

І. М. Спиридонова, О. В. Сухова, Н. В. Карпенко

**Фазові перетворення у сплавах трикутника
 $\text{Fe}_3\text{P}-\text{Fe}_2\text{P}-\text{Fe}_2\text{V}$** *(Представлено членом-кореспондентом НАН України О. Г. Величком)*

Досліджені особливості фазових перетворень у потрійних сплавах перерізу діаграми стану Fe–P–V із вмістом 12% P й 0–4% V в інтервалі швидкостей охолодження 10–100 К/с. Використано методи диференціальної термографії, кількісної металографії, рентгеноструктурний і мікрорентгеноспектральний аналізи. Закономірності структуроутворення потрійних сплавів пов'язані з результатами визначення їх опору абразивному зносу та окисненню. Показано, що максимальну абразивну зносостійкість має сплав Fe – 12% P із вмістом V до 1%, а найбільшу окалинотійкість – із вмістом V 4%. Отримані результати пояснені з урахуванням механізмів руйнування сплавів у абразивному та окиснювальному середовищах.

Сплави трикутника $\text{Fe}_3\text{P}-\text{Fe}_2\text{P}-\text{Fe}_2\text{V}$ можуть бути використані як основи для розробки сплавів-наповнювачів композиційних матеріалів. Це впливає з огляду на їх відносну тугоплавкість, твердість, окалинотійкість тощо [1]. Однак для остаточного вибору складу сплавів-наповнювачів у науково-технічній літературі бракує даних про вплив бору на закономірності формування структури та властивостей сплавів Fe–P вказаного діапазону. Так, у статті [2] описаний фазовий склад сплавів системи Fe–P–V, досліджений методом рентгеноструктурного аналізу, але відсутні відомості про механізм та кінетику фазових перетворень, що ведуть до його утворення. Тому для з'ясування цих питань нами було виконано подальші дослідження.

Методика та результати експериментального дослідження. Визначали структуру та властивості сплавів перерізу діаграми стану Fe–P–V із вмістом 12% P, 0–4% V, Fe – залишок за масою в інтервалі швидкостей охолодження 10–100 К/с. Вміст домішок у досліджених сплавах, включаючи вуглець, не перевищував 0,07%. Використовували методи кількісного металографічного, рентгеноструктурного, диференціального термічного аналізів. Рентгеноспектральний мікроаналіз виконували на приладі фірми “Joel”. Опір композиційних матеріалів абразивному зносу закріпленням абразивом вивчали на установці НК-М [3]. Під час випробувань оцінювали абсолютне і відносне зменшення маси та лінійних розмірів зразків при стиранні шліфувальною шкуркою на шляху завдовжки 140 м. Для визначення абразивної зносостійкості використовували зразки сплавів, охолоджених зі швидкістю 100 К/с, через хімічну неоднорідність більш повільно охолоджених зразків, викликану гравітаційною ліквідацією. Окалинотійкість вимірювали при природній циркуляції повітря термогравіметричним методом із періодичною фіксацією маси на дериватографі MOM.

Результати дослідження та їх обговорення. Залежно від вмісту бору фазовий і структурний склад вказаних сплавів перерізу діаграми стану Fe–P–V за 12% P змінюється

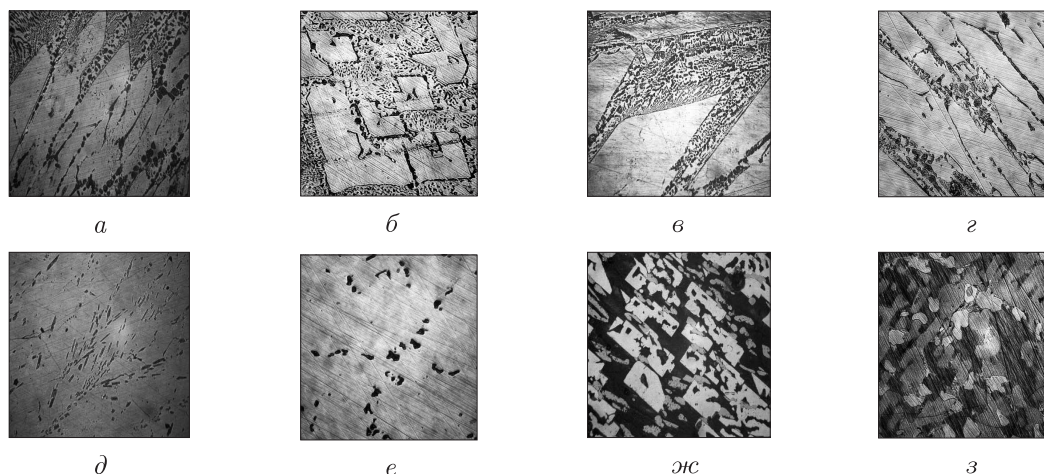


Рис. 1. Мікроструктура сплавів перерізу Fe – 12% P – B, охолоджених зі швидкістю 10 K/c (а, в, д, ж), ×200 та 100 K/c (б, г, е, з), ×1000 із масовим вмістом B, %: а, б – 0,5; в, г – 1,0; д, е – 2,0; ж, з – 4,0

