

УДК 536.7, 538.9
PACS: 61.50.Ah, 64.70Kb

Дослідження фазових перетворень та фазового складу сплавів системи Fe-B-C

Н.Ю. Філоненко¹, О.Ю. Береза², С.Б. Піляєва³

¹ Дніпропетровська державна медична академія 49046, м. Дніпропетровськ, пл. Жовтнева, 16

² Дніпропетровський державний аграрний університет

³ Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара,

Дніпропетровськ, Україна

natph@mail.ru

Визначено фазовий склад та механізм фазових перетворень у сплавах системи Fe-B-C. Отримані результати показали, що енергія зв'язку між атомами заліза і бору більше за енергію зв'язку між атомами заліза і карбону, що дає можливість пояснити механізм утворення фаз у даній системі.

Ключові слова: багатофазні включення, енергії зв'язку, борид Fe_2B , бороцементит $Fe_3(CB)$, кубічний борокарбід $Fe_{23}(CB)_6$.

Определены фазовый состав и механизм фазовых превращений в сплавах системы Fe-B-C. Полученные результаты показали, что энергия связи между атомами железа и бора больше энергии связи между атомами железа и углерода, что дает возможность объяснить механизм образования фаз в данной системе.

Ключевые слова: многофазные включения, энергии связи, бориды Fe_2B , бороцементит $Fe_3(CB)$, кубический борокарбид $Fe_{23}(CB)_6$.

Determined phase composition and mechanism of phase transformations in alloys of the Fe-B-C. The results showed that the binding energy between the atoms of iron and boron greater than the binding energy between the atoms of iron and carbon, which makes it possible to explain the mechanism of formation of phases in the system.

Keywords: multiphase inclusions, binding energy, boride Fe_2B , borotsementyt $Fe_3(CB)$, cubic borokarbid $Fe_{23}(CB)_6$.

Вступ

Розробка металевих сплавів з прогнозованими фізико-хімічними властивостями має великі перспективи. Відомо, що домішки бору впливають на фазові перетворення в сплавах на основі заліза [1-4]. Бор є горючим елементом, який сегрегує на границі зерен, утворює надлишкові фази, що підвищують крихкість сплавів [1-4]. Автори роботи [5] вказують, що бор впливає на дифузію карбону, частково витісняє його з границі зерен. У роботі [2, 4] показано, що в структурі сталей аустенітного класу, що містять бор і церій, відбувається утворення багатофазних включень, які розташовуються по межах аустенітних зерен. Однак, більш детальні відомості про фазовий склад та фактори, які впливають на фазовий склад і будову багатофазних включень в сплавах системи Fe-B-C з малим вмістом бору, відсутні.

У зв'язку з цим в даній роботі було досліджено фазові перетворення та фазовий склад сплавів системи Fe-B-C, вплив енергії зв'язку між атомами на утворення

фаз в цих сплавах.

Методика експерименту

Досліджували сплави з вмістом бору 0,0001-0,2 % (мас.) і карбону 0,1-0,5 % (мас.). Складові шихти мали такий вміст основного елемента: залізо карбонільне з вмістом заліза 99,99 % (мас.), феробор ФБ-20 з вмістом бору 22,0 % (мас.), графіт електродний ЕУО з вмістом карбону 99,96 % (мас.). Плавку зразків виконували в печі Тамана в алундових тиглях в атмосфері аргону.

Фазовий склад сплавів визначали методом мікрорентгеноспектрального аналізу на мікроскопі JSM – 6490 та оптичному мікроскопі «Неофот - 21». Температури фазових перетворень встановлювали за результатами диференційного термічного аналізу. Рентгеноструктурний аналіз проводили за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3 у монохроматизованому Fe-K α випромінюванні. Фізичні властивості отриманих сплавів знаходили за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3 при навантаженні

ІН та витримці під навантаженням не менше 10 секунд. Для визначення особливостей утворення багатофазних включень сплави, які досліджували, піддавали методу пошарового шліфування. Для фіксації фазового складу сплавів системи Fe-B-C та визначення фазових перетворень було проведено нагрів при температурах 1023 К, 1115 К, 1183 К та 1243 К та послідує охолодження сплавів зі швидкістю 100 К/с.

