

Фазовый состав, строение и микротвердость слоев TiB_2 на углеродистых сталях Ст20 и У8а, сформированных в вакууме под воздействием мощных электронных пучков

З. М. Халтаров¹, А. Д. Тересов², А. С. Милонов¹, Н. Н. Коваль², А. П. Семенов¹, Н. Н. Смирнягина¹

¹Институт физического материаловедения СО РАН
670047 Россия, Улан-Удэ
e-mail: semenov@pres.bschet.ru

²Институт сильноточной электроники СО РАН
634055 Россия, Томск
e-mail: koval@opee.hcei.tsc.ru

В настоящей работе изучены некоторые особенности кристаллического строения слоев на основе TiB_2 , сформированных электронно-лучевой обработкой в импульсном и непрерывном режимах в вакууме.

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 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 реакционные обмазки в вакууме. Было сделано предположение об активной роли поверхности металлического образца при электронно-лучевой наплавке продуктов СВС-процесса, протекающего в реакционных обмазках стехиометрических смесей, инициируемого электронным пучком.

В настоящей работе изучены некоторые особенности кристаллического строения слоев на основе TiB_2 , сформированных при электронно-лучевой обработке в импульсном и непрерывном режимах.

Методика эксперимента

Схема эксперимента. На рис. 1 представлены схемы электронно-лучевой обработки. Особенностью установки с электронным пучком микросекундной длительности является вертикальное размещение обрабатываемых образцов при горизонтальном вводе электрон-

ного пучка и отводе тепла (см. рис. 1а) [2, 3]. В экспериментальной установке непрерывного действия [4] образцы размещаются горизонтально (см. рис. 1б), а электронный пучок вводится, и тепло отводится вертикально.

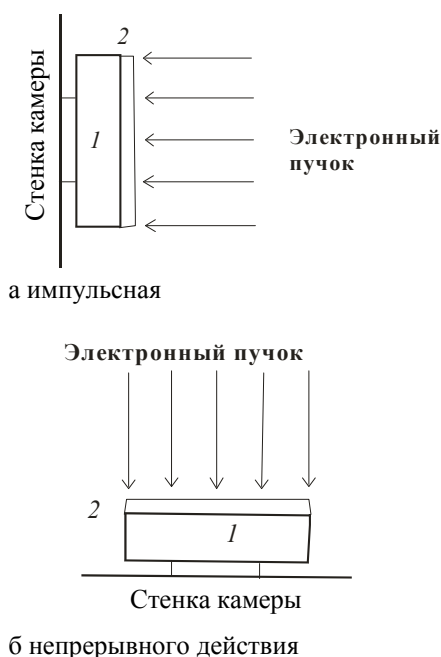


Рис. 1. Схема электронно-лучевой обработки: 1 – металлический образец, 2 – обмазка

Различное размещение образцов относительно характера ввода электронного пучка, по нашему мнению, должно приводить к разным условиям формирования боридных покрытий. Вертикальное размещение образцов не должно приводить к четкой границе раздела слой-металл. При непрерывном отводе тепла расплав должен «стекать» по поверхности обрабатываемого металлического образца. В результате циклической обработки (импульсной)

должна формироваться нечеткая (не резкая) граница раздела слой-металл. Горизонтальное размещение образца не влияет на процесс формирования покрытия и характер границы раздела слой-металл. Нагрев образцов осуществляли электронным пучком в трех импульсных режимах с параметрами: ускоряющее напряжение – $U=12-45$ кВ; ток пучка – $I_f=30-145$ А. Обработку проводили с длительностью одного импульса – $t=50-75$ мкс; количество импульсов – $N=$ от 3 до 2600; частота следования импульсов тока пучка – $f=0,3$ Гц; и плотность энергии до $W=1-18$ Дж/см² (табл.) [2, 3].

Таблица

Режимы импульсной электронно-лучевой обработки при формировании слоев боридов TiB₂

Режим обработки	I_f , А	U, В	f , Гц	t , мкс	N, кол-во импульсов	W, Дж/см ²
1	30	12	0,3	75	1600	1–2
2	40	15	0,3	75	2600	2–3
3	40	15	0,3	75	2600	2–3
	145	25	0,3	50	3	18

Электронный нагрев в непрерывном режиме проводили с помощью электровакуумной энергоустановки специальной конструкции, содержащей 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 [5].

