

Особенности фазообразования в системе V-B-C-O, синтеза и строения слоев боридов ванадия при электронно-лучевой наплавке продуктов СВС в вакууме

А. С. Милонов, Н. Н. Смирнягина

Институт физического материаловедения СО РАН
670047 Улан-Удэ, Россия
e-mail: ionbeam@pres.bsnet.ru

Выполнено термодинамическое моделирование (ASTRA-4/ps TERRA) и обсуждено влияние давления (10^{-2} – 10^{-4} Па) и температуры (773–1473 К), состава борирующего компонента, роли оксида V_2O_3 на фазовые соотношения в системах Me-B-C-O. Построены изотермические/изобарические сечения систем MeO_2 - V_2O_3 -C. Сформированы слои MeB_2 на углеродистой стали 45 при воздействии электронного пучка в вакууме. Исследованы микроструктура, микротвердость покрытий на основе боридов ванадия.

Введение

В [1–3] сообщалось о формировании упрочняющих покрытий на основе боридов тугоплавких металлов (TiB_2 , CrB_2 , W_2B_5) 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 различными методами, одним из которых является восстановление оксидов металлов смесью бора и углерода при температурах 1500–2000 °С в вакууме. Температурный интервал 1500–2000 °С не подходит для синтеза слоев боридов, так как упрочняемая углеродистая сталь плавится при более низких температурах. Для оптимизации процесса синтеза боридов необходимо 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.

В настоящей работе приведены результаты термодинамических расчетов, моделирующих взаимодействие оксида ванадия с углеродом и бором в равновесных условиях при

давлении 10^{-3} Па. Представлены данные о формировании слоев на основе боридов ванадия при электронно-лучевом борировании.

Методика термодинамических расчетов

Термодинамические расчеты выполнены с использованием многоцелевых комплексов АСТРА. 4/ps и TERRA [5, 6]. 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 VB .

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, BO, BO_2 , B_2O_2 , B_2O_3 , B_4C , V, VO, VO_2 .

Термодинамические расчеты позволили при каждой температуре определить мольные 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.

В программном комплексе TERRA предусмотрен интерфейс TRIANGLE, с помощью которого можно построить весь фазовый комплекс для конденсированных фаз в одном цикле. Программа TRIANGLE рассчитывает равновесные концентрации для 100 точек (составов) концентрационного треугольника, наносит и автоматически раскрашивает фазовые области в различные цвета в соответствии с содержанием в них фаз.

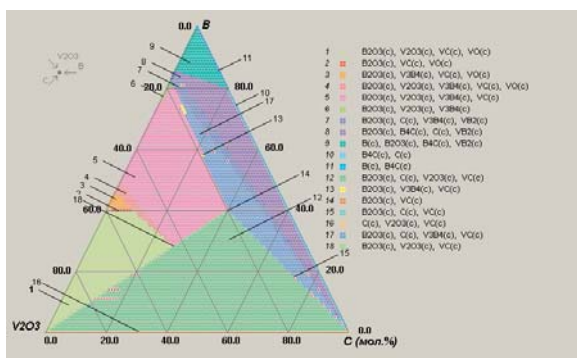
Следует отметить, что программа TRIANGLE позволяет исследовать процессы высокотемпературного самораспространяющегося синтеза, т. е. изучать системы, способные самопроизвольно (с термодинамической точки зрения) в адиабатических условиях переходить в равновесное состояние с повышением температуры. Для этого в программе предусмотрен алгоритм построения тройной системы в

условиях адиабатических превращений. При построении тройной диаграммы, в каждой точке отображается фазовый состав, соответствующий полному термодинамическому равновесию.

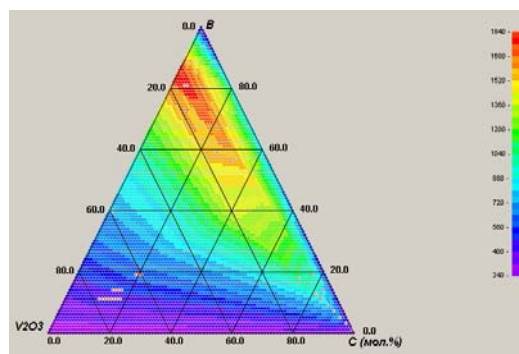
Для решения подобной задачи в программе TRIANGLE предусмотрен специальный способ задания исходных данных, когда для каждого из трех исходных веществ дополнительно задаются значения энтальпии исходного состояния (энтальпии образования). В этом режиме построения диаграммы температура является определяемой величиной.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты расчета диаграммы тройной системы V_2O_3 -B-C в условиях адиабатического расширения, характеризующих самопроизвольный переход в равновесное состояние с повышением температуры. Расчеты выполнены при давлении в системе в диапазоне от 10^5 до 10^{-4} Па, при этом использовали значение энтальпии образования оксида V_2O_3 $\Delta H^0_{298} = -1216801$ Дж/моль (для бора и углерода – простых веществ $\Delta H^0_{298} = 0$).

