

УДК 621.74.074:669.35'6

**А. С. Затуловський**, д-р техн. наук, зав. відділу,  
e-mail: kompozit@ptima.kiev.ua

**В. О. Щерецький**, канд. техн. наук, ст. наук. співр.,  
e-mail: shcheretskyi@nas.gov.ua

**О. А. Каранда**, гол. технолог, e-mail: kompozit@ptima.kiev.ua

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України (Київ, Україна)

### **ЗАКОНОМІРНОСТІ РОЗШАРУВАННЯ В СИСТЕМІ «Fe–Cu–C–МЕТАЛ» ТА ФОРМУВАННЯ КОМПОЗИЦІЙНОЇ СТРУКТУРИ «МІДНА МАТРИЦЯ – ЗАЛІЗОВУГЛЕЦЕВІ ВКЛЮЧЕННЯ»**

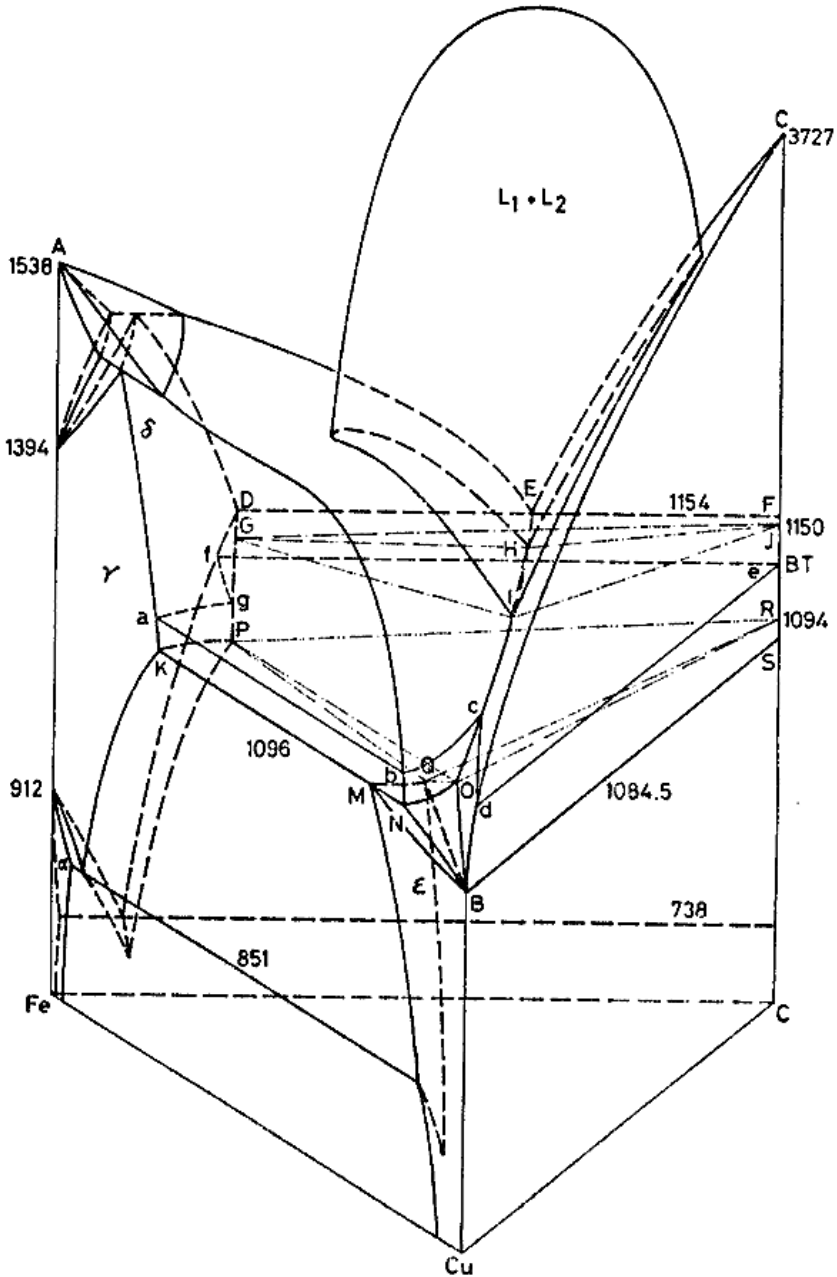
*Робота присвячена дослідженням закономірностей одержання композиційних матеріалів на мідній основі зі зміцнюючою складовою у вигляді ендогенних глобулярних залізистих включень, що утворюються внаслідок розшарування при контактній взаємодії розплаву з компонентами систем «Fe–Cu–C» та розподіляються в об'ємі виливка завдяки градієнту концентрації заліза в рідкій фазі мідного розплаву. Показано, що основними факторами впливу на кількість розшарованої залізовмісної рідини, що розподілена в мідному розплаві, є співвідношення кількості вуглецю у сталевих пластинах та термочасових параметрів ізотермічної витримки. Встановлено, що на мікроструктурі зразків чітко виділяються три зони залізистих включень: зона з високим вмістом залізистих включень: від 0 до 200 мкм; зона «сталі» кількості включень – від 200 до 400 мкм; зона незначної кількості включень (до 10 %), абсолютна більшість яких зосереджена поблизу сталеві пластина з більшим вмістом вуглецю. Зміна термочасових параметрів ізотермічної витримки на розмір зон розподілу фактично не впливає. Прогнозовано перспективним є дослідження впливу на систему легуючих елементів, що входять до складу промислових мідних сплавів типу БрАЖ та БРОФ.*

