

Е. В. Сухова, Н. В. Карпенко, Н. С. Лябах*

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ Fe—P—В И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Исследованы структурно-фазовый состав и свойства твердых сплавов Fe—12% (мас.) P—В, легированных 0,01—4% (мас.) В. Для получения композиционных материалов, работающих в условиях абразивного износа при повышенных температурах, рекомендован сплав-наполнитель Fe—12% (мас.) P—1% (мас.) В. Определены закономерности формирования структуры и свойств границ раздела между частицами наполнителя и сплавами-связками на медной основе в композиционных материалах, полученных методом пропитки.

Ключевые слова: наполнитель, структура, фазовые превращения, эксплуатационные свойства, пропитка, контактное взаимодействие, композиционные материалы.

Введение

Композиционные материалы широко используют в различных отраслях промышленности благодаря уникальному сочетанию физико-механических свойств и высоким эксплуатационным характеристикам. Развитие современной техники требует создания новых композиционных материалов для конкретных условий эксплуатации. Сплавы системы Fe—P, легированные бором, характеризуются тугоплавкостью, твердостью, жаростойкостью [1]. Это позволяет считать их перспективными сплавами для создания наполнителей макрогетерогенных композиционных материалов с металлическими связками. Поэтому в работе выполнены исследования структуры и свойств сплавов Fe—P—В с целью определения оптимального состава сплава-наполнителя для износостойких композиционных материалов.

Методика эксперимента

Образцы сплавов-наполнителей Fe—12% (мас.) P—В, легированных 0,01—4% (мас.) В, получали сплавлением в печи Таммана химически чистых материалов. Скорость охлаждения составляла 100 К/с. Содержание примесей, включая углерод, в полученных образцах не превышало 0,1% (мас.). Композиционные материалы, упрочненные частицами сплава-наполнителя Fe—P—В, изготавливали методом печной пропитки [2]. Для этого указанные сплавы предварительно измельчали до размера частиц 0,5—2,0 мм. В качестве связок использовали сплавы марок МНМц 20—20, Лб2 и БрО 20. Пропитку выполняли в течение 30 мин при

* Е. В. Сухова — доктор технических наук, профессор кафедры экспериментальной физики и физики металлов Днепропетровского национального университета им. Олеся Гончара; Н. В. Карпенко — кандидат физико-математических наук, доцент кафедры ЭВМ, там же; Н. С. Лябах — аспирант кафедры экспериментальной физики и физики металлов, там же.

температуре, которая на 50 °С превышала температуру плавления сплава-связки.

Структуру образцов изучали на металлографических микроскопах GX-51, Neophot, Eriquant. Температуры фазовых превращений определяли методом дифференциального термического анализа. Рентгеноструктурные исследования проводили на аппарате ДРОН-УМ1. Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) выполняли на приборе фирмы "JOEL". Сопротивление материалов износу в условиях разрушения закрепленным абразивом оценивали на установке НК-М. Окалиностойкость измеряли при температуре 600 °С при естественной циркуляции воздуха термогравиметрическим методом с периодической фиксацией массы.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Химический состав исследованных сплавов-наполнителей Fe—P—B приведен в табл. 1. При содержании бора 0,01—1,0% (мас.)^{*} кристаллизация сплавов Fe—12% P—B (образцы № 1—3) начинается с выделения призматических кристаллов твердого раствора Fe₃(P, B) (табл. 1). Потом образуется пластинчатая эвтектика Fe + Fe₃(P, B) (рис. 1, а—в). С увеличением концентрации бора объем эвтектической составляющей уменьшается с 50 до 15%. Введение бора также повышает температуру плавления эвтектики в среднем на 15 °С.