Остаточное давление в вакуумной камере не превышало 2×10^{-3} Па.

Материалы и методы исследования. Исследования проводили на образцах, диаметром 15 мм и высотой 7 мм, выполненных из углеродистых сталей Ст20 и У8А. Использовали насыщающие или реакционные обмазки. Насыщающие обмазки содержали борированный компонент (аморфный бор или карбид бора) и органическое связующие. В состав реакционных обмазок входили стехиометрические смеси оксида TiO₂, бора/карбида бора и углерод и органическое связующие. Кроме того, применяли защитные обмазки на основе оксида бора В₂O₃. В качестве исходных материалов использовали оксид титана, синтезированный со структурой анатаза, бор аморфный квалификации «технический» и карбид бора «ч», березовый уголь. В состав обмазок входили борированные компоненты и органическое связую-

щие в соотношении 1:1 по объему. В качестве органического связующего применяли раствор 1:10 клея БФ-6 в ацетоне.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на дифрактометре D-8 Advance фирмы Bruker AXS на Cu K_α- излучении, который комплектуется банком международного центра порошковых дифрактограмм ICDD PDF-2 Data Base Card для идентификации различных фаз.

Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3. Нагрузка на алмазную пирамиду составляла 5 и 10 г.

Микроструктура поперечных шлифов образцов исследована на металлографическом микроскопе МЕТАМ РВ-21, укомплектованном цифровой камерой VEC-335 и программным комплексом ImageExpert Pro 3,0 для количественного металлографического анализа.

Результаты и обсуждение

Исходные металлические образцы. Рентгенографический анализ образцов показал, что в них, независимо от режима электронно-лучевой обработки, происходит поверхностная закалка, которая приводит к частичному формированию мартенсита на поверхности, глубиной до 50–100 мкм. На рентгенограммах всех образцов присутствовали рефлексы отражений (200) и (002), имеющих интенсивность от 5 до 10 % и принадлежащих мартенситу. Параметры тетрагональной элементарной ячейки зависели от режима электронного нагрева, в частности, от продолжительности обработки. Наблюдали изменение параметров ячейки от $a=0,2867$ нм и $c=2,924$ нм (степень тетрагонального искажения $c/a=1,02$) до $a=2,868$ нм и $c=2,981$ нм ($c/a=1,04$) при увеличении продолжительности обработки электронным пучком от 90 до 180 с, например, при непрерывной электронно-лучевой обработке.

На рис. 2 представлены микроструктуры образцов стали Ст20, обработанных электронным пучком с оплавлением поверхности. Под тонким оплавленным слоем (5–70 мкм) наблюдали слабо травящийся (в 4 %-ном растворе HNO₃ в этиловом спирте) переходный слой (см. рис. 2а), микротвердость которого несколько выше микротвердости основного металла: 175 ± 5 и 160 ± 5 кг/мм² соответственно.



Рис. 2. Микроструктура образцов из стали Ст20 ($W=480$ Вт) ($\times 350$): $\tau=180$ с (а); $\tau=90$ с (б); $\tau=150$ с (в)

Температура нагрева образцов была не ниже $1100\text{--}1200$ °С, что отразилось на процессах формирования микроструктуры. На рис. 2б и 2в можно видеть перлитные и ферритные составляющие, причем феррит имеет форму ориентированных видманштеттовых пластин, берущих начало от компактных выделений феррита.

Увеличение продолжительности обработки электронным пучком приводило к увеличению размеров зерен и длины ферритных пластин. Видманштеттова структура характеризуется присутствием пластинчатых выделений избыточного феррита. Она обычно появляется в сталях с крупными аустенитными зернами, образовавшимися вследствие сильно замедленной кристаллизации и последующего быстрого охлаждения в интервале $A_3\text{--}A_1$. Интервал температур $A_3\text{--}A_1$ ($911\text{--}727$ °С) на диаграмме состояния системы Fe-Fe₃C соответствует процессу полиморфного превращения аустенита ($\gamma\text{-Fe}$) в феррит ($\alpha\text{-Fe}$) [5]. Аустенит в стали Ст20 образуется при быстром нагревании образцов за счет взаимодействия электронного пучка с поверхностью металла. Весь объем образцов нагревается за счет теплопроводности материала. Зародыши аустенита могут возникать на границе как феррита с цементитом (Fe₃C), так и внутри ферритного зерна при температурах выше $A_1 > 727$ °С. В изотермических условиях в ферритовом зерне наблюдается диффузия углерода С, которая приводит к выделению на границе зерна феррита цементита, а при полиморфном превращении феррит-аустенит образуется аустенит, для ко-

