Металлофиз. новейшие технол. / Metallofiz. Noveishie Tekhnol.
2013, т. 35, № 8, сс. 1101–1107
Оттиски доступны непосредственно от издателя
Фотокопирование разрешено только
в соответствии с лицензией

© 2013 ИМФ (Институт металлофизики
им. Г. В. Курдюмова НАН Украины)

Напечатано в Украине.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

PACS numbers: 61.50.Ah, 61.50.Ks, 61.72.Ff, 64.60.My, 64.70.kd, 81.30.Hd

Дослідження фазових перетворень та фазового складу стопів системи Fe–B

Н. Ю. Філоненко, О. Ю. Береза*, О. Г. Безрукава**

Державний заклад «Дніпропетровська медична академія МОЗ України»,
вул. Дзержинського, 9,
49044 Дніпропетровськ, Україна
**Дніпропетровський державний аграрний університет,*
вул. ім. Ворошилова, 25,
49600 Дніпропетровськ, Україна
***Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара,*
пр. Гагаріна, 72,
49010 Дніпропетровськ, Україна

Встановлено, що за рівноважних умов стопи системи Fe–B з вмістом бору 9,0–16,0% мас. мають дві складові: моноборид заліза FeB та борид заліза Fe_2B. Дослідження структури стопів системи Fe–B показало, що можливе утворення метастабільної фази $Fe_{57}B_{43}$.

Установлено, что в равновесных условиях сплавы системы Fe–B с содержанием бора 9,0–16,0% имеют две составляющие: моноборид железа FeB и борид железа Fe_2B. Исследование структуры сплавов Fe–B показало, что возможно образование метастабильной фазы $Fe_{57}B_{43}$.

As demonstrated, the alloys of Fe–B system with boron content of 9.0–16.0 wt.% under equilibrium conditions consist of two components: iron monoboride FeB and iron boride Fe_2B. The investigation of the structure of Fe–B system alloys reveals that the formation of $Fe_{57}B_{43}$ metastable phase is possible.

Ключові слова: моноборид заліза FeB, борид заліза Fe_2B, борид $Fe_{57}B_{43}$.

(Отримано 25 лютого 2013 р.; остаточний варіант — 4 липня 2013 р.)

1. ВСТУП

Стопи системи Fe–B мають велике практичне застосування завдяки комплексу таких унікальних властивостей як туготопкість, висока твердість, хімічна стійкість у різних аґресивних середовищах та ін.

Відомо, що в стопах системи Fe–B при вмісті бору понад 8,86% мас. при температурі 1633 К відбувається перитектичне перетворення $L + FeB \leftrightarrow Fe_2B$ [1, 8, 9, 11]. Автори робіт [2–6, 16–19] роблять припущення, що в стопах системи Fe–B утворюється моноборид заліза FeB, який може існувати в двох модифікаціях: високотемпературній β-FeB та низькотемпературній α-FeB. Відомо, що фази β-FeB та α-FeB відрізняються значенням магнетного моменту [16–19].

Великий вплив на формування фази FeB мають домішки карбону, алюмінію та ін. [7–8].

Дослідження властивостей моноборида FeB має велике теоретичне та практичне значення тому, що він утворюється не тільки в стопах на основі заліза з вмістом бору 9,0–16,0% мас., а й внаслідок процесу насичення поверхні стопів на основі заліза бором, що впливає на фізичні властивості борованого шару.

Метою даної роботи було дослідити фазові перетворення та фазовий склад стопів системи Fe–B, визначити фактори, які на них впливають.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Дослідження виконували на зразках із вмістом бору 9,3–15,0% мас., решта — залізо. Для одержання зразків використовували шихту наступного складу: залізо карбонільне (з вмістом заліза 99,95%), аморфний бор (з вмістом бору 97,5,0% мас.). Для попередження ліквації стопи виготовляли із заздалегідь ретельно перемішаних і спресованих порошків складових шихти. Витоп зразків виконували в печі Тамана з графітовим нагрівачем в алундових тиґлях в атмосфері арґону. Швидкість охолодження стопів складала 10 К/с. Для визначення хімічного складу стопу використовували хімічний та спектральний аналіз [10]. Мікротвердість фаз стопів визначали на мікротвердомірі ПМТ-3.