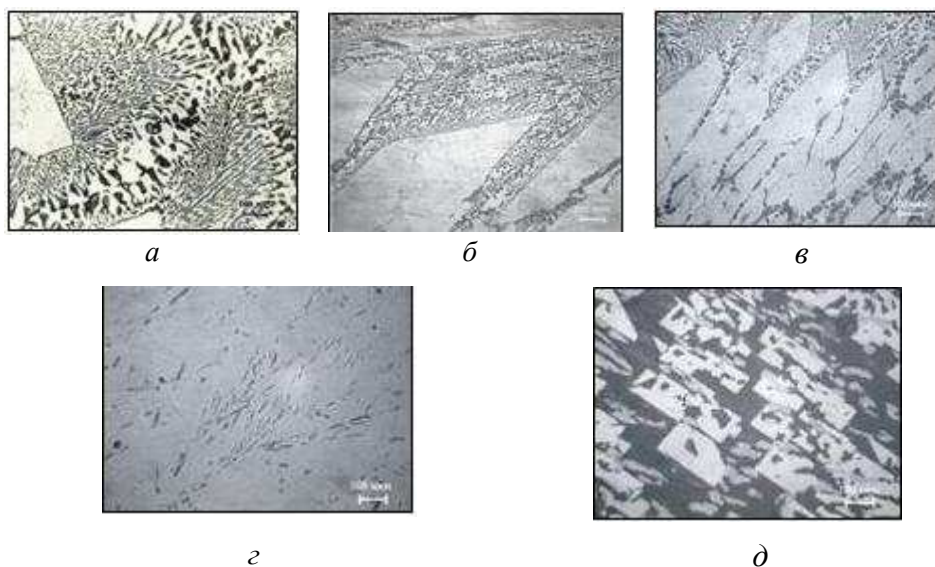


Рис. 1. Микроструктура сплавов Fe—12,0P—B, содержащих 0,01 (а), 0,5 (б), 1 (в), 2 (з) и 4 В (д)

Fig. 1. Microstructure of Fe—12,0 P—B alloys containing 0,01 (а), 0,5 (б), 1 (в), 2 (з) and 4 В (д)

^{*} Здесь и далее составы сплавов приведены в % (мас.).

Т а б л и ц а 1. Последовательность фазовых превращений в сплавах Fe—12P—B

T a b l e 1. Sequence of phase transformations of Fe—12P—B alloys

Номер образца	Содержание бора, % (мас.)	Фазовые превращения
1	0,01	
2	0,5	Ж → Fe ₃ (P, B) + Ж ₁ Ж ₁ → Fe + Fe ₃ (P, B)
3	1,0	
4	2,0	Ж → Fe ₃ (P, B) + Ж ₁ Ж ₁ → Fe ₃ (P, B) + Fe ₅ PB ₂
5	4,0	Ж → Fe ₂ (P, B) + Ж ₁ Ж ₁ + Fe ₂ (P, B) → Fe ₃ (P, B) + Ж ₂ Ж ₂ + Fe ₂ (P, B) → Fe ₃ (P, B) + Fe ₅ PB ₂

Структура сплава Fe—12P—2B (образец № 4) состоит из первичных кристаллов Fe₃(P, B) призматической формы и эвтектики Fe₃(P, B) + Fe₅PB₂, имеющей стержневую морфологию (рис. 1, з, табл. 1). Кристаллы первичной фазы имеют явно выраженные признаки дендритной ликвации. В середине их состав соответствует Fe₃(P, B), а на периферии — Fe₃(B, P). Это обусловлено тем, что фазы Fe₃(P, B) и Fe₃(B, P) образуют непрерывный ряд твердых растворов.

Структура сплава Fe—12P—4B (образец № 5) характеризуется наличием остатков первичных кристаллов Fe₂(P, B) (рис. 1, д), не распавшихся при прохождении трехфазной перитектической реакции, в ходе которой образуются кристаллы Fe₃(P, B) (табл. 1). Те же кристаллы выделяются одновременно с кристаллами Fe₅PB₂ при последующем охлаждении во время четырехфазной перитектической реакции.

