Моделирование, СВС синтез и электронно-лучевая наплавка боридов хрома для поверхностного упрочнения углеродистых сталей

Н. Н.Смирнягина¹, В. М.Халтанова^{1,2}, Д.Э. Дашеев¹, А.Н.Белоусов¹

¹Институт физического материаловедения СО РАН
670047 Улан-Удэ, Россия
e-mail: smirnyagina09@mail.ru

²Бурятский государственный университет
DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-217-225

Сформированы наноструктурированные слои боридов хрома на поверхности углеродистой стали Ст20. Образцы изготовлены из стали Ст20 в форме цилиндров диаметром 15 мм и высотой 7 мм. При воздействии электронного пучка мощностью 20 кэВ в условиях высокого вакуума (10^{-3} Па) на реакционную обмазку, содержащую оксид хрома Cr_2O_3 , бор и углерод, зажигался процесс СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез), вследствие на поверхности стали формировались продукты горения СВС, которые наплавлялись на поверхность образца. В результате образовывался наноструктурированный боридный слой толщиной до 750 мкм, содержащий $(\text{Fe}, \text{Cr})\text{B}$ и CrB_2 . Проведен анализ фазового состава и строения. Слои имеют дендритную структуру, эвтектику, округлые включения с микротвердостью 1200-1300 МПа. Проведено моделирование процессов СВС (определены температуры, фазовый состав и концентрационные поля сосуществующих фаз, фазовые равновесия в тройной системе $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-B-C}$) электроннолучевого борирования, составлены тепловые поля и изучены условия формирования боридных слоев.

Введение

В последние годы существенно возрос интерес к применению высокоэффективных технологий нанесения различного типа и назначения покрытий, а также модифицирования поверхностных слоев материала путем термического (высокоскоростная закалка и перезакалка из жидкой или твердой фазы) [1]. Особый интерес вызывают технологии, сочетающие в себе различные методы нанесения покрытий, сопровождающейся электронно-пучковой обработкой, их различные комбинации и последовательность [2].

В тоже время широко используемая традиционная химико-термическая обработка (ХТО, насыщение поверхности элементами), хотя и повышает износостойкость инструмента, но кроме выше перечисленных достоинств, требует большого расхода электроэнергии в связи с длительностью высокотемпературных диффузионных процессов. Всё это приводит к повышению стоимости инструмента. В отдельных случаях, когда требуется упрочнение не всей поверхности,

а только отдельных участков деталей, метод упрочнения из насыщающих обмазок является практически единственно возможным. Исследования воздействия насыщающих сред в виде обмазок при ХТО показали, что использование соединений бора с хромом в качестве добавки к карбиду бора, значительно увеличивает срок службы инструмента. Борирование, хромирование и совмещенные процессы (борохромирование) эффективнее, чем традиционно используемые цементация, азотирование и др. практически по всем параметрам свойств поверхностных слоев материала. Боридные слои на сталях отличаются высокой износостойкостью, хромирование придает жаростойкость, а комбинированные покрытия совмещают в себе исходные свойства однокомпонентных. Работоспособность борохромированных слоев почти в два раза выше, чем борированных [3].

Поэтому особый интерес представляет разработка новых высокоэффективных методов упрочнения деталей машин и инструмента за счет диффузионного насыщения поверхности металлов и

сплавов различными химическими элементами (ХТО). В отдельных случаях, когда требуется упрочнение не всей поверхности, а только отдельных участков деталей, метод упрочнения из насыщающих обмазок является практически единственно возможным.

Использование электронно-лучевого нагрева для создания борохромированных покрытий с использованием насыщающих обмазок позволяет формировать наноструктурированные упрочняющие слои с повышенными эксплуатационными характеристиками. Изучение физико-химических процессов, протекающих при формировании многокомпонентных покрытий, позволит предложить новую технологию борохромирования углеродистых и легированных сталей.

При оптимизации и отработке технологии электронно-лучевого бороирования (насыщения поверхности бором) очень важно не только проведение экспериментальных работ, но и численное моделирование процесса формирования боридного покрытия, поскольку оно предшествует экспериментам и позволяет сократить время и средства при выборе режимов получения слоев с максимальными функциональными свойствами.

При этом термодинамическое моделирование (ТМ) проводят в различных режимах, например, изобарно-изотермическом, адиабатическом и др., и используют различные компьютерные методы и специализированные программы [4-6]. ТМ позволяет определить равновесный состав продуктов взаимодействия (газообразных и конденсированных) в многокомпонентных гетерогенных системах, температуру химически реагирующей системы в адиабатических условиях (т. е. без учета теплопотерь в окружающую среду), оценить влияние различных факторов на выход продукта и создать основу для определения вероятного механизма физико-химического взаимодействия, фазо-структурообразования в сложных

системах при синтезе и эксплуатации новых материалов.

