PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE

V.21, No.2 (2020) pp. 355-360

DOI: 10.15330/pcss.21.2.355-360

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА Т. 21, № 2 (2020) С. 355-360

УДК 532.696:621.92

ISSN 1729-4428

О.В. Сухова

Вплив вмісту вуглецю та швидкості охолодження на структуру високобористих сплавів Fe–B–C

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Дніпро, Україна, sukhovaya@ukr.net

У роботі досліджено структурний та фазовий склад високобористих сплавів Fe–B–C в області концентрацій 9,0 - 16,0 % В, 0,001 - 1,7 % С, Fe – залишок (у мас. %). Швидкість охолодження сплавів становила 10 - 10^3 К/с. Використано методи кількісного металографічного, рентгеноструктурного, мікрорентгеноспектрального і диференціального термічного аналізів. Встановлено, що максимальна розчинність вуглецю в гемібориді Fe₂B становить 0,55 %, а в монобориді FeB – 0,41 %. Залежно від структури можна виділити сплави, що належать до двофазної перитектичної (Fe₂(B,C) + Fe(B,C)), двофазної перитектико-евтектичної (Fe₂(B,C) + Fe(B,C)) та трифазної перитектико-евтектичної (Fe₂(B,C) + Fe₂(B,C)) в евтектичної цосліджених сплавів пояснено переходом перитектичної реакції L + Fe(B,C) \rightarrow Fe₂(B,C) в евтектичну реакцію L \rightarrow Fe(B,C) + Fe₂(B,C) в інтервалі температур 1623 - 1583 К у присутності вуглецю. Збільшення швидкості охолодження з 10 до 10³ К/с супроводжується подрібненням структурних складових, зміною їх об'ємного вмісту, збільшенням мікротвердості та коефіцієнта тріщиностійкості.

Ключові слова: структура, швидкість охолодження, кристалізація, фазові перетворення, мікромеханічні характеристики.

Подано до редакції 05.02.2020; прийнятј до друку 15.06.2020.

Вступ

Сплави Fe-В привертають увагу спеціалістів завдяки високій твердості, зносостійкості, стійкості до окиснення та жаростійкості [1-4]. Крім того, ці сплави не потребують дорого вартісних виробничих витрат [5]. Така комбінація властивостей обумовлює широкий спектр галузей застосовування сплавів, наприклад для отримання зносо- і корозійностійких покриттів [6-8]. Однак дотепер існують розбіжності щодо фазового та структурного складу сплавів Fe-B в області концентрацій бору від 9 до 16 мас. %. Так, автори [9] вважають, що ці сплави мають перитектичну структуру, яку утворюють первинні кристали FeB і фаза Fe₂B, яка кристалізується за перитектичною реакцією $L + FeB \rightarrow Fe_2B$. Автори [10] повідомили про можливе існування евтектики Fe₂B–FeB у структурі сплавів Fe-B. Вони стверджували, що після загартування з рідини в сплаві Fe-9 %В відсутня фаза FeB. З цього був

зроблений висновок, що фаза Fe₂B кристалізується не за перитектичною, а за евтектичною реакцією.

Описані розбіжності щодо структурного складу сплавів Fe-В можуть бути пов'язані з впливом домішок, перш за все, вуглецю на процеси структуроутворення в сплавах Fe-В [11]. Залізо активно взаємодіє з вуглецем. Цей елемент легко адсорбується при виплавці зразків із повітря і є природньою домішкою в сплавах Fe-B. Фазовий склад сплавів Fe-B-C в області концентрацій від 9 -16 мас. %. описаний в роботах [12, 13]. Автори [13] врахували розчинність близько 2 ат % вуглецю в боридах заліза і виділили на діаграмі стану сплавів три трифазні області, а саме: $(FeB + Fe_2B + C)$, $(B + FeB + B_4C), (B_4C + FeB + C).$ Однак, автори [12] не повідомили про можливі реакції за участю вказаних фаз, що відповідають за формування структури сплавів, а автори [13] не підтвердили очікувані реакції експериментально. Крім того, з огляду на можливе застосування цих сплавів у широкому діапазоні швидкостей охолодження під час металургійного циклу, що включає технологію кристалізації, важливим є краще розуміння залежності мікроструктури сплавів Fe–B–C від швидкості охолодження. До того ж, у багатьох випадках експлуатація сплавів Fe–B передбачає їх контакт з вуглецевмісними середовищами. Тому в роботі досліджували вплив вуглецю та швидкості охолодження на процеси структуроутворення сплавів Fe–B–C концентраційного трикутника Fe₂B–FeB–C.

