

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Fe-B

Н.Ю. Филоненко¹, Е.Ю. Береза², О.Г. Безрукавая³

Днепропетровская государственная медицинская академия¹;

Днепропетровский государственный аграрный университет²;

Днепропетровский национальный университет им. Олеса Гончара³,

Днепропетровск, Украина

E-mail: natph@mail.ru

Исследования сплавов Fe-B, легированных углеродом (0,2...0,6 мас.%), показали, что происходит образование эвтектики, составляющими которой являются моноборид железа FeB и борид железа Fe₂B. Установлено, что фазовое превращение, которое происходит в твердом состоянии в этих сплавах при температуре 1425 К в зависимости от содержания углерода, не связано с преобразованием моноборида железа, а связано с образованием бороцементита Fe₃(CB).

PACS: 61.50.AH, 64.10.+H

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы системы Fe-B имеют практическое применение благодаря комплексу уникальных свойств, таких как тугоплавкость, высокая твердость, химическая устойчивость в различных агрессивных средах и другие. Так, например, бориды и сплавы, содержащие бор, применяются в атомной энергетике также благодаря своим специальным свойствам [1, 2]. Известно, что в сплавах системы Fe-B с содержанием бора более 8,86 мас.% при температуре 1682 К в результате взаимодействия жидкости и моноборида железа FeB происходит перитектическое превращение $L + FeB \leftrightarrow Fe_2B$, вследствие которого происходит образование бориды Fe₂B [3]. На диаграмме состояния системы Fe-B ряд авторов указывает на фазовое превращение $\beta - FeB \rightarrow \alpha - FeB$ [3, 4, 6, 14], которое происходит при температуре 1400 К. Исследования сплавов системы Fe-B из чистых материалов показали отсутствие данного фазового превращения [3, 8, 15, 16]. Кроме того, авторы работы [8, 15] указывают, что большое влияние на формирование фазы FeB имеют примеси углерода, алюминия и др. Исследования К.И. Портного и др. [8, 15, 18] свидетельствуют о существовании лишь одной модификации моноборида железа со структурой B27. Авторы работы [4] показали, что в сплавах при содержании бора до 9,0 мас.% при большой скорости охлаждения отсутствует фаза FeB, и впервые отметили, что в сплавах системы Fe-B возможно существование эвтектики, составляющими которой являются моноборид железа FeB и борид железа Fe₂B. Результаты влияния углерода на фазовые превращения в сплавах системы Fe-B приведены в работах [5–7], авторы которых указывают, что при легировании углеродом сплавов системы Fe-B образуются боридные фазы, легированные углеродом: моноборид Fe(B,C) и борид Fe₂(BC). При этом авторы не указывают на предел растворимости углерода в боридных фазах. Известно, что растворимость углерода в бориде железа мала [8–12]. В приведенных работах недостаточно

исследовано влияние углерода на структурные составляющие и фазовые превращения в сплавах системы Fe-B, легированных углеродом.

Исследование свойств сплавов Fe-B, легированных углеродом, имеет теоретическое и практическое значения, потому что бориды образуются не только в сплавах на основе железа с содержанием бора 9,0...16,0 мас.%, а также в результате процесса насыщения поверхности сплавов на основе железа бором и влияют на физические свойства борированного слоя.

Целью данной работы было исследовать фазовые превращения и фазовый состав сплавов Fe-B, легированных углеродом.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводились на образцах с содержанием углерода 0,05...0,80 мас.% и бора 9,0...12,0 мас.%, остальное – железо. Для получения сплавов Fe-B использовали шихту следующего состава: железо карбонильное (с содержанием железа 99,95 мас.%), аморфный бор (с содержанием бора 97,50 мас.%), графит электродный ЕУО (с содержанием углерода 99,96 мас.%). Для предупреждения ликвации сплавы изготавливали из предварительно тщательно перемешанных и спрессованных порошков материалов шихты. Выплавку образцов проводили в печи Тамана с графитовым нагревателем, плавление образцов – в алуновом тиглях в атмосфере аргона. Скорость охлаждения сплавов составляла 10 К/с. Для определения химического состава сплава использовали химический и спектральный анализы [13]. Исследование микроструктурных изменений в зависимости от температуры нагрева было проведено на установке «Киргизстан» для изучения микроструктуры материалов при высоких температурах в среде аргона со скоростью нагрева 24 К/мин. Для определения физических свойств полученных сплавов использовали дюраметрический анализ (на микротвердомере ПМТ-3). Фазовый состав сплавов определяли методом микрорентгеноспектрального анализа на

микроскопе JSM-6490, а также с помощью оптического микроскопа «Неофот-21». Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре ДРОН-3 в монохроматическом Fe-K_α-излучении при напряжении U = 35 кВ и анодном токе I = 14 мА.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В сплавах системы Fe-B с содержанием бора в интервале 9,0...15 мас.% наблюдают двухфазную структуру, которая представляет собой дендриты FeB в матрице фазы Fe₂B (рис. 1, 2).

