Электронно-лучевые процессы в синтезе боридных покрытий (FeB и Fe₂B) в вакууме, их фазовый состав, строение и свойства

Д.Э. Дашеев, Н.Н. Смирнягина
Институт физического материаловедения СО
РАН 670047 Улан-Удэ, Россия
e-mail: fokter@mail.ru

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-148-152

Сформированы наноструктурированные слои боридов железа на поверхности углеродистой стали Ст3. Образцы изготовлены из стали Ст3 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 железа Fe₂O₃, бор и углерод, зажигался процесс СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез), в следствии на поверхности стали формировались продукты горения СВС, которые наплавлялись на поверхность образца. В результате образовывался наноструктурированный боридный слой толщиной до 350 мкм, содержащий FeB и Fe₂B. Изучены прочностные свойства наноструктурированных боридных слоев, проведен анализ фазового состава и строения. Слои имеют дендритную структуру, эвтектику, округлые включения с микротвердостью 1200-1300 МПа. Проведено моделирование процессов электроннолучевого борирования, составлены тепловые поля и изучены условия формирования боридных слоев.

Введение

Модифицирование поверхности металлов и сплавов позволяет увеличивать срок службы и повысить надежность работы различных деталей машин и инструментов [1]. Существует множество методов и способов повышения качественных характеристик поверхностных слоев, таких как прочность, изностойкость, твердость, пластичность, коррозионная стойкость и т.д. Одним из способов является электронно-лучевое борирование. Борированию можно подвергать практически все сплавы на основе железа, но при этом следует учитывать, что химический состав борлирующих компонентов существенно влияет на строение и глубину слоя [2]. Небольшие добавки бора вызывают значительное измельчение зерен, резкое улучшение прокаливаемости, повышение жаропрочности в результате упрочнения границ зерен боридами.

Методика и эксперимент

Модель термодинамического равновесия широко используется в научной и производственной практике при изучении поведения сложных по химическому составу систем при повышенных температурах, когда существенную роль играют химические и (или) фазовые превращения. В химико-

технологических процессах, в металлургии, экологии основной задачей моделирования является определение состава компонентов и фаз. Достоинство термодинамического метода заключается в его универсальном характере, позволяющем исследовать произвольные по химическому составу системы на основании одной только справочной информации о термохимических и термодинамических свойствах индивидуальных веществ — компонентов равновесия [3].

Термодинамическое моделирование в системе Fe-B-C-O₂ выполнено с использованием программного комплекса TERRA [4]. Расчеты проведены в температурном интервале 373 – 1873 К для общего давления в системе в диапазоне 10^5 – 10^{-3} Па. Исследовали возможные взаимодействия с участием Fe, Fe₂O₃, B₂O₃, B, B₄C и C. В расчетах учитывали оксиды Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO, B₂O₃, CO, CO₂; карбиды Fe₃C, B₄C и бориды Fe₂B, FeB. На рис. 1.а приведен концентрационный тетраэдр системы Fe-B-C-O₂, а на рис.1.б представлена тройная система Fe₂O₃-B-C. На них проведены квазибинарные разрезы с образованием боридов железа, а так разрезы, в которых протекают обменные процессы.

Установлены поля кристаллизации сосуществующих фаз, а также влияние температуры и давления на их поведение (рис. 2). Исследованы фазовые равновесия в

системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-B-C}$.

Было установлено, что температура начала образования боридов Fe_2B и FeB зависит от общего давления в системе. Так, при давлении 10^5 Па взаимодействие Fe_2O_3 с различными борирующими

компонентами (B_2O_3 , B_4C , В) начинается при температурах 1500-1600 К (Рис.3), а при давлении $10^{-2}\text{-}10^{-3}$ Па температура снижается до 800 К (Рис.4).

Рис.1. Концентрационный тетраэдр системы Fe-B-C-O_2 : а – общий вид, б – вид на плоскость $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-B-C}$

Рис.2. Изотермические разрезы в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-B-C}$ при давлении 10^{-3} Па.

