

**І. М. Спиридонова, О. В. Сухова, Н. В. Карпенко,
А. В. Дядьков** (м. Дніпропетровськ)

Застосування сплавів Fe–P–B для створення зносостійких композиційних матеріалів

Досліджено структуру і властивості сплавів концентраційних трикутників $Fe_3(P,B)-Fe_3PB_2-Fe_2P$, $Fe_2B-Fe_3(P,B)-Fe_3PB_2$, $Fe_2B-Fe_3(B,P)-Fe_3(P,B)$ та $Fe-Fe_3(P,B)-Fe_3P$ діаграми стану Fe–P–B. Для отримання композиційних матеріалів, що працюють в умовах абразивного зносу за підвищених температур, рекомендовано сплав-наповнювач Fe–12,0P–1,0B. Визначено закономірності формування структури та властивостей границь поділу між наповнювачем Fe–12,0P–1,0B і сплавами-зв'язками на мідній основі в композиційних матеріалах, отриманих методом просочення.*

Ключові слова: наповнювач, структура, фазові перетворення, експлуатаційні властивості, абразивно-стійкі композиційні матеріали.

ВСТУП

Завдяки високим експлуатаційним характеристикам і унікальному поєднанню фізико-механічних властивостей композиційні матеріали широко застосовують у різних галузях сучасної техніки. Її розвиток весь час вимагає створення нових композиційних матеріалів для конкретних умов експлуатації. Сплави системи Fe–P із вмістом бору характеризуються тугоплавлістю, твердістю, жаростійкістю [1]. Це дозволяє вважати їх перспективними сплавами для створення наповнювачів макрогетерогенних композиційних матеріалів із металічними зв'язками. Тому в роботі досліджено структуру та властивості сплавів Fe–P–B з метою визначення оптимального складу сплаву-наповнювача для зносостійких композиційних матеріалів.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Зразки сплавів Fe–P–B отримували сплавленням хімічно чистих матеріалів в печі Таммана. Швидкість охолодження складала 100 К/с. Вміст домішок, включаючи вуглець, в отриманих зразках не перевищував 0,1 %. Композиційні матеріали, зміцнені наповнювачем Fe–P–B, отримували методом пічного просочення [2]. Для цього сплави Fe–P–B попередньо подрібнювали на гранули розмірами 0,5–2,0 мм. Як зв'язки використовували сплави марок МНМц 20–20, Л62 і БрО 20. Просочення проводили протягом 30 хв за температури, що на 50 градусів перевищувала температуру плавлення сплаву-зв'язки.

Структуру зразків вивчали на металографічних мікроскопах Olympus GX-51 (Японія), Neophot, Eriquant (Німеччина). Температуру фазових перетворень визначали методом диференціального термічного аналізу. Рентгеноструктурні дослідження проводили на апараті ДРОН-УМ1. Дослідження методом локального рентгеноспектрального мікроаналізу виконували на елек-

* Тут і далі склад наведено у % (за масою).

тронному скануючому мікроскопі JSM-6490LV. Як приставки для спектрального аналізу використовували прилади INCA Energy 450 та WDS 500. Точність визначення вмісту компонентів складала $\pm 0,2\%$ і $\pm 0,01\%$ відповідно. Зносостійкість в умовах руйнування закріпленим абразивом оцінювали на установці НК-М [3]. Окалиностійкість вимірювали за температури $600\text{ }^\circ\text{C}$ за природної циркуляції повітря термогравіметричним методом із періодичною фіксацією маси.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Хімічний склад досліджених сплавів Fe–P–B наведено у табл. 1. Структура сплаву Fe–12,0P–4,0B (зразок 1A) з концентраційного трикутника $\text{Fe}_3(\text{P,B})\text{--Fe}_5\text{PB}_2\text{--Fe}_2\text{P}$ характеризується наявністю залишків первинних кристалів $\text{Fe}_2(\text{P,B})$ (рис. 1, а), що не розчинилися під час трифазної перитектичної реакції, в ході якої утворюються кристали $\text{Fe}_3(\text{P,B})$ (табл. 2). Ті ж кристали виділяються одночасно з кристалами Fe_5PB_2 при подальшому охолодженні під час чотирифазної перитектичної реакції. Структура сплаву Fe–9,3P–6,5B (зразок 2A) і Fe–7,0P–7,1B (зразок 3A) трифазна: на фоні перитектичної фази $\text{Fe}_3(\text{P,B})$ розташовані призматичні кристали первинної фази $\text{Fe}_2(\text{P,B})$ у перитектичній оболонці фази Fe_5PB_2 (див. рис. 1, б, в, табл. 2).