Целью данной работы являлось рассмотрение взаимодействия между компонентами гетерогенных порошковых композиций на основе оксида хрома с бором и углеродом на поверхности углеродистой стали Ст20, моделирование возможных фазовых и химических превращений при синтезе и электронно-лучевой наплавке продуктов СВС на поверхности стали при создании композитного слоя.

Методика и эксперимент

Термодинамическое моделирование в системе Fe-Cr-B-C-O₂ выполнено с использованием программного комплекса TERRA [7]. Расчеты проведены в температурном интервале 373 – 1873 К для общего давления в системе в диапазоне 10⁵ – 10⁻³ Па. В качестве конденсированных фаз учитывали карбиды хрома (Cr₃C₂, Cr₇C₃, Cr₂₃C₆), железа (Fe₃C), марганца (MnC), бориды железа (Fe₂B, FeB), хрома (CrB, Cr₅B₃, Cr₃B₄, CrB₂), марганца (MnB, Mn₂B, MnB₂, Mn₃B₄), оксиды Cr₂O₃, Fe₂O₃, FeO, Fe₃O₄, B₂O₃, карбид бора B₄C, бор и углерод.

Использовали интерфейсы программного комплекса:

TERRA. Предельное число химических элементов, из которых может состоять исследуемая система, равно 50; число конденсированных фаз, рассматриваемых в ходе одного расчета, ограничено 200, а количество компонентов газовой фазы, образующихся в равновесии (число индивидуальных веществ), может достигать 800. При проведении расчетов для гетерогенных систем возможно использование, как модели однокомпонентных несмешивающихся фаз, так и моделей конденсированных растворов. Взаимодействие исходной стали с реакционными смесями при СВС процессе позволило определить составы конденсированных фаз и компонентов в газовой фазе, а также оптимизировать составы исходных компонентов.

TRIANGLE. Расчеты возможны в 2-х

режимах:

- для изотермических условий, когда равновесие системы задается значением температуры (T , К) и давления (P , МПа);
- для условий адиабатического равновесного превращения (горения), задаваемого в каждой точке расчета значениями давления (P , МПа) и энтальпии (энтальпии образования исходных веществ (I , кДж/кг)).

Первый режим использовали для моделирования фазовых равновесий в системах $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-В-С}$, а второй – для исследования процесса СВС в реакционных смесях $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{:В:С}$.

В настоящей работе использовали конструкционную углеродистую сталь 20, химический состав которой представлен в табл.1.

Таблица 1. Химический состав стали 20 (ГОСТ 1050-88), мас%

Fe	Mn	Si	Ni	Cr	Cu	C	As	S	P
около 98	0,35-0,65	0,17-0,37	до 0,25	до 0,25	до 0,25	0,17-0,24	до 0,08	до 0,04	до 0,04

Электронно-лучевое борирование. Для проведения эксперимента использовалась электронно-лучевая установка специальной конструкции [8], которая укомплектована мощной электронной пушкой на термокатодах ЭПА-60-04.2 с блоком управления БУЭЛ и высоковольтным выпрямителем В-ТПЕ-2-30к-2У ХЛ4. Электронная пушка ЭПА-60-04.2 содержит катодную камеру, высоковольтный ввод с защитным кожухом, вакуумный затвор. В пушке используется вольфрамовый термокатод в форме диска диаметром 15 мм со сферической эмитирующей поверхностью.

В эксперименте использовались стальные образцы Ст20 в виде цилиндров диаметром 15 мм и высотой 7 мм. На поверхность образца наносились реакционные обмазки различных стехиометрических составов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:3В:3С}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:2В:3С}$. При воздействии на реакционную обмазку высококонцентрированных потоков энергии инициируется процесс СВС, который сопровождается выделением большого тепла. Электронно-лучевую обработку проводили в вакууме не выше 2×10^{-3} Па при удельной мощности электронного пучка $W = 5.7 \times 10^2$ Вт/мм² (диаметр электронного луча $d = 1$ мм) в

течение 1-3 мин. В результате СВС образуются твердые продукты горения, в частности бориды железа.

Результаты и их обсуждение

Карбиды хрома. В работе исследованы фазовые превращения, протекающие в стехиометрических составах, соответствующих образованию различных карбидов: $3\text{Cr}_2\text{O}_3\text{:13С}$ (Cr_3C_2), $7\text{Cr}_2\text{O}_3\text{:27С}$ (Cr_7C_3) и $23\text{Cr}_2\text{O}_3\text{:81С}$ (Cr_{23}C_6).