торого характерна высокая растворимость углерода. Скорость роста зерна аустенита контролируется диффузией углерода от границы феррит-цементит к границе феррит-аустенит. Образование аустенита в условиях непрерывного нагрева (электронно-лучевая обработка) может происходить по двум механизмам: кристаллографически упорядоченному и неупорядоченному. Это зависит от исходной структуры и скорости нагрева. При неупорядоченном механизме переход превращения феррита ($\alpha\text{-Fe}$) в аустенит ($\gamma\text{-Fe}$) сопровождается перекристаллизацией, а при упорядоченном – перекристаллизация происходит при высоких температурах выше A_3 на $300\text{--}350$ °С ($1100\text{--}1150$ °С).

При повышенных температурах в сталях со структурой аустенита наблюдается рост зерна. Движущей силой этого процесса является стремление снизить поверхностную энергию путем уменьшения протяженности границ зерен, т. е. укрупнению зерна. Склонность стали к росту зерна при нагреве зависит от условий термообработки (см. рис. 2б и 2в).

В зависимости от скорости охлаждения образцов в них могут образовываться и другие фазы, например, мартенсит. Образцы стали Ст20 после обработки электронным пучком в вакууме являются неравновесными, в них фазовые превращения не завершены.

Следует отметить, что пластины мартенсита можно было наблюдать в поперечном срезе образцов, обработанных электронным пучком микросекундного действия. Особенно это было характерно для образцов, обработанных в условиях третьего режима (рис. 3).

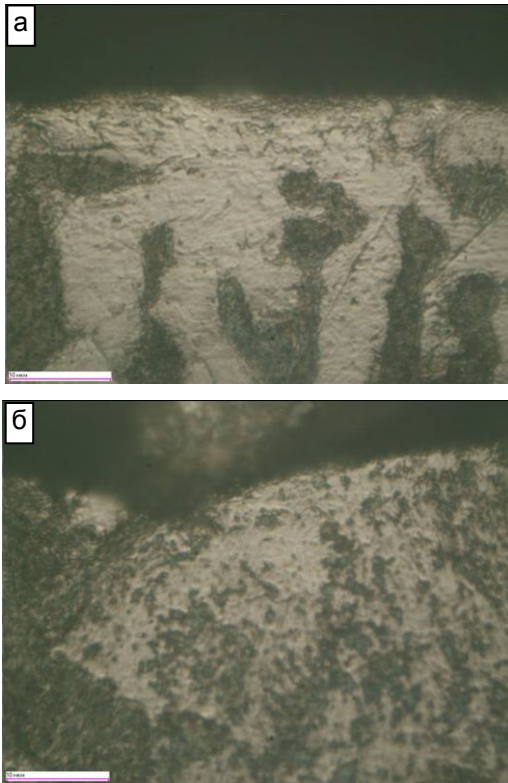


Рис. 3. Микроструктура образцов из стали Ст20, обработанных в импульсном режиме с (а) $W=12$ Дж/см² и (б) $W=18$ Дж/см²

Диффузионное борирование. Согласно нашим данным, борирование углеродистых сталей при непрерывной электронно-лучевой обработке протекает по диффузионному механизму. Строение боридных слоев зависит от состава борлирующего компонента (рис. 4) и отличается от таковых, сформированных при химико-термической обработке (рис. 5).

РФА поверхностных слоев обнаружил присутствие боридов железа Fe_2B и FeB независимо от состава обмазок. Кроме того, на рентгенограммах присутствовали линии разной интенсивности, принадлежащие цементиту Fe_3C и ферриту $\alpha-Fe$. Образование карбоборидных фаз (например, борированного цементита (Fe_3B), а также борированной фазы ($Fe_{23}(C,B)_6$) рентгенографически не зафиксировано. Заметной диффузии атомов бора через сформированный слой не обнаружено. Металлографический анализ боридных покрытий показал ровную границу раздела слой-металл во всех исследованных образцах. Слои удерживались прочно, не откалывались при заметной деформации образцов, не выкрашивались при изготовлении поперечных микрошлифов.