I. Методика дослідження

Сплави Fe-B-C, що містили 9,0 - 16,0 % B, 0,001 – 1,7 % C, Fe – залишок (у мас. %), отримували сплавленням хімічно чистих елементів (99,93 % -99,99 %) в алундових тиглях у печі Таммана. Швидкість охолодження сплавів становила 10-10³ К/с. Вміст хімічних елементів визначали методом рентгенофлюоресцентного аналізу на установці СЕФ-01-М «Спрут». Локальний хімічний склад фаз вимірювали на растровому електронному мікроскопі JSM-6491LV 3 використанням енергодисперсійного аналізатора. Мікроструктуру сплавів вивчали на оптичному мікроскопі «Neophot». Кількісні металографічні дослідження виконували на структурному аналізаторі «Еріquant». Ідентифікацію фаз проводили методом рентгеноструктурного аналізу на апараті ДРОН-УМ з використанням характеристичного випромінювання CuK_{α} . фазових Температури перетворень визначали методом диференціального термічного аналізу (ДТА). Криві охолодження записували за швидкості охолодження зразків 5 К/хв. Мікротвердість за Вікерсом (Н_µ) оцінювали за результатами не менш, ніж 10 вимірювань, а коефіцієнт тріщиностійкості (K_{1C}) фаз розраховували за результатами вимірювання розміру зони крихкого руйнування на приборі ПМТ-3.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Основними фазами, що утворюють структуру сплавів Fe-B-C у концентраційному діапазоні 9,0 -16,0 % B, 0,001 - 1,7 % C, є тверді розчини Fe(B,C) та Fe₂(B,C) (табл. 1). Максимальна розчинність вуглецю гемібориді заліза Fe₂B, визначена методом в рентгеноспектрального мікроаналізу. становить 0,55 %. Вміст вуглецю в фазі Fe(B,C) не перевищує 0.41 %. Зі збільшенням швидкості охолодження з 10 до 10³ К/с відхилення параметрів кристалічних граток від табличних значень збільшуються (табл. 2). Можна припустити, що при цьому створюються умови для збільшення розчинності вуглецю в боридах заліза. У разі перевищення межі розчинності вуглецю в боридах FeB та Fe₂B у структурі з'являється вільний графіт (табл. 1).

Залежно від концентрації вуглецю в досліджених сплавах Fe–B–C відбуваються наступні структурні зміни. У структурі двофазних перитектичних сплавів Fe–B–C за вмісту вуглецю 0,001 - 0,165 % спостерігаються первинні дендрити фази Fe(B,C) на

Таблиця 1

Вілив вмісту вуглецю на фазовий та структурний склад сплавів те-b-с									
Вміст вуглецю (у мас. %)	Структура	Фазовий склад	Структурний склад						
0,01 - 0,165	Двофазна перитектична	$Fe_2(B,C), Fe(B,C)$	$Fe_2(B,C), Fe(B,C)$						
0,17 - 0,5	Двофазна перитектико-	$\mathbf{F}_{\mathbf{a}}$ (B C) $\mathbf{F}_{\mathbf{a}}$ (B C)	$Fe_{2}(B,C), Fe(B,C),$						
	евтектична	$\operatorname{Fe}_2(\mathbf{D},\mathbf{C}), \operatorname{Fe}(\mathbf{D},\mathbf{C})$	евтектика Fe ₂ (B,C)–Fe(B,C)						
0,55 - 1,7	Трифазна перитектико-	$F_{e}(BC) = F_{e}(BC) C$	Fe ₂ (B,C), Fe(B,C), C, колонії Fe ₂ (B,C)–C,						
	евтектична	$\operatorname{Pe}_2(\mathbf{D},\mathbf{C}),\operatorname{Pe}(\mathbf{D},\mathbf{C}),\operatorname{C}$	евтектика Fe ₂ (B,C)–Fe(B,C)–C						