Таблиця 1. Хімічний склад досліджених сплавів Fe–P–B

Зразок	Концентраційний трикутник діаграми стану Fe–P–B	Вміст елементів, % (за масою)*	
		B	P
1A	$\text{Fe}_3(\text{P,B})\text{--Fe}_5\text{PB}_2\text{--Fe}_2\text{P}$	4,0	12,0
2A		6,5	9,3
3A		7,1	7,0
1B	$\text{Fe}_2\text{B--Fe}_3(\text{P,B})\text{--Fe}_5\text{PB}_2$	2,0	12,0
2B		7,7	4,65
3B		8,3	2,3
1C	$\text{Fe}_2\text{B--Fe}_3(\text{B,P})\text{--Fe}_3(\text{P,B})$	3,2	8,5
2C		4,3	6,5
3C		5,3	5,0
1D	$\text{Fe--Fe}_3(\text{P,B})\text{--Fe}_3\text{P}$	0,01	12,0
2D		0,5	12,0
3D		1,0	12,0

* Fe – залишок.

Сплав Fe–12,0P–2,0B (зразок 1B), що належить концентраційному трикутнику $\text{Fe}_2\text{B--Fe}_3(\text{P,B})\text{--Fe}_5\text{PB}_2$, має структуру, до складу якої входять призматичні кристали первинної фази $\text{Fe}_3(\text{P,B})$ і подвійна евтектика $\text{Fe}_3(\text{P,B})\text{+Fe}_5\text{PB}_2$, що має стрижньову морфологію (рис. 2, а, див. табл. 2). Кристали первинної фази мають явно виражені ознаки дендритної ліквіації: всередині вони мають склад $\text{Fe}_3(\text{P,B})$, а на периферії – $\text{Fe}_3(\text{B,P})$. Це пов'язано з тим, що фази $\text{Fe}_3(\text{P,B})$ і $\text{Fe}_3(\text{B,P})$ утворюють неперервний ряд твердих розчинів. Структурний і фазовий склад зразків 2B і 3B однаковий. До нього входять кристали первинної фази $\text{Fe}_2(\text{B,P})$ у перитектичній оболонці фази $\text{Fe}_3(\text{B,P})$, перитектична суміш фаз $\text{Fe}_3(\text{B,P})\text{+Fe}_5\text{PB}_2$, подвійна евтектика $\text{Fe}_2(\text{B,P})\text{+Fe}_5\text{PB}_2$ і евтектоїдна суміш фаз $\text{Fe}\text{+Fe}_5\text{PB}_2$, на яку розпадається фаза $\text{Fe}_3(\text{B,P})$ (див. рис. 2, б, в).