Процесс взаимодействия оксида хрома с углеродом очень чувствителен к давлению газовой среды, роль которой на разных этапах взаимодействия существенно изменяется. В начальный период восстановления лимитирующей стадией является кристаллохимическая перестройка оксида в низший, металл или карбид. Затем, протекает с относительно небольшой скоростью этап регенерации оксида углерода СО. В последующем, возрастает роль газификации углерода, поэтому процесс взаимодействия становится чувствительным к давлению газовой среды. К концу взаимодействия, когда заметно уменьшается поверхность реакционной зоны, при наличии избытка углерода вновь лимитирующей становится кристаллохимическая стадия.

Карбид хрома Cr_3C_2 является самым термически устойчивым соединением среди остальных карбидов, инконгруэнтно плавящихся [9, 10]. На рис.1 представлено влияние общего давления газовой фазы на температуру образования карбида Cr_3C_2 в стехиометрической смеси 6 Cr: 9 O: 13 C. Температура образования карбида Cr_3C_2 снижается с 1413 К до 713 К при снижении давления от 10^5 до 10^{-4} Па.

Весьма интересно взаимодействие оксида хрома при давлении в диапазоне от 10^{-4} до 10^5 Па. В этой области давлений наблюдается образование однофазного карбида Cr_3C_2 , который далее разлагается. При этом хром переходит в газовую фазу, а остающийся остаток конденсированного углерода в виде кластеров появляется в газовой фазе при более высокой температуре (рис.1).

Рис. 1. Температуры образования карбида Cr_3C_2 в стехиометрической смеси 6Cr:9O:13C

Бориды хрома. Исследованы условия образования боридов хрома CrB , Cr_5B_3 , Cr_3B_4 и CrB_2 в стехиометрических составах.

Наиболее интересны результаты построения фазовых равновесий в тройной системе Cr_2O_3 -В-С при различном давлении.

При расчетах определяли адиабатические температуры горения T_{ad} и оценивали равновесные составы реагирующих веществ при T_{ad} и охлаждении ниже точек кристаллизации продуктов, которые имеются в жидком состоянии.

Например, процессы образования карбидов и боридов хрома протекают с выделением значительного количества энергии, тем самым повышая температуру в

системе до 2000÷2150 К ($P=10^5$ Па) и 1600÷1725 К ($P=10^{-3}$ Па) (рис.2).

Установлена последовательность химических превращений, протекающих при синтезе боридов, а именно, «оксиды→карбиды→низшие бориды→высшие бориды». Было установлено, что в системе Cr_2O_3 -В-С температура начала образования боридов (Cr_2B , Cr_5B_3 , CrB , Cr_3B_4 , CrB_2) зависит от общего давления в системе. Так, при давлении 10^5 Па взаимодействие Cr_2O_3 с различными боридующими компонентами (B_2O_3 , B_4C , В) начинается при температурах 1500-1600 К, а при давлении 10^{-2} - 10^{-3} Па температура снижается до 600-800 К.

На рис.3 представлены изотермические разрезы в системе Cr_2O_3 -В-С.

а

б

Рис.2. Взаимодействие в системе Cr_2O_3 -B-C ($P=10^5$ Па): а - изотермы; б - равновесный состав конденсированной фазы

473 К

673 К

773 К

873 К

Рис. 3. Изотермические сечения в системе Cr_2O_3 -B-C при давлении $P=10^{-3}$ Па

Рис. 4. Фазовые равновесия в составе $\text{Cr}_2\text{O}_3:4\text{B}:3\text{C}$ (CrB_2) при давлении $P=10^{-3}$ Па: а- конденсированная фаза; б- газовая фаза

Рассмотрены фазовые превращения, протекающие в стехиометрических составах, соответствующих образованию различных боридов: $\text{Cr}_2\text{O}_3:4\text{B}:3\text{C}$ (CrB_2), $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{B}:\text{C}$ (CrB). Установлено, что борид CrB_2 разлагается при температуре 1533 К при давлении $P=10^{-3}$ Па.

Поскольку предполагалось формирование композиционного слоя борида CrB_2 на поверхности углеродистой стали 20, то с учетом возможного

взаимодействия бора с металлической основой с образованием боридов Fe_2B и FeB необходим избыток против стехиометрического состава. Увеличение содержания бора в реакционной смеси до 30 мас.% приводит к максимальному выходу борида CrB_2 в слое толщиной 100 мкм (рис.5). Следует отметить, что в стехиометрической смеси $\text{Cr}_2\text{O}_3:4\text{B}:3\text{C}$ (CrB_2) должно содержаться 19 мас.% бора.

