

## ВПЛИВ ПЕРЕГРІВУ ТА ШВИДКОСТІ ОХОЛОДЖЕННЯ НА СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Fe–B

Н. Ю. ФІЛОНЕНКО<sup>1,2</sup>, О. І. БАБАЧЕНКО<sup>2</sup>, Г. А. КОНОНЕНКО<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Дніпровська державна медична академія;

<sup>2</sup> Інститут чорної металургії ім. З. І. Некрасова НАН України, Дніпро

Виявлено, що перегрів розплаву на 150 К вище лінії ліквідусу та швидкість охолодження  $10^2 \dots 10^4$  K/s сприяють утворенню однорідної дрібнодисперсної евтектики в сплавах системи Fe–B з вмістом бору 2,0...4,5 wt.% та пригнічують виникнення первинних кристалів заліза у доевтектичних сплавах та бориду заліза  $Fe_2B$  – в заевтектичних. Встановлено, що за таких умов в евтектиці формується борид заліза  $Fe_3B$ , через що зносо- та корозійна тривкість цих сплавів підвищується.

**Ключові слова:** сплави системи Fe–B, розплав, перегрів, структура, фазовий склад, механічні й корозійні властивості.

Сплави системи Fe–B часто застосовують на практиці, бо вони володіють комплексом таких унікальних властивостей, як тугоплавкість, висока твердість, хімічна стійкість у різних агресивних середовищах тощо [1]. У них за вмісту бору 3,8 wt.% утворюється евтектика  $L \rightarrow \gamma + Fe_2B$ . У структурі доевтектичних сплавів виявили: первинні дендрити  $\alpha$ -Fe та евтектику ( $\alpha$ -Fe+ $Fe_2B$ ), а в заевтектичних –  $Fe_2B$  та евтектику [2, 3]. Борид  $Fe_3B$  фіксували після відпалу аморфних плівок зі сплавів цієї системи [4, 5]. Ця фаза існує в інтервалі температур від 1150 до 1250°C у високо-  $Fe_3B$  (h) та низькотемпературній  $Fe_3B$  (o) модифікаціях [6].

Вище температури кристалізації в розплавах спостерігали мікроконцентраційну неоднорідність [7], що підтверджують піки на кривих в'язкості [8]. Такі мікрозони в евтектичних та перитектичних розплавах впливають на структуру та властивості відповідних твердих сплавів, що важливо для лиття, паяння, зварювання та під час виготовлення композиційних матеріалів на основі евтектичної матриці. Впливаючи на формування цих зон у розплаві, можна поліпшити властивості кристалічних і аморфних сплавів [9]. Доступна сьогодні інформація про температурну залежність параметрів структури таких кластерів евтектичних розплавів недостатня, щоб встановити узагальнювальні закономірності.

Нижче досліджено структурний стан сплавів Fe–B та їх механічні і корозійні властивості залежно від температури нагріву вище лінії ліквідусу і швидкості охолодження.

**Матеріали та методики.** Випробовували зразки із вмістом бору 2,0...4,5 wt.%, решта – залізо, для отримання яких використовували шихту такого складу: залізо карбонільне (з вмістом заліза 99,99 wt.%), аморфний бор (з вмістом бору 97,5 wt.%). Щоб попередити ліквідацію, сплави виготовляли зі заздалегідь ретельно перемішаних і спресованих порошків матеріалів шихти. Виплавляли зразки в печі з графітовим нагрівачем в алунових тиглях в аргоні з перегрівом 50...200 К вище лінії ліквідусу. Потім розплав виливали у мідну клиновидну ливарну форму. Швидкість охолодження – від  $10^2$  до  $10^4$  K/s.