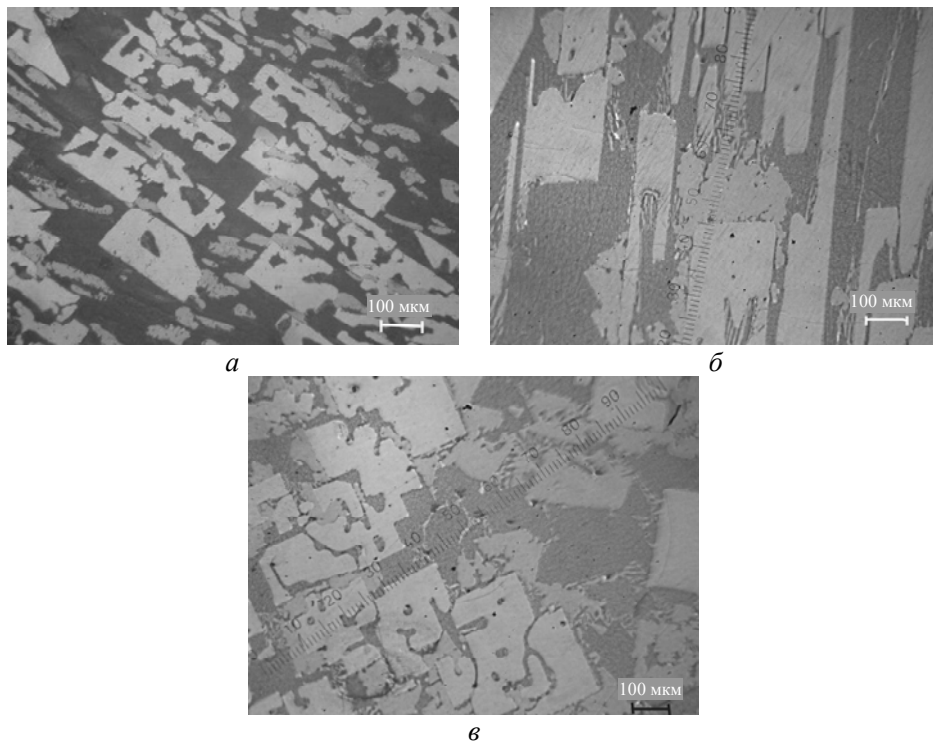


Рис. 1. Мікроструктура сплавів концентраційного трикутника $\text{Fe}_3(\text{P,B})\text{-Fe}_5\text{PB}_2\text{-Fe}_2\text{P}$ у зразках 1А (а), 2А (б), 3А (в).

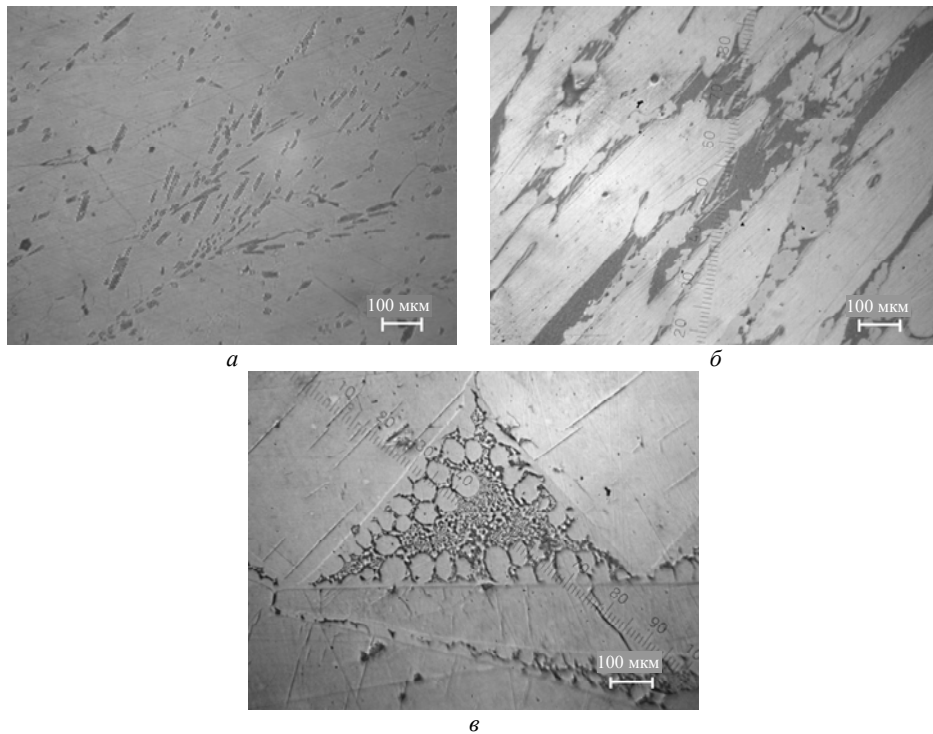


Рис. 2. Мікроструктура сплавів концентраційного трикутника $\text{Fe}_2\text{B-Fe}_3(\text{P,B})\text{-Fe}_5\text{PB}_2$ у зразках 1В (а), 2В (б), 3В (в).