Вплив вмісту вуглецю на фазовий та структурний склад сплавів Fe–B–C

Таблиця 2

Вплив вмісту вуглецю (у мас. %) та швидкості охолодження на параметри кристалічної ґратки фаз Fe₂(B,C) та Fe(B,C) у сплаві Fe – 10,1 % B–C

Вміст	Швидкість	Fe ₂ B (тетрагональна гратка)			FeB (ромбічна гратка)		
у сплаві	бхолодження, К/с	a, Å	c, Å	c/a	a, Å	b, Å	c, Å
0,1	10	5,1112± 0,0031	4,2442± 0,0075	0,8304	5,5057± 0,0023	4,0614± 0,0096	2,9517± 0,0042
	10 ³	5,1109± 0,0038	4,2495± 0,001	0,8315	5,5041± 0,0052	4,0596± 0,0106	2,9501± 0,0037
0,7	10	5,1141± 0,0040	4,2241± 0,0137	0,8250	5,4803± 0,0115	4,0401± 0,0051	2,9579± 0,0055
	10 ³	5,1121± 0,0020	4,2393± 0,0055	0,8293	5,4778± 0,0031	4,0362± 0,0021	2,9595± 0,0012
1,6	10	5,1149± 0,0019	4,2245± 0,0120	0,8259	5,4805± 0,0018	4,0397± 0,0011	2,9582± 0,0007
	10 ³	5,1132± 0,0031	4,2356± 0,0059	0,8284	5,4737± 0,0046	4,0345± 0,0037	2,9614± 0,0016



Рис. 1. Мікроструктура сплаву Fe–12,1%B–0,1%C (х300): a – V_{охол}=10 K/c; б – V_{охол}=10³ K/c.



Рис. 2. Термограми сплавів Fe– 12,1 % B – 0,1 % C (а), Fe – 10,8 % B – 0,3 % C (б), Fe – 11,0 % B – 1,24 % C (в): $1 – \Delta T(\tau)$; $2 - T(\tau)$.

фоні твердого розчину Fe₂(B,C), що утворюється за перитектичною реакцією $L + Fe(B,C) \rightarrow Fe_2(B,C)$ (табл. 1, рис. 1). У сплавах, склад яких близький до перитектичної точки, фаза $Fe_2(B,C)$ також кристалізується безпосередньо з рідини через малий вміст первинної фази Fe(B,C). Результати термічного аналізу свідчать про зниження температури перитектичної реакції до 1653 - 1643 К у присутності вуглецю (рис. 2,а). Зареєстрований при 1398 К слабкий екзотермічний термічний ефект може бути пов'язаний з поліморфним перетворенням β- $Fe(B,C) \to \alpha$ -Fe(B,C) [4]. При збільшенні вмісту вуглецю з 0,01 % до 0,165 % вміст фази Fe(B,C) збільшується в середньому на 10 об.%, що може вказувати як на полегшення зародження цієї фази, так і на гальмування перитектичної реакції.

Підвищення швидкості охолодження з 10 до 10^3 К/с викликає подрібнення структурних складових двофазних перитектичних сплавів (рис. 1, б). Діаметр (d) дендритних гілок 2-го порядку для кристалів Fe(B,C) змінюється зі збільшенням швидкості охолодження (V_{охол}) за наступною залежністю: ln $d = -0.55 \cdot \ln V_{\text{охол}} + 3.0$. Параметри кристалічної гратки при утворенні твердих розчинів вуглецю в боридах Fe₂B та FeB з підвищенням швидкості охолодження практично не змінюються (табл. 2). Вміст фази Fe(B,C) при цьому збільшується в

середньому на 12 об.%, а фази Fe₂(B,C) відповідно зменшується. Мікротвердість фаз підвищується як зі збільшенням вмісту вуглецю, так і швидкості охолодження сплавів.