Для визначення хімічного складу сплаву використовували хімічний та спектральний аналізи [10]. Металографічні шліфи виготовляли за стандартними методиками, застосовуючи алмазні пасти. Особливості мікроструктури виявляли у 4%-му розчин азотної кислоти у спирті. Фазовий склад сплавів після охолодження визначали методом мікрорентгеноспектрального аналізу на мікроскопі JSM-6490, а також за допомогою оптичного мікроскопа “Неофот-21”. Для рентгеноструктурного аналізу використовували дифрактометр ДРОН-3 у монохроматизованому Fe- $K_{\alpha}$ -випромінюванні. Мікротвердість різних фазових складників визначали приладом ПМТ-3 за відомими методиками [11, 12]. Поведінку сплавів у корозивних середовищах досліджували гравіметричним методом. Корозійні випробування виконували в розчинах 1н NaOH, 1н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та 1н HNO<sub>3</sub>, які готували з концентрованих кислот. Коефіцієнт відносної корозійної тривкості сплавів визначали як різницю маси зразків ( $\Delta m$ ) на одиницю площі ( $S$ ). Випробувували при (295±5) К упродовж 1 та 3 h. Зразки заздалегідь зачищали шліфувальним папером, промивали бідистилятором, знежирювали етиловим спиртом і зважували на аналітичних терезах з похибкою 0,1 mg.

Абразивне зношування визначали на установці “Метаполан” за відомою методикою [13] за тиску  $2 \cdot 10^4$  Pa та кутової швидкості обертання  $1,5 \text{ min}^{-1}$  шліфувального паперу впродовж 30 min. Відносну зносотривкість визначали за коефіцієнтом  $\varepsilon = \Delta m_{st} / \Delta m_{sp}$ , де  $\Delta m_{st}$ ,  $\Delta m_{sp}$  – втрати маси еталонного та випробувального зразків. Як еталон використовували зразки зі сталі 25.

**Результати та їх обговорення.** У мікроструктурі доєвтектичного сплаву з вмістом бору 2,8 wt.% після кристалізації від температури на 50 К вище температури ліквідусу (1480 К) за швидкості охолодження  $10^2$  K/s виявили фазу  $\alpha$ -Fe (об’ємна частка якої становила 35% і розміри дендритів 20...25  $\mu\text{m}$ ) та евтектику  $\alpha$ -Fe+Fe<sub>2</sub>B. Зі збільшенням швидкості охолодження до  $10^3$  K/s зменшились розміри дендритів фази  $\alpha$ -Fe (до 12...15  $\mu\text{m}$ ) та їх об’ємна частка (до 25%), а ступінь диференціювання евтектичних колоній зріс. Це свідчить про зміщення точки евтектики вправо на діаграмі стану системи Fe–B. За швидкості охолодження  $10^4$  K/s розміри дендритів фази  $\alpha$ -Fe та їх об’ємна частка продовжують зменшуватися до 3...5  $\mu\text{m}$  та 7...10% відповідно, а також утворюється дрібнодисперсна евтектика, що корелює з відомими результатами [14].

Зі збільшенням перегріву на 100 К вище лінії ліквідусу формується ще дисперсніша евтектика (рис. 1a). За швидкості охолодження  $10^4$  K/s виникає однорідна евтектична структура та пригнічується утворення первинних кристалів заліза (рис. 1b).

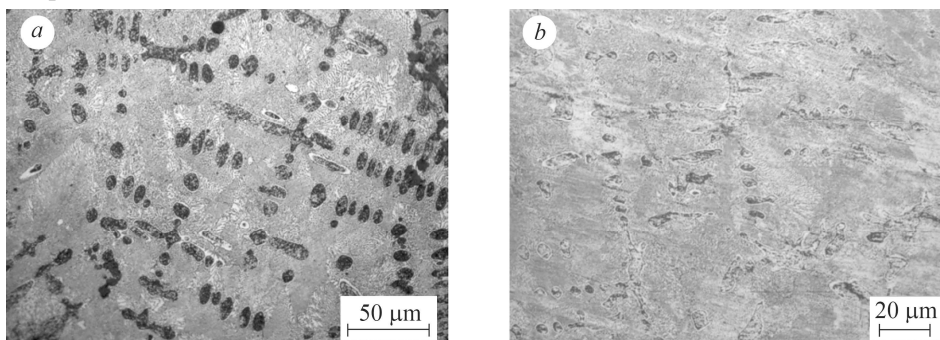


Рис. 1. Мікроструктура сплаву з вмістом бору 2,8 wt.% після нагріву до температури 1580 К та охолодження зі швидкістю:  $a - 10^2$  K/s;  $b - 10^4$ .

Fig. 1. Microstructure of the alloy with boron content of 2.8 wt.% after heating to a temperature of 1580 K and cooling with a rate of:  $a - 10^2$  K/s;  $b - 10^4$ .

