

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

А.С.Милонов, Н.Н.Смирнягина

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

Выполнено термодинамическое моделирование с целью выявления механизма и последовательности фазовых превращений, протекающих при синтезе слоев боридов ванадия на поверхности углеродистых сталей. Обсуждено влияние давления и температуры, состава борировующего компонента на фазообразование в системе V-B-C-O₂, построены изотермические сечения тройной системы V₂O₃-B-C, получены слои VB₂, V₃B₄, VB и изучены особенности их строения.

Введение

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 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 компо-

нентов 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 многоцелевого комплекса АСТРА.4/рс. Расчеты проведены в температурном интервале 673 – 1813 К (температура плавления чистого железа Fe 1812 К) в диапазоне давлений 10⁵-10⁻⁴ Па для стехиометрических составов, в которых предполагалось образование боридов ванадия VB₂, V₃B₄ и VB.

В системе V-B-C-O возможными компонентами конденсированной фазы считались - C, B, B₂O₃, B₄C, V, VO, V₂O₃, V₂O₅, V₂O₄, V₃B₄, VB, VB₂, VC; для газовой фазы предполагалось присутствие –

O₂, C, CO, CO₂, B, VO, VO₂, V₂O₂, V₂O₃, V₄C, V, VO, VO₂.

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 нагрева 1 кг реакционной смеси от 298 К до температуры T К [5,6].

Результаты и их обсуждение

Термическое поведение оксида V₂O₃. Первоначально, следует остановиться на вопросе выбора оксида V₂O₃ в качестве объекта исследований. Химия оксидов ванадия сложна [7]. Среди кислородных соединений ванадия оксид V₂O₃ имеет максимальные температуры плавления (2193 К) и кипения (3273 К), является сильнейшим восстановителем, но в условиях восстановительной атмосферы, в присутствии оксида углерода СО, устойчив. Первоначально была рассмотрена термическая устойчивость оксида V₂O₃ в вакууме, поскольку он использовался в качестве исходного компонента при синтезе боридов и формировании на их основе слоев и покрытий. С уменьшением общего давления в системе термическая

устойчивость оксида значительно уменьшается, и при давлении P=10⁻³ Па оксид V₂O₃ остается стабильным до температур ~ 1620 К. На рис. 1 отмечены температуры плавления оксидов V₂O₃ и VO. Оксид VO появляется при диссоциации оксида V₂O₃.

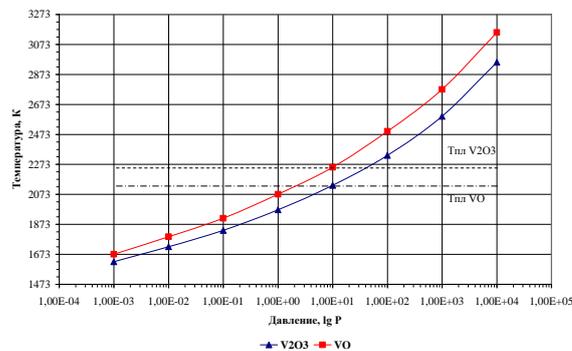
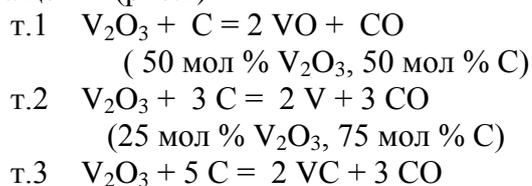


Рис. 1. Состав конденсированной фазы при термическом разложении V₂O₃

Стабильность других оксидов ванадия рассматривали при давлении P=10⁻³ Па. Оксид VO устойчив, не диссоциирует и появляется в парах при 1690 К. Оксид VO₂ диссоциирует при 1173 К с образованием паров VO₂ и конденсированной фазы V₂O₃, которая устойчива до 1553 К. Оксид V₂O₅ устойчив до температуры 730 К, а далее диссоциирует с образованием O₂ и VO₂, который остается стабильным до 1113 К.

Взаимодействие в системе V-C-O₂. Взаимодействие в системе V-C-O₂ исследовано в связи с возможностью образования различных оксидов ванадия V₂O₅, VO₂, V₂O₃ и VO, ванадия и карбида VC. В концентрационном треугольнике системы V-C-O₂ на разрезе V₂O₃-C нанесены точки VO (т.1), V (т.2) и VC (т.3), в которых должны произойти фазовые превращения (рис.2):



(16,7 мол % V_2O_3 , 83,3 мол % C)

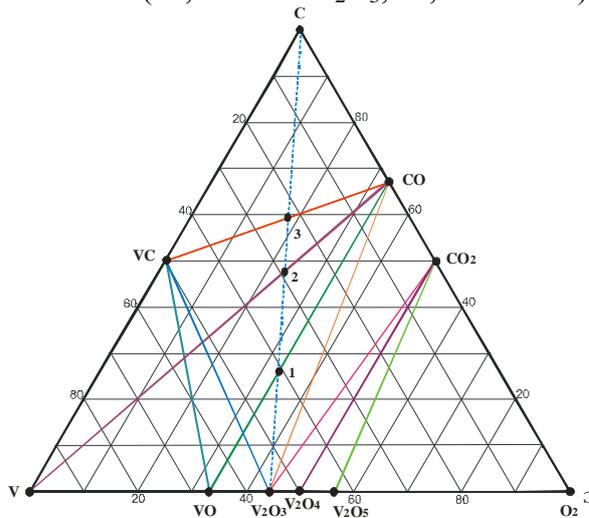


Рис. 2. Возможная триангуляция в системе V-C-O₂

В системе можно выделить разрезы, квазибинарность которых не зависит от температуры и давления. Такими квазибинарными разрезами являются V_2O_3 -CO и разрезы с участием оксида углерода CO_2 (V_2O_3 - CO_2 , V_2O_4 - CO_2 , V_2O_5 - CO_2).

Квазибинарность разрезов VC-VO, VC- V_2O_3 , VO-CO определяется температурой. При низких температурах квазибинарными разрезами (по данным термодинамических расчетов) являются разрезы с участием оксида V_2O_3 . При высоких температурах более устойчив оксид VO, с которым и образуются квазибинарные разрезы.

Образование карбида VC.

В точке 3 наблюдается образование карбида VC, температура образования которого зависит от давления в системе (рис. 3). Так, при давлении 10^{-3} Па карбид VC образуется при взаимодействии оксида V_2O_3 и углерода при температуре 653 К, а увеличение давления до 10^5 Па повышает температуру начала взаимодействия до 1333 К. Карбид VC термически устойчив при $P > 10^2$ Па, при чем с увеличением давления до 10^5 Па расширяется область его существования. Вероятно, с этим связана широкая область гомогенности карбида VC_{x-1} [8]. Уменьшение давления $P < 10^2$ Па приводит к загрязнению карбида примесью углерода (до 0,1 мол.%).