Рис. 5. Влияние содержания бора на выход боридов хрома в композитном слое толщиной 100 мкм на стали 20

Рис. 6. Фазовые равновесия $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{B}:\text{C}$ с 30 мас.% В

Композиционные слои боридов синтезировали и формировали на поверхности образцов из углеродистой стали 20. Поскольку термодинамические расчеты показали значительный вынос бора

в газовую фазу (рис.4.б), то синтез боридов хрома осуществляли под защитным слоем оксида бора B_2O_3 .

Наиболее интересно строение слоев на основе борида CrB_2 из реакционных

обмазок $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{:B:Cs}$ защитой оксида бора B_2O_3 и без (рис. 7). Получены однородные по толщине (400-750 мкм) слои эвтектического типа, без больших областей включений. Имеются небольшие овальные серые

включения дендритного типа, которые располагаются в определенном порядке и содержание хрома в них не превышает 0,19 мас. % (рис. 7.б).

Рис. 7. Строение боридных слоев на поверхности стали 20: а) - CrB_2 , б, в)- $\text{CrB}_2+\text{B}_2\text{O}_3$, а)- $\times 250$, б)- $\times 300$

Исследование строения и определение химического состава слоя CrB_2 , сформированного под защитным слоем оксида B_2O_3 выявило его сложное строение. Особенности строения слоя $\text{CrB}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ проявляются в упорядоченном расположении светлых, светло-серых овальных включений в темно-сером эвтектическом поле слоя. Включения неоднородны по всему объему и содержат разные количества хрома. Металлическая основа (сталь 20) и боридный слой отделены друг от друга переходной тонкой зоной, в которой находятся атомы Fe и Cr. В светлых и светло-серых включениях обнаруживается присутствие 2,3-2,7 мас. % Cr. В светлых включениях не фиксируется присутствие атомов Mn.

Фазовый состав слоев боридов хрома сложен, можно определить присутствие следующих фаз: хромированный феррит $\alpha\text{-Cr}_{0,03}\text{Fe}_{0,97}$ (PDF 03-065-4607, Пр.гр. *Im3m*, с объемно-центрированной кубической ячейкой $a=0,286920$ нм, $z=2$), $(\text{Cr,Fe})\text{B}$ (PDF 00-051-1410, Пр.гр. *Fddd*, параметры ромбической элементарной ячейки $a=1,45349$, $b=0,7303$, $c=0,42149$ нм, $z=16$).

Таким образом, в результате электроннолучевого борирования

формируются дисперсно-упорядоченные структуры, представляющие большой практический интерес. Кроме того, исследования системы Fe-Cr-B (в слое) показали, что в неравновесных условиях могут образовываться метастабильные, термодинамически устойчивые фазы и аморфные сплавы.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта программ фундаментальных исследований СО РАН № 0336-2016-0005 № II 9.3.1.

Литература

- [1] Иванов Ю.Ф., Колубаева Ю.А. Корнет Е.В., Громов В.Е. // Известия вузов. Черная металлургия. - 2009. - №4. - С.23-27.
- [2] Kyuhong Lee, Duk-Hyun Nam, Sunghak Lee, Choongnyun Paul Kim. Hardness and wear resistance of steel-based surface composites fabricated with Fe-based metamorphic alloy powders by high-energy electron beam irradiation // Materials Science and Engineering. – 2006. - A 428. - С. 124–134.
- [3] ZhengLva, Hanguang Fu, Jiandong Xing, Shengqiang Ma, Ying Hu. // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – 662. – С. 54-62.
- [4] Thermodynamics and Kinetics in Materials Science: A short Course / B. S.

Bokstein, M. I. Mendelev, D. J. Srolovitz. – Oxford: Oxford University Press. - 2005. – 326 p.

[5] Белов, Г. В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы. – М.: Научный мир, 2002. – 184 с.

[6] Shiryaev, A. Thermodynamics of SHS processes: An advanced approach // International Journal of SHS. – 1995. – № 4. – P. 351–362.

[7] Трусев Б.Г. Компьютерное моделирование фазовых и химических равновесий // Московский государственный технический университет Н.Э. Баумана. [Электронный ресурс]. — Режим доступа:

<http://engbul.bmstu.ru/doc/483186>. Инженерный вестник. 77-48211/483186 08.12.

[8] Семенов А.П., Смирнягина Н.Н., Сизов И.И. // Технология металлов. – 2001. - №4. - С.32-34.

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

[10] Самсонов Г.В., Косолапова Т.Я. Домасевич Л.Т. Свойства, методы получения и области применения тугоплавких карбидов и сплавов на их основе. Киев: 1974. – 208 с.