Для фіксації фазового складу стопів було виконано ізотермічну витримку протягом 2 годин при температурах 1200 К, 1300 К, 1400 К та 1500 К у кварцових ампулах, після розбиття яких виконали наступне охолодження стопів зі швидкістю 100 К/с.

Металографічні шліфи стопів Fe–B виготовляли за стандартними методиками із застосуванням алмазних паст. Виявлення особливостей мікроструктури щавлення шліфів стопів Fe–B виконували 4% розчином азотної кислоти в спирті та 5% розчином йоду в спирті.

Фазовий склад стопів визначали методом мікрорентґеноспектрального аналізу на мікроскопі JSM-6490, а також за допомогою оптичного мікроскопа «Неофот-21». Локальний рентґеноспектральний аналіз виконано з використанням внутрішніх еталонів. Основні результати одержано за допомогою електронного мікроскопа JSM-6490 зі сканувальною приставкою ASID-4D і енергодисперсійного Рентґенівського мікроаналізатора «Link Systems 860» з відпо-

відним програмним забезпеченням. Рентґеноструктурний аналіз здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3 у монохроматизованому FeK_α-випромінюванні при напрузі $U = 35$ кВ і анодному струмі $I = 14$ мА. Теоретичний розрахунок дифрактограм фаз виконували з використанням програми «CaRIne v. 3.1».

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

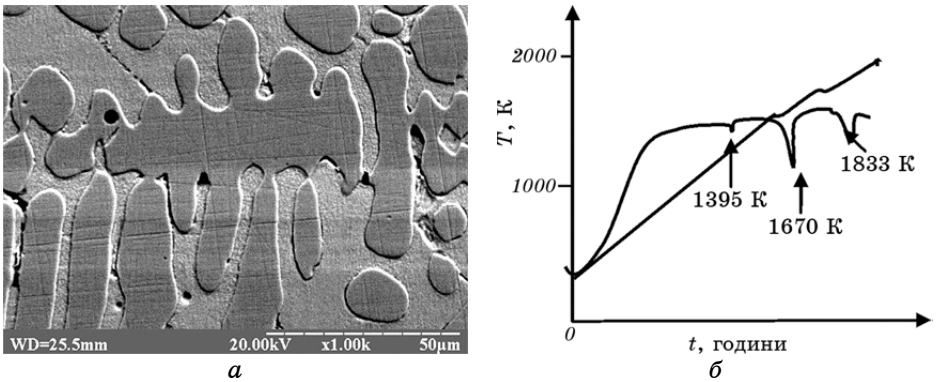
Мікроструктура стопів Fe–B у литому стані з вмістом бору в інтервалі 9,0–16,0% мас., містить округлі дендрити фази FeB, розташовані в твердому розчині на основі бориду Fe_2B (рис. 1, *а*).

Вимірювання мікротвердості боридних фаз показали, що мікротвердість моноборидy заліза склала 21,15 ГПа, а бориду заліза — 14,96 ГПа. Мікрорентґеноспектральний аналіз показав, що в моноборидi FeB вміст бору 16,2% мас., у бориді Fe_2B — 8,5% мас., решта — залізо.

Для виявлення фазових перетворень у стопах Fe–B було виконано диференційно-термічний аналіз. За його результатами в стопі з вмістом бору 13% мас. відбувається фазове перетворення $L \rightarrow FeB$ при температурі 1833 К. Утворення бориду Fe_2B відбувається внаслідок перитектичної реакції $L + FeB \leftrightarrow Fe_2B$ при температурі 1670 К. При температурі 1395 К спостерігали незначний тепловий ефект на термограмі, що свідчить про фазове перетворення, яке відбувається у FeB в твердому стані (рис. 1, *б*).

