Структура и свойства слоев боридов на углеродистой стали после облучении электронным пучком в вакууме

Б.Н.Банзаракцаева, Д.Э.Дашеев, Н.Н.Смирнягина, А.П.Семенов

Отдел физических проблем при Президиуме БНЦ СО РАН, 670047 Улан-Удэ, Россия e-mail: ionbeam@pres.bscnet.ru

Исследованы условия образования, структура и износостойкость в условиях сухого трения слоев на основе боридов железа на углеродистой стали при твердофазном и электронно-лучевом борировании, при электронно-лучевой наплавке продуктов взаимодействия оксида Fe₂O₃, бора и углерода, а также строение боридных слоев облученных электронным пучком в вакууме.

Введение

Модифицирование поверхности металлов и сплавов позволяет увеличивать срок службы и повысить надежность работы различных деталей машин и инструментов. В последнее время наряду с традиционными в современном машиностроении методами получения защитных покрытий, повышающих твердость и износостойкость деталей, таких как цементация, азотирование, нитроцементация, борирование, хромирование и др., все больше используют пучковые технологии, например, обработку лазерным лучом и электронным пучком. Использование электронного нагрева с высокой (>10⁹ Вт/м²) удельной мощностью в вакууме имеет преимущества благодаря быстрому безынерционному достижению предельно высоких температур и легкости регулирования нагрева в широком диапазоне температур.

В настоящей работе исследованы условия образования, структура и свойства слоев на основе боридов железа на углеродистой стали 3 под воздействием электронного пучка в вакууме.

Экспериментальная часть

Твердофазное борирование (метод химико-термической обработки (ХТО)) проводили в порошковой смеси в контейнере с плавким затвором по следующему режиму: порошок состава 97 мас. % В₄С и 3 мас. % КВF₄, температура - 950°С, продолжительность- 4 часа [1].

Электронно-лучевое борирование. Исследования проводили на образцах, изготовленных из углеродистой стали СтЗ в форме цилиндров с диаметром Ø 15 мм и высотой 7 мм. Образцы готовили путем нанесения насыщающей обмазки на предварительно подготовленную поверхность стали. Толщина обмазки была одинакова, не превышала 1 мм. В состав обмазки входили 1:1 по объему карбид бора В₄С (квалификации "технический") или бор аморфный (содержание основного компонента не менее 95 мас. %) и 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 в установке с мощной аксиальной электронной пушкой [2]. Остаточное давления в вакуумной камере не превышало 2×10^{-3} Па.

Электронно-лучевая наплавка продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Слои боридов Fe₂B и FeB одновременно синтезировали и формировали на поверхности образцов, изготовленных в форме цилиндров с диаметром Ø 15 мм и высотой 7 мм. из углеродистой стали Ст3. Образцы готовили

путем нанесения реакционных обмазок на предварительно подготовленную (хорошо обезжиренную) поверхность стали. В состав реакционной обмазки входили 1:1 по объему стехиометрическая смесь исходных компонентов (оксида железа Fe₂O₃, борсодержащего компонента и углерода), и органическое связующее - раствор 1:10 клея БФ-6 в ацетоне. В качестве исходных веществ использовали оксид Fe₂O₃, «хч», борирующий компонент B₄C (технический) или аморфный бор и древесный уголь (березовый). Обработку образцов проводили в течение 2-5 минут при мощности электронного пучка 150-300 Вт. Давление в вакуумной камере не превышало 2×10³ Па.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (Си K_{α} - излучении), который комплектуется банком международного центра порошковых дифрактограмм ICDD PDF-2 Data Base Card для идентификации различных фаз.

Микротвердость и микроструктуру сформированных слоев, определяли на микротвердомере ПМТ-3 с фотонасадкой- цифровой камерой Olympus с4000 zoom с оптическим (×3) и цифровым (×3) увеличением или использованием металлографиМЕТАМ PB-21. Последний комплектуется цифровой камерой VEC-335 и программым комплексом ImageExpert Pro 3.0 для количественного металлографического анализа. Нагрузка на алмазную пирамиду составляла 50 или 100 г.

Результаты и их обсуждение

Фазовый состав и строение боридных слоев, сформированных различными методами.

