

## Особенности фазообразования порошковых лигатур системы Fe—B<sub>4</sub>C в зависимости от условий синтеза

А. А. Мамонова

*Термический синтез порошковых лигатур в интервале температур 1050—1200 °С показал существенную зависимость фазообразования от плотности брикетов порошковой шихты. При синтезе более пористых брикетов (давление прессования — 450 МПа) наблюдается интенсивное образование сложных карбидов: бороцементита Fe<sub>3</sub>(B<sub>0,7</sub>C<sub>0,3</sub>) и борокарбида железа Fe<sub>23</sub>(C, B)<sub>6</sub>. Менее интенсивно образуются бориды железа Fe<sub>2</sub>B и FeB. В процессе синтеза более плотных брикетов (давление прессования — 700 МПа) формируются преимущественно бориды железа Fe<sub>2</sub>B и FeB, тогда как образование сложных карбидов бороцементита Fe<sub>3</sub>(B<sub>0,7</sub>C<sub>0,3</sub>) и борокарбида железа Fe<sub>23</sub>(C, B)<sub>6</sub> идет менее интенсивно. Термический синтез более плотных брикетов сопровождается α → γ-превращением железной основы.*

**Ключевые слова:** лигатура, технический синтез, порошок, фазовый состав, бороцементит.

Борсодержащие сплавы на основе железа благодаря их повышенной твердости, прочности и износостойкости рассматриваются как перспективные материалы для получения конструкционных износостойких сплавов. Легирование порошковых материалов значительно облегчает применение лигатур, вводимых в шихту вместо элементарных порошков [1]. В работе [2] показана возможность получения порошковых борсодержащих лигатур на основе железоуглеродистых сплавов термическим синтезом смесей порошков железа с карбидом бора. Эффективность применения таких лигатур для повышения основных физико-механических свойств спеченных порошковых сталей конструкционного назначения отмечена в работах [3, 4]. Детальный анализ дифракционных спектров синтезированных лигатур из порошковых смесей с различным исходным содержанием карбида бора выявил особенности формирования фазового состава, обусловленные как концентрацией карбида бора, так и температурой процесса [5]. Учитывая, что структурной составляющей порошковых материалов является пористость и одним из факторов, определяющим плотность материала, — давление прессования брикетов из порошковой шихты, целесообразно провести исследования влияния давления исходных брикетов на структурные составляющие синтезированных лигатур.

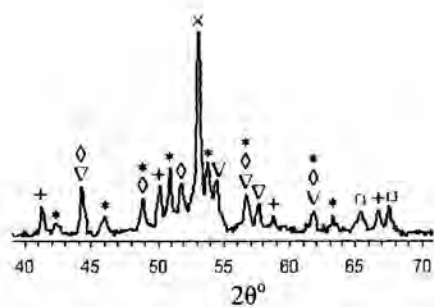
Цель работы — исследование влияния давления прессования брикетов из порошковой шихты на фазообразование и структурное состояние железной основы синтезированных лигатур.

Лигатуры различного состава получали по следующей технологической схеме [2]: порошки железа марки ПЖРЗ.160.28 (ГОСТ 9849-86) и 10% (мас.) карбида бора B<sub>4</sub>C дисперсностью меньше 63 мкм, который, по данным химического состава, содержит 20,7% С и 77,2% В, смешивали в барабане в течение 1 ч. Из полученных смесей под давлением 450 и