Рис.3. Состав конденсированной фазы в составе Fe_2B ($4\text{Fe}:2\text{B}:6\text{C}:3\text{O}_2$) при давлении 10^5 Па

Рис.4. Состав конденсированной фазы в составе Fe_2B ($4\text{Fe}:2\text{B}:6\text{C}:3\text{O}_2$) при давлении 10^{-3} Па

Электронно-лучевое борирование. Для проведения эксперимента использовалась электронно-лучевая установка специальной конструкции [5], 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 (Ст 3, 45) в виде цилиндров диаметром 15 мм и высотой 7 мм. На поверхность образца наносились реакционные обмазки различных стехиометрических составов $\text{Fe}_2\text{O}_3:3\text{B}:3\text{C}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3:2\text{B}:3\text{C}$. 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. При давлении 10^{-3} Па, температура образования боридов железа составляет около 800 К, что позволяет формировать слой не расплавляя поверхность стали, но при воздействии электронного пучка и выделения большого количества энергии при СВС, образуется тонкий слой (5-7 мкм) расплава на поверхности стали. В данный расплав внедряются твердые частицы боридов и равномерно распределяются по всему объему расплава. После прекращения воздействия электронным пучком начинается процесс кристаллизации, в результате которого формируется дендритоподобная структура слоя. Дендриты растут вдоль отвода тепла перпендикулярно тепловым полям (рис 5). Слои имеют четкую границу между основой и самим слоем.

Результаты и их обсуждение

Исследование строения сформированных слоев подтвердило наплавленный характер формирования слоев на основе боридов железа. Микроструктура показывает характер кристаллизации боридного слоя. На фотографиях, сделанных с помощью микроскопа METAM PB-22 с программным комплексом NEXSYS Image Expert для обработки и анализа изображений, отчетливо видна граница между слоем и основой, а также наблюдается зона теплового воздействия электронного пучка. Толщина же всего слоя достигает 250 мкм.

Исследование микротвердости полученных слоев показывают, что наибольшей твердостью отличаются бориды FeB, их микротвердость составляет в среднем 1200-1500 МПа. Микротвердость боридов Fe₂B – 1100-1300

МПа. Отдельные частицы, расположенные на поверхности слоя наиболее твердые, микротвердость которых достигает 3000-3500 МПа. Толщина этого слоя достигает 10 мкм (рис 4, б). Микротвердость измеряли при помощи микротвердомера ПМТ-3 по методу Виккерса (рис 6).

Рис.5. Микроструктура сформированных боридных слоев Fe₂B из реакционных смесей Fe₂O₃:3B:3C.

Рис.6. Исследование микротвердости сформированных боридных слоев.

На рисунке 7 представлен сравнительный анализ износостойкости поверхности стали 3 после различных методов обработки. Исследование износостойкости выполнены 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). Диск был изготовлен из углеродистой стали У8А и закален до 64 HRC.

Рис.7. Исследование износостойкости сформированных боридных слоев. Износ стали Ст3: 1 – исходный; 2- электронно-лучевая обработка (ЭЛО); 3- твердофазное борирование (ХТО); 4- твердофазное борирование+ЭЛО; 5- электронно-лучевое борирование; 6- FeB ($\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{B}+\text{C}$), 7- Fe_2B ($\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{B}+\text{C}$)

Закключение

В данной работе представлена модель формирования боридов железа, проведен анализ тепловых процессов и рассмотрены фазовые равновесия в реакционных смесях, содержащих оксид железа Fe_2O_3 , бор и углерод. Исследована и установлена последовательность химических реакций в процессе синтеза боридов, а именно «оксиды → карбиды → низшие бориды → высшие бориды». Преимуществом использования программы Tegra в моделировании фазовых превращений при высоких температурах заключается в ее универсальном характере, который позволяет рассматривать и исследовать произвольные по химическому составу системы на основании только справочной информации о термохимических и термодинамических свойствах индивидуальных веществ.

Также исследованы прочностные характеристики полученных слоев боридов

железа, которые констатируют увеличение на порядок микротвердости и износостойкости.

Работа выполнена в рамках проекта программ фундаментальных исследований СО РАН №0336-2016-0005.

Список литературы

- [1] Дашев Д.Э., Семенов А.П., Смирнягина Н.Н. // Химическая физика и мезоскопия. 2012. Том 14, №3. С. 417–421.
- [2] Войнов Б.А. Износостойкие сплавы и покрытия. М.: Машиностроение, 1980, С. 41.
- [3] Трусов Б. Г. // Инженерный журнал: наука и инновации. 2012. №1 (1). С. 240-249.
- [4] Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. - М.: МГТУ имени Н.Э. Баумана, 2013. 96 с.
- [5] Dasheev D.E. et al. // Journal of Physics: Conference Series. 2015. Vol. 652. 012002.