

УДК 536.7

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА
ФАЗОВЫЙ СОСТАВ БОРСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ.**

Н. Ю. Филоненко, Е. Ю. Береза*, А. С. Баскевич**

Днепропетровская государственная медицинская академия

**Днепропетровский государственный аграрный университет*

***Днепропетровский государственный химико-технологический университет*

Значение бора трудно переоценить потому, что он является не только полезным легирующим элементом, но и участвует в получении износостойких покрытий. В то же время литературе отсутствуют данные о влиянии температуры на изменение объемной доли борида Fe_2B и бороцементита $Fe_3(CB)$ в сплавах системы $Fe-C-B$. В работах [1, 2, 3] построены изотермические сечения для сплавов системы $Fe-C-B$ и проведен термодинамический анализ системы $Fe-C-B$. Однако, процесс образования и растворения боридных фаз в тройной системе $Fe-C-B$, особенно при малой концентрации бора, относится к мало исследованным областям. Поэтому представляет интерес изучение процесса фазовых превращений, образования и растворения боридных и борсодержащих фаз в системе $Fe-B-C$ с малым содержанием бора.

В данной работе приведены результаты исследования фазового состава и термодинамических функций борсодержащих фаз в сплавах системы $Fe-C-B$.

Исследования проводили на образцах с содержанием углерода 0,2-0,7 % (вес.) и бора 0,003-0,5 % (вес.). Образцы выплавляли в печи Таммана, скорость охлаждения сплавов составляла 10 К/с. Фазовый состав сплавов определяли методом микрорентгеноспектрального анализа на микроскопе JSM – 6490 series, рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3 в $Fe K_{\alpha}$ – излучении, а также с помощью оптического микроскопа «Неофот - 21». Для фиксации микроструктурного состояния и выявления особенностей фазовых превращений исследуемые сплавы подвергали изотермической выдержке при температурах 1073 К, 1123 К, 1173 К, 1223 К в течение 5 часов с последующим охлаждением в воде со скоростью 100 К/с до комнатной температуры.

При малом содержании бора (до 0,001% (вес.)) и углерода (до 0,15 % (вес.)) сплавы системы $Fe-B-C$ в исходном состоянии имели двухфазную структуру: феррит и борид, а при содержании бора свыше 0,005 %, а углерода 0,3 %, феррит, борид и бороцементит, соответственно. При содержании углерода свыше 0,6 % и бора 0,2 % (вес.) наблюдали образование борсодержащей эвтектики $Fe+Fe_{23}(CB)_6$ по границам и в объеме перлитных зерен

Температура нагрева под закалку влияет на объемную долю включений борида Fe_2B и бороцементита $Fe_3(CB)$ для сплавов с содержанием углерода 0,2-0,4 % и бора 0,001-0,1 % (вес.), что иллюстрирует рисунке 1.

На основании построенной по экспериментальным данным плоскости (рис. 1), характеризующей изменение объемной доли борида Fe_2B и бороцементита $Fe_3(CB)$ от содержания углерода и бора в сплаве, можно сделать вывод о том, что растворимость этих фаз в аустените имеет экстремальную зависимость от температуры нагрева.

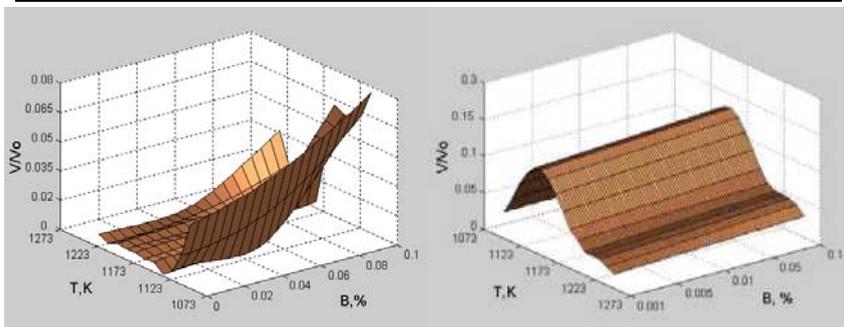


Рис. 1. Зависимость объемной доли включений: борида Fe₂B (а), бороцементита Fe₃(CB) (б) от температуры нагрева под закалку и содержания бора в сплаве.

В интервале температур нагрева 1173-1223 К происходило растворение боридов Fe₂B (рис. 1, а) и увеличение объемной доли бороцементита для сплавов с содержанием бора 0,001-0,01 % (вес.). Для сплавов с содержанием бора свыше 0,01 % (вес.) происходило частичное растворение боридов Fe₂B. При этом в данном интервале наблюдали, увеличение объемной доли бороцементита Fe₃(CB). В сплавах с содержанием свыше 0,2 % (вес.) бора наблюдали утонение борсодержащей эвтектики по границам зерен.