(табл. 1). При вмісті до 0,5% B у структурі сплавів наявні первинні призматичні кристали Fe_3P , леговані бором, та евтектика Fe– $Fe_3(P, B)$, що має стрижневу морфологію (рис. 1, а). Введення бору приводить до підвищення температури плавлення цієї евтектики в середньому на 15 K. Її об'ємний вміст при цьому зменшується з 50 до 35%. Цей факт свідчить про те, що в присутності до 0,5% бору лінії на діаграмі стану Fe–P зсуваються у бік заевтектичної області. У повільно охолоджених сплавах наявні ознаки гравітаційної ліквідації, що призводять до нерівномірного розподілу структурних складових уздовж поперечного перерізу зразків. Підвищення швидкості охолодження сплавів з 10 до 100 K/c усуває озна-

Таблиця 1. Фазовий та структурний склад сплавів перерізу Fe – 12% P – B

Вміст бору, %	Послідовність фазових перетворень	Температура фазових перетворень, °C	Склад	
			структурний	фазовий
0,0	$P \rightarrow Fe_3P + P_1$ $P_1 \rightarrow Fe + Fe_3P$	1150–1050 1050	Первинні кристали Fe_3P , евтектика Fe– Fe_3P	Fe, Fe_3P
0,5	$P \rightarrow Fe_3(P, B) + P_1$ $P_1 \rightarrow Fe + Fe_3(P, B)$	1175–1065 1065–1040	Первинні кристали $Fe_3(P, B)$, евтектика Fe– $Fe_3(P, B)$	Fe, $Fe_3(P, B)$
1,0	$P \rightarrow Fe_3(P, B) + P_1$ $P_1 \rightarrow Fe + Fe_3(P, B) + P_2$ $P_2 \rightarrow Fe + Fe_3(P, B) + Fe_5PB_2$	1160–1060 1065–995 995	Первинні кристали $Fe_3(P, B)$, евтектика Fe– $Fe_3(P, B)$, евтектика Fe– $Fe_3(P, B)$ – Fe_5PB_2	Fe Fe_5PB_2 $Fe_3(P, B)$
2,0	$P \rightarrow Fe_2(P, B) + P_1$ $P_1 + Fe_2(P, B) \rightarrow Fe_3(P, B) + P_2$ $P_2 \rightarrow Fe_3(P, B) + P_3$ $P_3 \rightarrow Fe_3(P, B) + Fe_5PB_2$	1370–1120 1120–1090 1090–1045 1045–995	Перитектичні і первинні кристали $Fe_3(P, B)$, евтектика $Fe_3(P, B)$ – Fe_5PB_2	Fe_5PB_2 $Fe_3(P, B)$
4,0	$P \rightarrow Fe_2(P, B) + P_1$ $P_1 + Fe_2(P, B) \rightarrow Fe_5PB_2 + P_2$ $P_2 + Fe_2(P, B) \rightarrow Fe_5PB_2 +$ $+ Fe_3(P, B) + P_3$ $P_3 \rightarrow Fe_3(P, B) + Fe_5PB_2 + P_4$ $P_4 \rightarrow Fe + Fe_3(P, B) + Fe_5PB_2$	1375–1270 1270–1240 1140 1110–1090 1000	Первинні кристали $Fe_2(P, B)$, перитектичні кристали Fe_5PB_2 , суміш перитектичних фаз $Fe_5PB_2 + Fe_3(P, B)$, евтектика $Fe_3(P, B)$ – Fe_5PB_2 , евтектика Fe– $Fe_3(P, B)$ – Fe_5PB_2	Fe Fe_5PB_2 $Fe_2(P, B)$ $Fe_3(P, B)$

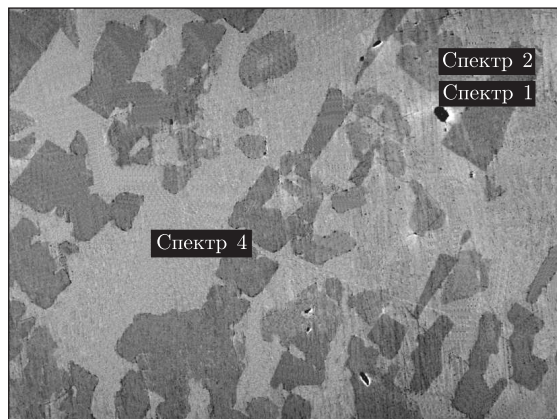
ки ліквідації і викликає подрібнення структури (див. рис. 1, б). Лінійні розміри первинних кристалів зменшуються майже в 1,5 раза. Об'ємний вміст евтектики в швидко охолоджених сплавах збільшується в середньому на 15–20%.