Таблиця 2. Послідовність фазових перетворень у досліджених сплавах Fe–P–B

Зразок	Послідовність фазових перетворень
1A	$P \rightarrow Fe_2(P,B) + P_1$ $P_1 + Fe_2(P,B) \rightarrow Fe_3(P,B) + P_2$
2A, 3A	$P_2 + Fe_2(P,B) \rightarrow Fe_3(P,B) + Fe_5PB_2$ $P \rightarrow Fe_2(P,B) + P_1$ $P_1 + Fe_2(P,B) \rightarrow Fe_5PB_2 + P_2$ $P_2 + Fe_2(P,B) \rightarrow Fe_3(P,B) + Fe_5PB_2$
1B	$P \rightarrow Fe_3(P,B) + P_1$ $P_1 \rightarrow Fe_3(P,B) + Fe_5PB_2$
2B, 3B	$P \rightarrow Fe_2(B,P) + P_1$ $P_1 + Fe_2(B,P) \rightarrow Fe_3(B,P) + P_2$ $P_2 + Fe_2(B,P) \rightarrow Fe_3(B,P) + Fe_5PB_2 + P_3$ $P_3 \rightarrow Fe_2(B,P) + Fe_5PB_2$ $Fe_3(B,P) \rightarrow Fe + Fe_2(B,P)$
1C, 2C, 3C	$P \rightarrow Fe_2(B,P) + P_1$ $P_1 + Fe_2(B,P) \rightarrow Fe_3(B,P) + P_2$ $P_2 + Fe_2(B,P) \rightarrow Fe_3(B,P) + Fe_5PB_2$ $Fe_3(B,P) \rightarrow Fe + Fe_2(B,P)$
1D, 2D, 3D	$P \rightarrow Fe_3(P,B) + P_1$ $P_1 \rightarrow Fe + Fe_3(P,B)$

У структурі сплавів концентраційного трикутника $Fe_2B-Fe_3(B,P)-Fe_3(P,B)$ (зразки 1C–3C) наявні кристали первинної фази $Fe_2(B,P)$ в оболонці перитектичної фази $Fe_3(B,P)$ (рис. 3, див. табл. 2). Фаза $Fe_3(B,P)$ також виділяється при подальшому охолодженні одночасно з фазою Fe_5PB_2 у ході чотирифазної перитектичної реакції. У місцях розташування фази $Fe_3(B,P)$ потім відбувається її евтектоїдний розпад на фази $\alpha-Fe$ і $Fe_2(B,P)$. Зі зміною складу досліджених зразків 1C–3C змінюється тільки кількість структурних складових.

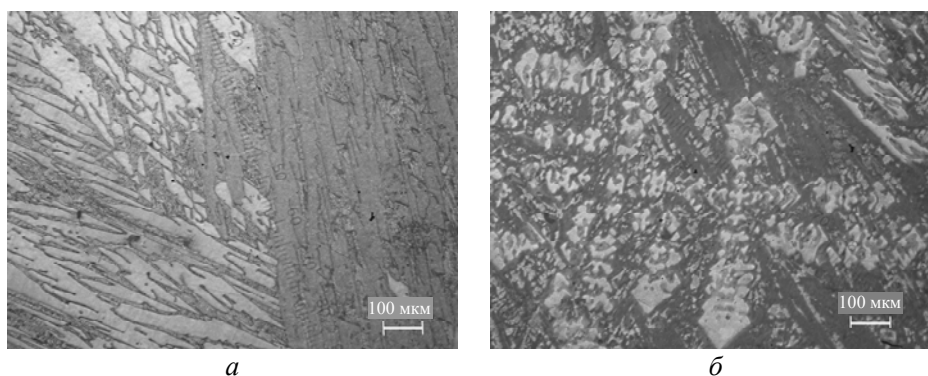
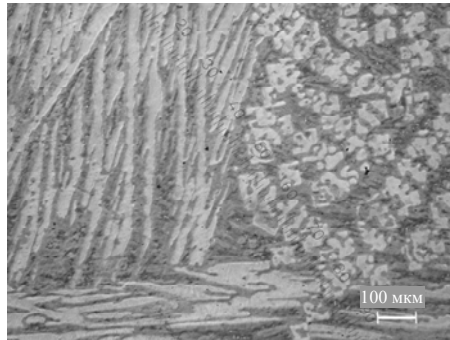