Таким чином, можна зробити припущення, що в стопах системи Fe–B крім перитектичного перетворення, при якому, внаслідок взаємодії рідини та моноборидy FeB, утворюється борид заліза Fe_2B, відбувається ще одне фазове перетворення при температурі 1395 К у твердому стані.

Автори робіт [3–6] вказують, що при температурі 1389 К відбувається поліморфне перетворення β-FeB $\rightarrow \alpha$-FeB, а в роботі [18] показа-



а *б*

Рис. 1. Мікроструктура стопу Fe–B з вмістом бору 13% мас., одержана у вторинних електронах (*а*), термограма (*б*).

но, що це фазове перетворення здійснюється в інтервалі температур 1050–1500 К. Крім того, відомо, що на фазові перетворення в стопах Fe–B мають вплив домішки карбону та інших елементів [8, 12, 20].

Результати спектрального аналізу стопів Fe–B показали, що в стопі, крім заліза та бору, присутні домішки карбону з вмістом 0,05% мас. та кремнію — 0,004% мас. Відомо, що розчинність карбону в боридах заліза мала, але більша за значенням, ніж у стопах, які досліджували в даній роботі [15–17]. Незважаючи на присутність карбону в стопі Fe–B, можна стверджувати, що його вплив на фазові перетворення незначний.

Для виявлення особливостей фазових перетворень в інтервалі температур 1200–1500 К стопи з вмістом бору 11,0–15,0% мас. нагріли, ізотермічно витримали впродовж 2 годин у кварцових ампулах при температурах 1200 К, 1300 К, 1400 К та 1500 К і охолодили зі швидкістю 100 К/с.

Ізотермічна витримка стопів за результатами мікроструктурного та рентґеноструктурного аналізів при температурах 1200 К, 1300 К та наступне охолодження зі швидкістю 100 К/с не призвели до змін фазового складу стопів.

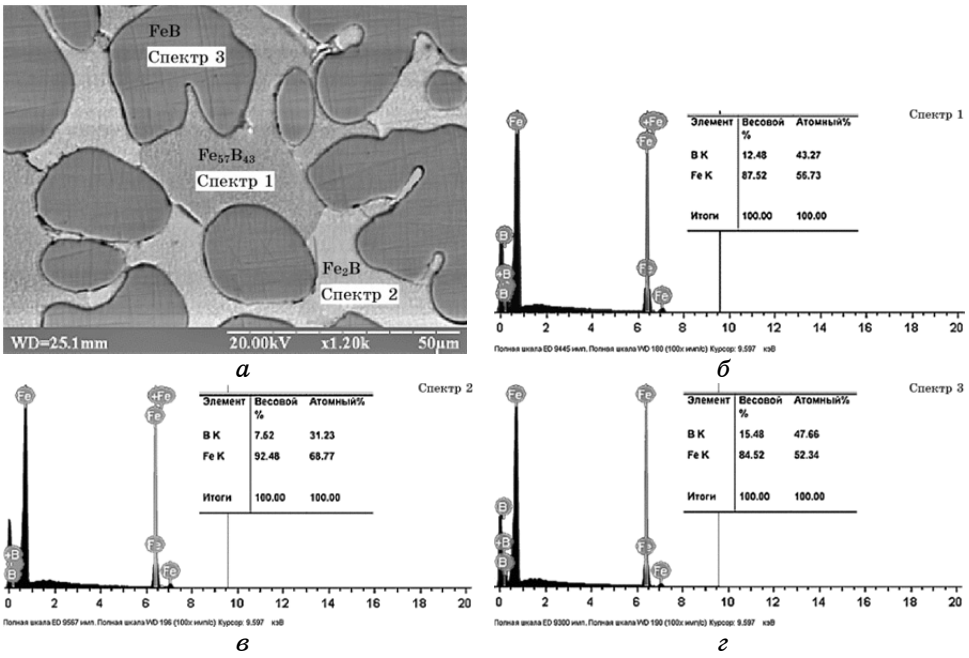


Рис. 2. Мікроструктура стопу системи Fe–B з вмістом бору 14% мас. після ізотермічної витримки та наступного швидкого охолодження, зображення одержано у відбитих електронах (*а*), криві рентґеноспектрального аналізу фази $Fe_{57}B_{43}$ (*б*), бориду Fe_2B (*в*), моноборидуFeB (*г*).