У разі збільшення вмісту вуглецю з 0,17 до 0,5 % у структурі двофазних перитектико-евтектичних сплавів Fe–B–C окрім фаз Fe₂(B,C) та Fe(B,C) утворюється подвійна евтектика Fe₂(B,C)–Fe(B,C), що має стрижневу морфологію (табл. 1, рис. 2, а) [14]. Базовою фазою та фазою, що веде евтектичну кристалізацію, є фаза Fe(B,C). Появу цієї евтектики також підтверджують автори [15], однак у роботі не вказаний механізм кристалізації евтектики в сплавах, структура яких за діаграмою стану повинна бути перитектичною.

Об'ємний вміст евтектики $Fe_2(B,C)$ –Fе(B,C) зменшується зі збільшенням концентрації бору в сплавах. Підвищення швидкості охолодження в інтервалі 10–700 К/с спочатку приводить до збільшення вмісту евтектики та її подрібнення (рис. 2,6). Подальше збільшення швидкості охолодження до 10^3 К/с викликає зменшення кількості цієї структурної складової. При цьому мікротвердість евтектики підвищується з $17,5 \pm 0,2$ ГПа до $19,0 \pm 0,5$ ГПа.

Подвійна евтектика Fe₂(B,C)–Fe(B,C) може утворюватися в сплавах Fe–B–C у присутності



Рис. 3. Мікроструктура сплаву Fe – 10,8 % B – 0,3 % C (х300): a – V_{охол} = 10 К/с; б – V_{охол} = 700 К/с.



Рис. 4. Мікроструктура (х300) сплавів Fe – 9,1 % B – 1,45 % C (а, б), Fe – 12,3 % B – 0,82 % C (в, г), Fe – 14,3 % B – 0,8 % C (д, е): а, в, д – V_{охол} = 10 К/с; б, г, е – V_{охол} = 10³ К/с.

вуглецю внаслідок неперервного переходу перитектичної реакції $L + Fe(B,C) \rightarrow Fe_2(B,C)$ в евтектичну $L \rightarrow Fe(B,C) + Fe_2(B,C)$ в інтервалі 1623 - 1583 К (рис. 2,б). Методом температур гартівного мікроструктурного аналізу (стопзагартування) встановлено, що первинні кристали Fe(B,C) при досягненні температури перитектичної реакції за температури 1633-1623 К спочатку розчиняються з утворенням фази Fe₂(B,C). З накопиченням бору і вуглецю в рідині ступінь розчинення зменшується і в області перитектикоевтектичного переходу міжфазна границя дендритів Fe(B,C) стабілізується. Розчинення припиняється і в присутності фази Fe(B,C) з рідини починає кристалізуватися фаза Fe₂(B,C). Перехід складу рідини в евтектичну область супроводжується її двофазним розпадом в інтервалі температур [16]. В результаті в структурі потрійних сплавів Fe–B–C, що містять 9,0 - 16,0 % В та 0,17 - 0,5 % С, спостерігається моноваріантна евтектика $Fe_2(B,C)$ — Fe(B,C).

Особливістю структури трифазних перитектикоевтектичних сплавів Fe-B-C, вміст вуглецю в яких підвищений з 0,5 до 1,7 %, є утворення структурних складових, що містять графіт (табл. 1, рис. 4). Глобулярні включення графіту зазвичай спостерігаються в сплавах, що містять 9,0 - 9,2 % В (рис. 4,а). Крім того, в усьому концентраційному кристалів діапазоні по границях $Fe_2(B,C)$ кристалізуються двофазні колонії Fe₂(B,C)-С (рис. 4, 2,с). Вони мають глобулярну дрібнодисперсну будову. Їх утворення пов'язане з проходженням чотирифазного перитектичного перетворення $L + Fe(B,C) \rightarrow Fe_2(B,C) + C$ [12]. Підвищення швидкості охолодження до 10³ К/с приводить до подрібнення і зменшення кількості цієї структурної складової (рис. 4, б, г, е). При збільшенні концентрації 12,0 % бору понад кількість глобулярних виділень графіту зменшується і з'являються ділянки потрійної евтектики Fe₂(B,C)-Fe(B,C)-С по границях кристалів Fe₂(B,C) (рис. 4, в). На евтектичне походження цієї структурної результати гартувального складової вказують мікроструктурного аналізу. У сплавах Fe-B-C із вмістом бору 14-16 % В потрійна евтектика не спостерігається (рис. 4,д). Підвищення швидкості охолодження до 10³ К/с викликає подрібнення структури та зменшення кількості евтектичних складових (рис. 4, б, г, е). При цьому загальна мікротвердість сплавів збільшується в середньому на 15 %, а коефіцієнт тріщиностійкості – в 2,5 рази.