У разі підвищення концентрації бору до 1% у структурі сплавів перерізу діаграми стану Fe–P–V із вмістом 12% P додатково утворюється дрібнодисперсна потрійна евтектика Fe–Fe₃(P, V)–Fe₅PV₂ (див. рис. 1, в). Появу нової евтектичної фази Fe₅PV₂ підтверджують результати рентгеноструктурних досліджень. Температура плавлення потрійної евтектики дорівнює (995 ± 5) К (див. табл. 1). Зі збільшенням швидкості охолодження до 100 К/с зміна об'ємного вмісту структурних складових знаходиться в межах похибки вимірювань (див. рис. 1, г). Крім того, оцінку впливу швидкості охолодження на цю характеристику утруднює наявність гравітаційної ліквідації у структурі повільно охолоджених зразків.

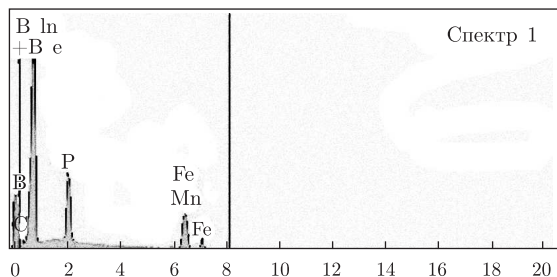
З підвищенням вмісту бору до 2% у структурі сплавів перерізу діаграми стану Fe–P–V при 12% P вказаного діапазону швидкостей охолодження спостерігаються призматичні кристали фази Fe₃(P, V) (див. рис. 1, д). Вони утворюються як внаслідок перитектичної реакції, так і кристалізації безпосередньо з рідини через малий вміст первинної фази Fe₂(P, V) у цих сплавах (див. табл. 1). Завершується кристалізація виділенням по границях кристалів Fe₃(P, V) подвійної евтектики Fe₃(P, V)–Fe₅PV₂ зі стрижневою морфологією. У разі збільшення швидкості охолодження до 100 К/с кількість рідини, що зазнає евтектичного розпаду, зменшується до 3–5% за об'ємом (рис. 1, е). Внаслідок роздільної кристалізації по границях кристалів Fe₃(P, V) спостерігаються збагачені бором ділянки, що наближаються за складом до фази Fe₅PV₂.

У сплавах перерізу діаграми стану Fe–P–V при 12% P, вміст бору в яких підвищений до 4%, утворюється багатофазова структура внаслідок перебігу низки реакцій (див. табл. 1). Спочатку відбувається первинна кристалізація фази Fe₂(P, V) сірого кольору (див. рис. 1, ж). Її залишки видно на фоні фази Fe₅PV₂ темного кольору, виділення якої супроводжується перитектичним розчиненням первинної фази Fe₂(P, V). Потім відбувається чотирифазова перитектична реакція $P + Fe_2(P, V) \rightarrow Fe_5PV_2 + Fe_3(P, V)$, внаслідок якої в структурі додатково з'являються призматичні кристали Fe₃(P, V) світлого кольору. Наявність теплових ефектів на термограмах свідчить також про утворення подвійної евтектики Fe₅PV₂–Fe₃(P, V) та потрійної евтектики Fe–Fe₅PV₂–Fe₃(P, V). Через малий вміст рідини, з якої кристалізуються ці структурні складові, їх утворення відбувається переважно за роздільним механізмом. Описаний фазовий склад сплаву Fe – 12% P – 4% V підтверджують результати рентгеноспектрального мікроаналізу (рис. 2). Збільшення швидкості охолодження до 100 К/с не впливає на послідовність фазових перетворень. Морфологія фази Fe₃(P, V) змінюється і замість призматичної вона набуває округлої форми (див. рис. 1, з). Її об'ємний вміст зменшується на 15%, а первинної фази Fe₂(P, V) збільшується в середньому на 20%. Це може бути пов'язане зі збільшенням ступеня незавершеності перитектичної реакції у швидко охолоджених сплавах.