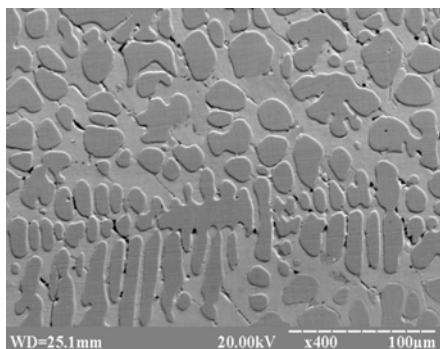
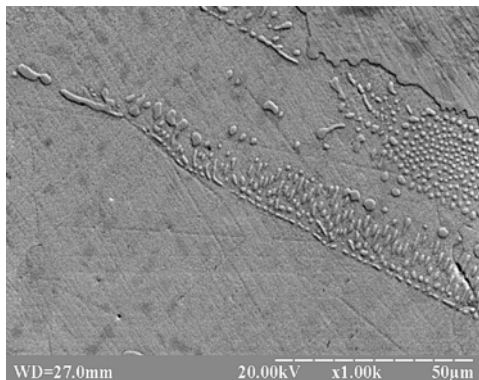
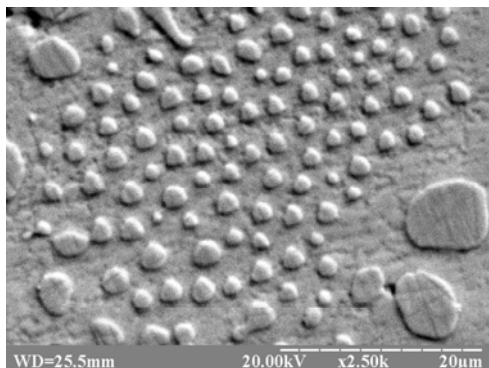


Рис. 1. Микроструктура сплава системы Fe-B с содержанием бора 13,0 мас.%

Измерения микротвердости боридных фаз показали, что микротвердость моноборида железа составила 20,15 ГПа, а борида железа – 17,46 ГПа.



а



в

Легирование сплавов системы Fe-B углеродом до 0,1 мас.% практически не приводит к изменению структуры сплава. При увеличении содержания углерода более 0,6 мас.% образуется эвтектика, состоящая из графита и борида Fe₂B.

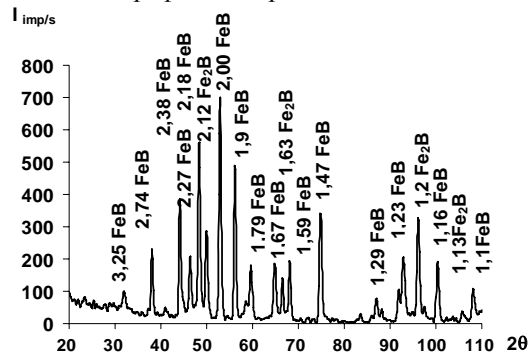
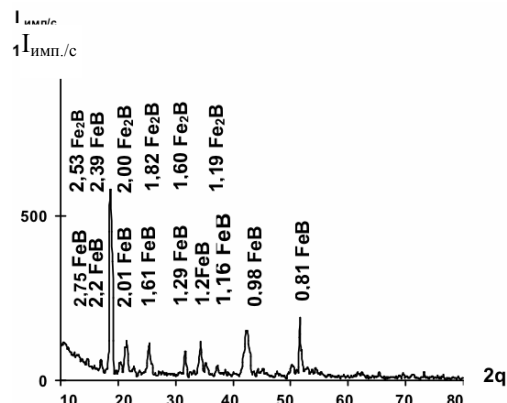
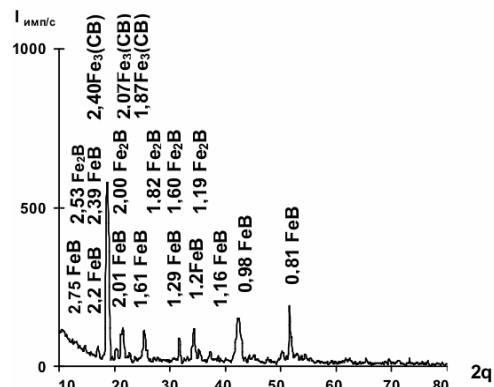