Твердофазное борирование. По данным РФА поверхностный слой после ХТО состоит из борида железа FeB и борированного цементита.

Микроструктура боридного слоя после ХТО приведена на рис.1. Кроме того, на этом рисунке представлено строение боридного слоя после дальнейшей электронно-лучевой обработки. Известно [1], что в низкоуглеродистых сталях (Ст3) боридный слой имеет игольчатое строение, при котором иглы боридов, срастаясь в основаниях, образуют сплошной слой (рис.1.а). Непосредственно к иглам боридов примыкают перистые выделения карбоборидной фазы. Микротвердость боридных игл составляет 1300-1350 HV, перистых выделений 300-330 HV. Толщина слоя - 70-90 мкм.



Рис.1.Строение боридного слоя на стали Ст3 исходного (а) и после электронно-лучевой обработки в течение 15(б), 30 (в) и 50 с (г), ×200

Электронно-лучевое борирование. Метод электронно-лучевого борирования [3]. по своему механизму, вероятно, является модификацией способа борирования из твердофазных насыщающих обмазок при химико-термической обработке. Его новизной является воздействие электронного пучка на борсодержащую обмазку в вакууме. Применение высококонцентрированного источника энергии позволяет очень быстро передавать энергию электронного пучка при его соударении с поверхностью обрабатываемого металла или сплава, нагревать зону контакта до очень высоких температур. Это способствует увеличению диффузии бора из насыщающей обмазки по поверхности и проникновению его в объем металла, взаимодействию и образованию боридов железа (рис.2).



Рис.2. Влияние мощности электронного пучка на толщину боридного слоя (сталь Ст3, обмазка на основе Ваморф, время воздействия 1мин)

Толщина боридного слоя зависит от состава борирующего компонента. Слои толщиной 300-360 мкм получены при использовании аморфного бора, а толщиной 100-150 мкм - карбида бора. На рис.3 приведены зависимости массы образующего слоя от общей массы насыщающей обмазки. Общее количество клеевых слоев достигало от 1 до 5 (аморфный бор) и от 1 до 4 (B₄C).

Для формирования боридного слоя с наибольшей массой (толщиной) достаточно нанести один клеевой слой борирующего компонента, как в случае использования аморфного бора, так и при применении карбида бора (рис.3). Исходные образцы стали СтЗ были предварительно нормализованы при температуре 930 °C в течение 7 минут, охлаждены на воздухе.



Рис.3. Зависимость массы боридного слоя от количества слоев борирующего компонента (сталь 3, W=270 Вт, время воздействия 5 мин)

Толщина боридного слоя зависит и от мощности электронного пучка (рис.2). Эта зависимость имеет большое практическое значение, поскольку позволяет контролировать технологические показатели (удельную мощность, а, следовательно, и ток электронного пучка, и ускоряющее напряжение) в зависимости от

величины требуемой толщины боридного слоя.

Фазовый состав боридного слоя также зависит от состава борирущего компонента. По данным РФА, слои содержат бориды Fe₂B и FeB, но количественное соотношение их различно. В боридном слое, сформированном на основе аморфного бора, преобладает борид Fe₂B. Борид FeB является преобладающей фазой в слое, образованном из насыщающей обмазки на основе карбида B₄C. На рентгенограммах присутствуют также линии, принадлежащие ферриту (α -Fe), отсутствуют рефлексы борированного цементита (Fe₂₃(C,B)₆). На рис.4 представлены микроструктуры боридных слоев на стали Ст3. Боридный слой, сформированный из обмазки на основе карбида бора (рис.4.а, б) состоит из округлых включений, располагающихся на поверхности слоя и эвтектики, имеющих микротвердость 820-840 HV и 510-530 HV. Округлые включения являются первичными кристаллами боридов, что отвечает энтропийному критерию устойчивости ограниченной формы кристаллов при кристаллизации в условиях, приближенных к равновесным. Согласно этому критерию, если значение энтропии плавления (ΔS) не превышает 2 кал/моль·к, кристаллы имеют округлую форму [4]. Полученные в работе [5] значения энтропии плавления для борида железа Fe₂B составляет $\Delta S = 1,5$ кал/моль·к. В свою очередь, округлые формы боридов определяют форму кристаллов эвтектики.