Нагрев сплавов выше температуры 1223 К привел к увеличению объемной доли и увеличению размеров боридов и борокарбидов. В интервале температур нагрева в интервале температур 1023 К-1173 К и выше температуры 1223 К большая часть бора присутствовала в избыточных фазах боридов Fe₂B и бороцементита Fe₃(CB), расположенных как по границам зерен, так и объеме зерна. С увеличением содержания углерода количество борсодержащих фаз по границам бывших аустенитных зерен увеличилось.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что борид железа образуется в высокотемпературном интервале. С уменьшением температуры происходит образование борсодержащих фаз – бороцементита Fe₃(CB) и кубического борокарбида Fe₂₃(CB)₆.

Для описания термодинамических свойств твердого раствора, боридных и борсодержащих фаз в системе Fe-B-C была использована подрешеточная модель Хиллберта и Стеффонсона [4, 5]

$$G_m = \sum_i P_i(y)^0 G_i + RT \sum_i y_i \ln y_i + \sum_i \sum_j y_i y_j L_{i,j} + G_m^{mag}$$

Результаты расчета энергии Гиббса твердого раствора γ - железа подчиняются зависимости:

$$G_m^{fcc} = -12365 + 2,35T \quad (1)$$

В результате расчета получена следующая зависимость энергии Гиббса α -железа от температуры:

$$G_m^{bcc} = -9056,412 + 1,18T \quad (2)$$

Для расчета энергии Гиббса борида Fe_2B была использована следующая математическая зависимость:

$$G_m^{Fe_2B} = y_{Fe}^0 G_{Fe} + y_B^0 G_B + RT(2y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_B \ln y_B) + y_{Fe} y_B L_{Fe:B}$$

$$G_m^{Fe_2B} = -31000 + 3,37T \quad (3)$$

Полную энергию Гиббса бороцементита $Fe_3(CB)$ определяли по следующему соотношению:

$$G_m^{Fe_3(CB)} = y_{Fe} y_B^0 G_{Fe:B} + y_{Fe} y_C^0 G_{Fe:C} + RT(3y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_B \ln y_B + y_C \ln y_C) + y_{Fe} y_B L_{Fe:B} + y_{Fe} y_C L_{Fe:C} + y_{Fe} y_B y_C L_{Fe:B,C}$$

$$G_m^{Fe_3(CB)} = -15395 - 2,56T \quad (4)$$

Для расчета энергии Гиббса кубического борокарбида $Fe_{23}(CB)_6$ было использовано соотношение:

$$G_m^{Fe_{23}(CB)} = y_{Fe} y_B^0 G_{Fe:B} + y_{Fe} y_C^0 G_{Fe:C} + RT(23y_{Fe} \ln y_{Fe} + 6y_B \ln y_B + 6y_C \ln y_C) + y_{Fe} y_B L_{Fe:B} + y_{Fe} y_C L_{Fe:C} + y_{Fe} y_B y_C L_{Fe:B,C}$$

$$G_m^{Fe_{23}(CB)_6} = -19276 - 1,05T \quad (5)$$

Проведенный расчет термодинамических функций позволяет определить фазовый состав сплавов системы сплавы Fe-B-C при температурах 1073 К, 1123 К и 1223 К.

На рисунке 2 представлен расчетный фазовый состав сплавов системы Fe-B-C с малым содержанием бора и углерода при температуре 1073 К.

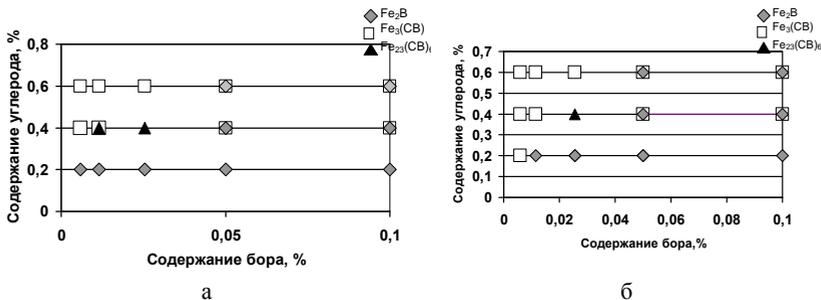


Рис. 2. Расчетный фазовый состав сплавов системы Fe-C-B при температура а) 1073 К, б) 1123 К.

Как видно из рисунка 2, а, в системе Fe-C-B при температуре 1073 К присутствуют: три двухфазные области: первичный борид Fe_2B и твердый раствор на основе γ - железа; твердый раствор на основе γ -железа и бороцементит $Fe_3(CB)$, кубический борокарбид - $Fe_{23}(CB)_6$ и твердый раствор на основе

γ -железа; две трехфазные области: бороцементит $\text{Fe}_3(\text{CB})$, первичный борид Fe_2B и твердый раствор на основе γ -железа; бороцементит $\text{Fe}_3(\text{CB})$, кубический борокарбид - $\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$ и твердый раствор на основе γ -железа.

