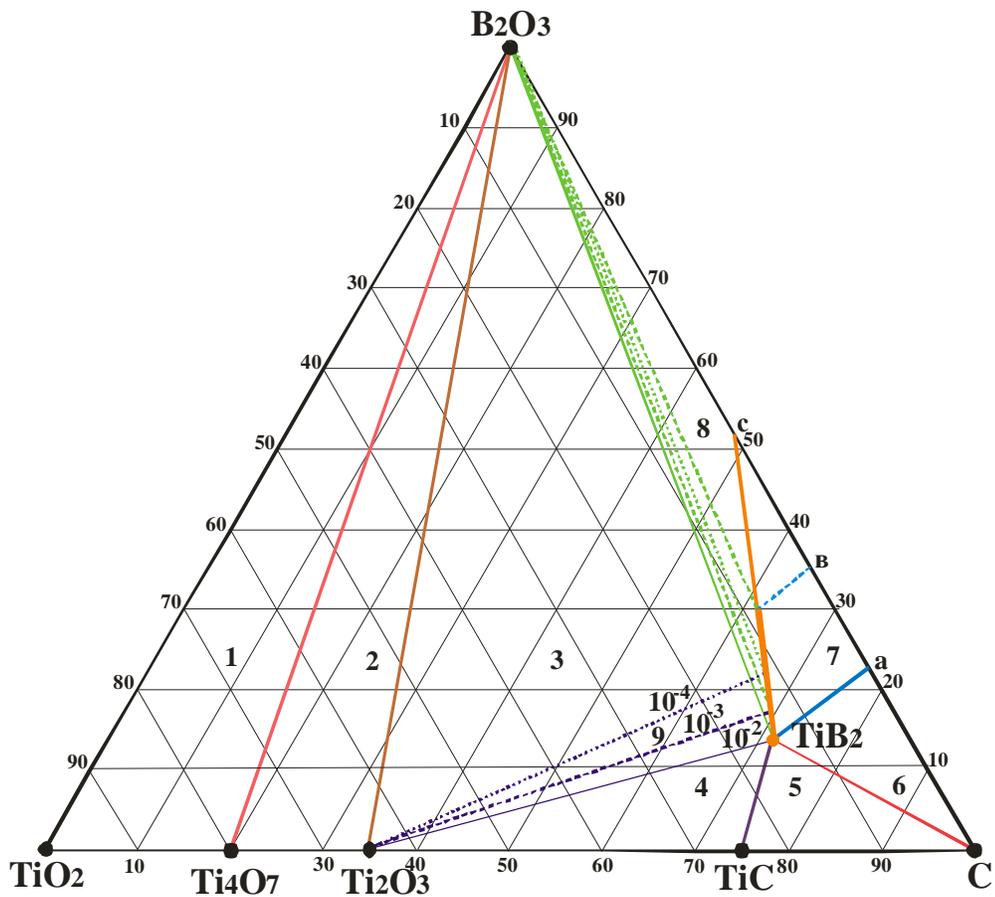


Рис. 4. Изотермический разрез при 1073К системы $\text{TiO}_2\text{-B-C}$:
 1- $\text{TiO}_2\text{-Ti}_4\text{O}_7\text{-B}_2\text{O}_3$, 2- $\text{Ti}_4\text{O}_7\text{-Ti}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, 3- $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$, 4- $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2\text{-TiC}$,
 5- $\text{TiB}_2\text{-TiC-C}$, 6- $\text{TiB}_2\text{-B}_4\text{C-C}$, 7- $\text{TiB}_2\text{-B}_4\text{C}$, 8- $\text{B}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$, 9- $\text{TiB}_2\text{-Ti}_2\text{O}_3$