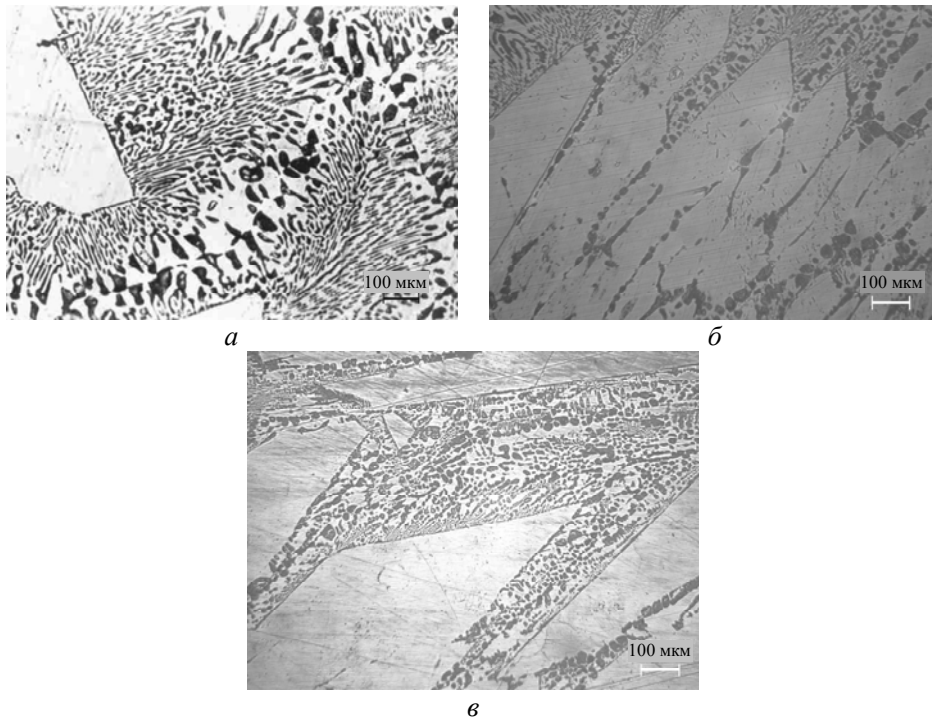
Рис. 3. Мікроструктура сплавів концентраційного трикутника $Fe_2B-Fe_3(B,P)-Fe_3(P,B)$ у зразках 1C (а), 2C (б), 3C (в).



в

Рис. 3. (Продовження).

За вмісту бору 0,01–1,0 % кристалізація сплавів Fe–12,0P–B концентраційного трикутника Fe–Fe₃(P,B)–Fe₃P (зразки 1D–3D) починається з виділення призматичних кристалів твердого розчину Fe₃(P,B) (див. табл. 2). Потім утворюється евтектика Fe + Fe₃(P,B) зі стрижньовою морфологією (рис. 4). Зі збільшенням концентрації бору об'єм евтектичної складової зменшується з 50 до 15 %. Введення бору також підвищує температуру плавлення евтектики в середньому на 15 градусів.



а

б

в

Рис. 4. Мікроструктура сплавів концентраційного трикутника Fe–Fe₃(P,B)–Fe₃P у зразках 1D (а), 2D (б), 3D (в).

Враховуючи вимоги до абразивної стійкості композиційних матеріалів за температури 600 °С, була оцінена окалиностійкість сплавів Fe–P–B за цієї температури (табл. 3). Найбільший опір окисненню мають сплави трикутника Fe–Fe₃(P,B)–Fe₃P (зразки 1D–3D). Їхня мікротвердість нижча порівняно з

іншими зразками, але вони є менш крихкі. Це підтверджують виміри міцності на стиск, яка складає в середньому 3000 МПа (зразки 1D, 2D) та 1550 МПа (зразок 3D) [4]. Цю характеристику можна визначити лише за вмісту бору не більше 1 % через підвищену крихкість зразків. Випробування на абразивну зносостійкість показали, що серед обраних сплавів концентраційного трикутника Fe–Fe₃(P,B)–Fe₃P найбільший опір руйнуванню має сплав Fe–12,0P–1,0B (див. табл. 3). Тому для отримання композиційних матеріалів було обрано саме цей сплав, який за комплексом експлуатаційних властивостей відповідає вимогам до сплавів-наповнювачів.

Таблиця 3. Властивості сплавів Fe–P–B

Зразок	Коефіцієнт відносної окалиності	Мікротвердість, ГПа	Коефіцієнт відносної абразивної зносостійкості
1A	1,72±0,33	14,78±0,61	–
2A	1,15±0,25	16,04±0,27	–
3A	1,36±0,38	12,11±0,34	–
1B	1,30±0,15	11,32±0,17	1,0
2B	1,43±0,24	10,49±0,11	–
3B	1,17±0,14	13,95±0,15	–
1C	1,0	13,06±0,49	–
2C	1,29±0,26	13,09±0,22	–
3C	1,27±0,39	12,63±0,51	–
1D	1,93±0,18	9,81±0,33	1,2±,1
2D	2,21±0,15	10,72±0,20	2,8±0,3
3D	2,55±0,27	11,09±0,12	5,7±0,6