Рис.4. Микроструктуры слоев, сформированных на стали Ст3: а, б - обмазка на основе B₄C; в, г - обмазка на основе аморфного B; а- ×250; б- ×630; в - ×100; г- ×500

Боридный слой, сформированный из обмазки на основе аморфного бора, имеет другую структуру (рис.4.в, г). Он состоит из частиц различной формы: ромбической, призматической, дендритной. На поверхности слоя располагается сплошная светлая пленка с иглами, направленными вглубь образца. Микротвердость ее составляет 1200-1250 HV. Внутри пленки встречаются редкие (1-2) крупные включения с микротвердостью 1750-1820 HV. Под пленкой находятся первичные кристаллы и эвтектика с микротвердостью и 500-540 HV, соответ-840-880 HV ственно.

Согласно [6], борид железа Fe₂B имеет объемно-центрированную тетрагональную кристаллическую решетку (Пр. группа *I4/mcm*) с параметрами элементарной ячейки *a*=0,51087, *c*=0,42497 нм. При формировании слоя из обмазки, содержащей аморфный бор, кристаллы борида

железа наследуют форму элементарной ячейки. Поэтому, первичные кристаллы боридов имеют форму ромбов, параллелограммов и т.д., обусловленную разными углами наклона кристаллической решетки (призмы) к плоскости шлифа. Следует отметить, что аналогичные формы кристаллов боридов наблюдаются и при лазерном борировании [7].

Электронно-лучевая наплавка продуктов СВС. В настоящей работе сделана попытка формирования слоев на основе стехиометрических боридов Fe_2B и FeB в результате электронно-лучевой наплавки продуктов СВС. Для этого брали смесь исходных компонентов в соотношении Fe_2O_3 : 3B : 3C (Fe₂B) и Fe₂O₃ : 2B : 3C (FeB), тщательно перетирали в агатовой ступке, смешивали с органическим связующем и реакционную обмазку наносили на поверхность образца стали СтЗ. Электронно-лучевую обработку проводи-

ли в вакууме не выше 2×10^{-3} Па при мощности электронного пучка W= 250-450 Вт в течение 1-3 мин.

Боридные слои преимущественно состоят из соответствующих боридов Fe₂B и FeB. По данным РФА, боридный слой из смеси Fe₂O₃ : 3B : 3С преимущественно состоит из борида Fe₂B. Слой из стехиометрической смеси Fe₂O₃ : 2B : 3C) имеет в своем составе борид FeB. Кроме того, на всех исследованных рентгенограммах наблюдаются рефлексы отражений плоскости (110) феррита (твердого раствора углерода в полиморфной модификации железа (α-Fe)). Для стали ферритного класса, к которому, например, относится сталь Ст3, определены параметры объемно-центрированной кубической элементарной ячейки. Для исходной стали

Ст3 параметр элементарной ячейки равен, a=0,3685 нм. Наряду с этим рефлексом, можно наблюдать отражение с 20% интенсивностью и с межплоскостным расстоянием d=0,002248 нм, которое, по нашему мнению, также относится к ферриту, но с параметрами элементарной ячейки, a = 0,3579 нм. По нашему мнению, наблюдаемый второй феррит связан со строением боридного слоя, в котором можно наблюдать образование дендритов.

Толщина боридных слоев составляла 200-280 мкм (Fe₂B) и 50-80 мкм (FeB). Микроструктура слоя на основе Fe₂B представлена на рис.5.а. Структура сложная, включает первичные кристаллы борида, дендритные включения и эвтектики. На рис. 5.б приведена микроструктура слоя на основе борида FeB.



Рис. 5. Микроструктура боридного слоя Fe₂B (a), FeB (б) и FeB+B₂O₃ (в): ×-400

Применение защитного слоя аморфного оксида бора способствовало получению равновесного боридного слоя. Во всех слоях наблюдали эвтектики, имеющие микротвердость 650-700 HV. Округлые и протяженные включения имели упорядоченное расположение в слое, их микротвердость в слоях была: FeB (1080 и 1150 HV), FeB+B₂O₃ (1250 1150 HV), соответственно. Округлые включения были лишь в слоях Fe₂B (1200 HV) и Fe₂B+B₂O₃ (1150 HV).