У стопах з вмістом бору 11,0–15,0% мас. після ізотермічної витримки при температурах 1400 К і 1500 К та наступного охолодження було виявлено присутність нової боридної фази (рис. 2), об'ємна частка якої в зразках склала 20–30%.

Мікротвердість моноборида після ізотермічної витримки при температурі 1400 К склала 20,44 ГПа, а бориду заліза Fe_2B — 14,25 ГПа. Мікротвердість нової боридної фази суттєво відрізнялась від мікротвердості боридів і склала 18,44 ГПа. За результатами мікрорентґеноспектрального аналізу виявлено: нову боридну фазу, яка містила заліза 87,52% мас., а бору 12,48% мас. (рис. 2, *б*), моноборид — заліза 84,52% мас., а бору 15,48% мас. (рис. 2, *г*), та борид — заліза 92,48% мас., а бору 7,52% мас. (рис. 2, *в*).

Для ідентифікації нової боридної фази було виконано рентґеноструктурний аналіз, який підтвердив припущення про появу нової фази. На дифрактограмах досліджуваних стопів системи Fe–B було виявлено лінії, які не належать жодній з відомих боридних фаз (рис. 3, *б*).

Для побудови структури та теоретичних ліній даної фази на дифрактограмі було використано програму «CaRIne v. 3.1» (рис. 3).

Розташування та інтенсивність ліній на дифрактограмі свідчать про те, що дана фаза належить до структурного типу Cr_5B_3 (рис. 3, *б*). Аналіз одержаних результатів дозволив припустити, що боридна фаза $Fe_{57}B_{43}$ має об'ємноцентровану тетрагональну елементарну комірку та просторову групу $I4/mcm$.

У стопах системи Fe–B, одержаних після лиття та після ізотермі-

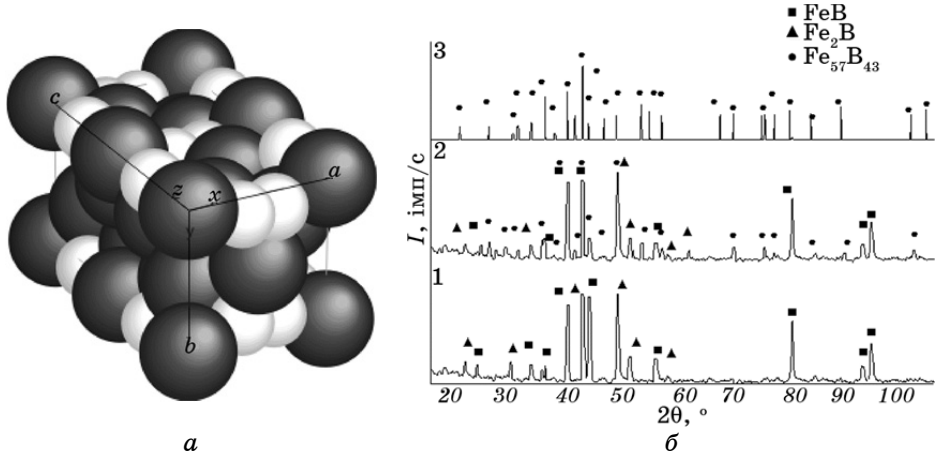


Рис. 3. Структура боридної фази $Fe_{57}B_{43}$ (*а*); дифрактограма стопу Fe–B з вмістом бору 14% мас.: 1 — після лиття, 2 — після ізотермічної витримки при температурі 1400 К та наступного швидкого охолодження, 3 — теоретична рентгенограма, розрахована у припущенні, що фаза $Fe_{57}B_{43}$ належить до структурного типу Cr_5B_3 (*б*).