Результати експерименту та їх обговорення

За результатами дослідження сплавів системи Fe-B-C із вмістом карбону 0,01-0,15 % (мас.) і бору 0,0001-0,0010 % (мас.) основними складовими мікроструктури є зерна фериту і дрібнодисперсні включення бориду заліза Fe_2B , розташовані по границях феритних зерен (рис. 1, а).

При вмісті у сплаві карбону 0,15 % (мас.) та бору 0,002-0,004 % (мас.) мікроструктура сплавів змінюється і складається з фериту та бороцементиту $Fe_3(CB)$. При вмісті карбону понад 0,4 % та бору 0,2 % (мас.) спостерігали утворення евтектики Fe+ $Fe_{23}(CB)_6$ по границях перлітних зерен. Зі збільшенням вмісту карбону понад 0,4 % (мас.) і бору до 0,02 % (мас.) мікроструктура сплавів має ділянки перліту та фериту з включеннями бориду Fe_2B та бороцементиту $Fe_3(CB)$.

Крім того, по границях зерен колишнього аустеніту сплавів із вмістом карбону 0,3-0,5 % (мас.) та бору 0,01-0,1 % (мас.) встановлено утворення багатофазних включень (рис. 1,б). При малому вмісті бору в сплаві 0,005-0,05% (мас.) багатофазні включення мають переривчасту морфологію і розмір їх складає 1,2-1,8 мкм. Із збільшенням вмісту бору до 0,1% (мас.) багатофазні включення набувають більш цілісну структуру, їх розмір збільшується до 2,0-4,5 мкм, а їх об'ємна частка зростає.

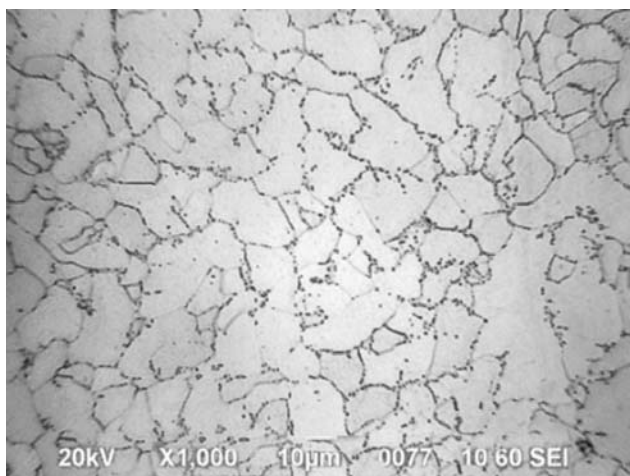
Дослідження морфології багатофазних включень

на підставі результатів мікрорентгеноспектрального аналізу показали, що зовнішня фаза багатофазного включення – це кубічний борокарбід $Fe_{23}(CB)_6$ із складом: заліза 90,2-91,0 % (мас.), бору 5,68-6,0 (мас.) та карбону 4,12-3,0 % (мас.) (рис. 2). Після зняття шару завтовшки 1,5-2,5 мкм з поверхні багатофазного включення залишається середня фаза, яка за результатами мікрорентгеноспектрального аналізу являє собою бороцементит $Fe_3(CB)$. Подальше зняття шару товщиною 1,5-2,5 мкм дозволило визначити внутрішню фазу багатофазного включення, якою був борид Fe_2B . Отже, проведені в даній роботі дослідження доводять, що структура багатофазних включень складається з трьох фаз. У центрі включення утворюється борид Fe_2B , оточений бороцементитом $Fe_3(CB)$, а його зовнішня оболонка складається з кубічного борокарбіду $Fe_{23}(CB)_6$.