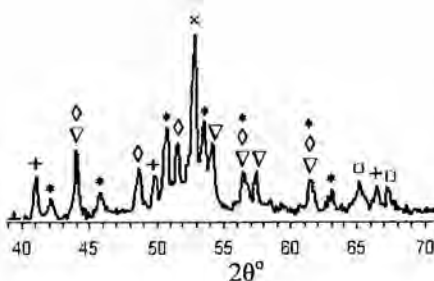
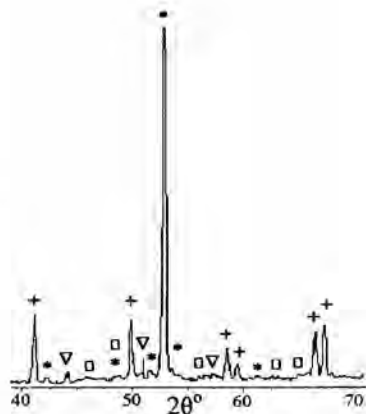
700 МПа прессовали пористые брикеты, которые спекали в муфельной печи при температурах 1050, 1100 и 1200 °С в течение 1 ч в контейнере с плавким затвором [6]. Для вытеснения избытка воздуха и создания восстановительной среды в объеме контейнера в засыпку (прокаленный глинозем) добавляли около 2,0% (по отношению к массе засыпки) парафиновой стружки. Спеченные брикеты размалывали до получения порошка синтезированной лигатуры с максимальным размером частиц до 100 мкм [2].

Изучение фазового состава и дефектности структурных составляющих исследуемых лигатур проводили методами рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного анализов (РСА). Дифрагирование образцов по отработанным режимам осуществляли на установке ДРОН-3 в отфильтрованном кобальтовом излучении. Образец во время дифрагирования вращался вокруг своей оси. Для проведения РФА съемку дифрактограмм проводили в диапазоне углов  $2\theta = 20\text{—}130$  град. При исследовании тонкой структуры железной основы  $\gamma\text{-Fe}$  более плотных лигатур дифрагировали профили рентгеновских линий 111, 222. При описании рентгеновских пиков использовали функции Гаусса и Лоренца. Методом РСА, основанного на измерении интегрального уширения профилей рентгеновских пиков, вычисляли физическое уширение ( $\beta$ , мрад) и микроискажения кристаллической решетки ( $\Delta a/a$ ) по методике [7]. При определении плотности дислокаций ( $\rho$ , см<sup>-2</sup>) использовали квадратичную зависимость плотности дислокаций от истинного уширения линий. Для проведения РФА и РСА применяли компьютерные программы.

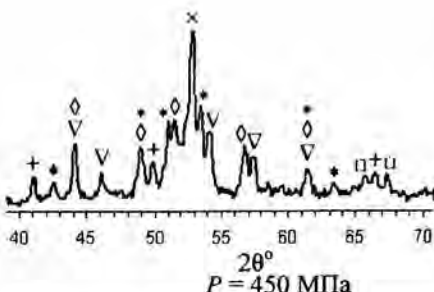
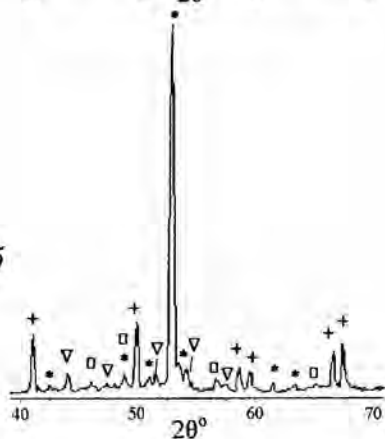
Рентгеноструктурные исследования порошков лигатур после размола спеченных брикетов указывают на заметное различие в фазовом составе сплавов, полученных при разных условиях уплотнения брикетов и их термического синтеза. На рисунке представлены фрагменты дифрактограмм лигатур, полученных термическим синтезом более пористых брикетов (давление прессования — 450 МПа) и в процессе синтеза более плотных брикетов ( $P = 700$  МПа). Как видно на рисунке, основными фазами, формирующимися в процессе синтеза более пористых брикетов ( $P = 450$  МПа) при 1050 °С, являются бороцементит  $\text{Fe}_3(\text{B}_{0,7}\text{C}_{0,3})$ , борокарбид  $\text{Fe}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$ , цементит  $\text{Fe}_3\text{C}$  и, в меньшем количестве, бориды железа  $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{FeB}$ . С повышением температуры до 1100 °С процесс синтеза активизируется. Рентгенографически это проявляется в уменьшении размытости и, соответственно, увеличении интенсивности линий карбидо-содержащих фаз и боридов железа. Из борокарбидных фаз преобладает бороцементит  $\text{Fe}_3(\text{B}_{0,7}\text{C}_{0,3})$  (рисунок, б,  $P = 450$  МПа). Некоторые изменения углового положения бороцементита  $\text{Fe}_3(\text{B}_{0,7}\text{C}_{0,3})$ , и борокарбида железа  $\text{Fe}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$  обусловлены изменением параметра решетки цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$  и карбида железа  $\text{Fe}_{23}\text{C}_6$  за счет легирования бором. В большей степени это относится к бороцементиту. Увеличение температуры спекания до 1200 °С приводит к повышению активности взаимодействия бора с карбидами типа  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_{23}\text{C}_6$ . Существенное размытие линий бороцементита  $\text{Fe}_3(\text{B}_{0,7}\text{C}_{0,3})$ , борокарбида железа  $\text{Fe}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$  и цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$  указывает на изменение количества легируемого бора в этих соединениях. Выравнивание интенсивности линий бороцементита  $\text{Fe}_3(\text{B}_{0,7}\text{C}_{0,3})_{102}$   $I = 100$  отн. ед. и