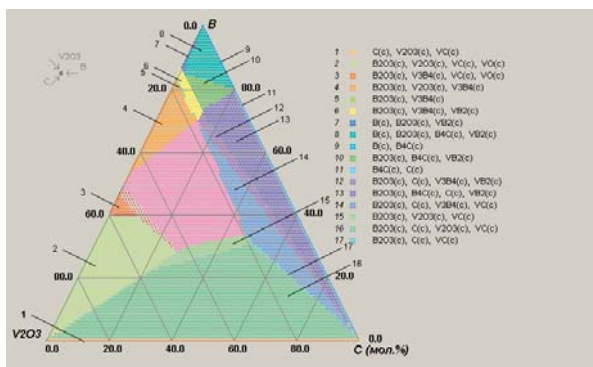


Изоэнтальпический разрез (1073 К)

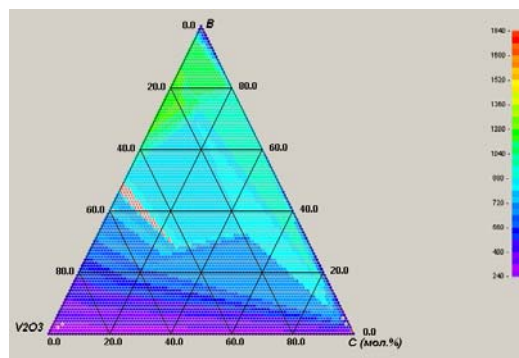


Изоэнтальпический разрез

а



Изоэнтальпический разрез (1073 К)



Изоэнтальпический разрез

б

Рис. 1. Изоэнтальпическое сечение (1073 К) и изоэнтальпический разрез в системе V_2O_3 -B-C: а – $P = 10^5$ Па; б – $P = 10^{-3}$ Па

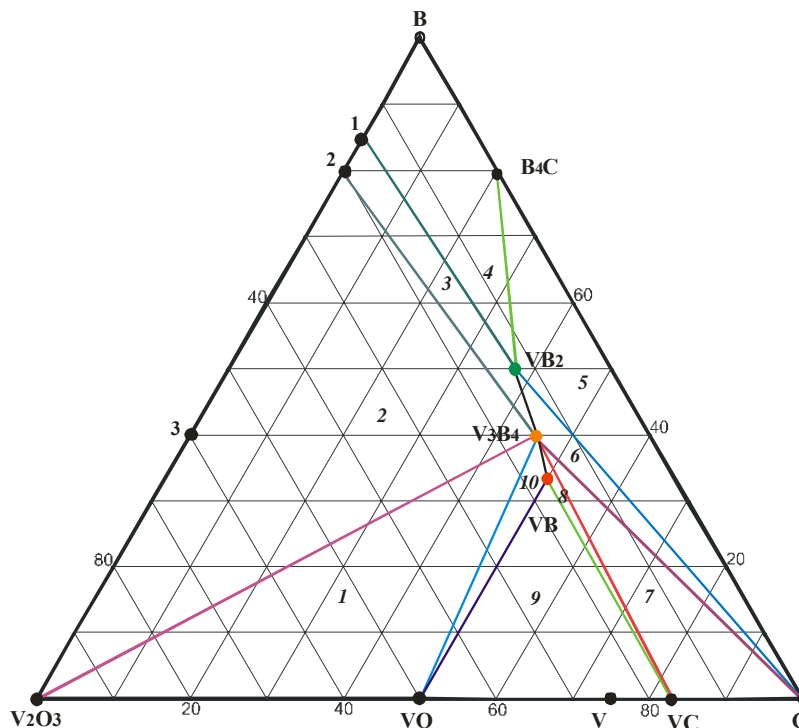


Рис. 2. Изотермическое сечение (1073 К) в системе V_2O_3 -B-C (10^{-3} Па):
 1 – V_2O_3, V_3B_4, VO ; 2 – V_2O_3, V_3B_4, B_2O_3 ; 3 – V_3B_4, VB_2, B_2O_3 ; 4 – VB_2, B, B_4C ; 5 – VB_2, B_4C, C ;
 6 – VB_2, V_3B_4, C ; 7 – V_3B_4, C, VC ; 8 – V_3B_4, VC, VB ; 9 – VB, VO, VC ; 10 – V_3B_4, VO, VB