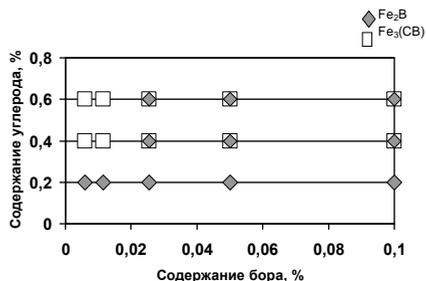


Рис. 3. Расчетный фазовый состав сплавов системы Fe-C-B при температуре 1223 К.

Как видно из рисунка 2, б, в системе Fe-C-B при температуре 1123 К присутствуют: две двухфазные области (первичный борид Fe_2B и твердый раствор на основе γ -железа, твердый раствор на основе γ -железа и бороцементит $\text{Fe}_3(\text{CB})$, твердый раствор на основе γ -железа и кубический борокарбид $\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$), трехфазная область (твердый раствор на основе γ -железа, первичный борид Fe_2B и бороцементит $\text{Fe}_3(\text{CB})$).

Как видно из рисунка 3, в системе Fe-C-B при температуре 1223 К присутствуют: две двухфазные области (первичный борид Fe_2B и твердый раствор на основе γ -железа; бороцементита $\text{Fe}_3(\text{CB})$), трехфазная область (первичный борид Fe_2B , кубический борокарбид - $\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$ и твердый раствор на основе γ -железа).

В то же время сравнительный анализ данных рисунков 2, б и 3 показывает, что двухфазная область твердого раствора на основе γ -железа и борида Fe_2B и трехфазная область твердого раствора на основе γ -железа, бороцементита $\text{Fe}_3(\text{CB})$ и борида Fe_2B расширяется по сравнению с диаграммой системы Fe-C-B при температуре 1123 К (рис. 4,8). Кроме этого отсутствует трехфазная область первичного борида Fe_2B , кубического борокарбид - $\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$ и твердого раствора на основе γ -железа.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что в интервале температур выше 1123 К и ниже 1223 К происходит изменение доли фазовых областей содержащих бороцементит $\text{Fe}_3(\text{CB})$ и борид Fe_2B , что согласуется с экспериментальными данными.

Выводы

1. Показано, что растворимость бора в борсодержащих сплавах в интервале температур 1023 К-1223 К имеет экстремальный характер. Впервые показано, что в интервале температур 1023-1173 К практически не изменяется объемная доля борида железа Fe_2B и бороцементита $Fe_3(CB)$. В интервале температур нагрева 1173-1223 К происходит растворение боридов Fe_2B для сплавов с содержанием бора 0,001-0,01 % (вес.). Для сплавов с содержанием бора свыше 0,01 % (вес.) происходит частичное растворение борида Fe_2B . При этом в данном интервале наблюдали увеличение объемной доли бороцементита $Fe_3(CB)$. Нагрев сплавов выше температуры 1223 К приводит к росту объемной доли и увеличению размеров боридов и борокарбидов.

2. Выполнен расчет термодинамических функций борида железа Fe_2B , бороцементита $Fe_3(CB)$, кубического борокарбида $Fe_{23}(CB)_6$, α - и γ -железа.

3. На основании результатов расчета энергии Гиббса для сплавов системы Fe-C-B с содержанием углерода 0,2-0,6 % (вес.) и бора 0,001-0,1 % (вес.) определен фазовый состав системы Fe-C-B при температурах 1073 К, 1123 К и 1223 К. На основании результатов расчетов энергии Гиббса впервые показано, что с увеличением температуры до 1123 К происходит увеличение области бороцементита $Fe_3(CB)$ и уменьшение борида железа Fe_2B . Кроме этого, показано что в интервале температур 1073-1123 К в сплавах системы Fe-C-B при малом содержании углерода и бора присутствует кубический борокарбид $Fe_{23}(CB)_6$.

Использованная литература

1. Парусов В.В., Парусов О.В., Сычков А.Б. Прокат из борсодержащих сталей для высокопрочных крепежных изделий. Монография. Днепропетровск. Арт-пресс. 2010.

2. By Hiroshi Ohtani, Mitsuhiro Hasebe, and Taiji Nishizawa Calculation of Fe-C-B Ternary Phase Diagram. Transactions ISIJ. 1988. - Vol. 28, p. 1043-1050

3. Спиридонова И.М., Новіков М.М., Філоненко Н.Ю. Особливості боридних фаз у вуглецевих сталях, що містять бор. "Вісник" КНУ ім. Шевченка - 2007 - №3. - с 525-531.

4. Hillert M., Staffonsson L. The regular model for stoichiometric phases dionic mslts//Acta Chemica Scand. – 1970. - V.24, - p.3618-3626.

5. Sundman B., Agren J. Regular solution model for phase with several components and sublattices, suitable for computer applications//Phys. Chem. 1981. - V.42, - p.297-301.