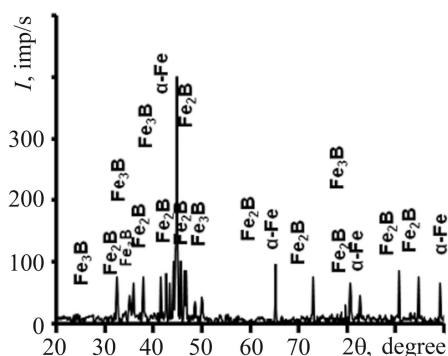


Рис. 2. Дифрактограма сплаву з вмістом бору 2,8 wt.% після нагріву до температури 1630 К та охолодження зі швидкістю  $10^3$  К/с.

Fig. 2. Diffractogram of the alloy with boron content 2.8 wt.% after heating to a temperature of 1630 K and cooling with a rate of 103 K/s.

За перегріву на 150 К (1630 К) та охолодження зі швидкістю  $10^3$  К/с, окрім фази  $\alpha$ -Fe та евтектики  $\alpha$ -Fe+Fe<sub>2</sub>B, зафіксували ще одну евтектику, яка мала мішану глобулярно-пластинчасту морфологію. За результатами рентгеноструктурного аналізу в цій частині вилівка виявили борид Fe<sub>3</sub>B (рис. 2).

У деяких довідниках наведена діаграма стану сплавів системи Fe–B з фазою Fe<sub>3</sub>B [2, 15], в інших – без неї [1, 16]. Це пов'язано з тим, що її зафіксували лише після відпалу аморфних плівок або за високотемпературного синтезу порошків [17, 18], а не в литому стані. Отже, за перегріву сплавів на 150 К вище лінії ліквідусу та за швидкості охолодження  $10^3$  К/с в евтектичній колонії литого сплаву вперше зафіксували борид Fe<sub>3</sub>B.

Перегрів вище лінії ліквідусу позитивно впливає на мікротвердість структурних складників сплавів (рис. 3а, б): сприяє росту мікротвердості як  $\alpha$ -заліза, так і евтектики, що можна пояснити більшим переохолодженням сплаву [19].

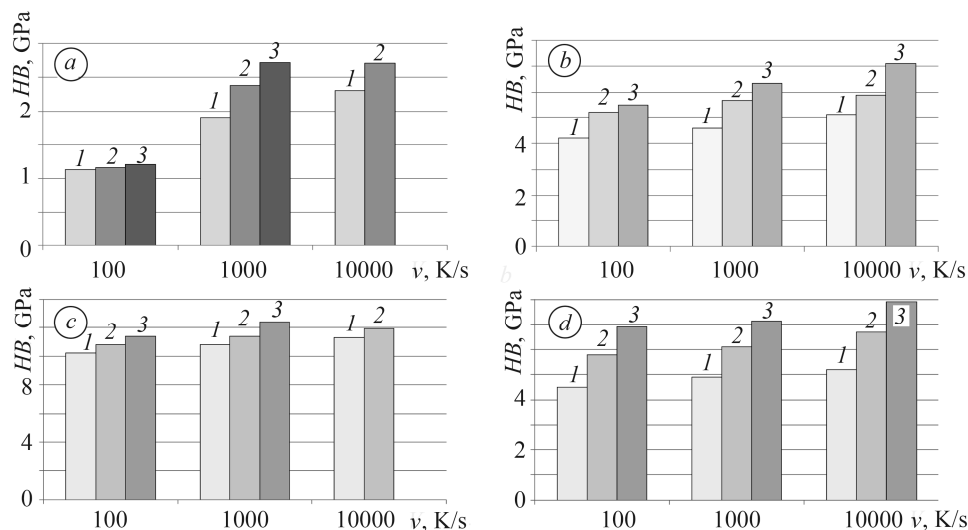


Рис. 3. Мікротвердість структурних складників сплаву з вмістом 2,8 wt.% бору (а, б) та заевтектичних сплавів (с, d) залежно від перегріву (1 – 1530 К; 2 – 1580 К; 3 – 1630 К) та швидкості охолодження: а –  $\alpha$ -залізо; б, d – евтектика; с – борид Fe<sub>2</sub>B.