Фазовый состав и строение боридных слоев после электронно-лучевой обработ-

ки. Под кратковременном воздействии электронного пучка в боридных слоях, сформированных в результате химикотермической обработки, происходят резкие изменения морфологии поверхности. Зa счет радиоционностимулированной диффузии атомов бора вглубь массива образца наблюдается уменьшение размеров и количество боридных игл, при увеличении количество фаз бедных бором (Fe₂B) и образование на их основе твердых растворов. В итоге, формируются боридные слои с особой структурой, которую невозможно получить с использованием традиционных источников нагрева в методах химикотермической обработки (например, печным) [8].



Рис.6. Мессбауэровские конверсионные спектры: исходный образец СтЗ (а); борированные образцы до электронно-лучевой обработки с поверхностного слоя: 0,3 мкм (б) и 20 мкм (в)

Исходный боридный слой толщиной 80-10 мкм состоит из боридов FeB и Fe₂B (рис.1.а). При обработке поверхности электронным пучком (удельная мощность 2,9×10⁴ Bт/см²) происходит постепенное изменение формы и размеров игольчатых включений борида FeB (рис.1.б - г).

Механизм протекающих структурных изменений изучен методом селективной по глубине мессбауровской спектроскопии [9].

На рис.6 представлены конверсионные мессбауэровские спектры исследованных образцов. Спектр образца необработанной стали Ст3 (рис.6.а) имеет сверхтонкое магнитное расщепление с параметрами эффективного магнитного поля и изомерного сдвига, характерными для чистого α-Fe.

Спектр борированного образца, снятый с приповерхностного слоя ~ 0,3 мкм (рис.6.б), имеет более сложную форму, свидетельствующую об образовании в поверхностном слое магнитоупорядоченных боридных фаз железа. Мессбауэровские параметры таких фаз хорошо изучены [10] и очень хорошо различаются между собой, что позволяет проводить надежный фазовый анализ.

Разложение спектра на составляющие компоненты показало, что он представляет собой суперпозицию подспектров магнитоупорядоченных фаз (FeB, Fe₂B, Fe₃B и твердого раствора FeB_{1+x} (x<0,4) и уширенного парамагнитного дублета, соответствующего квазиаморфному неупорядоченному твердому раствору FeB_{1+x} с концентрацией бора x > 0,4. Спектр этого же образца для приповерхностного слоя толщиной 20 мкм (рис.6.в) значительно отличается по форме: в нем почти центральная парамагнитная исчезает часть и происходит перераспределение интенсивностей составляющих его компонент магнитных боридных фаз. Обращает на себя внимание отсутствие в спектре, снятом с такой глубины, компоненты чистого железа, которая обычно фиксируется в спектрах поверхности железа, имплантированной ионами бора [11]. Это свидетельствует о большой

толщине боридной зоны, образовавшейся в результате взаимодействия между железом и бором.

Для наглядности фазовый анализ этого борированного образца, полученный из мессбауэровских спектров, приведен на рис. 7.а. Как видно из этого рисунка, самый верхний слой образца на 70 % состоит из обогащенных бором боридных фаз, в то время, как на глубине 20 мкм доминирующей (60 %) кристаллической фазой является Fe₂B. Количество богатых бором фаз существенно убывает с глубиной.

Измерение микротвердости показали, что на поверхности образца она составляет 2000 – 2050 МПа, а на глубине 20-30 мкм составляет 1600-1650 МПа, что согласуется с литературными данными микротвердости боридов FeB и Fe₂B, соответственно [1].

Мессбауровские спектры образца, подвергнутого электронно-лучевой обработке в течение 10 секунд, представлены на рис. 8. Как видно из рисунка, после облучения электронами спектр приповерхностной области толщиной 0,3 мкм (рис. 8.а) очень резко изменяется по сравнению со спектром простого борированного образца 6.б.).