чного відпалу при температурі 1400 К та охолодження з піччю, не виявлено фазу $Fe_{57}B_{43}$. Таким чином, утворення боридної фази $Fe_{57}B_{43}$ відбувається після ізотермічної витримки в інтервалі температур 1400–1500 К та наступного швидкого охолодження.

4. ВИСНОВКИ

1. Показано, що стопи Fe–B після лиття мають дві структурні складові: моноборид FeB та борид Fe_2B.
2. Встановлено, що в стопах системи Fe–B при вмісті бору 11,0–15,0% мас. при ізотермічній витримці в інтервалі температур 1400–1500 К та наступному швидкому охолодженні можливе утворення метастабільної боридної фази $Fe_{57}B_{43}$.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Н. П. Лякишев, Ю. Л. Плинер, С. И Лаппо, *Борсодержащие стали и сплавы* (Москва: Металлургия: 1986), с. 191.
2. I. M. Spiridonova, T. V. Sukhovaya, and V. P. Balakin, *Metallurgiya*, **35**, No. 2: 65 (1996).
3. Е. В. Суховая, *Вісник Дніпропетровського університету*, **16**, № 2, вип. 15: 106 (2008).
4. Ю. М. Запорожцев, И. М. Спиридонова, Е. В. Суховая, Г. А. Сахно, *Структура и свойства быстроохлажденных сплавов* (Днепропетровск: Изд. Днепропетровского гос. университета: 1988), с. 94.
5. И. М. Спиридонова, Е. В. Сухова, Г. Сергеев, *Теория и практика металлургии*, № 4/5: 57 (2006).
6. E. Kneeller and Y. Khan, *Z. Metallkd.*, **78**, No. 12: 825 (1987).
7. Ю. Б. Кузьма, П. Ф. Чабан, *Двойные и тройные системы, содержащие бор. Справочник* (Москва: Металлургия: 1990), с. 320.
8. Г. В. Самсонов, Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов, *Бориды* (Москва: Атомиздат: 1999), с. 220.
9. О. В. Заболотний, В. В. Чернієнко, *Технології органічних та неорганічних речовин та екологія*, **2**, № 4 (38): 17 (2009).
10. С. В. Твердохлебова, И. М. Спиридонова, А. М. Бондаренко, *Заводская лаборатория*, № 11: 46 (1990).
11. А. Е. Вол, *Строение и свойства двойных металлических систем* (Москва: Физматгиз: 1959), т. 1, с. 220.
12. К. И. Портной, М. Х. Левинская, В. М. Ромашов, *Порошковая металлургия*, № 8: 66 (1969).
13. А. С. Помельникова, М. Н. Шипко, М. А. Степович, *Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования*, № 3: 99 (2011).
14. Н. Ю. Філоненко, *Фізика і хімія твердого тіла*, **12**, № 2: 370 (2011).
15. Z. A. Matysina, A. M. Yeremenko, and A. L. Chuprina, *12th International Metallurgical & Material Conference (20–22 May, 2003)* (Hradec nad Moravici, Czech Republic: 2003), p. 1.
16. D. B. DeYoung and R. G. Barnes, *J. Chem. Phys.*, **62**: 1726 (1975).

17. G. A. Dorofeev, L. V. Ovechkin, E. P. Elsukov, and V. A. Barinov, *Физ. мет. металловед.*, **76**, № 4: 107 (1993).
18. S. Rades, A. Kornowski, H. Weller, and B. Albert, *Chem. Phys. Chem.*, **12**, Iss. 9: 1756 (2011).
19. V. A. Barinov, G. A. Dorofeev, L. V. Ovechkin, E. P. Elsukov, and A. E. Ermakov, *phys. stat. sol. (a)*, **123**, Iss. 2: 527 (1991).
20. Sting Rundqvist, *Acta Chem. Scand.*, **16**: 1 (1962).