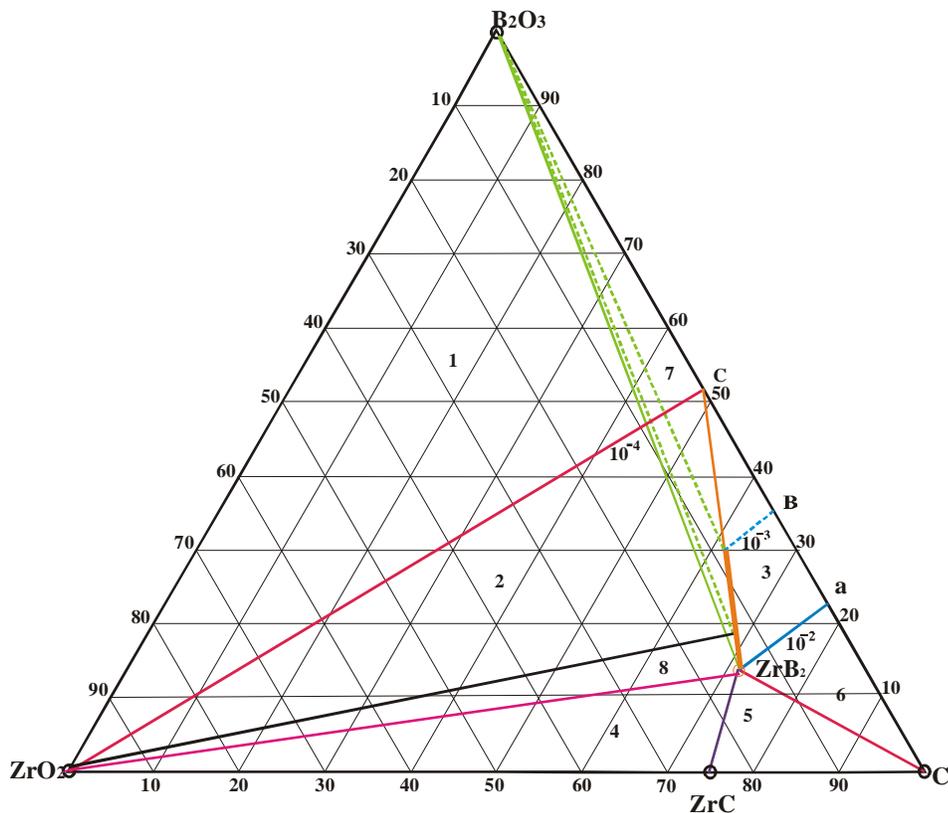


Рис. 5. Изотермические разрезы при 1073 К системы $ZrO_2-B_2O_3-C$:
 1- $ZrO_2-B_2O_3-B_4C$, 2- ZrO_2-ZrB_2 , 3- B_4C-ZrB_2 , 4- $ZrO_2-ZrC-ZrB_2$,
 5- $ZrC-ZrB_2-C$, 6- B_4C-ZrB_2-C , 7- $B_4C-ZrB_2-B_2O_3$, 8- ZrO_2-ZrB_2

Расчеты фазовых равновесий показали, что они не бинарные в тройных системах $Me-C-O_2$ и $B-C-O$, являющихся сторонами концентрационного тетраэдра.

Фазовые равновесия в системе $TiO_2-B_2O_3-C$ более сложны, чем в $ZrB_2-B_2O_3-C$. Это связано с тем, что титан имеет большое число оксидов, например, Ti_4O_7 , Ti_2O_3 , TiO и т.д. При взаимодействии TiO_2 и C эти оксиды образуются, как промежуточные продукты. Особенность фазообразования проявляется в наличии двухфазных областей 7 (рис.4) или 3 (рис.5), в которых присутствуют MeB_2 и B_4C . Размеры областей зависели от давления. Это может быть либо разрез MeB_2-B_4C (10^{-2} Па), либо некоторая область, поскольку B_4C имеет различную протяженность на стороне концентрационного тре-

угольника: $a-b$ – B_4C (10^{-3} Па), $a-c$ – B_4C (10^{-4} Па) (рис.6)

Бориды тугоплавких металлов MeB_2 при температуре 1073 К и общем давлении 10^{-3} Па можно получить в смесях: $12 \square 14$ мол % MeO_2 - $14 \square 20$ мол % B_2O_3 - $67 \square 71$ мол % C .