Рис. 2. Дифрактограмма сплава системы Fe-B с содержанием бора 13,0 мас.%

При содержании углерода в интервале 0,2...0,5 мас.% в сплаве на основе железа, содержащем бор более 9,0 мас.%, наблюдали эвтектику FeB + Fe₂B со стержневой морфологией (рис. 3,а,б). В центре эвтектической структуры наблюдали мелкодисперсные включения моноборида FeB размером 2...3 мкм, а по краю – большие по размеру (7...9 мкм) включения этой фазы (см. рис. 3,в).



б



в

Рис. 3. Микроструктура во вторичных электронах и дифрактограммы сплавов с содержанием бора 9,0 и углерода 0,2 мас.% (а, б); бора 11,0 и углерода 0,4 мас.% (в, г)

Микротвердость моноборида железа в этих сплавах снизилась до 16,56 ГПа, а бориды железа – до 15,23 ГПа. Если сравнить полученные значения микротвердости боридных фаз со значениями микротвердости этих фаз бинарного сплава Fe-B, легированного углеродом, то можно сделать вывод, что при легировании углеродом микротвердость моноборида железа и бориды существенно уменьшается. Кроме того, результаты микроспектрального анализа показали, что в монобориде содержание железа составило 82,5...84,1 мас.%, бора – 17,42...15,75 мас.%, а углерода – 0,08...0,15 мас.%. Борид железа Fe₂B содержит железа 91,2...92,1 мас.% и бора 8,76...7,83 мас.%, а углерода 0,04...0,07 мас.%, что совпадает с результатами, полученными в работах [11, 12]. На дифрактограммах сплава с содержанием бора 11,0 мас.% и углерода 0,4 мас.% в незначительном количестве присутствуют линии, соответствующие линиям, характерным для борцементита Fe₃(CB) (см. рис. 3,г).

Для выявления фазовых превращений в сплавах Fe-B был проведен дифференциально-термический анализ. По его результатам в сплаве Fe-B с содержанием 11,0 мас.% бора и 0,1 мас.% углерода температура образования моноборида FeB составляла 1733 К, а при содержании углерода 0,4 мас.% – 1712 К, а для сплава системы Fe-B, легированного углеродом, – 1843 К [7, 14]. На термограмме сплава с содержанием бора 11,0 мас.% и углерода 0,4 мас.% появляется при температуре 1596 К тепловой эффект, который может соответствовать эвтектическому превращению. На возможность такой реакции указывают авторы работ [7]. Последний тепловой эффект на термограмме при температуре 1425 К соответствует превращению в твердом состоянии. Это превращение связывают с полиморфным превращением высокотемпературной модификации β-Fe(B,C) в низкотемпературную α-модификацию [5, 6]. Для проверки факта существования двух модификаций α- и β-Fe(BC) было проведено исследование влияния температуры нагрева на микроструктуру сплава Fe-B, легированного углеродом с массовым содержанием бора 11,0 мас.% и углерода 0,4 мас.% до температуры 1490 К на установке «Киргизстан» в среде аргона в поляризованном свете.

Исследование микроструктуры сплава при нагреве до температуры 723 К показало, что значительных изменений в ней не происходит. Но дальнейший нагрев до температуры 1425 К приводит к появлению в монобориде FeB белых по цвету мелкодисперсных включений, которые имеют размер 0,8...1,5 мкм (рис. 4). При повышении температуры до 1480 К поверхность моноборида приобрела однородный цвет, и мелкодисперсные включения не наблюдались. Таким образом, исследования структуры сплавов, составляющими которой были фазы FeB и Fe₂B, подтвердили, что при температуре 1425 К происходит твердофазное превращение. Подобное явление при исследовании структуры сплавов на основе железа с содержанием

бора 9,1 мас.% и углерода 0,3 мас.% на высокотемпературном микроскопе наблюдали авторы работы [19]. Они отметили, что при температуре 1453 К за последовательные интервалы времени происходит распад фазы Fe(BC). Но фазы, которые при этом образуются, они не определили [19].