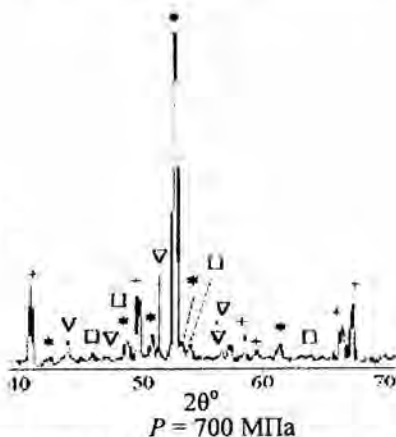
a



б



в



Фрагменты дифрактограмм спеченных лигатур при  $T = 1050$  (а), 1100 (1150) (б) и 1200 °C (в): ∇ —  $\text{Fe}_3\text{C}$ ; ∠ —  $\text{Fe}_{23}(\text{C}, \text{V})_6$ ; \* —  $\text{Fe}_3(\text{C}_{0,7}, \text{B}_{0,3})$ ; × —  $\alpha\text{-Fe}$ ; + —  $\text{Fe}_2\text{B}$ ; ∙ —  $\gamma\text{-Fe}$ ; □ —  $\text{FeB}$ .

борокарбида железа  $\text{Fe}_{23}(\text{C}, \text{V})_{6333}$   $I = 100$  отн. ед. свидетельствует о возрастании количества кубического борокарбида железа  $\text{Fe}_{23}(\text{C}, \text{V})_6$ . Заметного увеличения содержания боридов железа не наблюдается (рисунк, в,  $P = 450$  МПа). Таким образом, в процессе синтеза более пористых брикетов ( $P = 450$  МПа) интенсивно образуются бороцементит  $\text{Fe}_3(\text{B}_{0,7}\text{C}_{0,3})$  с орторомбической решеткой и борокарбид железа  $\text{Fe}_{23}(\text{C}, \text{V})_6$  с кубической кристаллической решеткой, а также цементит  $\text{Fe}_3\text{C}$  с

орторомбической решеткой с преобладанием карбоборидов. Наряду с карбидными фазами, присутствуют бориды железа  $Fe_2B$ ,  $FeB$ , количество которых с ростом температуры синтеза увеличивается незначительно. Фиксируется незначительное содержание не прореагировавшего карбида  $B_4C$  при 1050 и 1100 °С, а также свободный углерод с максимальным содержанием при 1200 °С. При всех температурах спекания рентгенографически фиксируются рефлексы  $\alpha$ -Fe.