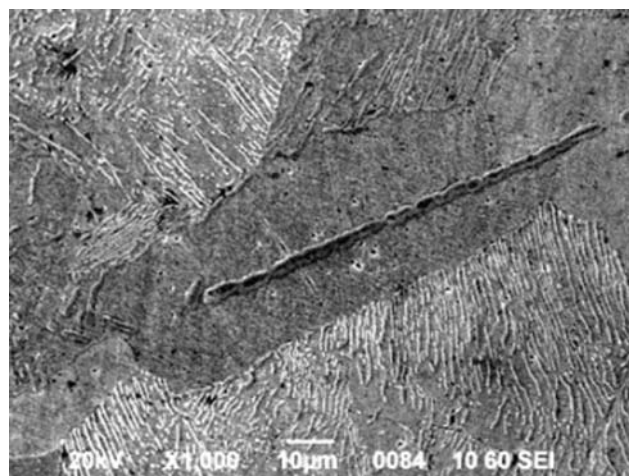
Аналіз отриманих результатів дозволив припустити можливий механізм утворення трифазного включення, в основі якого лежить послідовність перитектоїдних перетворень. У результаті взаємодії аустеніту і первинного бориду заліза Fe_2B відбувається утворення бороцементиту: $\gamma + Fe_2B \rightarrow Fe_3(CB)$. При взаємодії аустеніту і бороцементиту $Fe_3(CB)$ відбувається виділення кубічного борокарбіду $Fe_{23}(CB)_6$ за реакцією: $\gamma + Fe_3(CB) \rightarrow Fe_{23}(CB)_6$. Про можливість такої реакції вказують автори роботи [9].

Утворення багатофазних включень відбувається внаслідок обмеженої розчинності карбону та бору в твердому розчині γ -Fe. Бор сегрегує на неоднорідностях структури та частково витісняє карбон [5].

При цьому на межах зерен аустеніту утворюються включення фаз, що містять і бор, і карбон: $Fe_3(CB)$ і $Fe_{23}(CB)_6$. Присутність даних фаз в структурі багатофазних включень свідчить про те, що зони сегрегації бору та карбону практично співпадають.



а



б

Рис. 1. Мікроструктура сплавів, що містять бор, при температурі 300 К із вмістом бору 0,005 % (мас.) та карбону 0,1 % (мас.) (а) і бору 0,08 % (мас.) та карбону 0,5 % (мас.) (б), x1000.

Враховуючи те, що в центрі багатофазного включення утворюється борид Fe_2B , можна зробити висновок, що сегрегація бору при високих температурах нагріву відбувається інтенсивніше, ніж карбону.

Для визначення температур, при яких відбуваються фазові перетворення у сплавах системи Fe-B-C, було проведено диференційний термічний аналіз.

Результати термічного аналізу показали, що в сплавах з вмістом бору до 0,02 % (мас.) спостерігали чотири фазових перетворення при температурах 1023 К, 1115 К, 1183 К та 1243 К, а при збільшенні вмісту бору до 0,08 % (мас.) – три при, відповідно, 1083 К, 1194 К і 1251 К (рис. 3).

Для фіксації фазового складу сплавів системи Fe-B-C, та визначення фазових перетворень було проведено нагрів, витримку та послідує охолодження при температурах, отриманих за результатами диференційного термічного аналізу.

Для сплавів з вмістом бору 0,002-0,01 % (мас.) та 0,35-0,5 % (мас.) карбону ізотермічна витримка при температурі 1023 К та послідує охолодження показали, що фазовими складовими є ферит, аустеніт, борид Fe_2B і бороцементит $Fe_3(CB)_6$. За результатами рентгеноструктурного аналізу на дифрактограмі присутні лінії, які характерні для фази кубічного борокарбиду $Fe_{23}(CB)_6$.

Аналіз отриманих результатів дозволяє припустити, що при температурі 1023 К відбувається фазове перетворення $\alpha-Fe+Fe_3(CB) \rightarrow \gamma-Fe$.

За результатами мікроструктурного аналізу при температурі 1115 К відбувається фазове перетворення $\alpha-Fe+Fe_3(CB) \rightarrow Fe_{23}(CB)_6$, в результаті якого утворюються борокарбід та аустеніт.