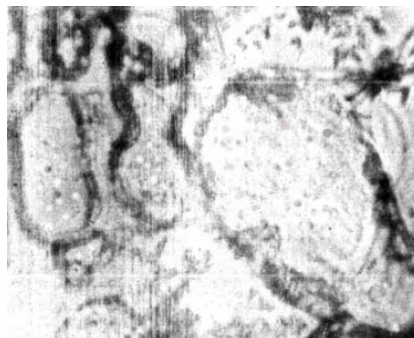
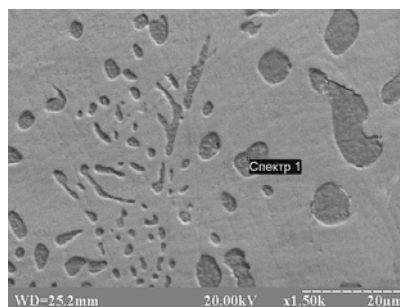
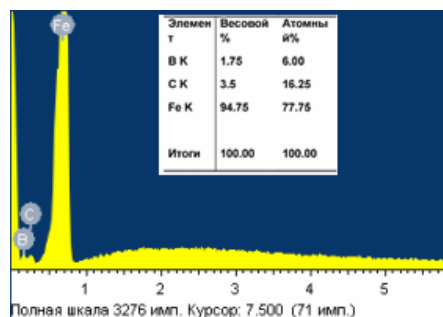


Рис. 4. Микроструктура сплава с содержанием бора 11,0 мас.% и углерода 0,4 мас.% при температуре 1423 К

Для фиксации фазового превращения образец сплава с содержанием бора 11,0 мас.% и углерода 0,4 мас.% запаляли в кварцевую ампулу, нагрели до 1425 К, изотермически выдержали в течение 20 ч и выполнили охлаждение со скоростью 100 К/с. В сплаве Fe-B, легированном углеродом, на месте моноборида железа FeB после послойного шлифования наблюдали пленочные выделения (рис. 5,а) толщиной 50...100 нм. Результаты микроспектрального анализа позволяют предположить, что пленочные выделения содержат борцементит Fe₃(CB) (см. рис. 5,б). Образование этих выделений можно объяснить уменьшением растворимости углерода при понижении температуры.



а



б

Рис. 5. Микроструктура сплава с содержанием бора 11,0 мас.% и углерода 0,4 мас.% (а) и кривые рентгеноспектрального анализа (б)

На основании полученных в данной работе результатов можно предположить, что превращения в интервале температур 1420...1480 К связаны с влиянием углерода. Учитывая, что растворимость углерода в бориде FeB и Fe₂B мала, присутствие в бориде железа углерода определяется наличием избыточных вакансий [8, 9], которые с атомами углерода образуют стабильные комплексы [17]. Кроме того, моноборид железа FeB имеет участок гомогенности, а при высоких температурах растворимость углерода выше, чем при низких. Вероятно, в интервале температур 1420...1480 К в зависимости от содержания углерода происходит распад пересыщенного углеродом моноборида FeB, результатом которого является образование бороцементита Fe₃(CB).