Учитывая требование к абразивной стойкости композиционных материалов при температуре 600 °С, в работе оценивали окалинстойкость сплавов Fe—P—B при этой температуре (табл. 2). Наибольшее сопротивление окислению имеют образцы № 1—3. Максимальный относительный прирост массы наблюдается в течение первого часа окисления. Потом прирост массы практически не изменяется, что можно объяснить образованием защитных борсодержащих оксидных пленок. Общая микротвердость образцов № 1—3 ниже по сравнению с другими образцами, но они менее хрупкие. Это подтверждают результаты определения прочности при сжатии, которая составляет в среднем 3000 МПа (образцы № 1 и 2) и 1550 МПа (образец № 3) [3]. Эту характеристику можно определить только при содержании бора не более 1% вследствие повышенной хрупкости образцов. Испытания на абразивную износостойкость показали, что среди исследованных сплавов

Т а б л и ц а 2. Свойства сплавов-наполнителей Fe—12P—B

T a b l e 2. Properties of Fe—12P—B fillers

Номер образца	Коэффициент относительной окалиностойкости, ед.	Общая микротвердость, ГПа	Коэффициент относительной абразивной износостойкости, ед.
1	$1,93 \pm 0,18$	$9,81 \pm 0,33$	$1,2 \pm 0,1$
2	$2,21 \pm 0,15$	$10,72 \pm 0,20$	$2,8 \pm 0,3$
3	$2,55 \pm 0,27$	$11,09 \pm 0,12$	$5,7 \pm 0,6$
4	$1,30 \pm 0,15$	$11,32 \pm 0,17$	1,0
5	$1,72 \pm 0,33$	$14,78 \pm 0,61$	—

наибольшее сопротивление разрушению имеет сплав Fe—12P—1B (табл. 2). Максимальное значение этой характеристики для указанного сплава обеспечивает наличие в его структуре ~30% (об.) эвтектики. Разрушение сплава происходит по граничному хрупковязкому механизму. Поэтому для изготовления композиционных материалов выбран именно этот сплав, который отвечает требованиям к комплексу эксплуатационных свойств, предъявляемым к наполнителям.

После пропитки частиц наполнителя Fe—12P—1B сплавами-связками на медной основе структура композиционных материалов характеризуется равномерным распределением частиц в затвердевшей связке (рис. 2). На границах раздела между этими структурными составляющими отсутствуют дефекты, вызванные несмачиванием. Пористость композиционных материалов не превышает $3,0 \pm 0,5\%$. Все исследованные сплавы-связки марок МНМц 20-20, Л62, БрО 20 во время пропитки смачивают частицы наполнителя Fe—12P—1B с образованием на границах раздела зон контактного взаимодействия. Их присутствие подтверждают исследования, выполненные при помощи рентгено-спектрального микроанализа.

В композиционном материале со связкой МНМц 20-20 изменения структуры исходных составляющих отсутствуют (рис. 2, а). Однако со стороны наполнителя на границах раздела в слое толщиной до 30 мкм установлено присутствие компонентов связки, а именно марганца и никеля. Причем содержание марганца превышает содержание никеля. Как следствие, в этом слое концентрация железа уменьшается. Со стороны затвердевшей связки выявлен непрерывный ряд твердых растворов на основе меди с переменным содержанием компонентов. Концентрация железа, максимальная возле частиц наполнителя, постепенно уменьшается

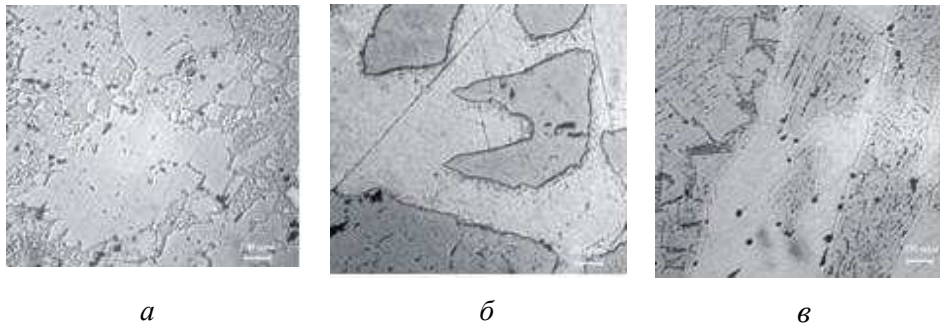


Рис. 2. Микроструктура композиционных материалов со сплавом-наполнителем Fe—12P—1B и сплавами-связками на медной основе: МНМц 20-20 (а); Л62 (б); БрО 20 (в)