ности карбида VC_{x-1} [8]. Уменьшение давления $P < 10^2$ Па приводит к загрязнению карбида примесью углерода (до 0,1 мол.%).

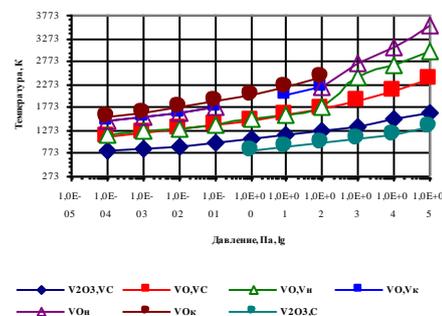
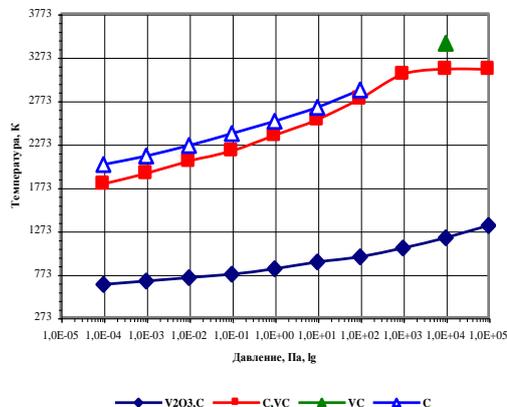


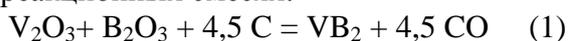
Рис. 3. Температуры образования и устойчивости карбида VC (т.3) и оксида VO (т.1)

В точке 2 (соответствует образованию ванадия V) наблюдается присутствие фаз V_2O_3 и VC; затем VO и VC; далее VC, и V; и, наконец, VC. Ванадий в этой системе не образуется, независимо от давления.

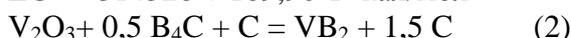
В точке 1 (соответствует образованию оксида VO) наблюдается присутствие оксида V_2O_3 и карбида VC. Затем оксид V_2O_3 диссоциирует с образованием оксида VO и ванадия V, который испаряется и переходит в газовую фазу. Последним испаряется оксид VO, в газовой фазе присутствуют пары ванадия и оксида VO. Процессы испарения отражены на рис. 3 обозначением VO_n (начало) и VO_k (конец). Это отвечает таким кристаллизационным полям VC- V_2O_3 -CO, VC-VO-CO.

Таким образом, триангуляция системы V-C-O₂ зависит от температуры. Аналогичным образом действует и давление в системе. Увеличение давления в системе по эффекту равноценно увеличению температуры при постоянном давлении.

Образование боридов ванадия. Среди всех известных боридов ванадия наиболее изучен VB₂, для которого в [9] приведена энергия образования в различных реакционных смесях:



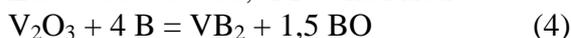
$$\Delta G^0 = -314528 + 189,90 T \text{ кал/мол}$$



$$\Delta G^0 = -95276 + 62,47T \text{ кал/мол}$$



$$\Delta G^0 = -88376 + 60,91T \text{ кал/мол}$$



Образование борида VB₂ происходит через стадии формирования карбида ванадия VC и борида ванадия V₃B₄ [1]. Температура начала образования борида зависит от давления в системе.

Таблица 1

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

Давление, Па	VB ₂	V ₃ B ₄	VC
10 ⁵	1823	1693	1583
10 ⁴	1613	1423	1413
10 ³	1433	1293	1143
10 ²	1303	1183	1093
10	1183	1093	1003
1	1093	1013	923
10 ⁻¹	1013	943	853
10 ⁻²	943	883	793
10 ⁻³	883	833	743

В табл.1 приведены температуры образования VB₂, V₃B₄, VC в стехиометриче-

ской смеси 2V:4B:3C:3O в зависимости от давления. Так, при давлении 10⁵ Па взаимодействие оксида ванадия V₂O₃ с различными боридующими компонентами (B₂O₃, B₄C, C) начинается при температурах 2400-2450 К, а при давлении 10⁻²-10⁻³ Па температура начала образования борида ванадия V₃B₄ при давлении 10⁵ Па происходит при температурах 1600-1620 К, а уменьшение давления до 10⁻³ Па приводит к получению его при 830-850 К.

Изменение термодинамических свойств при образовании борида VB₂ представлено на рис. 4.

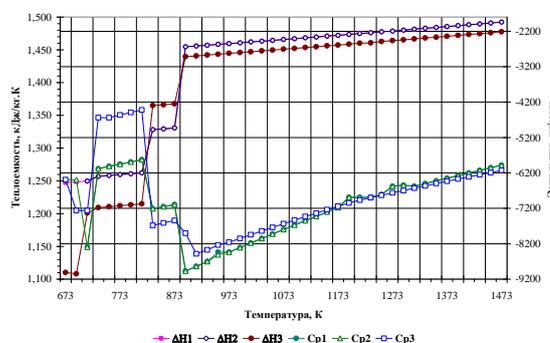


Рис.4. Термодинамические свойства при образовании VB₂: 1- V₂O₃ +4B +3C, 2-V₂O₃+B₄C+2C, 3- V₂O₃+2B₂O₃+9C

Образование борида ванадия VB₂ наблюдается при температуре 883 К. (рис.4.). Величина теплового эффекта ΔH химического превращения VC + V₂O₃→VB₂ составляет -157 кДж/моль.

В смесях с участием карбида бора или бора (B₄C, B) первоначально должно произойти фазовое превращение с образованием оксида бора B₂O₃. Только по завершении этого превращения происходит образование карбида ванадия VC, а затем в системе формируется борид состава V₃B₄ (рис.5.а).

В газовой фазе наиболее высокое парциальное давление в интервале температур 873-1813 К имеет CO (рис. 5.б). Интересно поведение различных оксидов бора при повышении температуры в си-

системе. Оксид бора BO появляется в системе при температуре 963 К, оксид бора B_2O_2 существует в интервале температур 873-1313 К, а температурный интервал

образования оксида бора B_2O_3 - 873-973 К. При температурах выше 1313 К в газовой фазе появляются пары бора В, а выше 1573 К – пары ванадия V.