**Ключові слова:** композиційні матеріали, бронзи, розшарування, ендогенне зміцнення, глобулярні фази.

Завданням роботи є дослідження закономірностей процесів одержання композиційних матеріалів на мідній основі зі зміцнюючою складовою у вигляді ендогенних глобулярних залізистих включень, що утворюються при контактній взаємодії розплаву з компонентами систем «Fe–Cu–C» та розподіляються в об'ємі виливка завдяки градієнту концентрації заліза в рідкій фазі мідного розплаву з метою одержання зон композиційного зміцнення в промислових мідних сплавів типу БрАЖ та БРОФ. Такі зони мають покращити триботехнічні характеристики сплавів, вплинувши на коефіцієнт тертя, знизивши інтенсивність зношування та розширивши режими їх застосування по навантаженню і швидкості тертя в трибоспрямленнях зі сталевим контртілом.

Відомо [1], що в системі Fe–Cu існує зона передрозшарування рідких розчинів, яка пов'язана з тим, що при формуванні рідкого розчину в інтервалі температур енергія зв'язків однотипних атомів перевищує таку енергію для різнорідних атомів. Розплави системи Fe–Cu є регулярними розчинами з високою постійною Гіпдебранта (2–2,3). Це, з одного боку, характеризує плоский «купол» ліквідусу на діаграмі (рис. 1), а з іншого – призводить до стійкого розшарування рідин, якщо в системі з'являється елемент, що підвищує термодинамічну активність заліза або міді.

В системі Fe–Cu–C мідь і вуглець обопільно підвищують термодинамічну активність один одного (параметр парної взаємодії  $\varepsilon_{C, Cu} > 0$ ). Рідкі розчини Fe–Cu і Fe–C не змішуються, деяку кількість міді може бути розчинено в системі Fe–C, тоді як в розплаві Fe–Cu вуглець практично не розчинний. За літературними даними [2], при