Fig. 3. Microhardness of structural components of the alloy with a boron content 2.8 wt.% (a, b) and hypereutectic alloys (c, d) depending on overheating (1 – 1530 K; 2 – 1580 K; 3 – 1630 K) and cooling rate: a –  $\alpha$ -iron; b, d – eutectic; c – Fe<sub>2</sub>B boride.

Аналогічні результати отримали для заевтектичного сплаву. За перегріву на 50 К вище температури лінії ліквідусу зменшуються розміри та збільшується об'ємна частка первинних кристалів фази Fe<sub>2</sub>B. Евтектика успадковує форму первинних кристалів Fe<sub>2</sub>B та має пластинчасту, стільникову та стрижневу морфологію. З ростом швидкості охолодження збільшується частка евтектики зі стриж-

невою морфологією і зменшується зі стільниковою та пластинчастою. З підвищенням температури перегріву мікротвердість структурних складників також збільшувалась (рис. 3с, d).

За перегріву на 100 К і охолодження зі швидкостями від  $10^2$  до  $10^3$  К/с об'ємна частка первинних кристалів бориду  $Fe_2B$  порівняно зі зразками, перегрітими на 50 К, суттєво зменшується, а за перегріву на 150 К утворення кристалів фази  $Fe_2B$  пригнічується (рис. 4). Евтектика має одноріднішу будову – стрижневу та частково пластинчасту. Важливим показником впливу температури перегріву на властивості сплавів є зносотривкість (табл. 1).

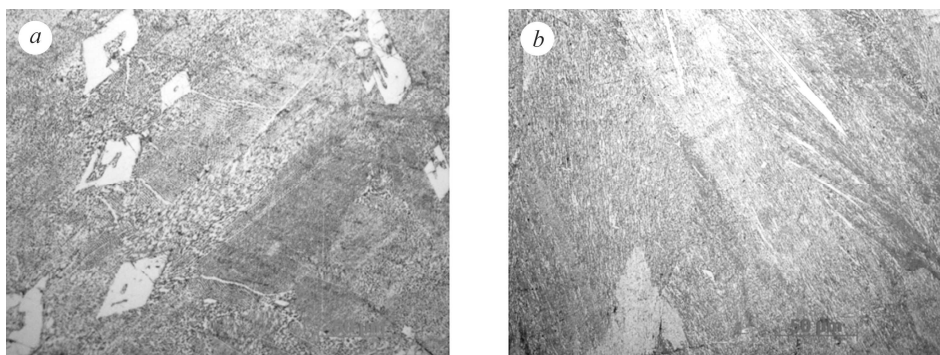


Рис. 4. Мікроструктура сплаву з вмістом бору 4,2 wt.% після нагріву до температури 1630 К та охолодження зі швидкістю: *a* –  $10^2$  К/с; *b* –  $10^4$  К/с.  $\times 500$ .

Fig. 4. Microstructure of the alloy with a boron content 4.2 wt.% after heating to a temperature of 1630 K and cooling with a rate of: *a* – 102 K/s; *b* – 104 K/s.  $\times 500$ .

**Таблиця 1. Залежність зносотривкості (коефіцієнта  $\epsilon$ , %) до- та заевтектичного сплавів від температури перегріву і швидкості охолодження зразків**

Вміст бору в сплаві, wt.%	Температура нагріву сплаву, К	Швидкість охолодження, К /s		
		$10^2$	$10^3$	$10^4$
2,8	Після лиття	1,1	–	–
	1530	1,2	1,42	1,62
	1580	1,67	1,73	1,79
	1630	1,87	1,98	2,26
4,2	Після лиття	1,24	–	–
	1530	1,38	1,51	1,63
	1580	1,64	1,89	2,14
	1630	2,03	2,25	2,46

Перегрів до- та заевтектичних сплавів системи Fe–В вище лінії ліквідусу на 150 К сприяє не тільки формуванню однорідної мікроструктури сплаву, а й поліпшенню трибологічних властивостей (зносотривкість підвищилась у 1,2–1,45 рази).

Відомі неоднозначні дані про корозійну тривкість сплавів та сталей, що містять бор, та борованих шарів [1, 20, 21]. Виявили, що швидкість корозії зразків до- та заевтектичних сплавів після перегріву розплаву на 100...150 К вище лінії ліквідусу та швидкого охолодження в кислотних та лужних середовищах нижча, ніж без перегріву (табл. 2).