Ізотермічна витримка при температурі 1183 К та послідує охолодження у воді показало, що кубічний борокарбід $Fe_{23}(CB)_6$ не є фазовою

складовою сплавів. Зміну фазового складу при цій температурі можна пояснити розпадом бороцементиту $Fe_{23}(CB)_6 \rightarrow Fe_3(CB) + \gamma-Fe$, в результаті якого утворюються бороцементит та аустеніт. У сплавах з вмістом бору 0,002-0,01 % (мас.) та 0,35-0,5 % (мас.) карбону кубічний бороцементит $Fe_{23}(CB)_6$ існує в інтервалі температур 1115-1183 К.

Ізотермічна витримка при температурі 1243 К приводить до збільшення об'ємної частки бориду Fe_2B і зменшення об'ємної частки бороцементиту $Fe_3(CB)$. Можна припустити, що фазове перетворення $Fe_3(CB) \rightarrow Fe_2B + \gamma-Fe$ відбувається в інтервалі температур 1183-1243 К.

Для сплавів з вмістом бору понад 0,1 % (мас.) при температурі 1083 К на підставі результатів мікроструктурного та рентгеноструктурного аналізів відбувається фазове перетворення $\alpha-Fe+Fe_3(CB) \rightarrow \gamma-Fe$. Якщо порівняти температуру утворення аустеніту сплавів з вмістом бору 0,003 % (мас.) та з вмістом 0,1 % (мас.) можна дійти висновку, що зі збільшення вмісту бору температура аустенізації збільшується (рис. 3,б).

Ізотермічна витримка при температурі 1194 К та послідує охолодження сплавів з вмістом бору понад 0,1 % (мас.) приводить до зменшення об'ємної частки евтектики, яка містить борокарбідну фазу. При цьому за результатами мікроструктурного аналізу відбувається збільшення об'ємної частки бороцементиту внаслідок фазового перетворення $Fe_{23}(CB)_6 \rightarrow Fe_3(CB) + \gamma-Fe$.

Послідує нагрів та витримка при температурі 1251 К приводить до збільшення об'ємної частки бориду Fe_2B та зменшення об'ємної частки бороцементиту $Fe_3(CB)$. Це ймовірно, є наслідком розпаду бороцементиту з утворенням бориду Fe_2B та аустеніту: $Fe_3(CB) \rightarrow Fe_2B + \gamma-Fe$.

Таким чином, встановлено, що наявність бору

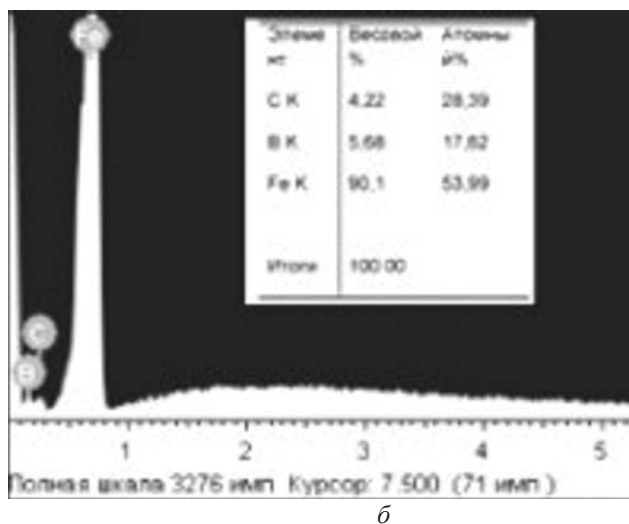
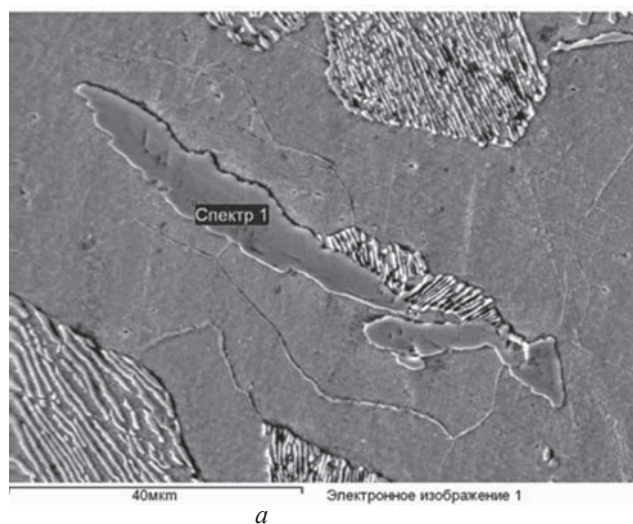