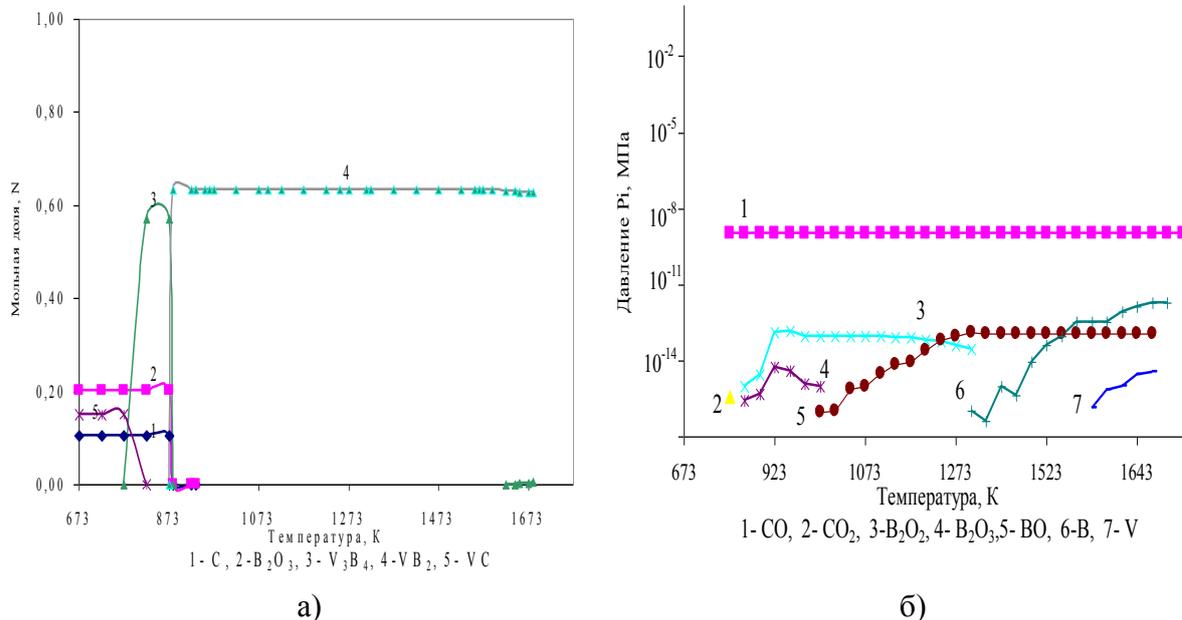
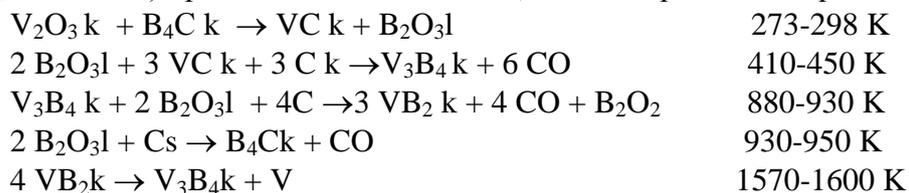


Рис. 5. Взаимодействие в стехиометрической смеси $\text{V}_2\text{O}_3 : \text{B}_4\text{C} : 3\text{C}$: а) конденсированные фазы, б)- газовая фаза

Химические превращения, протекающие при образовании боридов VB_2 ($\text{V}_2\text{O}_3:\text{B}:3\text{C}$ и $\text{V}_2\text{O}_3:\text{B}_4\text{C}:3\text{C}$) при давлении $10^{-2}-10^{-3}$ Па, можно представить реакциями:



k- твердая фаза, l- жидкая фаза

Расчеты показывают, что в этих смесях наблюдается недостаток ванадия. В стехиометрических смесях возникает незначительный избыток оксида бора B_2O_3 и углерода, мольная доля которых не превышает величины $N=0,0005$, и, которые, затем при температурах 930-950 К, начинают взаимодействовать с образованием B_4C . В газовой фазе наблюдаются процессы диссоциации паров оксида бора B_2O_2 с формированием паров BO , а затем - бора В. При температурах > 1600 К должна наблюдаться диссо-

циация VB_2 , продуктами которой будут V_3B_4 и пары ванадия.

Образование боридов V_3B_4 происходит также через стадию синтеза карбида ванадия VC , а затем при температуре 833 К образуется V_3B_4 . Величина теплового эффекта ΔH химического превращения $\text{VC} \rightarrow \text{V}_3\text{B}_4$ составляет -157 кДж/моль.

Незначительные избыточные количества карбида ванадия VC и оксида бора B_2O_3 взаимодействуют при температуре 993 К с газовой фазой, состоящей преимуществен-

но из оксида углерода CO, с образованием в конденсированном состоянии оксида ванадия 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 борид ванадия V_3B_4 достаточно термически устойчив. При температурах выше 1600 К наблюдается ионизация паров $V_3B_4^+$ (рис. 6).

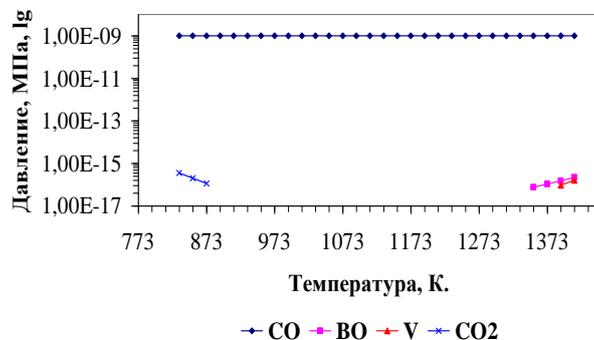
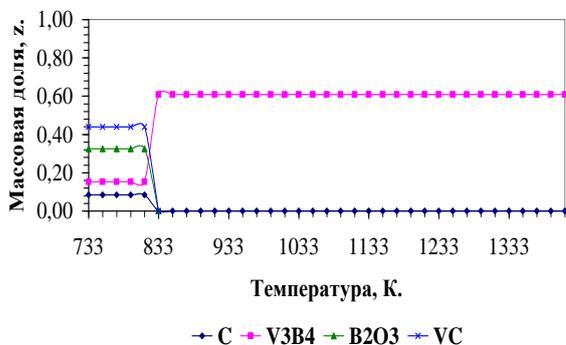
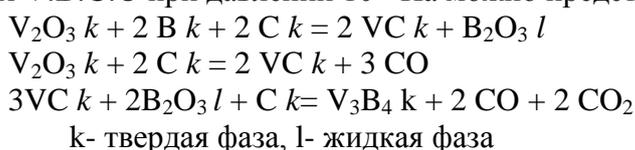


Рис. 6. Взаимодействие в стехиометрической смеси $3V_2O_3 : 8B : 9C$
а) конденсированные фазы, б)- газовая фаза

Химические превращения, протекающие при синтезе V_3B_4 , в стехиометрических смесях V:B:C:O при давлении 10^{-3} Па можно представить:



Образование борида VB. Образование борида VB протекает наиболее сложно и наблюдается при температуре 1113 К в результате взаимодействия борид ванадия V_3B_4 с карбидом ванадия VC. Величина теплового эффекта ΔH химического превращения $V_3B_4 + VC \rightarrow VB_2$ составляет -68 кДж/моль (рис.7). Борид ванадия VB устойчив до температур 1593 К. При дальнейшем повышении температуры наблюдается взаимодействие с газовой фазой (CO), в результате которого образуется борид ванадия V_3B_4 (рис.8).