a

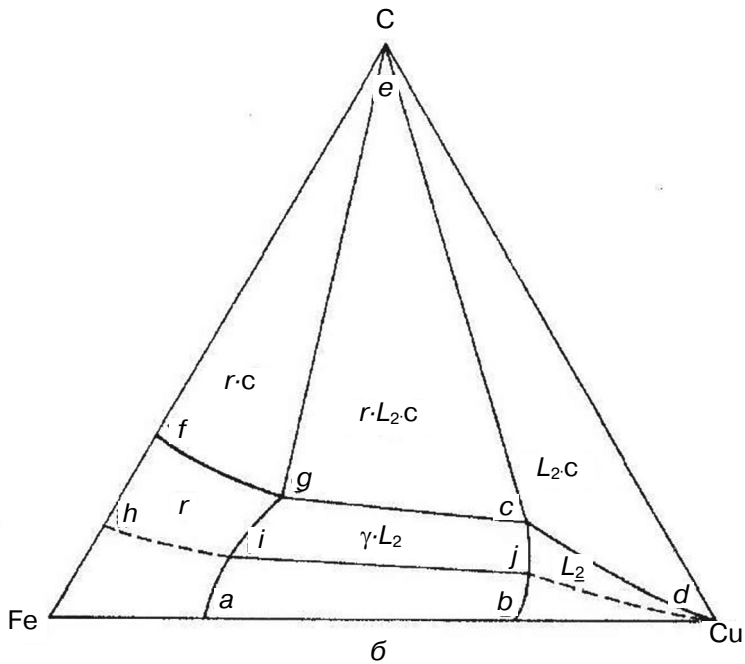


Рис. 1. Діаграми стану Fe–Cu–C [3]: а – згальний вигляд діаграми стану Fe–Cu–C; б – Ізотермічний розріз діаграми стану Fe–Cu–C (1125 °C)

наявності в системі Fe–Cu вуглецю на рівні 0,02–0,03 %мас. вже відбувається розшарування розплаву, що чітко фіксується.

Взаємодія тверде тіло – рідина між матеріалами залізобуглецевий сплав + мідний сплав + залізобуглецевий сплав відбувається при рідкофазному контакті мідного розплаву і сталевих пластин з різним вмістом вуглецю з відповідною фазовою структурою. З'єднання шарів відбувається під час ізотермічної витримки в інтервалах температур на 100–200 градусів вище плавлення мідного сплаву. Оптимальним режимом одержання зразків біметалів було встановлено ізотермічну витримку при температурі 1150–1250 °C. Дослідження структури перехідної зони біметалу проводили на зразках у литому стані після повільного охолодження з піччю. Тому для опису процесу кристалізації і структуроутворення з достатнім ступенем вірогідності можна використовувати рівноважні діаграми стану Fe–Cu; Fe–Cu–C та інші.

Рівномірного розподілу розшарування рідини мідно-залозистого розплаву при розчинення вуглецю на рідко-твердому контакті досягали шляхом обмеження доступного для розчинення вуглецю. Джерелом вуглецю в системі є залізобуглецеві сплави (сталі), вуглець в яких міститься при температурі ізотермічної витримки вище 1100 °C у вигляді твердого розчину (аустеніту). При безпосередньому контакті мідно-залізистого розплаву з вуглецем (одна пластина сталева, а інша – графіт МПГ6) монотектичне розшарування відбувається на всій площі контакту графіту з рідким розплавом, що призводить до формування суцільного шару рідини розплаву, збагаченого залізом безпосередньо на контакті розплаву з графітом (рис. 2) .

Такий суцільний шар рідини, що не змішується з розплавом на основі міді, виступає бар'єром та блокує подальше розшарування рідин шляхом розчинення сталі в мідному розплаві. Коли мідний розплав знаходиться в проміжку двох сталевих пластин з різним вмістом вуглецю, формуються потоки речовини, якщо розчинення пластин у мідному розплаві йде з різною швидкістю, з розшаруванням рідини на межі мідний розплав – сталева пластина з більшим вмістом вуглецю в своєму складі. Обмежувачими факторами в такій системі є швидкість розчинення заліза в мідному розплаві та швидкість дифузії вуглецю в аустеніті сталевій пластині.