Рис. 2. Мікроструктура багатофазного включення сплаву сплавів з вмістом карбону 0,4 % (мас.) та бору 0,08 % (мас.) (а) крива рентгеноспектрального аналізу (б)

в сплаві впливає на температуру аустенізації. Зі збільшенням вмісту бору температура утворення аустеніту зростає. При вмісті бору до 0,01 % (мас.) в сплавах відбувається утворення кубічного борокарбиду, і він існує в інтервалі температур 1023 К-1115 К, а борид заліза Fe₂B існує в дослідженому інтервалі температур 1083 К-1255 К.

Відомо, що утворення фази у сплаві пов'язано з енергією зв'язку між компонентами, які її утворюють. Враховуючи результати проведених в цій роботі досліджень фазового складу та механізму фазових перетворень в сплавах системи Fe-B-C, була цікавою оцінка енергії зв'язку між атомами Fe-Fe, Fe-C і Fe-B і те, як вона впливає на утворення фаз, що містять бор. Для оцінки енергії зв'язку Fe-B, Fe-C та Fe-Fe використовували квантово-механічні розрахунки енергії зв'язку [6-8].

Загальну енергію окремого хімічного зв'язку можна розрахувати за виразом [6-8]:

$$E = E_1 + E_{e-e} + E_{кул} + W_1 + W_2, \quad (1)$$

де E_1 - енергія взаємодії часток при розв'язку двоцентрової задачі, E_{e-e} - енергія електрон-електронної взаємодії, $E_{кул}$ - кулонівська енергія, W_1 - збудження, що виникає при розв'язку двоцентрової задачі, W_2 - збудження, яке виникає під час проникнення заряду в кристалічну ґратку фази.

Рівняння Шредингера для електрона, що знаходиться в полі двох кулонівських центрів було представлено в еліптичних координатах [6-8]:

$$\left\{ \frac{4}{R^2(\lambda^2 - \mu^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \lambda} (\lambda^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \lambda} + \frac{\partial}{\partial \lambda} (1 - \mu^2) \frac{\partial}{\partial \lambda} + \frac{\lambda^2 - \mu^2}{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \right\} \psi + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(\lambda, \mu)] \psi = 0, \quad (2)$$

де $\lambda = \frac{r_a + r_b}{R}$, $\mu = \frac{r_a - r_b}{R}$, r_a, r_b - відстань від

електрона до першого і другого атома, R - відстань між атомами, ψ - волнова функція.

Рівняння (1) має розв'язок, якщо запропонований потенціал $U(\lambda, \mu, \varphi)$ надати у вигляді суми кулонівського потенціалу $U_{кул}$ та коливального $U_{кол}$ [6-8]:

$$U_{кул}(\lambda, \mu, \varphi) = \frac{2}{R} \left[\frac{Z_1}{\lambda + \mu} + \frac{Z_2}{\lambda - \mu} \right]$$

$$U_{кол}(\lambda, \mu, \varphi) = \frac{R^2 \omega^2}{8} (\lambda^2 + \mu^2), \quad (3)$$

де ω - частота основних коливань атомів.

Розрахунок енергії зв'язку проводили за формулою:

$$E_{k,\Lambda,n} = \frac{\langle \psi_{k,\Lambda,n} | H_0 | \psi_{k,\Lambda,n}^* \rangle}{\langle \psi_{k,\Lambda,n} | \psi_{k,\Lambda,n}^* \rangle}, \quad (4)$$

де H_0 - гамільтоніан двоцентрової задачі, $\psi_{k,\Lambda,n}$ - хвильова функція в квантових станах k, Λ, n .