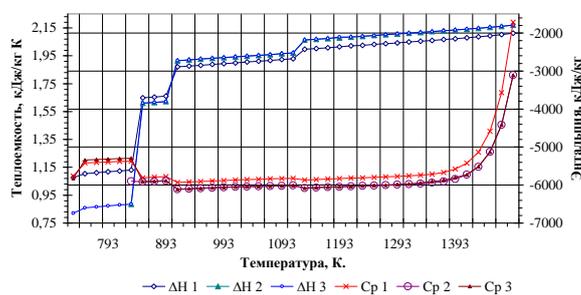


Рис.7. Термодинамические свойства борид ванадия VB:
1- $3V_2O_3 : 8B : 9C$, 2- $3V_2O_3 : B_4C : 9C$,
3- $3V_2O_3 : 4B_2O_3 : 21C$

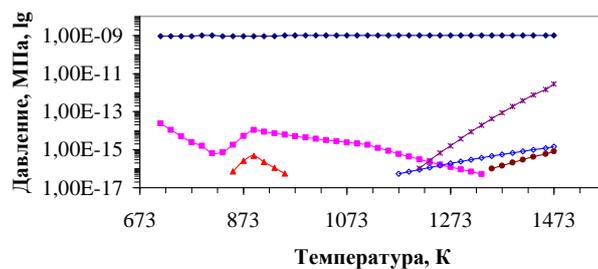
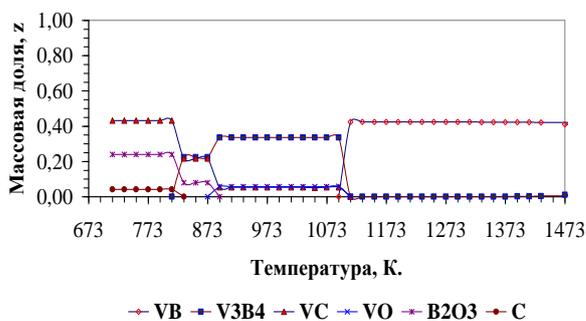
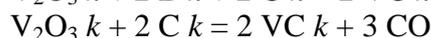


Рис. 8. Взаимодействие в стехиометрической смеси $3V_2O_3 : 8B : 9C$:
а) конденсированные фазы, б)- газовая фаза

Химические превращения, протекающие при синтезе VB, в стехиометрических смесях V:B:C:O при давлении 10^{-3} Па можно представить:



k- твердая фаза, l- жидкая фаза

Синтез боридов VB_2 , V_3B_4 , VB из оксида ванадия V_2O_3 с различными борлирующими компонентами протекает с минимальными энергозатратами с участием бора B, 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.

Термодинамические расчеты показали, что образование боридов ванадия сложный физико-химический процесс. Образование

всех боридов проходит через стадию формирования борида V_3B_4 . VB_2 образуется в результате взаимодействия V_3B_4 и оксида B_2O_3 . Борид VB образуется при более высоких температурах в результате превращений $V_2O_3 \rightarrow VC \rightarrow V_3B_4 \rightarrow VO \rightarrow VB$. В таблице 2 показаны температуры образования и величины тепловых эффектов возможных реакций, протекающих последовательно при образовании боридов VB_2 , V_3B_4 и VB.

Таблица 2

Взаимодействие в стехиометрических смесях V_2O_3+B+C при $P=10^{-3}$ Па

Характеристики	VB_2	V_3B_4	VB
$V_2O_3 k + B_4C k \rightarrow VC k + B_2O_3 l$			
Температура образования, К	693	нет	нет
ΔH , кДж/моль	-57,0	нет	нет
$VC k + B_2O_3 l \rightarrow V_3B_4 k$			
Температура образования, К	833	823	813
ΔH , кДж/моль	-137,8	-200,5	-138,3
$V_3B_4 k + B_2O_3 l \rightarrow VB_2 k$			
Температура образования, К	873	нет	нет
ΔH , кДж/моль	-158,5	нет	нет
$VC k + B_2O_3 l \rightarrow VO k + V_3B_4 k$			
Температура образования, К	нет	нет	873
ΔH , кДж/моль	нет	нет	-135,2
$VO k + V_3B_4 k \rightarrow VB k$			
Температура образования, К	нет	нет	1103
ΔH , кДж/моль	нет	нет	-70,3

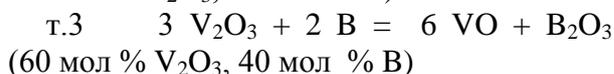
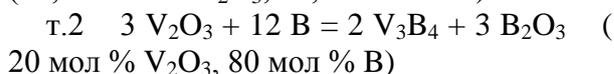
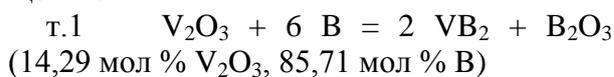
Таким образом, присутствие карбидов и углерода в продуктах термического разложения боридов ванадия при взаимодействии с газовой фазы CO может свидетельствовать о недостатке бора или его соединений. Для выяснения причин такого поведения попытались смоделировать фазовые

равновесия в тройных системах с участием оксида V_2O_3 , борлирующих компонентов (B, B_4C) и углерода.

Фазовые равновесия системе V_2O_3 -B-C (V_2O_3 - B_4C -C). Исследуемая система V_2O_3 -B-C представляет собой сечение в четвертной системе V-B-C- O_2 . На рис.9 нанесены

составы различных двойных соединений: а) боридов - VB , V_3B_4 , VB_2 ; б) карбидов - VC , B_4C ; в) оксидов - B_2O_3 , CO , CO_2 , VO , V_2O_3 , V_2O_4 , V_2O_5 . В этой системе не образуются тройные или четверные соединения (т.е. на гранях и внутри концентрационного тетраэдра). Показаны варианты триангуляции тройных систем V - B - C , V - B - O_2 , V - C - O_2 , являющихся гранями концентрационного тетраэдра V - B - C - O_2 . Несмотря на то, что система V_2O_3 - B - C не является трехкомпонентной, в работе попытались выявить фазовые соотношения и построить изотермические сечения с учетом общего давления с целью оптимизации процесса синтеза боридов.