Совершенно противоположная тенденция формирования фазового состава наблюдается в процессе синтеза более плотных брикетов ( $P = 700$  МПа). Взаимодействие элементов карбида бора при его диссоциации при 1050 °С заключается в образовании боридов железа  $Fe_2B$  с тетрагональной решеткой и  $FeB$  с орторомбической решеткой с преимущественным содержанием  $Fe_2B$  (рисунок, а,  $P = 700$  МПа). Дифракционные максимумы их четкие, наибольшей интенсивности. Рентгеновские линии карбидов незначительной интенсивности и сильно размыты, что свидетельствует о недостижении стехиометрического состава карбидов в процессе спекания. При этом в результате близких углов отражения карбида  $Fe_3C$  и карбоборидов происходит наложение и перекрытие их линий, что затрудняет точное фиксирование образовавшихся карбидов. Наиболее вероятно образование карбоборида  $Fe_3(B_{0,7}C_{0,3})$ . Повышение температуры спекания до 1150 и 1200 °С (рисунок, б, в,  $P = 700$  МПа) приводит к некоторому увеличению в количественном соотношении карбидных составляющих. Линии их отражений становятся более четкими, однако идентифицировать их на принадлежность к определенным карбидным структурным составляющим по-прежнему сложно. Наиболее достоверно наличие карбоборида  $Fe_{23}(B, C)_6$ , в небольшом количестве  $Fe_3C$  и, возможно,  $Fe_3(B_{0,7}C_{0,3})$  при 1150 °С. При спекании при 1200 °С хорошо фиксируются карбиды  $Fe_3C$  и  $Fe_3(B_{0,7}C_{0,3})$ . Однако основными фазами при взаимодействии продуктов распада карбида бора с железом, как и при 1050 °С, являются бориды железа  $Fe_2B$  с тетрагональной решеткой и  $FeB$  с орторомбической решеткой. В количественном отношении превалирует борид железа состава  $Fe_2B$ .

Существенным отличием структурного состояния синтезированных лигатур является то, что термический синтез менее плотных брикетов не сопровождается  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращением железной основы. У более плотных такое превращение происходит, на что указывает перестройка объемно центрированной решетки в гранецентрированную. При синтезе лигатур с использованием менее плотных брикетов площадь контакта между частицами железа и карбида бора достаточно мала. Поэтому углерод, высвобождающийся при разложении карбида бора в контакте с частицами железа, недостаточно активно диффундирует в железную основу, которая остается преимущественно ферритной, о чем свидетельствует отсутствие  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения в этих лигатурах. Часть углерода расходуется на образование цементита и бороцементита, некоторое его количество при этом остается в свободном состоянии. Рост плотности брикетов приводит к значительному увеличению площади контактной поверхности между частицами железа и карбида бора, следствием чего является более активное образование боридов и карбоборидов железа при разложении карбида бора, а также диффузия углерода в железную основу, что сопровождается



## Влияние температуры синтеза на структурные характеристики $\gamma$ -фазы матрицы

Температура, °C	$a$ , нм	Параметры тонкой структуры		
		$\beta_{222} \cdot 10^{-3}$ рад	$(\Delta a/a) \cdot 10^{-4}$	$P \cdot 10^{11}$ , см <sup>-2</sup>
1050	0,3621	4,3	7,50	3,68
1150	0,3626	4,9	8,60	4,80
1200	0,3631	5,8	10,29	6,78

ее  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращением. Увеличение параметра решетки железной основы  $\gamma$ -Fe с ростом температуры синтеза брикетов повышенной плотности (таблица) свидетельствует об образовании твердого раствора на основе  $\gamma$ -Fe. Кроме растворения углерода в железе, очевидно, происходит диффузия бора в решетку железа, образуется сложный твердый раствор внедрения. Показано, что в присутствии углерода в области  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения растворимость бора в железе для  $\alpha$ - и  $\gamma$ -Fe повышается [8].