**Таблиця 2. Залежність швидкості корозії ( $\Delta m/S$  ( $g/m^2 \cdot h$ )) до- та заевтектичного сплавів від температури перегріву та швидкості охолодження зразків**

Вміст бору в сплаві, wt. %	Температура нагріву сплаву, К	Швидкість охолодження, K/s								
		$10^2$			$10^3$			$10^4$		
		NaOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	NaO	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	NaOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>
2,8	Після лиття	9,25	103,8	227,12	–	–	–	–	–	–
	1530	8,37	105,14	215,23	8,02	105,14	201,02	7,69	102,12	198,23
	1580	7,56	97,15	197,35	7,35	87,15	183,01	6,32	83,75	181,42
	1630	6,71	83,03	183,98	6,67	83,03	175,45	5,54	79,86	173,13
4,2	Після лиття	10,53	129,13	229,35	10,53	123,25	224,35	9,75	120,26	223,04
	1530	9,36	125,08	225,85	9,13	118,75	219,78	8,62	116,76	217,26
	1580	8,89	118,11	216,22	8,61	116,11	212,14	7,71	115,02	210,34
	1630	7,76	109,24	208,95	7,41	107,64	208,95	7,52	106,43	205,89

У розчині HNO<sub>3</sub> корозійна тривкість до- та заевтектичних сплавів нижча, ніж у розчинах NaOH та H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, що збігається з результатами інших авторів, які досліджували швидкість корозії борованих шарів [1, 20, 21]. Таким чином, перегрів на 100...150 К сплавів вище лінії ліквідусу та різке ( $10^4$  K/s) охолодження зменшують швидкість корозії на 20...35% порівняно зі зразками без перегріву (табл. 2).

### ВИСНОВКИ

Виявлено, що за перегріву розплаву системи Fe–B з вмістом бору 2,0...4,5 wt. % на 150 К вище лінії ліквідусу повністю гальмується утворення первинних кристалів заліза в доевтектичних сплавах та частково бориду Fe<sub>2</sub>B – в заевтектичних. Вперше встановлено, що після перегріву розплаву на 150 К вище від лінії ліквідусу та охолодження зі швидкістю  $10^3$  K/s формується борид Fe<sub>3</sub>B. За перегріву сплавів на 100...150 К вище лінії ліквідусу та різкого охолодження зі швидкістю  $10^4$  K/s швидкість корозії зменшується на 20...35%, а відносна зносотривкість – у 1,2–1,45 рази порівняно зі зразками без перегріву.

*РЕЗЮМЕ.* Виявлено, что перегрев расплава на 150 К выше линии ликвидуса и скорость охлаждения  $10^2...10^4$  K/s способствуют образованию однородной мелкодисперсной эвтектики в сплавах системы Fe–B с содержанием бора 2,0...4,5 wt. % и подавляют формирование первичных кристаллов железа в доэвтектических сплавах и боридов железа Fe<sub>2</sub>B – в заэвтектических. Обнаружено, что при таких условиях в эвтектике возникает борид железа Fe<sub>3</sub>B, что приводит к повышению износо- и коррозионной стойкости этих сплавов.

*SUMMARY.* It is shown that overheating of the melt by 150 K above the liquids curve and a cooling rate of  $10^2...10^4$  K/s contribute to the formation of a homogeneous fine-dispersed eutectics in Fe–B alloys with boron content 2.0...4.5 wt. % and inhibit the occurrence of iron primary crystals in hypoeutectic alloys and Fe<sub>2</sub>B boride in hypereutectic alloys. It is shown that in such conditions eutectics boride Fe<sub>3</sub>B is formed. This increases the mechanical and corrosion properties of these alloys.

1. Лякишев Н. П., Плинер Ю. Л., Лапко С. И. Борсодержащие стали и сплавы. – М.: Металлургия, 1986. – 192 с.