Фазовые равновесия в тройной системе V - B - O_2 . Система V_2O_3 - B (одна из сторон концентрационного треугольника изучаемой системы V_2O_3 - B - C) не является квазибинарным разрезом в тройной системе V - B - O_2 . На нем нанесены точки 1, 2 и 3, в которых должны произойти фазовые превращения:



Квазибинарными разрезами в тройной системе V - B - O_2 являются: VB_2 - B_2O_3 , V_3B_4 - B_2O_3 . Квазибинарность этих разрезов зависит от общего давления и температуры: Разрезы VB_2 - B_2O_3 , V_3B_4 - B_2O_3 остаются квазибинарными до температур 1272 К (давление 10^{-2} Па), 1173 К (10^{-3} Па), 1123 К (10^{-4} Па). При более высоких температурах оксид бора B_2O_3 переходит в газовую фазу в результате кипения, т.е. превращения «жидкость→пар» и диссоциации [2]. В диапазоне давлений от 10^{-2} до 10^{-4} Па в присутствии бора устойчивость оксида ванадия V_2O_3 уменьшается с повышением температуры, при этом образуется оксид ванадия VO конденсированный и оксид бора B_2O_3 в газовой фазе.

В результате взаимодействия оксида V_2O_3 и бора образуются бориды, но химизм процесса восстановления сложен.

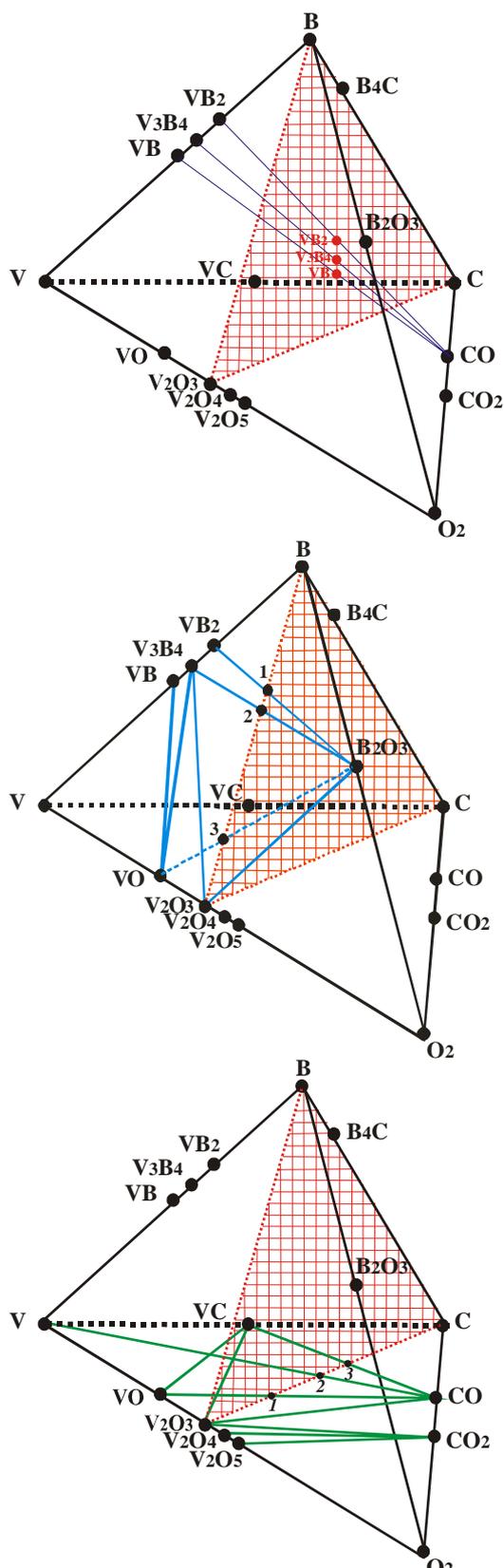
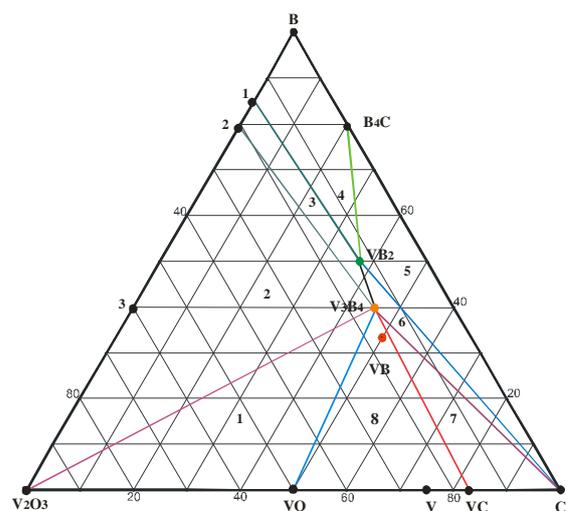
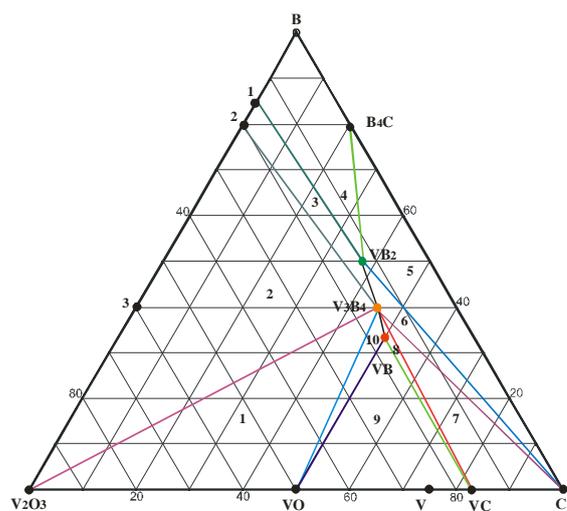


Рис. 9. Вид концентрационного тетраэдра V - B - C - O_2 системы V_2O_3 - B - C (а) на грани V - B - O_2 (б) и V - C - O_2 (в)

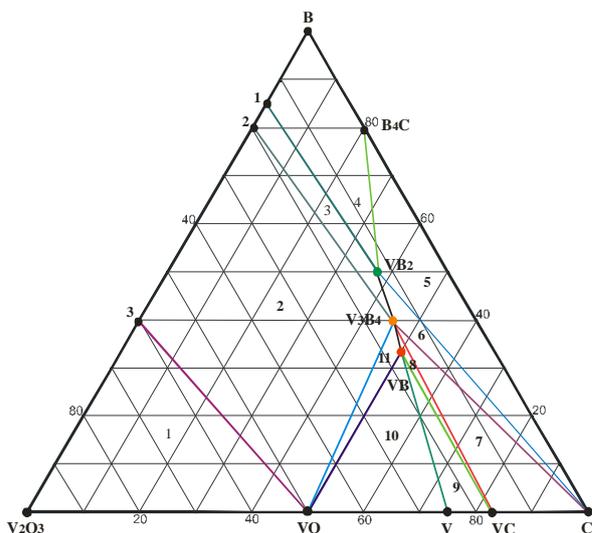
Как показали термодинамические расчеты, в системе V_2O_3 - B из-за испарения оксида бора и фазового превращения оксидов ванадия $V_2O_3 \rightarrow VO$ возможны две схемы