Збудження W_1 , яке виникає під час розв'язку двоцентрової задачі, надано формулою:

$$W_1 = (a + Z^+) \left[\left[\frac{1}{a} + \frac{2}{3} + \left(4 + \frac{8a}{3} \right) e^{4a} E_i(-4a) \right] - \left[-\frac{\Lambda^2 - 1}{4} \left[\frac{1}{6} + \frac{2a}{3} + \left(2 + 8a + \frac{8a^2}{3} \right) e^{4a} E_i(-4a) \right] - \left[-\frac{1}{6} - \frac{4}{5} a^2 e^{4a} E_i(-4a) \right] \right] \cdot \frac{1}{R \left[\frac{1}{2a} - \frac{4}{3} a \cdot e^{4a} \cdot E_i(-4a) \right]^2}. \quad (5)$$

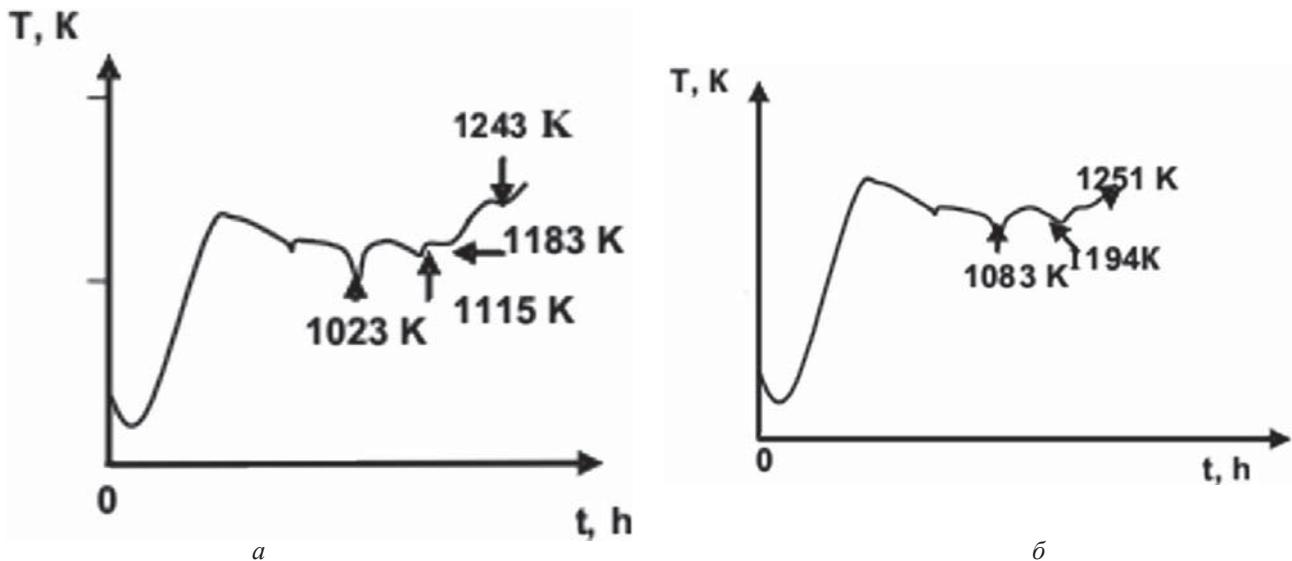


Рис. 3. Термограма сплавів з вмістом карбону 0,35% (мас.) та бору: а) 0,004 % (мас.), б) 0,2 % (мас.)

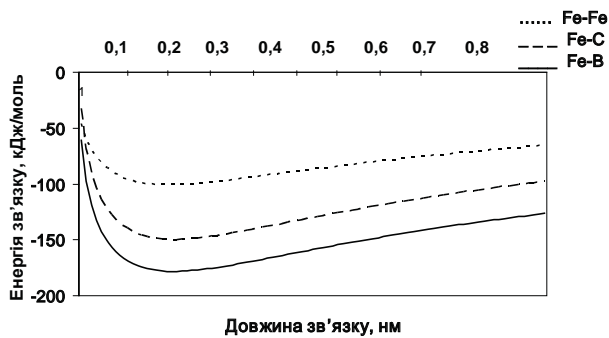


Рис. 4. Залежність енергії зв'язку від довжини зв'язку

Вплив атома, який проникає в кристалічну ґратку, розглядали з точки зору впливу кулонівського центру на окремо вибраний хімічний зв'язок як деяке збудження :