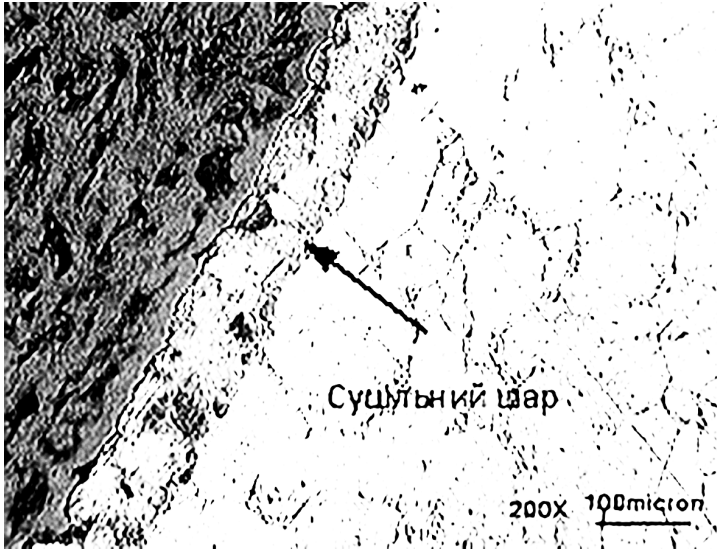


Рис. 2. Вигляд суцільної перехідної зони, що формується на контакті

При заданих температурних режимах твердо-рідинного контакту сталевих пластин і мідного сплаву, відповідно до потрійної діаграми стану Fe–Cu–C, при температурі 1150 °C в точці  $H$  (93,3 % Fe; 4,2 % C; 2,5 % Cu) (рис. 1) рідина і тверді фази перебувають в рівновазі [3]. При зміні концентрації заліза на границі тверде тіло – рідина утворюється рідкий розчин заліза складу  $P_1 (H) \leftrightarrow \gamma\text{Fe} (G) + C (J) + P_2 (I)$  (точка  $H$  на рис. 1) [3]. Реальний потрійний розчин в такій системі без примусового перемішування мідного розплаву буде збіднений вуглецем порівняно з максимальною розчинністю вуглецю в потрійному розплаві даної системи при температурі 1150 °C. Склад розчину на основі міді, відповідно до діаграми стану, буде мати вміст заліза до 8 %ат. При охолодженні системи розчин на основі заліза і вуглецю буде кристалізуватися:  $P \leftrightarrow \gamma\text{Fe} (93\text{--}92\% \text{ат. Fe}) + \text{Fe}_3\text{C} + P$ .

Так як при локальному підвищенні концентрації з вуглецю масовою часткою від 0,02 до 0,03 %, відбудеться розшарування рідкого розчину ( $P_1 + P_2$ ), в розглянутій нами системі можливе утворення локальних зон розшарування рідкої фази і кристалізація рідини ( $P_1$ ) на основі заліза з вмістом вуглецю. Тобто, кристалізуючись, вони формують залізо-вуглецеві фази в рідині  $P_2$  на основі міді (рис. 1). При подальшому охолодженні в рідині і твердому розчині  $\gamma\text{Fe}$  рівноважний вміст вуглецю буде зменшуватись, а вміст міді на відповідний відсоток збільшуватись. Рівноважна зміна концентрацій ( $P_2$ ) буде змінюватись відповідно лінії ліквідус  $j - d$  на ізотермічному розрізі потрійної діаграми Fe–Cu–C (рис. 1, б).

Розподіл, кількість, склад та морфологію таких зміцнюючих фаз в мідній матриці на основі заліза вивчали шляхом дослідження мікроструктур темплетів (рис. 3) литих зразків, в яких сталеві пластини з різним вмістом вуглецю розміщували клином (кут

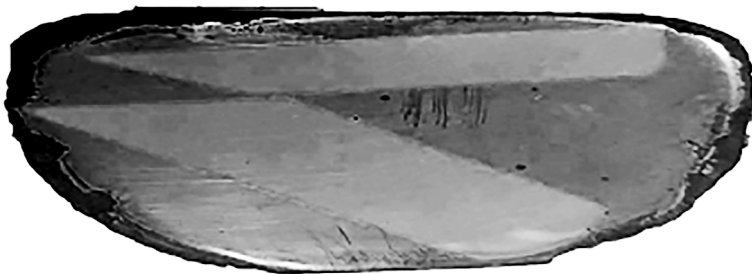


Рис. 3. Вигляд експериментального зразка, що досліджувався на розшарування мідного розплаву в проміжку між сталевими пластинами

## Нові литі матеріали

розкриття 15°), і розплавом міді (M0) заповнювали відстань між сталевими пластинами (Ст20пс, У8) товщиною до 10 мм, що кріпилися у суміші на основі силікатного піску. Ізотермічну витримку проводили при температурах 1150–1300 °С з часом до 15 хв.