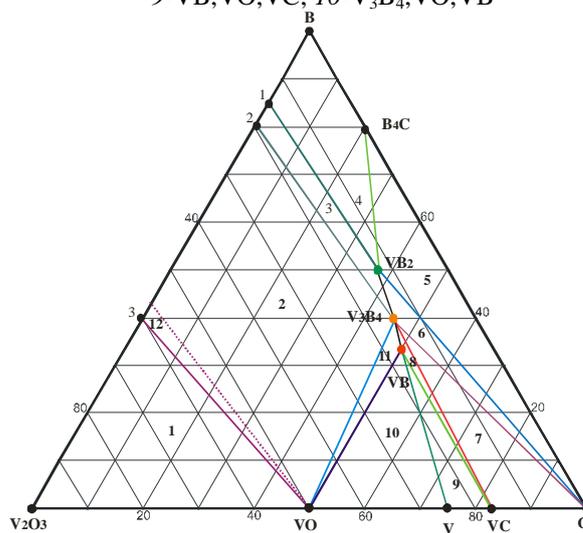
а). 873 К: 1- V_2O_3, V_3B_4, VO ; 2- V_2O_3, V_3B_4, B_2O_3 ; 3- V_3B_4, VB_2, B_2O_3 ; 4- VB_2, B, B_4C ; 5- VB_2, B_4C, C ; 6- VB_2, V_3B_4, C ; 7- V_3B_4, C, VC ; 8- V_3B_4, VC, VO



б). 1073 К: 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



в). 1173 К: 1- V_2O_3, VO ; 2- VO, 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, V, VC ; 10- VB, VO, V ; 11- V_3B_4, VB, VO



г). 1273 К: 1- V_2O_3, VO ; 2- VO, V_3B_4 ; 3- V_3B_4, VB_2 ; 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, V, VC ; 10- VB, VO, V ; 11- V_3B_4, VB, VO ; 12- VO

Рис. 10. Изотермические сечения в системе V_2O_3 -B-C (10^4 Па)

фазовых равновесий: 1) до испарения B_2O_3 – на участке V_2O_3 -2 присутствуют V_2O_3, V_3B_4, B_2O_3 ; 2-1 (V_3B_4, VB_2, B_2O_3), 1-B (VB_2, B, B_2O_3); 2) после испарения B_2O_3 появляется оксид VO и на участке V_2O_3 -3 обнаруживаются V_2O_3, VO , 3-2 (VO, V_3B_4), 2-1 (V_3B_4 - VB_2), 1-B (VB_2 -B).

Следует отметить, что это обозначение точек будет сохранено и при обсуждении фазовых соотношений в тройной в системе V_2O_3 -B-C.

На рис.10 представлены изотермические сечения (873-1273 К) системы V_2O_3 -B-C при давлении 10^4 Па. При температурах от 873 до 973 К в системе обнару-

жено образование боридов V_3B_4 и VB_2 . Борид VB_2 находится в равновесии с углеродом и карбидом бора (VB_2-C , VB_2-B_4C), а борид V_3B_4 с оксидами и карбидом ванадия и углеродом ($V_3B_4-V_2O_3$, V_3B_4-VO , V_3B_4-VC , и V_3B_4-C). Необходимо отметить область 3, в которой присутствуют V_3B_4 и VB_2 и B_2O_3 (рис. 10.а).

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 (рис.10.б).

Особенность этой системы проявляется в существовании узких, небольших полей кристаллизации боридов ванадия и их близкий химический состав VB (16,7 мол % V_2O_3 , 33,3 мол % B , 50 мол % C), V_3B_4 (15 мол % V_2O_3 , 40 мол % B , 45 мол % C) и VB_2 (12,5 мол % V_2O_3 , 50 мол % B , 37,5 мол % C). Незначительное отклонение (до 2 %) от стехиометрического состава приводит к образованию боридной фазы дру-

гого состава. Вероятно, этим можно объяснить то, что с помощью известных технологий формируется, как правило, наиболее термически устойчивая фаза – борид VB_2 .

Повышение температуры до 1173 К приводит к изменению фазовых равновесий в тройных системах $V-B-O_2$ и $V-C-O_2$, в них появляется устойчивый оксид VO , область существования которого увеличивается по мере повышения температуры от 1173 до 1473 К (рис. 10.в).

Кроме того, с повышением температуры от 1173 К наблюдается усложнение фазового состава за счет появления в системе конденсированного ванадия (рис. 10.г).

Фазовые равновесия в тройной системе V_2O_3-B-C при повышении давления от 10^4 до 10^{-3} и 10^{-2} Па не претерпевают никаких изменений, за исключением того, что превращения протекают при более высокой температуре (табл.3).

Таблица 3

Характер фазовых превращений в тройной системе V_2O_3-B-C

Появление фаз	Температура, К		
	10^{-4} Па	10^{-3} Па	10^{-2} Па
V_3B_4, VB_2, V_2O_3	873, 973	973	973
V_3B_4, VB_2, VB, V_2O_3	1073	1173	1273
V_3B_4, VB_2, VB, VO, V	1173	1273	1373
$V_3B_4, VB_2, VB, VO_{\text{область}}, V$	1273-1473	1373	1473

Таким образом, построенные изотермические сечения тройной системы V_2O_3-B-C позволили выявить последовательность фазовых превращений, протекающих при температурах от 273 до 1473 К в диапазоне давлений $10^{-4}-10^{-2}$ Па. На основании термодинамических расчетов установлена последовательность взаимодействия исходных компонентов V_2O_3, B, C : $V_2O_3 \rightarrow VC \rightarrow V_3B_4 \rightarrow VB_2 \rightarrow VB$.

Анализ термодинамических расчетов позволил определить оптимальные условия образования боридов ванадия. В каче-

стве борлирующего компонента выбран бор аморфный. Некоторый недостаток углерода в стехиометрических смесях мы решили компенсировать введением органического связующего, который обычно используется в реакционных обмазках для связки и придания технологичности при нанесении последней на обрабатываемую поверхность.

Слои боридов ванадия. 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 органические 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 минут при мощности 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 [10].

Сопоставление глубин проникновения электронного пучка в реакционные обмазки (табл.4), толщин сформированного слоя и образующихся боридов (рис.11) позволяет предположить о наплавочном механизме формирования слоев боридов переходных металлов.

Рентгенографически установлено, что в остатках реакционных смесей наблюдается преобладание карбидных фаз. Это можно объяснить только отклонением от стехиометрии при испарении промежуточного оксида бора. 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.

На рентгенограммах всех исследованных слоев боридов ванадия можно наблюдать рефлексы отражений, принадлежащие ванадированному ферриту α -Fe-V, соответствующему фазе α -Fe₉V (PDF 03-065-7509, Пр.гр. *Im3m*, с параметром элементарной ячейки $a=0,2878$ нм) и карбиду ванадия VC (PDF 01-073-0476, Пр.гр. *Fm3m* с элементарной ячейкой $a=0,4165$ нм, $z=4$) [253, 254].