Очевидно, ферритная железная основа лигатур также испытывает деформационное напряжение в связи с диффузией бора в  $\alpha$ -Fe. Анализ дифракционных спектров от синтезированных лигатур с ферритной железной основой выявил существенное уширение рентгеновской линии 220 при всех температурах синтеза. При наименьшей интенсивности линии 220 профиль ее в условиях эксперимента оказался близко к уровню фона. Вычислить параметр решетки по другим дифракционным максимумам  $\alpha$ -Fe не оказалось возможным в результате наложения линий формирующихся фаз в лигатуре. Поэтому тенденцию изменения параметра решетки лигатур с ферритной структурой фиксировали по дифракционному максимуму 110, который показал увеличение параметра решетки  $\alpha$ -Fe с ростом температуры синтеза. В связи с изложенным анализ дефектности структуры лигатур с ферритной фазой, основанный на измерении интегрального уширения профилей рентгеновских пиков, не проводили.

Анализ дефектности структуры более плотных лигатур выявил, что искажение кристаллической решетки основной  $\gamma$ -Fe-фазы обусловлено твердорастворным механизмом упрочнения. Формирование областей когерентного рассеяния не зафиксировано. С ростом температуры синтеза более плотных лигатур дефектность кристаллической решетки железной основы  $\gamma$ -Fe возрастает, поскольку возрастает диффузия бора и углерода в железо, фиксируемая параметром кристаллической решетки  $\gamma$ -Fe ( $a$ , нм) (таблица). Наличие дефектов тонкой структуры в синтезированных лигатурах приводит к повышенной активности диффузионных процессов при получении спеченных сталей. При исследовании зависимости свойств спеченных борсодержащих сталей от условий синтеза лигатур установлены уменьшение потерь бора через газовую фазу и интенсификация процесса синтеза при использовании более плотных брикетов за счет увеличения контактной поверхности между составляющими шихты. Более высокая плотность материала и, соответственно, повышенные прочностные характеристики достигаются после спекания при высокотемпературном синтезе лигатур (1200 °C) [9].

## Выводы

Процесс синтеза порошковых лигатур с 10%  $V_4C$  в шихте ( $P = 450$  МПа) в интервале температур 1050—1200 °С протекает с образованием сложных карбидов: бороцементита  $Fe_3(B_{0,7}C_{0,3})$  с орторомбической решеткой и борокарбида железа  $Fe_{23}(C, B)_6$  с кубической кристаллической решеткой. Бориды железа  $Fe_2B$  с тетрагональной решеткой и  $FeB$  с орторомбической решеткой присутствуют в небольшом количестве. Повышение температуры активизирует образование указанных фаз.

Увеличение давления прессования брикетов исходной шихты лигатур до 750 МПа существенно влияет на фазообразование в процессе синтеза лигатур в интервале температур 1050—1200 °С и протекает с преимущественным формированием боридных фаз железа  $Fe_2B$  с тетрагональной решеткой и  $FeB$  с орторомбической решеткой. Сложные карбиды: бороцементит  $Fe_3(B_{0,7}C_{0,3})$ , борокарбид железа  $Fe_{23}(C, B)_6$  фиксируются в небольшом количестве. Повышение температуры активизирует образование указанных фаз.

Термический синтез более плотных брикетов сопровождается  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращением, перестройкой ОЦК решетки в ГЦК железной основы лигатур. Кристаллическая решетка ОЦК и ГЦК железной основы синтезированных лигатур претерпевает искажение в результате облегченной миграции углерода в  $\alpha$ -,  $\gamma$ -Fe, обусловленной термодинамической активностью углерода в присутствии бора и дополнительной деформацией кристаллической решетки железа растворенными атомами бора.