$$W_2 = \frac{2Z_3}{R} \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{m=-p}^p (-1)^m (2p+1) \left[\frac{(p-|m|)}{(p+|m|)} \right]^*$$

$$* P_p^{(|m|)}(\lambda_<) Q_p^{(|m|)}(\lambda_>) P_p^{(|m|)}(\mu_3) Q_p^{(|m|)}(\mu_3) e^{in(\varphi-\varphi_3)}, \quad (6)$$

де $\lambda_2 = \frac{r_1 + r_2}{R}$; $\mu_2 = \frac{r_1 - r_2}{R}$; $l>/<$ - більша або менша

з величин; $P_p^{(|m|)}(\lambda_<)$ і $Q_p^{(|m|)}(\lambda_>)$ приєднані функції Лежандра I і II роду, Z_3 — величина заряду, що проникає в кристалічну ґратку.

Розрахунок енергії зв'язку показав, що найбільша енергія зв'язку відповідає зв'язку між атомами заліза і бору (рис. 4).

Отже, вірогідність утворення бориду заліза Fe₂B в сплаві системи Fe-B-C більша, ніж вірогідність утворення карбідів заліза і більша, ніж вірогідність утворення фаз, що містять і бор, і карбон Fe₃(CB) і Fe₂₃(CB)₆.

Висновки

1. Визначено фазовий склад сплавів системи Fe-B-C з малим вмістом бору. Показано, що при вмісті бору до 0,1 % (мас.) в сплавах, що містять бор, утворюються багатофазні включення.
2. Описано механізм утворення багатофазних включень, в основі якого лежить послідовність перитектоїдних перетворень. Результати розрахунків показали, що найбільша енергія зв'язку існує між атомами заліза та бору. Таким чином, в сплавах системи Fe-B-C, що містять бор, багатофазні включення утворюються шляхом послідовних фазових перетворень, які підтверджуються результатами розрахунків. Присутність бороцементиту Fe₃(CB) і кубічного борокарбіду Fe₂₃(CB)₆ у структурі багатофазного включення дає можливість висунути припущення, що зони сегрегації бору та карбону співпадають.

3. Наявність бору в сплаві впливає на температуру аустенізації. Зі збільшенням вмісту бору температура утворення аустеніту зростає. При вмісті бору до 0,01 % (мас.) в сплавах відбувається утворення кубічного борокарбіду, який існує в інтервалі температур 1023 К-1115 К, а борид заліза Fe₂B існує в інтервалі температур 1083 К-1255 К.

1. Т. А. Дергач. ВАНТ. Серія: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение 88, 5, 80, (2005).
2. Я.Е. Гольдштейн, В.Г. Мизин. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали, М.: Металлургия, (1986), 270 с.
3. В.В. Парусов, О.В. Парусов, А.Б. Сычков. Прокат из борсодержащих сталей для высокопрочных крепежных изделий. Монография. Днепропетровск. Арт-пресс. (2010), 157 с.
4. Бокштейн С. З. Диффузия и структура металлов. М.: Металлургия, (1973), 205 с.
5. И. И. Франтов, С. А. Голованенко, А. В. Назаров, С.М. Хромов. Качественные стали и сплавы М.:Металлургия. 3, 20, (1978).
6. Г.Г. Пивняк, В.В. Соболев, А.С. Баскевич. Доп. НАН України.– 2, 107, (2012).
7. О. Ю. Береза, Н. Ю. Філоненко, О. С. Баскевич. Фізика і хімія твердого тіла. –13, №3, 968, (2012).
8. V. Sobolev, N. Bilan, A. Fillipov, A. Baskevich. Technical and Geoinformational system in mining. – Taylor&Francis Group, London: CRC Press. 125, (2011).
9. V.Lucco Borlera, G. Pradelli. La metallurgia Italiana. 11, 907, (1967).