Fig. 2. Microstructure of the composites reinforced with Fe—12P—1B particles infiltrated by copper-based binders: МНМц 20-20 (а); Л62 (б); БрО 20 (в)

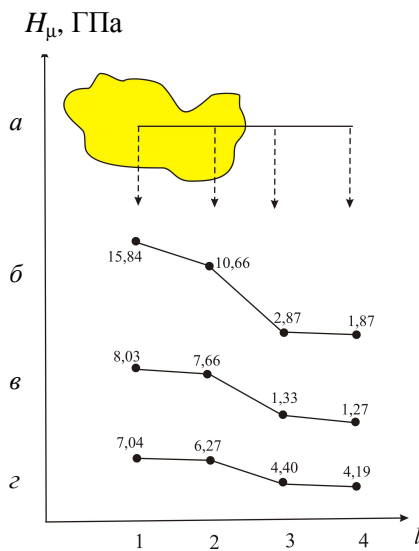


Рис. 3. Схема структуры (а) и распределение микротвердости вдоль произвольного сечения композиционных материалов с наполнителем Fe—12P—1B и сплавами-связками на медной основе МНМц 20-20 (б), Л62 (в) и БрО 20 (з)

Fig. 3. Scheme of the structure (а) and microhardness distribution along a casual section of the composites reinforced with Fe—12P—1B particles infiltrated by copper-based binders МНМц 20-20 (б), Л62 (в) and БрО 20 (з)

при удалении от них. Соответственно растет концентрация марганца, никеля и меди. Описанные изменения коррелируют с результатами определения микротвердости вдоль произвольного сечения композиционного материала (рис. 3, б). В среднем микротвердость связи возле границы раздела с наполнителем увеличивается на 36%, а микротвердость наполнителя уменьшается на 33%.

После пропитки частиц сплава-наполнителя Fe—12P—1B расплавленной латунью Л62 изменений исходной структуры этих структурных составляющих с помощью метода металлографического анализа не выявлено (рис. 2, б). Метод РСМА указывает на проникновение преимущественно цинка со связки в поверхностные слои частиц наполнителя. В затвердевшей связке возле наполнителя содержание железа повышено. Это вызывает уменьшение микротвердости

наполнителя в зоне контактного взаимодействия в среднем на 5% и увеличение этой характеристики связки на 4% (рис. 3, в).

В отличие от композиционных материалов с мельхиоровой и латунной связками, после пропитки частиц наполнителя Fe—12P—1В оловянистой бронзой марки БрО 20 в структуре зон контактного взаимодействия со стороны связки дополнительно появляются выделения фазы темного цвета (рис. 2, в). Они идентифицированы как аустенит, претерпевший перлитный распад. В поверхностных слоях частиц наполнителя содержание железа, как и в других исследованных материалах, понижено. Метод РСМА также фиксирует следы меди и олова. В связи с этим микротвердость наполнителя возле границы раздела уменьшается в среднем на 11%, а микротвердость связки увеличивается на 5% (рис. 3, г).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что между наполнителем и связками на медной основе при пропитке протекают процессы растворения и диффузии. В результате содержание компонентов наполнителя в расплавленной связке возле границ раздела увеличивается. По окончании пропитки в процессе охлаждения композиционных материалов растворимость компонентов уменьшается. Поэтому их избыточное количество кристаллизуется на поверхности частиц наполнителя, которые не растворились во время пропитки. Как следствие, вблизи границ раздела содержание компонентов наполнителя в связке повышено. В случае бронзовой связки оно возрастает настолько, что при ее кристаллизации образуются отдельные кристаллы аустенитной фазы. Их зарождение облегчено на поверхности частиц наполнителя. Поэтому эти кристаллы сосредоточены преимущественно возле границ раздела. При последующем охлаждении эта фаза распадается на смесь феррита и цементита. Учитывая результаты определения ширины зон контактного взаимодействия и микротвердости структурных составляющих, можно сделать вывод, что интенсивность процессов контактного взаимодействия растет при изменении состава сплава-связки композиционных материалов в следующей последовательности: латунь → бронза → мельхиор. Несмотря на наибольшую скорость растворения частиц наполнителя Fe—12P—1В в мельхиоровой связке, в ее структуре не выявлено фаз на основе железа, образующихся в результате ограниченной растворимости. Этот факт можно объяснить увеличением растворимости железа в меди в присутствии марганца и никеля.