2. Кузьма Ю. Б., Чабан П. Ф. Двойные и тройные системы, содержащие бор: Справ. – М.: Металлургия, 1990. – 320 с.
3. Самсонов Г. В., Серебрякова Т. И., Неронов В. А. Бориды. – М.: Атомиздат, 1999. – 220 с.
4. The role of Fe<sub>3</sub>B compound in the crystallization of Fe–B metallic glasses / T. Tarnoczi, I. Nagy, C. Hargitai, and M. Hosso // *Browse J. & Magazines*. – 1978. – **14**, № 5. – P. 1025–1027.
5. Toshio Nakajima, Eiji Kita, and Hiromitsu Ino. Crystallization process and magnetic properties of Fe<sub>100-x</sub>B<sub>x</sub> (10<x<35) amorphous alloys and supersaturated state of boron in α-Fe // *J. of Mat. Sci.* – 1988. – **23**. – P. 1279–1288.
6. Khan Yu., Kneller E., and Sostarich M. The phase Fe<sub>3</sub>B // *Z. Metallkunde*. – 1982. – **Bd73**, № 10. – P. 624–626.
7. Structure of molten Al–Si alloy / U. Dahlborg, M. Besser, M. Calvo-Dahlborg, G. Cuello, C. D. Dewhurst, M. J. Kramer, and J. R. Morrisand Sordelet // *J. of Non-Crystalline Solids*. – 2007. – **353**, № 32–40. – P. 3005–3010.
8. Ладьянов В. И., Бельтюков А. Л., Шишмарин А. И. Температурные концентрационные зависимости вязкости расплавов системы Fe–B // *Расплавы*. – 2005. – **4**. – P. 34–40.
9. Korotkov P., Orkvasov T., and Sozaev V. The size effect in contact melting of metals // *Techn. Phys. Letters*. – 2006. – **32**. – P. 61–63.
10. Твердохлебова С. В. Спектрометрия борсодержащих сплавов // *Вісник Дніпропетр. нац. ун-ту. Сер. Фізика. Радіоелектроніка*. – 2007. – Вип. 14, № 12/1. – С. 100–104.
11. Микротвердость, микрохрупкость и хрупкая микропрочность карбидов переходных металлов / Г. В. Самсонов, Ю. Г. Ткаченко, В. Ф. Бердилов, Г. А. Бовкун // *Карбиды и сплавы на их основе*. – К.: Наук. думка, 1976. – С. 98–104.
12. Новиков Н. В., Дуб С. Н., Булычев С. И. Методы микроиспытаний на трещиностойкость // *Заводская лаборатория*. – 1988. – № 7. – С. 60–67.
13. Юрков И. И., Строганов Г. И. Износостойкость карбидохромовых покрытий в условиях воздействия абразивных частиц // *Трение и износ*. – 1989. – **10**, № 7. – С. 12–17.
14. Спиридонова І. М., Береза О. Ю., Ващенко О. П. Особливості квазіевтектичної кристалізації // *Металлофізика і новітні технології*. – 2006. – 27 (4). – С. 447–455.
15. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справ. – М.: Машиностроение, 1996. – **1**. – 992 с.
16. Банных О. А., Дрица М. Е. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: Справ. – М.: Металлургия, 1986. – 440 с.
17. Покатилов В. С. Исследование быстрозакаленных кристаллических и аморфных сплавов Fe–B методом ядерного магнитного резонанса // *Физика твердого тела*. – 2007. – **49**, вып. 12. – С. 2113–2117.
18. Licai Fu, Jun Yang Qinling, and Bi Weimin Liu. Enhanced Ductility of Dendrite–Ultrafine Eutectic Composite Fe<sub>3</sub>B Alloy Prepared by a Self–Propagating High–Temperature Synthesis // *Adv. Eng. Mat.* – 2009. – **11**, № 3. – P. 194–197.
19. Особенности переохлаждения жидких металлических сплавов с различным химическим взаимодействием компонентов / А. А. Абрамов, В. Г. Ткаченко, А. А. Щерецкий, И. Н. Максимчук, А. С. Вовчок // *Электронная микроскопия и прочность материалов. Сер.: Физическое материаловедение, структура и свойства материалов*. – 2014. – Вып. 20. – С. 52–64.
20. Гольдштейн Я. Е., Мизин В. Г. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали. – М.: Металлургия, 1986. – 272 с.
21. Ворошнин Л. Г. Борирование промышленных сталей и чугунок: Справ. пос. – Минск: Беларусь, 1981. – 206 с.

Одержано 21.05.2018