На рентгенограммах слоев диборида

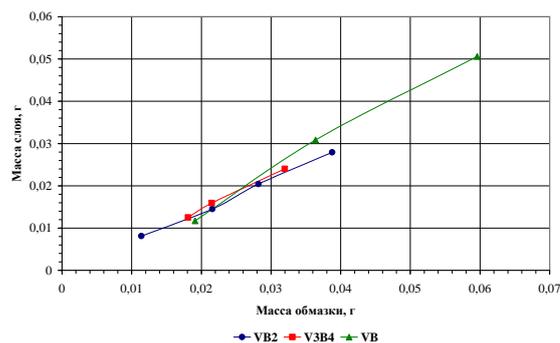


Рис.11. Влияние массы обмазки на образование слоев боридов ванадия

Таблица 4

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

Показатель	VB_2	V_3B_4	VB
Толщина реакционной обмазки, мкм	44,8	68,4	78,6
Глубина проникновения e-пучка, h_0 мкм	3,50	3,27	3,24
Толщина слоя, мкм	100	150	100

ванадия обнаруживаются борид VB_2 (PDF 01-073-0476, Пр.гр. *P6/mmm*, с параметрами $a=0,2998$ и $c=0,3057$ нм). Слои бориды V_3B_4 содержат в своем составе V_3B_4 (PDF 03-065-2551, Пр.гр. *Immm* с параметрами элементарной ромбической ячейки: $a=0,03000$, $b=1,31800$ и $c=0,29860$ нм, $z=2$). Наиболее сложный фазовый состав имеют слои бориды VB: борид VB (PDF 01-089-2308, Пр. гр. *Стст* с параметрами элементарной ромбической ячейкой $a=0,31000$, $b=0,81700$, $c=0,29800$, $z=4$), оксид VO (PDF 03-065-2896, Пр. гр. *Fm3m* с параметрами элементарной кубической ячейки: $a=0,4093$ нм, $z=4$) и карбид VC

На рис.12 представлены микроструктуры слоев боридов VB, V_3B_4 , VB_2 . Толщина слоя, VB- 100-150 мкм, V_3B_4 -150-

200 мкм, VB_2 – 100-230 мкм. В исследованных образцах видна четкая граница между слоем и основным металлом. Переходная зона не наблюдается. По сравнению с основным металлом слои имеют более низкую скорость травления, что свидетельствует об их высокой коррозионной стойкости.

Слои имели четкую границу раздела слой - основа. 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 [11], 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.

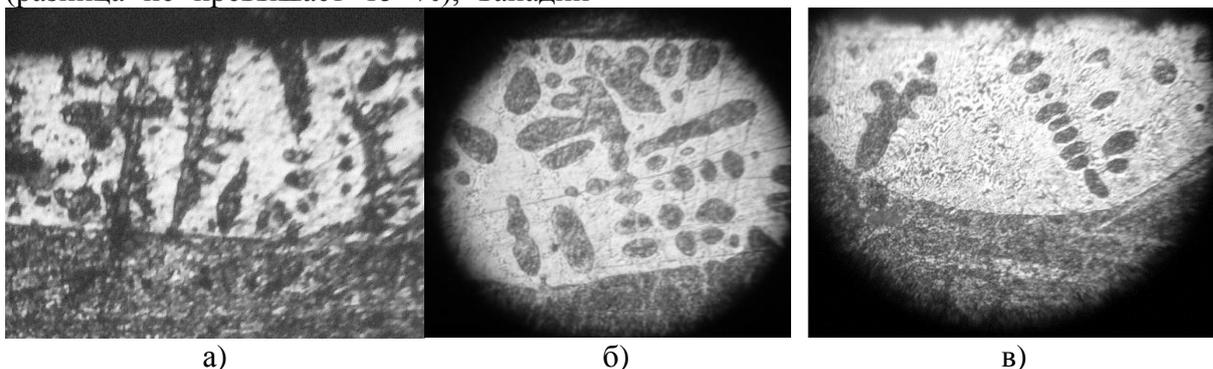


Рис.12. Строение слоев VB , V_3B_4 , VB_2 , на стали 20 (а, в $\times 130$, б $\times 300$)

На рис.13 и 14 представлено строение слоев боридов VB , V_3B_4 , VB_2 , исследованное на отраженных электронных лучах сканирующего электронного микроскопа. Микроскопическое исследование 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.13.а в области точки 5 показано, как происходит форми-

рование 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.13.б). Карбидные фазы ванадия имеют размеры от 5-7 мкм (т.3, рис. 13.б). В соответствии с фазовой диаграммой Fe-V-C [8,] ванадий является хорошим карбидообразую-

щим элементом. Помимо этого, в слое обнаруживается присутствие интерметаллида FeV (т.4).

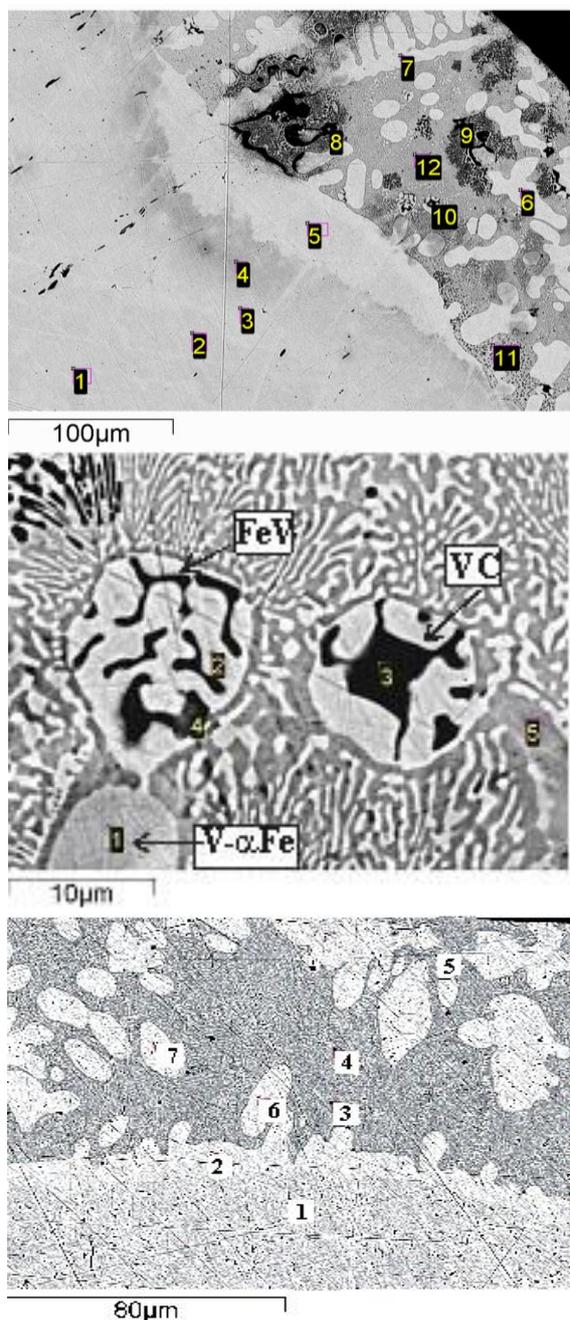


Рис. 13. Строение слоя VB_2 (а) и (б) $VB_2 + V_2O_3$ (в) на стали 45

Можно выделить светло серые овальные включения (т. 3 и 4, рис.13 и т. 2, 6, 7 рис. 14) и светлую полосу на границе раздела “слой-металл”, которые содержат до