1. *Острик П. Н.* *Металлургия губчатых и порошковых лигатур* / П. Н. Острик, М. М. Гасик, В. Д. Пирог. — К.: Техніка, 1992. — 127 с.
2. *Баглюк Г. А.* Термический синтез порошковых лигатур системы Fe— $V_4C$  / [Г. А. Баглюк, С. Г. Напара-Волгина, В. И. Вольфман и др.] // Порошковая металлургия. — 2009. — № 7/8. — С. 13.
3. *Напара-Волгина С. Г.* Фізико-механічні властивості та структура порошкових вуглецевих сталей с бором / [С. Г. Напара-Волгіна, Г. А. Баглюк, В. К. Кудь, Д. О. Бахонський] // Металознавство та обробка металів. — 2009. — № 2. — С. 11.
4. *Напара-Волгина С. Г.* Дослідження особливостей різних схем легування бором порошкових сталей конструкційного призначення / С. Г. Напара-Волгіна, Г. А. Баглюк, В. К. Кудь // Там же. — 2008. — № 4. — С. 16.
5. *Баглюк Г. А.* Рентгенофазовый анализ синтезированных порошковых лигатур системы Fe— $V_4C$  / Г. А. Баглюк, А. А. Мамонова, А. И. Хоменко // Металлофизика и новейшие технологии. — 2010. — 32, № 7. — С. 927—937.
6. *Федорченко И. М.* Технология спекания металлокерамических материалов без применения проточных защитных сред / И. М. Федорченко, И. Г. Слысь, Л. А. Сосновский // Порошковая металлургия. — 1972. — № 5. — С. 26.
7. *Горелик С. С.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. — М.: МиСИС, 2002. — 360 с.
8. *Лыгденев Б. Д.* Гетерогенность структуры борированных слоев малоуглеродистой стали / Б. Д. Лыгденев, А. Д. Грешилов, А. М. Гурьев // Ползуновский вестник. Барнаул. — 2005. — № 2, ч. 2. — С. 73.
9. *Баглюк Г. А.* Исследование зависимости свойств спеченных борсодержащих сталей от условий синтеза и содержания используемых лигатур / [Г. А. Баглюк, С. Г. Напара-Волгина, А. А. Мамонова и др.] // Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — М.: МиСИС. — 2011. — № 1. — С. 57—61.

## Особливості фазоутворення порошкових лігатур системи Fe—B<sub>4</sub>C залежно від технологічних умов

А. А. Мамонова

*Термічний синтез порошкових лігатур в інтервалі температур 1050—1200 °C показав суттєву залежність фазоутворення від щільності брикетів вихідної шихти. При синтезі більш пористих брикетів (тиск пресування — 450 МПа) в лігатурі інтенсивно формуються карбидовмісні фази: бороцементит  $Fe_3(B_{0,7}C_{0,3})$ , та борокарбід заліза  $Fe_{23}(C, B)_6$ . Бориди заліза  $Fe_2B$  і  $FeB$  присутні при цьому в незначних кількостях. У процесі синтезу більш щільних брикетів (тиск пресування — 700 МПа) утворюються переважно бориди заліза  $Fe_2B$  і  $FeB$ . Формування складних карбідів: бороцементиту  $Fe_3(B_{0,7}C_{0,3})$  та борокарбіду заліза  $Fe_{23}(C, B)_6$  протікає менш інтенсивно. Термічний синтез більш щільних брикетів супроводжується  $\alpha \rightarrow \gamma$ -перетворенням залізної основи.*

**Ключові слова:** лігатура, термічний синтез, порошок, фазовий склад, бороцементит.

## The peculiarities of the formation stage of powder alloys in the system “Fe—B<sub>4</sub>C”, depending on synthesis conditions

A. A. Mamonova

*Thermal synthesis of powdered alloys in the temperature range of 1050—1200 °C showed a significant dependence in the formation stage on the density of the powder briquettes blend. In the synthesis of where more porous briquettes are compacting (pressure — 450 MPa), there is an intense formation of complex carbides: boro cementite  $Fe_3(B_{0,7}C_{0,3})$  and boron carbide of iron  $Fe_{23}(C, B)_6$ . Iron borides  $Fe_2B$ ,  $FeB$  are formed less intense. In the synof dense pellets (compaction pressure — 700 MPa), iron borides  $Fe_2B$ ,  $FeB$  are formed mainly, while the formation of complex carbides, boro carbides  $Fe_3(B_{0,7}C_{0,3})$ , and boro cementite of iron are less in  $Fe_{23}(C, B)_6$  tense. Thermal synthesis of denser briquettes is accompanied  $\alpha \rightarrow \gamma$ -conversion of the iron base.*

**Keywords:** foundry alloy, thermal synthesis, powder, phase composition, boro cementite.