При температурі 1150 °С в усій області досліджень (комбінації сталевих пластин, час витримки) формування диспергованих фаз у мідній матриці між пластинами не спостерігалось, в зоні контакту міді з сталевими пластинами формувалися перехідні ділянки розчинення пластин, ширина яких при часу витримки 15 хвилин не перевищувала 60 мкм, при цьому товщина сталевих пластин зменшувалася за рахунок їх розчинення майже вдвічі. При температурі 1300 °С сталеві пластини Ст20пс (ДСТУ 7809:2015 (ГОСТ 1050-88)), У8 (ДСТУ 3833:98 (ГОСТ 1435-99)) товщиною 10 мм за 15 хв повністю розчинялися в мідному розплаві.

Для вивчення кількості та глибини формування залізистих фаз (рис. 4) у мідній матриці між пластинами мікроструктуру темплетів клиноподібних зразків на границі контакту однієї з сталевих пластин з мідним розплавом графічно розмічали від точки умовного перетину двох сталевих пластин на відрізки по 210 мкм, з кінців відрізків проводили перпендикулярні промені до перетину з іншою сталевою пластиною. Таким чином мікроструктура клиноподібного темплета ділиться на ділянки шириною 210 мкм та висотою  $50 \cdot n$  мкм, де  $n$  – це порядковий номер ділянки (рис. 5).

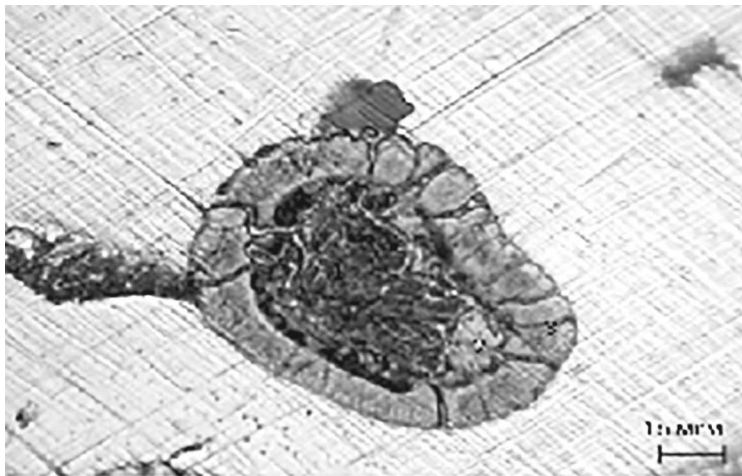


Рис. 4. Вигляд типової зміцнюючої фази, що кристалізувалась з розшарованої рідини на основі заліза

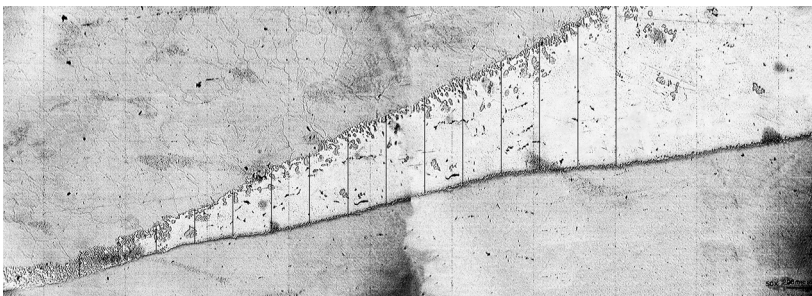


Рис. 5. Приклад попередньої обробки зображення мікроструктури темплета для визначення глибини розшарування та кількості

Кількість дисперсних зміцнюючих фаз оцінювали за допомогою програмного пакету *Scope Photo*, що розрізняє на фотографії фази мікроструктури відповідно до їх яскравості, розраховує їх вміст відповідно до відношення площ на зображенні, а також вираховує середній розмір фаз. Глибину формування залізистих фаз в мідній

## Нові литі матеріали

матриці приймали відповідно до порядкового номеру зони, в якій кількість дисперсних залізистих фаз складала не менше 1 % від загальної площі зони (рис. 6). Результати дослідження показано в таблицях № 1, 2.