Следует отметить, что эти результаты согласуются с выводами о решающей роли оксида бора в фазообразовании в системе V_2O_3 -B-C, которые были сделаны нами ранее. В тройной системе V_2O_3 -B-C в области, содержащей 20 мол. % B_2O_3 наблюдаются максимальные температуры (1200 К), которые способствуют появлению оксида бора в жидкой фазе, присутствие которой увеличивает скорость взаимодействия между твердыми фазами. Для сравнения на рис. 2 представлен изотермический разрез (1073) системы, построенный в результате термодинамического исследования с помощью программного комплекса ASTRA 4/pc.

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 оксида V_2O_3 , бора аморфного и углерода, а также органическое связующие – раствор 1:10 клея БФ-6 в ацетоне. В качестве исходных веществ использовали В аморфный, древесный уголь (березовый), V_2O_3 – «осч». Обработку образцов проводили в течение 2–5 мин при мощно-

сти электронного пучка 150–300 Вт. Давление в вакуумной камере не превышало 2×10^{-3} Па.

Электронный нагрев проводили с помощью электровакуумной установки, содержащей аксиальную электронную пушку ЭПА-60-04,2 с блоком управления БУЭЛ [7].

Сопоставление глубин проникновения электронного пучка в реакционные обмазки (табл.), толщин сформированного слоя и образующихся боридов позволяет предположить о наплавочном механизме формирования слоев боридов ванадия.

Таблица

Некоторые физико-химические параметры электронно-лучевой наплавки при формировании слоев боридов ванадия при $U=20$ кэВ

Показатель	VB_2	V_3B_4	VB
Толщина реакционной обмазки, мкм	44,8	68,4	78,6
Глубина проникновения е-пучка, h_e , мкм	3,50	3,27	3,24
Толщина слоя, мкм	100	150	100
Толщина борида, мкм	13,1	24,0	33,5

Рентгенографически установлено, что в остатках реакционных смесей наблюдается преобладание карбидных фаз. Это можно объ-

яснить отклонением от стехиометрии при испарении промежуточного оксида бора в вакууме. Применение защитного слоя аморфного оксида B_2O_3 (1:1 по объему реакционная обмазка: обмазка на основе B_2O_3) приводит к формированию более равномерных боридных слоев (рис. 3).

На рентгенограммах всех исследованных слоев боридов ванадия можно наблюдать рефлексы отражений, принадлежащих ванадированному ферриту $\alpha\text{-Fe-V}$ (соответствующему фазе $\alpha\text{-Fe}_9V$ (PDF 03-065-7509) и карбиду ванадия VC (PDF 01-073-0476).

На рентгенограммах слоев диборида ванадия обнаруживается гексагональный борид VB_2 (PDF 01-073-0476). Слои борида V_3B_4 содержат в своем составе ромбический V_3B_4 (PDF 03-065-2551). Наиболее сложный фазовый состав имеют слои борида VB: борид VB (PDF 01-089-2308), оксид VO (PDF 03-065-2896) и карбид VC.

На рис. 3 представлено строение слоев борида VB_2 . Толщина слоя VB_2 составляла 100–230 мкм. Микроструктура во всех исследованных слоях была гетерогенной эвтектического типа с дендритными включениями, которые имели определенную направленность. Дендриты в исследованных боридных слоях представляют собой ферритные включения исходной металлической матрицы. Поскольку радиусы атомов ванадия и железа близки (разница не превышает 15 %), ванадий растворяется как в расплаве железа, так и твердой фазе (феррите). Как известно [8], дендритное строение слоя в исследуемом образце может быть выявлено путем травления поперечного шлифа. При этом выявляются и границы между дендритами, которые обогащены примесями (например, ванадием). Рост дендритов в слое

отличается от такового в слитке, для которого характерна одинаковая кристаллографическая ориентация для всех ветвей. В условиях небольшого объема расплава металла наблюдается рост частично упорядоченных дендритов. Дендриты преимущественно ориентированы вдоль направления отвода тепла. В слое наблюдаются отдельные светлые, черные включения.