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при легировании сплавов системы Fe-B углеродом с содержанием 0,2...0,6 мас.% происходит образование эвтектики Fe₂B + FeB, имеющей стержневую морфологию.
2. Установлено, что фазовое превращение, происходящее при температуре 1425 К, не связано с преобразованием моноборида железа $\beta - Fe(B,C) \rightarrow \alpha - Fe(B,C)$, а, вероятно, связано с образованием бороцементита Fe₃(CB).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коррозионная сталь Вогон 304 с бором, предназначенная для изготовления контейнеров с перегородками для транспортировки и хранения отработанного ядерного топлива // *Новости черной металлургии за рубежом*: Экспресс-информация. 1981, в. 63-И, с. 1-4.
2. Т.А. Дергач. Влияние бора на микроструктуру и свойства труб из низкоуглеродистой аустенитной хромоникелевой стали // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»* (88). 2005, №5, с. 80-85.
3. Н.П. Лякишев, Ю.Л. Плинер, С.И. Лаппо. *Боросодержащие стали и сплавы*. М.: «Металлургия», 1986.
4. E. Kneeller, Y. Khan. The phase Fe₂B // *Z. Metallkunde*. 1987, Bd.78, N 12, s. 825-835.
5. I.M. Spiridonova, E.V. Sukhovaya, V.P. Balakin. Structure and peculiarities of Fe(B,C) crystals // *Metallurgia*. 1996, v. 35, N 2, p. 65-68.
6. Е.В. Суховая. Закономерности структуры и свойств твердых растворов на основе боридов железа // *Вісник Дніпропетровського університету*. 2008, №2, т. 16, в. 15, с. 106-110.
7. И.М. Спиридонова, Е.В. Суховая, Г. Сергеев. Фазовые превращения в высокобористых железных сплавах, легированных углеродом // *Теория и практика металлургии. Спецвыпуск. Eutectica VII*. 2006, №4-5 (53-54), с. 57-59.
8. Ю.Б. Кузьма, П.Ф. Чабан. *Двойные и тройные системы, содержащие бор*: Справочник. М.: «Металлургия», 1990.
9. Г.В. Самсонов, Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов. *Бориды*. М.: «Атомиздат», 1999.
10. А.С. Помельникова, М.Н. Шипко, М.А. Степович. Особенности структурных превращений, происходящих при образовании кристаллической структуры боридов в сталях // *Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования*. 2011, №3, с. 99-106.
11. Н.Ю. Філоненко. Дослідження термодинамічних функцій фаз, що містять бор системи Fe-B-C // *Фізика і хімія твердого тіла*. 2011, т. 12, №2, с. 370-374.
12. Z.A. Matysina, A.M. Yermenko, A.L. Churina. Solubility of Boron and Carbon in alloys (Fe Me)₂BC, (Me=Fe, Cr, Mn, Al etc.) // *Metal*. 2003, p. 1-5.
13. С.В. Твердохлебова, И.М. Спиридонова, А.М. Бондаренко. Спектральный анализ боросодержащих сплавов // *Заводская лаборатория*. 1990, №11, с. 46-49.
14. А.Э. Вол. *Строение и свойства двойных металлических систем*. М.: «Физматгиз», 1959, т. 1.
15. К.И. Портной, М.Х. Левинская, В.М. Ромашов. Диаграмма состояния системы железо-бор // *Порошковая металлургия*. 1969, №8(80), с. 66-69.
16. S. Raju, Arun Kumar Rai, B. Jeyaganesh, M. Vijayalakshmi, T. Jayakumar, and Baldev Raj. Characterisation of High Temperature Phase Stability and Evaluation of Metallurgical Compatibility with SS 304L, of Indigenously Developed Alternate Shielding Material Ferro-Boron for Fast Reactor Applications // *Asian Nuclear Prospects*. 2012, p. 1-9.
17. Д.А. Бакланов, И.Е. Внуков, Ю.В. Жандармов, Р.А. Шатохин. Оценка структуры кристаллических образцов с помощью излучения быстрых электронов в этих образцах // *Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования*. 2010, №4, с. 7.
18. О.В. Заболотний, В.В. Чернієнко. Визначення факторів хімічного зв'язку між компонентами композиційних залізоборидних матеріалів // *Технологія органічних і неорганічних речовин і екологія*. 2009, в. 2/4 (38), с. 17-19.
19. И.М. Спиридонова, С.Б. Пиляева, Е.В. Суховая, Г.В. Зиньковский. Особенности неоднородного строения железоборуглеродистых сплавов // *Вісник Дніпропетровського університету*. 2002, в. 8, с. 32-43.

Статья поступила в редакцию 20.03.2013 г.

ВПЛИВ ВУГЛЕЦЮ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД ТА ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В СПЛАВАХ СИСТЕМИ Fe-B

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

Дослідження сплавів Fe-B, легованих вуглецем (0,2...0,6 мас.%), показали, що відбувається утворення евтектики, складовими якої є моноборид заліза FeB та борид заліза Fe₂B. Встановлено, що фазове перетворення, яке відбувається в твердому стані в цих сплавах при температурі 1425 К у залежності від вмісту вуглецю, не пов'язане з перетворенням монобориду заліза $\beta - Fe(B,C) \rightarrow \alpha - Fe(B,C)$, а пов'язане з утворенням бороцементиту Fe₃(CB).

THE EFFECT OF CARBON ON PHASE COMPOSITION AND PHASE TRANSFORMATIONS IN Fe-B SYSTEM ALLOYS

N.Yu. Filonenko, O.Yu. Beryoza, O.G. Bezrukava

The investigations of carbon alloyed Fe-B alloys (0,2...0,6 wt.%) reveal the eutectics formation, which consists of iron monoboride FeB and iron boride Fe₂B. It is ascertained, that phase transition, which takes place in these alloys for solid state at the temperature of 1425 K depending on carbon content, bears no relation to transformation of iron monoboride $\beta - Fe(B,C) \rightarrow \alpha - Fe(B,C)$, but is related to the formation of boron cementite Fe₃(CB).