Появу потрійної евтектики Fe₂(B,C)–Fe(B,C)–C у структурі досліджених сплавів Fe-B-C можна пояснити так. Як відомо, фігуративна точка чотирифазного перитектичного перетворення $L + Fe(B,C) \rightarrow Fe_2(B,C) + C$ є точкою перетинання трьох моноваріантних кривих, що відповідають двом евтектичним перетворення $L \rightarrow Fe_2(B,C) + C$ та перитектичному $L \rightarrow Fe(B,C) + C$ i одному перетворенню $L + Fe(B,C) \rightarrow Fe_2(B,C)$. Однак, якщо врахувати існування неперервного переходу трифазного перитектичного перетворення трифазне евтектичне $L + Fe(B,C) \rightarrow Fe_2(B,C)$ y перетворення $L \rightarrow Fe(B,C) + Fe_2(B,C)$, то в результаті потрапляння складу сплаву в чотирифазну евтектичну область стає можливим розпад рідини за реакцією $L \rightarrow Fe_2(B,C) + Fe(B,C) + C$ за температури 1588 K [16].

Висновки

В системі Fe–B–C у концентраційному діапазоні 9,0 - 16,0 % В, 0,001 - 1,7 % С, Fe – залишок, в інтервалі швидкостей охолодження 10 - 10³ К/с, залежно від вмісту вуглецю можна виділити сплави з двофазною перитектичною (0,001 - 0,165 % С), двофазною перитектико-евтектичною (0,17 - 0,5 % С) та трифазною перитектико-евтектичною (0,55 -1,7 % С) структурами.

Сплави з двофазною перитектичною структурою містять кристали первинної фази Fe(B,C) та фази $Fe_2(B,C)$, що кристалізується за перитектичною реакцією або безпосередньо з рідини. Підвищення швидкості охолодження сплавів до 10^3 К/с викликає подрібнення структури, збільшення об'ємного вмісту первинної фази Fe(B,C), підвищення мікротвердості та коефіцієнта тріщиностійкості фаз.

Особливістю структури двофазних перитектикоевтектичних сплавів є наявність, окрім фаз Fe(B,C) та Fe₂(B,C), евтектичних колоній Fe₂(B,C)–Fe(B,C), що мають стрижневу морфологію. Їх появу пояснено існуванням у потрійній системі Fe-B-C неперервного моноваріантного переходу перитектичного перетворення $L + Fe(B,C) \rightarrow Fe_2(B,C)$ в евтектичне перетворення $L \rightarrow Fe(B,C) + Fe_2(B,C)$ в інтервалі температур 1623 - 1583 К. З підвищенням швидкості охолодження сплавів з 10 до 700 К/с вміст евтектики збільшується. Полальше збільшення спочатку охолодження ло 10³ К/с викликає швидкості вмісту зменшення евтектики. Мікротвердість евтектики при цьому збільшується.

В трифазних перитектико-евтектичних сплавах виявлені наступні структурні складові: тверді розчини Fe₂(B,C) і Fe(B,C), графіт С, колонії Fe₂(B,C)-С і евтектика Fe₂(B,C)-Fe(B,C)-С. Появу глобулярних включень графіту та колоній Fe₂(B,C)-C пов'язано проходженням 3 чотирифазного перитектичного перетворення $L + Fe(B,C) \rightarrow$ Fe₂(B,C) + C. Кристалізацію потрійної евтектики $Fe_2(B,C)-Fe(B,C)-C$ пояснено можливістю проходження чотирифазного евтектичного перетворення $L \rightarrow Fe_2(B,C) + Fe(B,C) + C$ замість перитектичного перетворення L + Fe(B,C) \rightarrow $Fe_2(B,C) + C$ внаслідок існування неперервного переходу перитектичного перетворення $L + Fe(B,C) \rightarrow Fe_2(B,C)$ в евтектичне перетворення $L \rightarrow Fe(B,C) + Fe_2(B,C)$ в інтервалі температур. Підвищення швидкості охолодження сплавів з 10 до 10³ К/с приводить до подрібнення структури та зменшення вмісту евтектичних складових. Ϊx мікротвердість та коефіцієнт тріщиностійкості збільшуються.