Після просочення гранул наповнювача Fe–12,0P–1,0B сплавами-зв'язками на мідній основі структура композиційних матеріалів характеризується рівномірним розподілом гранул у затверділій зв'язці. На границях поділу між цими структурними складовими відсутні дефекти, пов'язані з незмочуванням. Пористість композиційних матеріалів не перевищує 3,0±0,5 %. Всі досліджені сплави-зв'язки марок МНМц 20–20, Л62, БрО 20 під час просочення змочують гранули наповнювача Fe–12,0P–1,0B з утворенням між ними зон контактної взаємодії. Їх наявність підтверджують дослідження, виконані за допомогою рентгеноспектрального мікроаналізу. У випадку композиційного матеріалу зі зв'язкою МНМц 20–20 зміни структури вихідних складових відсутні (рис. 5, а). Однак з боку наповнювача на границях поділу в шарі товщиною до 30 мкм встановлено присутність компонентів зв'язки, а саме марганцю і нікелю. Причому вміст марганцю перевищує вміст нікелю. Як наслідок, у цьому шарі концентрація заліза зменшується. З боку затверділої зв'язки виявлено неперервний ряд твердих розчинів на основі міді зі змінним вмістом Cu, Ni, Mn і Fe. Концентрація заліза, максимальна біля гранул наповнювача, поступово зменшується на відстані від них. Відповідно зростає концентрація марганцю, нікелю і міді. Описані зміни корелюють із результатами визначення мікротвердості вздовж довільного перерізу композиційного матеріалу (рис. б). У середньому мікротвердість зв'язки біля границі поділу з наповнювачем збільшується на 36 %, а мікротвердість наповнювача зменшується на 33 %.

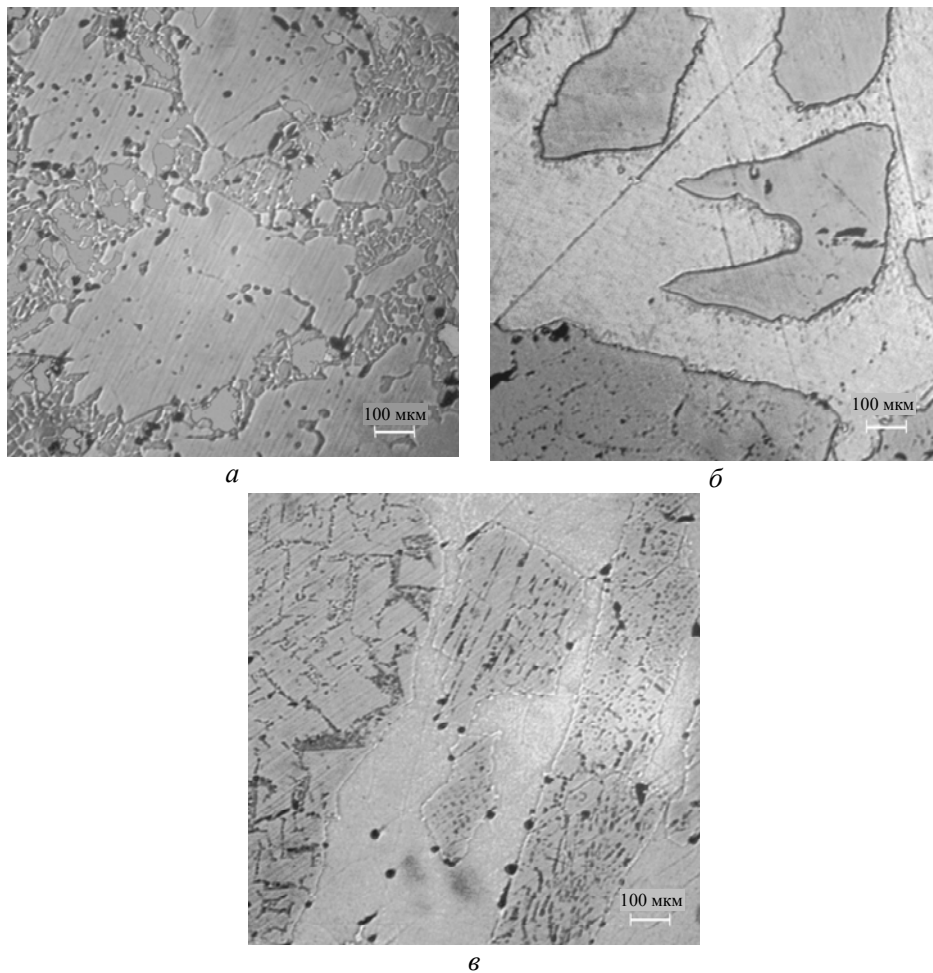


Рис. 5. Мікроструктура композиційних матеріалів із сплавом-наповнювачем Fe-12,0P-1,0B і мідними зв'язками МНМц 20-20 (а), Л62 (б) та БрО 20 (в).