Вид спектра становится очень близким к спектру глубокого (20 мкм) слоя просто борированного образца, а спектр слоя толщиной ~ 20 мкм облученного образца незначительно отличается от самого приповерхностного слоя. Результаты фазового анализа этих двух слоев образцов после электронно-лучевой обработки, проведенного с помощью математической обработки спектров, приведены на рис. 7.6 и 7.в в сравнении с исходным борированным образцом. (рис.7.а).

Как видно из рисунка, после 19 секунд обработки электронным пучком наиболее резкие изменения фазового состава происходят в тонком приповерхностном слое: очень резко увеличивается (на 50%) относительное количество фазы Fe₂B.





Количество всех остальных боридных фаз уменьшается в разной степени, но наиболее резко (~ 20%) уменьшается количество наиболее богатой бором неупорядоченной фазы FeB_{1+x} (x>0,4); количество фазы FeB уменьшается на 12%. С увеличением глубины приповерхностного слоя до 20 мкм изменения в фазовом составе после облучения сохраняют ту же тенденцию, но сами изменения становятся слабее: на 10 % увеличивается содержание фазы Fe₂B и на 8 % уменьшается содержание FeB. При сравнении с металлографическим анализом этих образцов (рис.б.) видно, что этот процесс объясняется увеличением плотности игольчатого слоя Fe₂B и, тем самым, уменьшением зоны, заполненной богатыми бором фазами.

Таким образом, электронно-лучевая обработка боридных слоев, сформированных в результате твердофазного борирования в насыщающей смеси карбида бора, приводит к резкому изменению фазового состава приповерхностного слоя. Следует отметить, что толщина этого измененного слоя превышает глубину проникновения падающих электронов в образец. Глубина проникновения *S*, рассчитанная по уравнению [12]:

$$S \approx 2, 1 \cdot 10^{-12} \frac{U_B^2}{\rho} (10 \kappa \Im B \le e U_B \le 100 \kappa \Im B),$$

где *S* – глубина проникновения, *см*; U_B – ускоряющее электроны напряжение, B; ρ – плотность материала, c/cm^3 ,

при ускоряющем напряжении 22 кВ и плотности боридного слоя (при ρ FeB = 6,748 и ρ Fe₂B = 7,332 г/см³) составляет 1,51 – 1,39 мкм.

Объяснить это явление можно, согласно [13], следующим образом. В результате процесса электронно-лучевого воздействия кинетическая энергия электронного пучка превращается в тепловую энергию, при этом в зоне воздействия электронов происходят упругие столкновения электронов с атомами образца, которые приводят к образованию точечных дефектов с ионизацией и смещением из равновесных положений в кристаллической решетке боридов, преимущественно легких атомов бора.



Рис. 8. Мессбауэровские конверсионные спектры борированного образца после электронно-лучевой обработки с приповерхностной области: а)- 0,3 мкм, б) – 20 мкм

В результате разогрева поверхностных боридных слоев под действием электронного пучка (~ 1323-1373 К) точечные дефекты начинают диффундировать к границам зерен, образуя новые дефектные зоны, что приводит к существенному увеличению скорости диффузии атомов бора в глубь образца по трещинам и межзеренным границам вследствие градиента температур. Кроме того, параллельно с этим происходит распыление атомов бора из поверхностного слоя под действием электронного пучка [10,11].

Именно процесс распыления, на наш взгляд, и приводит к резкому уменьшению количества расположенной на поверхности наиболее насыщенной бором неупорядоченной фазы FeB_{1+x} с концентрацией бора x>0,4. При этом в прилегающем приповерхностном слое происходит сегрегация и перемешивание атомов.

В результате всех этих процессов происходит обеднение по бору фаз приповерхностной области. Происходящая деструкция неупорядоченных фаз и диффузия бора в глубь образца приводит к рекристаллизации фаз в пользу более устойчивой при существующей в приповерхностном слое температуре ~ 1373 К фазы Fe₂B. Причем скорость этих превращений в тонком приповерхностном слое глубиной ~ 0,3 мкм выше, чем в более толстом слое глубиной до 20 мкм, что обусловлено градиентом температур и ограниченным самим поверхностным слоем процессом распыления бора.