Сухова О.В. – професор, д.т.н., професор кафедри експериментальної фізики.

- [1] X. Ren, H. Fu, J. Xing, Y. Yang, S. Tang, Journal of Materials Research 32(16), 1 (2017).
- [2] I.M. Spiridonova, E.V. Sukhovaya, V.F. Butenko, A.P. Zhudra, A.I. Litvinenko, A.I. Belyi, Powder Metallurgy and Metal Ceramics 2, 45 (1993).

О.В. Сухова

- [3] O. Hesse, J. Merker, M.N. Brykov, V.G. Efremenko, Tribologie und Schmierungstechnik 60(6), 37(2013).
- [4] I.M. Spiridonova, E.V. Sukhovaya, V.P. Balakin, Metallurgia 35(2), 65 (1996).
- [5] O.V. Sukhova, Metallofizika i Noveishie Tekhnologii 31(7), 1001 (2009).
- [6] I.M. Spiridonova, O.V. Sukhova, A.P. Vashchenko, Metallofizika i Noveishie Tekhnologii 21(2), 122 (1999).
- [7] O.V. Sukhova, Y.V. Syrovatko, Metallofizika i Noveishie Tekhnologii 33, 371 (2011).
- [8] E.V. Sukhovaya, Journal of Superhard Materials 35(5), 277 (2013).
- [9] K.I. Portnoi, V.M. Romashov, Powder Metallurgy and Metal Ceramics 5, 48 (1972).
- [10] E. Kneller, Y. Khan, Z. Metallkunde 78(12), 825 (1987).
- [11] I.M. Spyrydonova, Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov i Splavov 2, 58 (1984).
- [12] E. Schurmann, L. Shao-Xiong, Giessereiforschung 37(4), 121 (1985).
- [13] V. Homolova, L. Ciripova, A. Vyrostkova, J. Phase Equilibria and Diffusion 36(6), 599 (2015).
- [14] I.M. Spyrydonova, E.V. Sukhovaya, G.A. Sergeyev, Theory and Practice of Metallurgy 4-5, 57 (2006).
- [15] N.Y. Filonenko, E.Y. Beryoza, O.G. Bezrukavaya, Physics and Chemistry of Solid State 5, 168 (2013).
- [16] D.A. Petrov, Binary and Ternary Systems (Metallurgy, Moscow, 1986).

O.V. Sukhova

The Effect of Carbon Content and Cooling Rate on the Structure of Boron-rich Fe–B–C alloys

The Oles' Honchar Dniprovs'k National University, Dnipro, Ukraine, sukhovaya@ukr.net

The structural and phase composition of boron-rich Fe–B–C alloys in the concentration range of 9.0 - 16.0 % B, 0.001 - 1.7 % C, Fe – the balance (in wt. %) was investigated in this work. The cooling rate of the alloys was from 10 to 10^3 K/s. The methods of quantitative metallographic, X-ray, energy dispersive X-ray, and differential thermal analyses were applied. It was established that the maximal solubility of carbon in Fe₂B hemiboride does not exceed 0.55 %, and that in FeB monoboride – 0.41 %. The alloys that belong to two-phase peritectic (Fe₂(B,C) + Fe(B,C)) region, two-phase peritectic-eutectic (Fe₂(B,C) + Fe(B,C)) region, and three-phase peritectic-eutectic (Fe₂(B,C) + Fe(B,C)) region of the Fe–B–C phase diagram were distinguished depending on their structure. The appearance of an eutectic constituents in the investigated alloys was explained by transition of peritectic reaction L + Fe(B,C) \rightarrow Fe₂(B,C) to eutectic reaction L \rightarrow Fe(B,C) + Fe₂(B,C) within the temperature range of 1623 - 1583 K in the presence of carbon. With cooling rate increasing from 10 to 10^3 K/s, structural constituents tended to be fine, their volume fraction changed, microhardness and fracture toughness increased.

Key words: structure, cooling rate, crystallization, phase transformations, microdurometric characteristics.