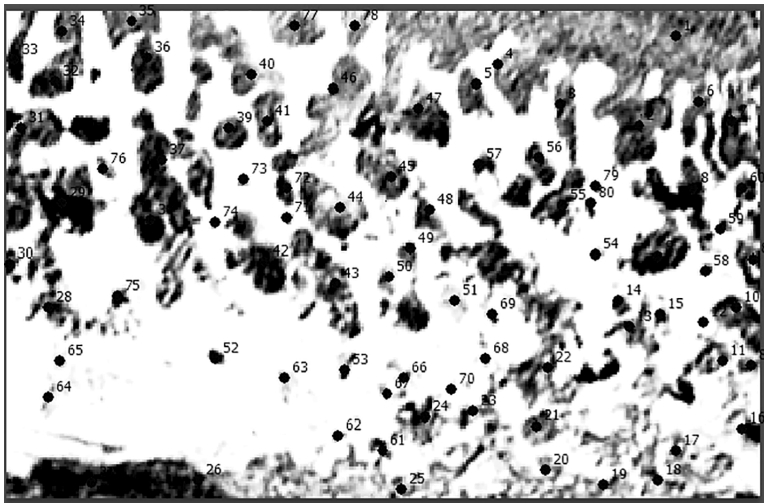


Рис. 6. Вигляд мікроструктури зони темплета, обробленої програмним пакетом Scope Photo

**Таблиця 1**  
**Кількість зміцнюючих включень в міді між сталевими пластинами Ст20пс та У8, температура 1200 °С**

Час витримки	1 хвилину				3 хвилини				
	Відстань між пластинами, мкм	50	100	150	200	50	100	150	200
Кількість включень, %	15	9	3	–	23	18	7	2	–
Час витримки	5 хвилин								
Відстань між пластинами, мкм	50	100	150	200	250	300	350	400	450
Кількість включень, %	36	29	18	15	11	7	5	3	–

### Висновки

- Як видно з результатів дослідження, початок розшарування розплаву міді між двома сталевими пластинами, що за вмістом вуглецю відрізняються приблизно в 2 рази, за часом витримки характеризується наявністю періоду ініціалізації розшарування (1 хв). Під час цього відбувається прогрів поверхні сталевих пластин, їх змочування та насичення мідного розплаву залізом до межі розчинності при заданій температурі та починається період інтенсивного розшарування, в якому на відстані від 0 до 200 мкм між сталевими пластинами кількість розшарованої рідини на основі заліза становить більше 30 %.

- Зміна температури ізотермічної витримки з 1150 до 1300 °С практично не впливає на час періоду ініціалізації розшарування. При температурі 1150 °С інтенсивного розшарування рідин не відбувається, збільшення температури з 1200 до 1250 °С зменшує час початку інтенсивного розшарування з 5 до 3 хв.

- При цьому в дослідженому діапазоні температур та часі ізотермічної витримки зразків, на розподіл кількості залізистих включень на мікроструктурі чітко виділяються три зони: зона з високим вмістом залізистих включень – від 0 до 200 мкм; зона «сталю» кількості включень – від 200 до 400 мкм; зона незначної кількості включень (до 10 %), абсолютна більшість яких зосереджена поблизу сталеві пластины з

Таблиця 2  
Кількість зміцнюючих включень в міді між сталевими пластинами Ст20пс та У8, температура 1250 °С

Час витримки	1 хвилина												
	Відстань між пластинами, мкм	50	100	150	200	250	250						
Кількість включень, %	18	10	5	1	–	–							
Час витримки	3 хвилини												
	Відстань між пластинами, мкм	50	100	150	200	250	300	350	400	450			
Кількість включень, %	45	37	20	15	13	12	7	2	1				
Час витримки	5 хвилин												
	Відстань між пластинами, мкм	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	600	750
Кількість включень, %	47	43	27	19	17	15	11	6	5	3	3	1	–

більшим вмістом вуглецю. Температурно-часові параметри розшарування мідного розплаву між сталевими пластинами фактично не впливають на розмір цих зон. Це свідчить, що збільшити ширину зони розшарування без впливу додаткового легування при заданих параметрах неможливо. Прогнозовано перспективним є дослідження впливу на систему легуючих елементів, що входять до складу промислових мідних сплавів типу БрАЖ та БРОФ.