Після просочення гранул сплаву-наповнювача Fe-12,0P-1,0B розплавленою латунню Л62 зміни вихідної структури цих структурних складових за допомогою металографічного аналізу не виявлено (див. рис. 5, б). Метод РСМА свідчить про проникнення переважно цинку зі зв'язки у поверхневі шари гранул наповнювача. У зв'язці біля наповнювача підвищений вміст заліза. Це викликає зменшення мікротвердості наповнювача в зоні контактної взаємодії в середньому на 5 % та збільшення цієї характеристики зв'язки на 4 % (див. рис. 6).

На відміну від композиційних матеріалів із мельхіоровою і латунною зв'язками після просочення гранул наповнювача Fe-12,0P-1,0B олов'янистою бронзою марки БрО 20 у структурі зон контактної взаємодії з боку затверділої зв'язки додатково з'являються виділення фази темного кольору (див. рис. 5, в). Вони ідентифіковані як аустеніт, що зазнав перлітного розпаду. В поверхневих шарах гранул наповнювача вміст заліза, як і в попередніх випадках, знижений. Метод РСМА також фіксує сліди міді та олова. Через це мікротвердість наповнювача біля границі поділу зменшується в середньому на 11 %, а мікротвердість зв'язки в зоні контактної взаємодії збільшується на 5 %.

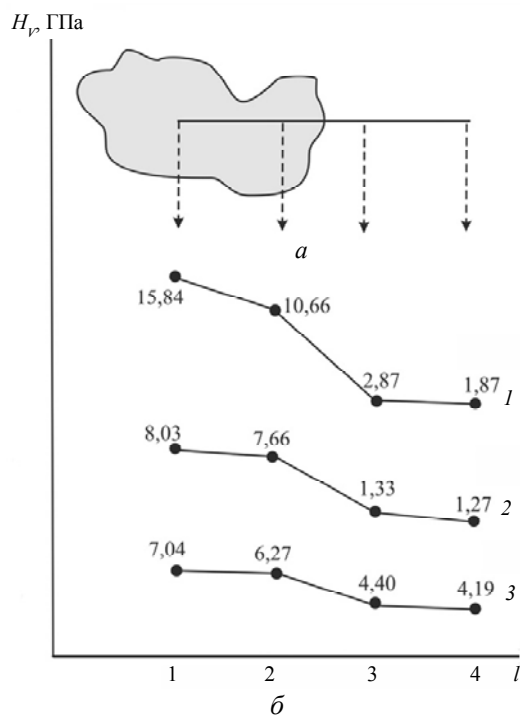


Рис. 6. Схема структури (а) і розподіл мікротвердості (б) вздовж довільного перерізу композиційних матеріалів із наповнювачем Fe-12,0P-1,0В та затверділими зв'язками на мідній основі МНМц 20-20 (1), Л62 (2) і BrO 20 (3).

Отримані результати свідчать про те, що між наповнювачем і зв'язками на мідній основі під час просочення відбуваються процеси розчинення та дифузії. В результаті вміст компонентів наповнювача в розплавленій зв'язці біля границь поділу збільшується. По закінченні просочення в процесі охолодження композиційних матеріалів розчинність компонентів зменшується. Тому їх надлишкова кількість кристалізується на поверхні гранул наповнювача, що не розчинилися під час просочення. Як наслідок, у зоні контактної взаємодії вміст компонентів наповнювача у зв'язці підвищений. У випадку бронзової зв'язки він зростає настільки, що під час її кристалізації утворюються окремі кристали аустенітної фази. Їх зародження полегшене на поверхні гранул наповнювача, тому ці кристали переважно сконцентровані біля границь поділу. При подальшому охолодженні ця фаза розпадається на суміш фериту і цементиту. Згідно з результатами визначення ширини зон контактної взаємодії і мікротвердості структурних складових, інтенсивність процесів контактної взаємодії зростає в разі зміни складу сплаву-зв'язки композиційних матеріалів у наступній послідовності: латунь → бронза → мельхіор. Незважаючи на найбільшу швидкість розчинення гранул наповнювача Fe-12,0P-1,0В у мельхіоровій зв'язці, в її структурі не виявлено фаз на основі заліза, що утворюються за обмеженою розчинністю. Цей факт можна пояснити збільшенням розчинності заліза в міді в присутності марганцю і нікелю.