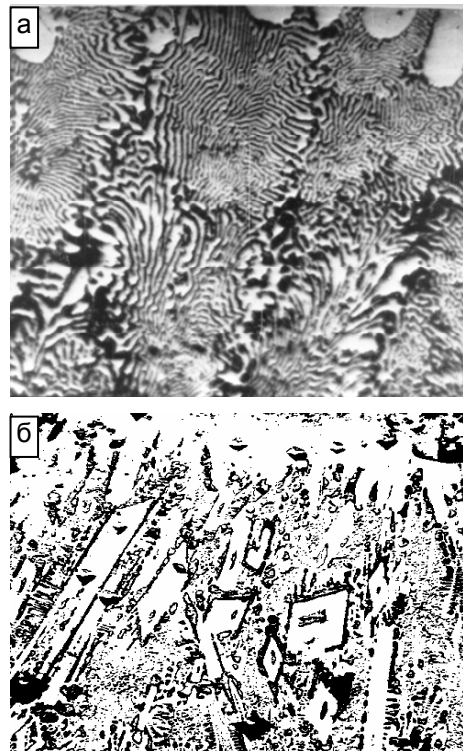


Рис. 4. Микроструктуры слоев, сформированных на стали У8А: а – обмазка на основе B_4C ; б – обмазка на основе аморфного бора; $\times 500$

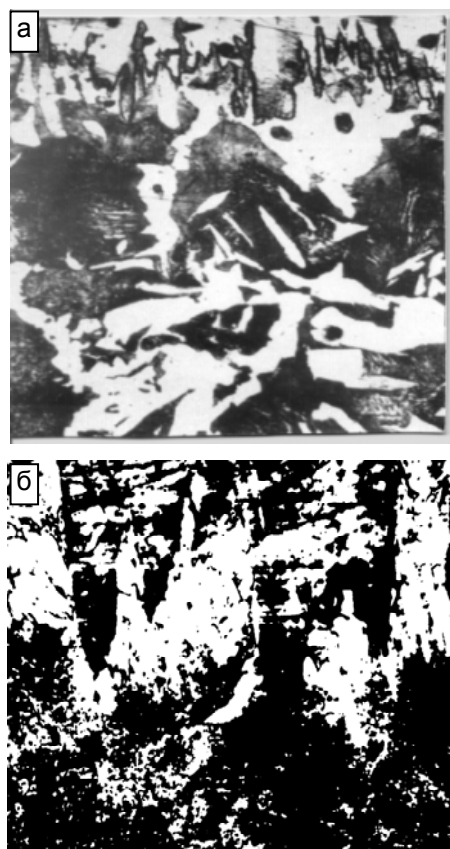


Рис. 5. Микроструктуры боридных слоев, сформированных ХТО (насыщающая среда B_4C+KBF_4) на сталях: а – 20; б – У8А; а – $\times 250$; б – $\times 500$

На рис. 4б показана микроструктура боридного слоя толщиной 350–360 мкм, сформированного из бора аморфного на углеродистой стали У8А. Боридный слой состоит из двух фаз, различающихся по цвету и имеющих довольно четкую линию раздела, имеет сложное строение. Бориды имеют различную форму: ромбическую, призматическую, дендритную. На поверхности располагается сплошная светлая пленка с иглами, направленными вглубь образца. Микротвердость ее составляет 1200–1250 кг/мм². Внутри находятся включения овальной формы с микротвердостью 1750–1820 кг/мм². Под пленкой располагаются бориды дендритного типа и эвтектика с микротвердостью 840–880 и 500–540 кг/мм² соответственно.

Мы попробовали сформировать боридные слои из насыщающих обмазок, содержащих аморфный бор или карбид бора, при импульсной электронно-лучевой обработке. Поскольку механизм борирования – диффузионный, то, нашему мнению, формирование боридного слоя не должно зависеть от способов размещения образцов относительно ввода электронного пучка и отвода тепла.