0,9-1,15 мас. % V; черные включения (т. 5 и 6, рис.70), принадлежащие карбиду (бориду) ванадия с содержанием до 84-88 мас. % V; а также эвтектики с 3,01-3,65 мас. % V. Бориды V_3B_4 и VB обнаруживаются в виде отдельных включений, размером до 5 мкм.

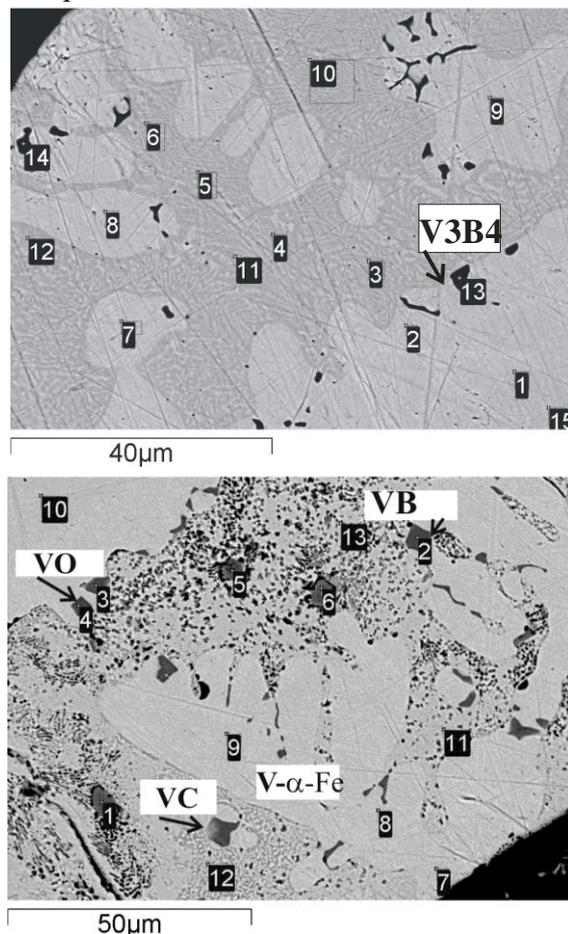


Рис.14. Строение слоя V_3B_4 и VB на стали 45

При измерении микротвердости слоев боридов ванадия с шагом 20-30 мкм обнаружено неравномерное распределение ее по толщине в поперечном срезе (рис.15, слои боридов VB_2 , V_3B_4 , VB). 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 этого борид претерпевает самые сложные фазовые превращения при образовании.

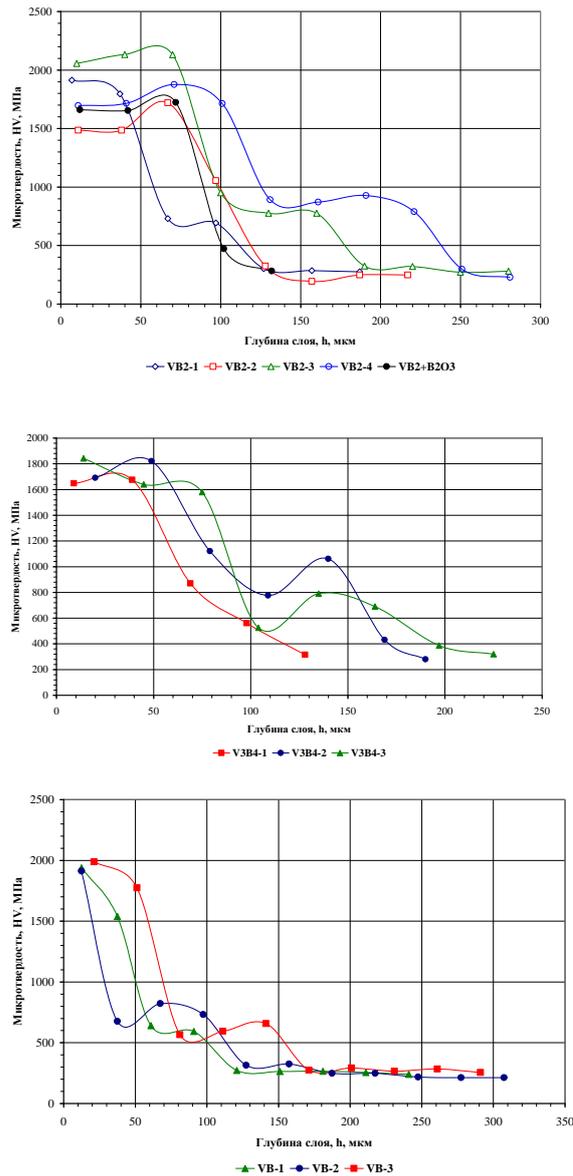


Рис.15. Распределение микротвердости в слоях боридов V-B на стали 20

Таким образом, в результате электронно-лучевой обработки в вакууме удалось сформировать слои боридов ванадия

VB, V₃B₄ VB₂ различного состава. Параметры электронно-лучевой обработки выбраны с учетом термодинамического моделирования фазообразования в системе V-B-C-O₂. Слои боридов VB₂, V₃B₄, VB, имеют неравномерное по толщине строение, содержат различные фазы (бориды, карбиды, интерметаллиды и т.д.) и, как следствие, неоднородное распределение физико-механических свойств (например, микротвердости). Твердые частички размером 5-7 мкм находятся в пластичной эвтектике. Поверхность слоя имеет максимальные величины микротвердости.

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., Цыренжапов Б.Б., Милонов А.С. // Журнал физической химии. 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., Веницкий 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] Слотвинский -Сидак Н.П., Андреев В.К. Ванадий в природе и технике. М., 1979.
- [8] Стормс Э. Тугоплавкие карбиды. М.: Атомиздат, 1970.- 303 с.
- [9] Самсонов Г.В., Веницкий И.М. Тугоплавкие соединения. М.:Металлургия 1976, 560 с.
- [10] 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.
- [11] Физическое металловедение: В 3-х т. /под ред. Канна Р.У., Хаазена П. / пер.с англ. М.: Металлургия, 1987. Т.1.- 640 с., Т.2.- 624 с., Т.3.- 663 с.