Процеси розчинення і дифузії, що відбуваються під час просочення на границях поділу між наповнювачем Fe-12,0P-1,0В і зв'язками на мідній основі, забезпечують необхідну адгезійну міцність цих границь, оскільки їх проходження не призводить до утворення в структурі небажаних крихких фаз. Завдяки цьому досліджені композиційні матеріали можуть бути застосо-

вані в якості захисних покриттів на деталях металургійного, енергетичного і машинобудівного обладнання, що працюють в умовах газоабразивного і абразивного зносу (мельхіорова зв'язка), корозійного зносу (латунна зв'язка) або сухого тертя (бронзова зв'язка).

ВИСНОВКИ

Визначено структурний і фазовий склад сплавів Fe–P–B із вмістом фосфору 2,3–12,0 % і бору 0,01–8,3 % (за масою). Встановлено послідовність фазових перетворень у досліджених сплавах. За результатами виміру мікрOMEХАНІЧНИХ характеристик, окалинотійкості й абразивної зносотійкості сплав Fe–12,0P–1,0B має оптимальний комплекс експлуатаційних властивостей, необхідних для їх використання як наповнювачів композиційних матеріалів.

Мідні сплави марок МНМц 20–20, Л62 і БрО 20 можна застосувати як зв'язки композиційних матеріалів, зміцнених гранулами наповнювача Fe–12,0P–1,0B.

Структура та властивості структурних складових після просочення зумовлені формуванням границь поділу між ними за розчинно-дифузійним механізмом.

Исследованы структура и свойства сплавов концентрационного треугольника $Fe_3(P,B)-Fe_3PB_2-Fe_2P$, $Fe_2B-Fe_3(P,B)-Fe_3PB_2$, $Fe_2B-Fe_3(B,P)-Fe_3(P,B)$ и $Fe-Fe_3(P,B)-Fe_3P$ диаграммы состояния Fe–P–B. Для получения композиционных материалов, работающих в условиях абразивного износа при повышенных температурах, рекомендован сплав-наполнитель Fe–12,0P–1,0B. Определены закономерности формирования структуры и свойств границ раздела между наполнителем Fe–12,0P–1,0B и сплавами-связками на медной основе в композиционных материалах, полученных методом пропитки.

Ключевые слова: наполнитель, структура, фазовые превращения, эксплуатационные свойства, абразивно-стойкие композиционные материалы.

Structures and properties of alloys, which belong to the $Fe_3(P,B)-Fe_3PB_2-Fe_2P$, $Fe_2B-Fe_3(P,B)-Fe_3PB_2$, $Fe_2B-Fe_3(B,P)-Fe_3(P,B)$, and $Fe-Fe_3(P,B)-Fe_3P$ concentration triangles of the Fe–P–B phase diagram have been studied. To produce composite materials for operation under the conditions of abrasive wear at increased temperatures, a Fe–12P–1B alloy has been recommended as a filler. The formation regularities of the structure and properties of interfaces between the Fe–12P–1B filler and copper-based binders in composite materials produced by infiltration have been defined.

Keywords: filler, structure, phase transformations, operating properties, abrasive-resistant composites.

1. Спиридонова І. М., Сухова О. В., Карпенко Н. В. Вплив фосфору на структуру та властивості гемібориду заліза в сплавах Fe–B–P // Порошк. металургія. – 2009. – 48, № 11/12. – С. 119–124.
2. Спиридонова І. М., Панасюк А. Д., Суховая Е. В., Уманский А. П. Стабильность композиционных материалов. – Днепропетровск: Свидлер, 2011. – 244 с.
3. Юзвенко Ю. А., Гавриш В. А., Марьенко В. Ю. Лабораторные установки для оценки износостойкости наплавленного металла // Теоретические и технологические основы наплавки. Свойства и испытания наплавленного металла. – Киев: ИЭС им. Е. О. Патона, 1979. – С. 23–27.
4. Спиридонова І. М., Сухова О. В., Карпенко Н. В. Фазові перетворення у сплавах трикутника $Fe_3P-Fe_2P-Fe_2B$ // Доп. НАН України. – 2011. – № 2. – С. 96–103.

Дніпропетровський національний ун-т
ім. О. Гончара

Надійшла 28.05.12