По данным рентгенофазового анализа, во всех исследованных рентгенограммах присутствуют линии, принадлежащие рефлексам отражений боридов FeB и Fe₂B. Соотношение боридных фаз зависит от состава исходного борировующего компонента (аморфного бора или карбида бора). Особо стоит отметить рентгенограммы образцов, обработанных по третьему режиму в насыщающих смесях на основе карбида бора. Кроме линий, принадлежащих боридам железа, на рентгенограммах присутствуют рефлексы в области углов 2Q от 15 до 20°. Вероятно, эти линии принадлежат бору (β -B PDF 01-089-2777 или PDF 01-080-0323). Измерения микротвердости по глубине поперечного среза образца с шагом 30 мкм показали изменение с 1060 до 160 кг/мм². Внутри слоя находятся включения овальной формы с микротвердостью 1650–1700 кг/мм². Эвтектика имеет микротвердость 300–340 кг/мм².

Электронно-лучевая наплавка продуктов СВС. Поскольку электронно-лучевая обработка в импульсном режиме протекает при давлении 10⁻⁴–10⁻⁵ Па, то реакция взаимодей-

ствия оксида TiO₂ с борировующими компонентами (B₄C/B) и углеродом должна протекать при более низких температурах, чем при давлении P=10⁻²–10⁻³ Па, т. е. в условиях непрерывной электронно-лучевой обработки [6, 7]. В диапазоне давлений от 10⁻⁴ до 10⁻⁵ Па снижается температура термического разложения и диссоциации промежуточного оксида бора B₂O₃, который играет существенную роль в химических превращениях, протекающих при синтезе боридов TiB₂. Более того, в присутствии защитного слоя оксида B₂O₃, который специально вводится при синтезе и формировании слоя на основе боридов TiB₂, термодинамически возможно образование свободного бора. Бор как неконтролируемая примесь может участвовать в формировании боридного покрытия и присутствовать в виде боридов железа Fe₂B или FeB.

Согласно рентгенофазовому анализу, на рентгенограммах всех образцов присутствуют линии в области 15–20° (2Q), которые, вероятно, связаны с появлением бора (высокотемпературной фазы – β -B). Особенно заметно в присутствии оксида бора, который использовали в качестве защитного слоя, и в образцах, обработанных по третьему импульсному режиму. Рентгенографически установлено, что бориды Fe₂B и FeB в слое отсутствуют.

На рис. 6 представлены микроструктуры слоев, сформированных по второму и третьему режимам из реакционных обмазок, содержащих TiO₂, B, C, и под защитой оксида бора B₂O₃.

Толщина покрытий достигала 200–370 мкм. Слои повторяют рельеф исходной металлической основы, но при детальном рассмотрении имеют сложное строение, эвтектического типа с включением дендритов и отдельных частичек размером до 10 мкм. Дендриты наиболее строго организованы вблизи поверхности (рис. 7).

В формировании покрытия и его кристаллизации большую роль играет отвод тепла. Электронно-лучевая обработка характеризуется высокими скоростями теплоотвода в основной объем материала $\approx 10^4$ – 10^9 К/с, обеспечивая формирование в материале предельные градиенты температур (до 10⁷–10⁸ К/м).

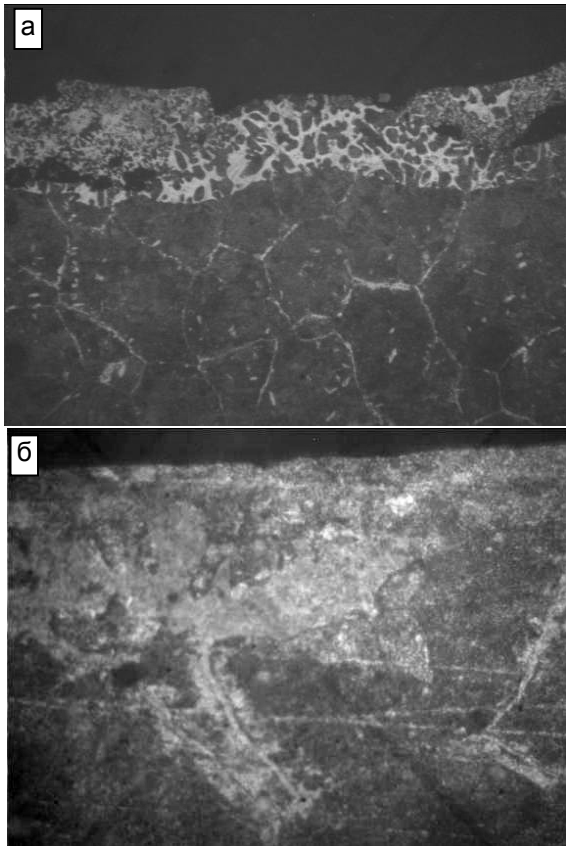


Рис. 6. Микроструктура образцов ($\text{TiO}_2\text{-B-C} + \text{V}_2\text{O}_3$) на Ст20, обработанных (а) по второму и (б) третьему режимам