В [14] при лазерной обработке предварительно диффузионно-борированной стали Ст3 также наблюдали увеличение диффузии атомов бора и формирование структуры неупорядоченных боридных фаз.



Рис.9. Износ стали Ст3: 1 - исходный; 2-электронно-лучевая обработка (ЭЛО); 3-твердофазное борирование; 4- твердофазное борирование+ЭЛО; 5-электронно-лучевое борирование; 6-FeB (Fe₂O₃+B+C), 7- Fe₂B (Fe₂O₃+B+C)

Полученные результаты демонстрируют, что даже кратковременное воздействие электронного пучка приводит к резкому изменению структурного состояния поверхностного боридного слоя за счет радиационно-стимулированной диффузии атомов бора вглубь массива углеродистой стали и распыления части атомов бора из поверхностного монослоя. Все эти процессы приводят к перемешиванию атомов железа и бора в приповерхностных слоях и рекристаллизации боридных фаз и образованию нового структурного состояния, обладающего новыми физическими свойствами.

Износостойкость боридных слоев, сформированные различными способами. На рис.9 представлены результаты сравнительной износостойкости поверхностей образцов из углеродистой стали Ст3, подвергнутых различным видам обработки.

Приработка упрочняющих слоев производилась на машине трения ЛТС. Исследование проводили в режиме «диск по колодке» при постоянной нагрузке (P=1,5 кг) и постоянной скорости скольжения (v=0,2 м/сек).

Установлено, что наименьшим износом обладают слои на основе боридов Fe₂B и FeB, сформированных из реакционных обмазок, содержащих оксид Fe₂O₃, бор аморфный и углерод. Вероятно, это связано с тем, что твердые частички боридов железа находятся в пластичной матрице эвтектики слоя. Износостойкость этих слоев выше, у диффузионных боридных слоев, полученных методами химико-термической обработки и электронно-лучевым борировании. Модифицированные диффузионные боридные слои после воздействия электронным пучком имеют в два раза ниже износостойкость.

Таким образом, комплексная электронно-лучевая обработка углеродистой стали Ст3 позволяет модифицировать поверхностные свойства. Электроннолучевое борирование расширяет эксплуатационные характеристики деталей машин, работающих в условиях сухого трения.

Список литературы

[1] Химико-термическая обработка металлов и сплавов. //Справочник под ред. Ляховича Л.С. М.: Металлургия. 1981. 424с.

[2] 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.

[3] Семенов А.П., Сизов И.Г., Смирнягина Н.Н. и др. //Патент RU 2186872. 2002. БИ №22.

[4] Таран Ю.Н., Мазур В.И. Структура эвтектических сплавов. М.:Металлургия, 1978, 312с.

[5] Тавадзе Ф.Н., Горибашвили В.И., Накаидзе Ш.Г.//МиТОМ, 1983, №1, С.2-3.

[6] Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. М.: Металлургия, 1985, С. 25-28.

[7] Сафонов А.Н. //МиТОМ, 1998, № 1, С. 5-9.

[8] Новакова А.А., Сизов И.Г., Гвоздовер Р.С., Голубок Д.С., Киселева Т.Ю., Семенов А.П., Смирнягина Н.Н., Прусаков А.Б. // Поверхность. Рентгеновские, синхронные, нейтронные исследования. 2003.№ 3. с. 99-104.

[9] Новакова А.А., Кузьмин Р.Н. Мессбауровская конверсионная спектроскопия и ее применения. М.: Изд-во Московского университета, 1989.- 72 с.

[10] Sanchez F.Y., Budnick J.I., Zhang J.D. et al // Phys. Rev. B. 1986. Vol. 34, № 7, p. 4738-4743

[11] *Fujinami M., Ujihira Y., Reuther H., Richter E. //* Hyperfine Interactions. 1988, Vol. 42, № 3, p. 985-988.

[12] Воздействие концентрированных потоков энергии на материалы / под ред. Рыкалина Н.Н. М.: Наука, 1985.- 342 с.

[13] Бериш Р. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. М.: Мир, 1986.- 448 с.

[14] Бернштейн А.М., Яндимиркин Е.М., Ермакова О.А. // ФХОМ. 1992. № 2, с. 104-110