### References

1. Sil'man, G. I. (2009) About retrograde solidus and stratification of melt in the Fe–Cu and Fe–Cu–C systems. Metal science and heat treatment, Vol. 51, Nos. 1–2, pp. 19–24 [in English].
2. Iwase, K., Okamoto, M. and Amemiya, T. (1938) Sci. Rep. Tohoku Univ., 26, 618 p. [in English].
3. Lyman, T. (1973) Metals Handbook, ASM, vol. 8, 466 p [in English].

Received 17.09.2019

**А. С. Затуловский**, д-р техн. наук, зав. отделом, e-mail: kompozit@ptima.kiev.ua

**В. А. Щерецкий**, канд. техн. наук, ст. науч. сотр.,

e-mail: shcheretskyi@nas.gov.ua

**Е. А. Каранда**, гл. технолог, e-mail: kompozit@ptima.kiev.ua

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины (Киев, Украина)

### «ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАССЛОЕНИЯ В СИСТЕМЕ Fe–Cu–C–МЕТАЛЛ» И ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ «МЕДНАЯ МАТРИЦА – ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ»

Работа посвящена исследованию закономерностей получения композиционных материалов на медной основе с упрочняющей составляющей в виде эндогенных глобулярных железистых включений, образующихся в результате расслоения при контактном взаимодействии расплава с компонентами систем «Fe–Cu–C» и распределяющихся в объеме отливки благодаря градиенту концентрации железа в жидкой фазе медного расплава. Показано, что основными факторами влияния на количество расслоенной железосодержащей жидкости, распределенной в медном расплаве, является соотношение количества углерода в стальных пластинах и термовременных параметров изотермической выдержки. Установлено, что в микроструктуре образцов четко выделяются три зоны железистых включений: зона с высоким содержанием железистых включений – от 0 до 200 мкм; зона «постоянного» количества включений – от 200 до 400 мкм; зона незначительного количества включений (до 10 %), абсолютное большинство которых сосредоточена вблизи стальной пластины с большим содержанием углерода. Изменение термовременных параметров изотермической выдержки на размер зон распределения фактически не влияет. Прогнозируемо перспективным является исследование влияния на систему легирующих элементов, входящих в состав промышленных медных сплавов типа БрАЖ и БРОФ.

**Ключевые слова:** композиционные материалы, бронзы, расслоение, эндогенное упрочнение, глобулярные фазы.

**A. S. Zatulovskiy**, Doctor of Engineering Sciences, Head of Department,

e-mail: kompozit@ptima.kiev.ua

**V. O. Shcheretskyi**, Candidate of Engineering Sciences, Senior Researcher,

e-mail: shcheretskyi@nas.gov.ua

**O. A. Karanda**, Chief Technologist, e-mail: kompozit@ptima.kiev.ua

Physico-Technological Institute of Metals and Alloys of the NAS of Ukraine (Kyiv, Ukraine)

### REGULARITIES OF EXPLUSION IN THE «Fe–Cu–C–METAL» SYSTEM AND FORMATION OF THE COMPOSITIONAL STRUCTURE OF THE «COPPER MATRIX – IRON CARBON INCLUSION»

The work is devoted to the study of the laws of obtaining composite materials on a copper basis, with a reinforcing component in the form of endogenous globular glandular inclusions, which are formed as a result of delamination during contact interaction of the melt with the components of «Fe–Cu–C» systems and are distributed in the volume of casting due to casting iron in the liquid phase of the copper melt. It is shown that the main factors influencing the amount of stratified iron-containing liquid distributed in a copper melt are the ratio of carbon of steel plates and the thermotime parameters of isothermal holding. It is established that three zones are clearly distinguished on the distribution of the number of ferruginous inclusions on the microstructure of the samples: zone with high content of ferruginous inclusions – 0 to 200 microns; zone of «permanent» number of inclusions – 200–400 microns; a small number of inclusions (up to 10 %), the vast majority of which are concentrated near a high carbon steel plate. Changing the isothermal parameters of the isothermal holding does not affect the size of the distribution zones. The study of the influence on the system of alloying elements which are a part of industrial copper alloys of type БрАЖ and БРОФ is forecasted as promising.

**Keywords:** composite materials, bronzes, stratification, endogenous hardening, globular phases.