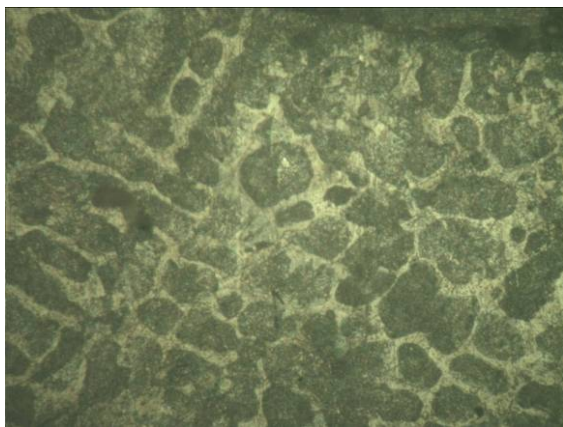
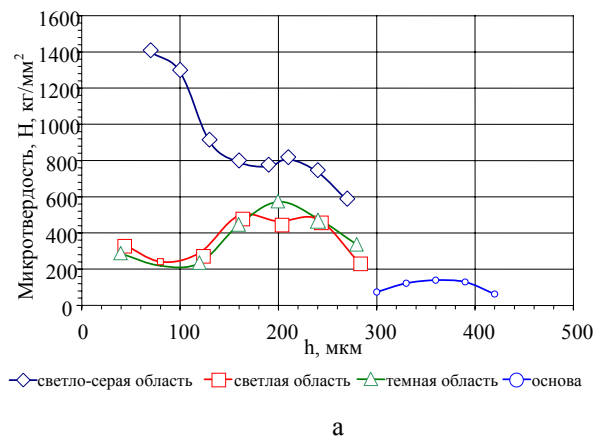


Рис. 7. Микроструктура образца ($\text{TiO}_2\text{-B-C}$) на Ст20, сформированного по второму режиму

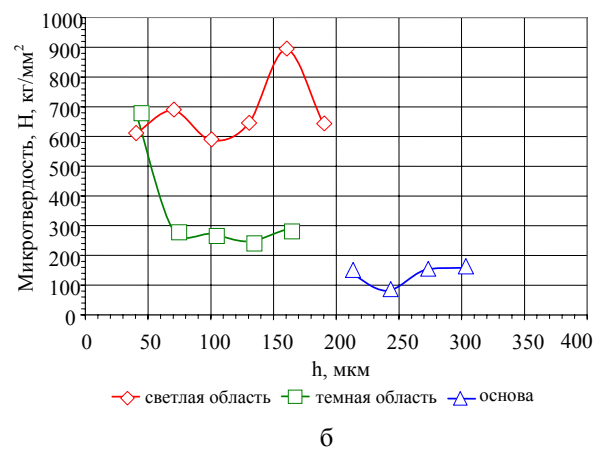
Это влияние можно продемонстрировать на примере покрытия TiV_2 , сформированного при защитном слое оксида по третьему режиму, в два этапа. На первом – синтез и формирование покрытия (энергия импульса 2–3 Дж/см²), затем дополнительная обработка с энергией в импульсе 18 Дж/см² (всего их было 3) для оплавления и перемешивания расплавленной зоны вблизи поверхности.

На рис. 7. представлены микроструктуры слоев. Полученная поверхность имеет меньшую шероховатость, чем в предыдущих образцах. Однако слои имеют более сложное строение. Четкая граница раздела металл – слой отсутствует. Более твердые частицы находятся в глубине покрытия на расстоянии до 150 мкм, вплоть до границы.