Выводы

Определен структурный и фазовый состав сплавов Fe—12P—В, содержащих 0,01—4% (мас.) бора, предназначенных для упрочнения композиционных материалов со связками на медной основе. Установлена последовательность фазовых превращений в исследованных сплавах-наполнителях. С учетом результатов измерения микротвердости, окалинотойкости и абразивной износостойкости показано, что сплав Fe—12P—1В характеризуется оптимальным комплексом эксплуатационных свойств, необходимых для наполнителя композиционных материалов.

Показано, что медные сплавы марок МНМц 20-20, Л62 и БрО 20 можно использовать в качестве связок композиционных материалов,

упрочненных частицами наполнителя Fe—12P—1B. Результаты исследования структуры и свойств структурных составляющих после пропитки объяснены формированием границ раздела между ними по растворно-диффузионному механизму.

Установлено, что интенсивность процессов контактного взаимодействия на границах раздела композиционных материалов возрастает при изменении состава сплава-связки в следующей последовательности: латунь → бронза → мельхиор.

РЕЗЮМЕ. Досліджено структурно-фазовий склад і властивості твердих сплавів Fe—12% (мас.) P—B, легованих 0,01—4% (мас.) B. Для отримання композиційних матеріалів, що працюють в умовах абразивного зносу за підвищених температур, рекомендовано сплав-наповнювач Fe—12% (мас.) P—1% (мас.) B. Визначено закономірності формування структури та властивостей границь поділу між частинками наповнювача і сплавами-зв'язками на мідній основі в композиційних матеріалах, отриманих методом просочення.

Ключові слова: наповнювач, структура, фазові перетворення, експлуатаційні властивості, просочення, контактна взаємодія, композиційні матеріали.

1. Спиридонова І. М. Вплив фосфору на структуру та властивості гемібориду заліза в сплавах Fe—B—P / І. М. Спиридонова, О. В. Сухова, Н. В. Карпенко // Порошковая металлургия. — 2009. — 48, № 11—12 (470). — С. 119—124.
2. Спиридонова І. М. Стабільність композиційних матеріалів / [І. М. Спиридонова, А. Д. Панасюк, Е. В. Сухова, А. П. Уманский]. — Днепропетровск : Свидлер, 2011. — 244 с.
3. Спиридонова І. М. Фазові перетворення у сплавах трикутника Fe₃P—Fe₂P—Fe₂B / І. М. Спиридонова, О. В. Сухова, Н. В. Карпенко // Доп. НАН України. — 2011. — № 2. — С. 96—103.

Поступила 01.12.15

Sukhova O. V., Karpenko N. V., Lyabakh N. S.

Structure and properties of Fe—P—B hard alloys and composites on their base

The structural-and-phase composition and properties of the Fe—12% (mass) P—B hard alloys doped with 0,01—4% (mass) B have been investigated. The Fe—12% (mass.) P—1% (mass.) B alloy has been recommended as filler to fabricate the composites working under abrasive wear at the elevated temperatures. The peculiarities in the structure and properties formation of the interfaces between the filler particles and the copper-based binders of the infiltrated composites have been determined.

Keywords: filler, structure, phase transformations, performance properties, infiltration, contact interaction, composites.