Микроскопическое исследование в отраженных электронных лучах сканирующего электронного микроскопа с одновременным определением химического состава подтвердило неравномерное распределение структурных составляющих по толщине слоя. Во всех исследованных образцах присутствовали включения в виде дендритов, которые представляют собой ванадированный феррит, растворимость ванадия в феррите достигает от 0,9 до 1,45 мас. %. На рис. 3а в области точки 5 показано, как происходит формирование дендритов. Это подтверждает образование на поверхности металлической основы оплавленной узкой зоны. Толщина зоны достигает 5–7 мкм, равномерна по всей площади поверхности образцов.

Во всех боридных слоях имеются эвтектики с содержанием 2,2–2,5 и 3,13–3,30 мас. % V, в которых, вероятно, располагаются включения боридов ванадия или карбидов, имеющих очень маленькие размеры (например, как на рис. 3б). Карбидные фазы ванадия имеют размеры от 5–7 мкм (точка 3; см. рис. 3б). В соответствии с фазовой диаграммой Fe-V-C [4,] ванадий является хорошим карбидообразующим элементом. Помимо этого, в слое обнаруживается присутствие интерметаллида FeV (точка 4).

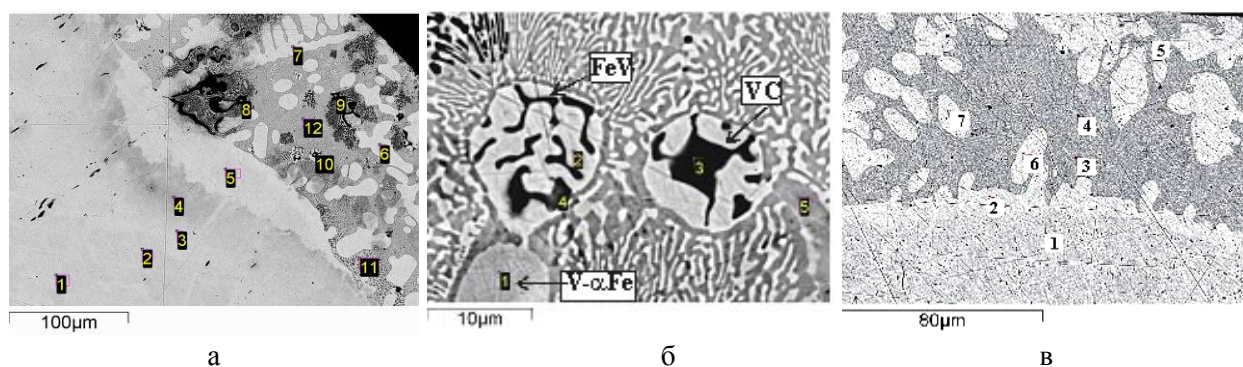


Рис. 3. Строение слоя VB_2 (а) и (б) $VB_2 + B_2O_3$ (в) на стали 45

При измерении микротвердости слоев боридов ванадия с шагом 20–30 мкм обнаружено неравномерное распределение ее по толщине. Однако, во всех исследованных образцах наблюдалось закономерное распределение микротвердости в зависимости от толщины слоя. Отдельные очень редкие включения имеют $HV \approx 24000$ МПа и располагаются в приповерхностных зонах слоя. Следует отметить, что в слоях VB наблюдаются самые низкие значения микротвердости. Слои характеризуются наиболее сложной неупорядоченной структурой. Вероятно, это можно попытаться объяснить тем, что борид при образовании претерпевает самые сложные фазовые превращения.

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. // Неорг. матер. 2002. Т. 138. № 1. С. 48–54.

2. Смирнягина Н. Н., Цыренжапов Б. Б., Милонов А. С. // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 11. С. 2081–2086.

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. 352 с.

6. Трусов Б. Г. Программный комплекс TERRA для расчета плазмо-химических процессов // Мат-лы III Междунар. симп. по теоретической и прикладной плазмохимии. Плес, 2002. С. 217–218.

7. 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.

8. Физическое металловедение: в 3 т. / под ред. Р. У. Канна, П. Хаазена; пер. с англ. М.: Металлургия, 1987. Т. 1. 640 с.; Т. 2. 624 с.; Т. 3. 663 с.