Измерения микротвердости показали неравномерное распределение ее по толщине слоя (рис. 8). Здесь представлены значения отдельных структурных составляющих в слое. Их размеры: светло-серая область – от 15 до 35 мкм; светлая область – от 10 до 20 мкм; темная область – от 10 до 40 мкм. Микротвердость имеет максимальные значения вблизи поверхности 1200–1300 кг/мм² (светло-серая область), светлая и темная области имеют максимум от 500 до 570 кг/мм², и наконец, основа – 100–150 кг/мм².



а

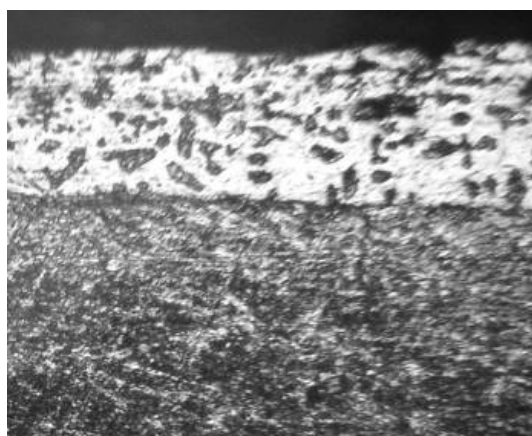


б

Рис. 7. Распределение микротвердости в образцах на Ст20 ($\text{TiO}_2\text{-B-C}$) и ($\text{TiO}_2\text{-B-C} + \text{V}_2\text{O}_3$), сформированных (а) по второму и (б) третьему режимам

Для сравнения, представим кристаллическое строение слоя на основе TiB_2 , сформированного с использованием электронного пучка непрерывного действия. На рис. 9 представлена микроструктура слоя, сформированного из реакционной смеси TiO_2 -В-С и приведены значения микротвердости отдельных фаз и включений.

Фазовый состав	HV, кг/мм ²
TiB_2	28350
включения 2	2375
Ti_2Fe	1850
эвтектика	600
α -Fe	290



Рим. 9. Строение и микротвердость слоя на основе TiB_2 , сформированного из TiB_2 -В-С при электронно-лучевой обработке непрерывного действия

Таким образом, представленные данные свидетельствуют о решающей роли взаимного расположения электронного пучка относительно поверхности обрабатываемого образца при формировании покрытий на основе боридов переходных металлов. Электронный пучок, независимо от способа его формирования (импульсный или непрерывный режим) используется в качестве источника нагрева и инициатора СВС процесса образования тугоплавкого диборида титана. Слои на основе борид TiB_2 имеют сложное строение эвтектического типа с дендритными включениями, причем в условиях направленной кристаллизации главная ось линейчатых дендритов ориентирована в направлении отвода тепла.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, гранты 10-08-00918а и 12-08-98036-р_сибирь_а.

Литература

1. Смирнягина Н. Н., Сизов И. Г., Семенов А. П. Термодинамическое моделирование процесса синтеза боридов переходных металлов в вакууме // Неорган. материалы. 2002. Т. 138. № 1. С. 48–54.
2. Коваль Н. Н., Щанин П. М., Винтизенко Л. Г., Толкачев В. С. Установка для обработки поверхности металлов электронным пучком // ПТЭ. 2005. № 1. С. 135–140
3. Коваль Н. Н., Девятков В. Н., Григорьев С. В., Сочугов Н. Ч. Плазменный источник электронов «Соло» // Труды II Междунар. Крейнделевского семинара «Плазменная эмиссионная электроника». Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН. С. 79–85.
4. Григорьев Ю. В., Семенов А. П., Нархинов В. П. и др. Мощная плавильная технологическая печь с электронно-лучевым нагревом // Комплексное использование минерального сырья в Забайкалье. Улан-Удэ, 1992. С. 139–148.
5. Фазовые и структурные превращения, метастабильные состояния в металлах. М.: Атомиздат, 1988. 254 с.
6. Смирнягина Н. Н., Сизов И. Г., Семенов А. П., Ванданов А. Г. Термодинамический анализ синтеза боридов ванадия на поверхности углеродистых сталей в вакууме // ФиХОМ. 2001. № 2. С. 63–67.
7. Tsyrynzhapov B. B., Smirnyagina N. N., Semenov A. P. Synthesis, phase composition and microstructure of TiB_2 and ZrB_2 layers formed in vacuum under irradiation by power electron beam // Изв. вузов. Физика. 2006. № 8. Прил. С. 425–429.