Фазовый состав и микроструктура слоев MeB_2 .

По данным рентгенофазового анализа образование боридов TiB_2 и ZrB_2 зависит от состава исходных оксидов MeO_2 . Так, если использовали TiO_2 со структурой рутила (оксид марки "хч"), то продуктах термообработки (на поверхности металла и в порошкообразных остатках обмазок) фиксировали присутствие борированного рутила (ASTM 01-087-0921, Пр. гр. P42/mmm с параметрами тетрагональной

элементарной ячейки: $a=0,4609$ и $c=0,2967$ нм, $z=2$). В то время, как в случае применения TiO_2 со структурой анатаза (ASTM 01-089-4203, Пр. гр. P42/mm с параметрами тетрагональной элементарной ячейки: $a=0,3785$ и $c=0,9514$ нм, $z=2$). (получали при термическом разложении кристаллогидрата нитрата титанила), получали борид TiB_2 (гексагональная элементарная ячейка с параметрами : $a=0,3030$ и $c=0,3230$ нм, Пр. гр. P6/mmm). Кроме этих фаз обнаруживается присутствие карбидов TiC

(ASTM 00-032-1383) и ZrC (ASTM 00-032-1489). Особенностью взаимодействия является образование промежуточных фаз - высокотемпературных β -Ti и β -Zr. В случае слоев боридов – образуются фазы - интерметаллиды, например Fe_3Zr (ASTM 00-017-0360, кубическая гранецентрированная ячейка с параметрами: $a=1,169$ нм, Пр.гр. Fd3m, Z=28). Микроструктуры слоев TiB_2 и ZrB_2 представлены на рис.10. Толщина слоя TiB_2 достигает 80-200 мкм, ZrB_2 - 120-150 мкм.

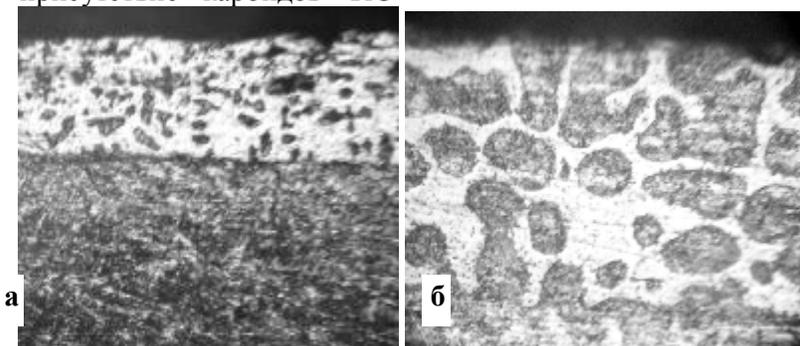


Рис.10. Микроструктура слоев TiB_2 и ZrB_2 : а- $\square 130$, б- $\square 500$

Слои TiB_2 не однородны, можно наблюдать на поверхности светлые включения с 18350 HV, под ними светлые включения 2 с 1375 HV, темные включения 850 HV. На границе раздела слой-металл микротвердость 600 HV, в металлической основе -290 HV.

Список литературы

- [1] Смирнягина Н.Н., Сизов И.Г., Семенов А.П., Ванданов А.Г. //ФиХОМ, 2001, №2, С.63-67.
- [2] Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды, М. 1975, 185с.
- [3] Смирнягина Н.Н., Сизов И.Г., Семенов А.П. //Неорган. материалы, 2002, Т.138, №1, Сс.48-54

- [4] Смирнягина Н.Н., Сизов И.Г., Семенов А.П., Ванданов А.Г. //МиТОМ, 2002, №1, С.32-36

- [5] 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.

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