Закономірності структуроутворення сплавів перерізу Fe – 12% P трикутника Fe₃P–Fe₂P–Fe₂V дозволяють пояснити результати визначення їх експлуатаційних властивостей. Зі збільшенням вмісту V до 1% загальна мікротвердість сплавів збільшується через зростання мікротвердості кристалів Fe₃(P, V) та евтектики Fe–Fe₃(P, V). Максимального значення ця характеристика набуває в сплаві Fe – 12% P – 2% V (табл. 2), в якому об'ємний вміст фази Fe₃(P, V) досягає 95–97%. Одночасно збільшується мікротвердість цієї фази

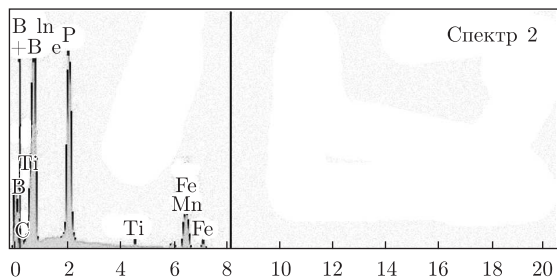


a



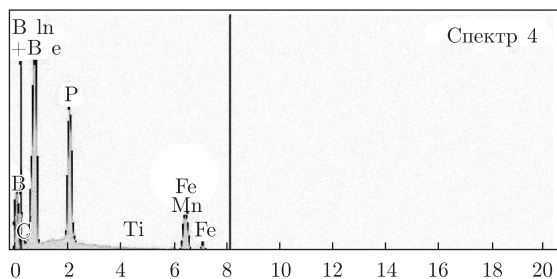
Повна шкала ED 13202 імп. Повна шкала
WD 15 (100×імп/с) Курсор: 8,073 кеВ

б



Повна шкала ED 11603 імп. Повна шкала
WD 3 (100×імп/с) Курсор: 8,073 кеВ

в



Повна шкала ED 12448 імп. Повна шкала
WD 4 (100×імп/с) Курсор: 8,073 кеВ

г

Рис. 2. Сканована мікрограма (а) та спектри ділянок сплаву Fe — 12% P — 4% B (б, в, г). Фаза: б — Fe₅PB₂; в — Fe₂(P, B); г — Fe₃(P, B)

та зменшується її крихка мікроміцність. Через це міцність на стиск швидко охолоджених зразків можна визначити тільки при вмісті бору до 1% (табл. 3).

З підвищенням швидкості охолодження сплавів спостерігається одночасне зростання мікротвердості та зниження мікрокрихкості кристалів $Fe_3(P, B)$, що є позитивним результатом (див. табл. 2). Зі збільшенням вмісту бору абразивна зносостійкість зразків, яка оцінена за відносною зміною їх маси (рис. 3, *a*) та лінійних розмірів (див. рис. 3, *б*), спочатку зростає, досягаючи максимального значення при 1% В, а потім при більшому вмісті бору падає (див. табл. 3). Під час випробувань зразки сплавів зношуються зі змінною швидкістю, про що свідчить різна крутизна графічних залежностей (див. рис. 3, *в, г*). Спочатку швидкість зносу збільшується, однак після проходження в середньому 25 м шляху стирання ця характеристика для всіх сплавів, крім зразка $Fe - 12\% P - 2\% B$, незначно зменшується. Потім після проходження 85 м шляху для досліджених зразків, за винятком сплаву $Fe - 12\% P - 1\% B$, спостерігається зростання абсолютної втрати маси та лінійних розмірів.

Характер отриманих залежностей свідчить про те, що на початковій стадії, яка супроводжується зростанням швидкості зносу з часом, руйнування відбувається в нестационарному режимі. На цій стадії формується рельєф поверхні та змінюється її структура. Зі збільшенням загальної мікротвердості зразків тривалість першої стадії зношування зменшується і досягає мінімуму для зразка $Fe - 12\% P - 1\% B$. У подальшому фізико-механічні властивості поверхневих шарів набувають граничних значень, що забезпечує зменшення швидкості зносу та його стабілізацію. На цьому періоді припрацювання завершується і починається стадія стаціонарного зносу, коли втрата маси (лінійних розмірів) зростає пропорційно тривалості випробувань. На цій стадії зразок $Fe - 12\% P - 1\% B$ має найбільший опір зносу. Крім цього, для даного зразка характерна стабілізація і навіть зменшення швидкості зносу

Таблиця 2. Результати визначення мікромеханічних характеристик фази $Fe_3(P, B)$ у структурі сплавів перерізу $Fe - 12\% P - B$

Вміст бору, % за масою	Мікротвердість, ГПа		Мікрокрихкість, в. о.		Крихка мікроміцність, ГПа	
	10*	100*	10*	100*	10*	100*
0,0	5,19 ± 1,20	7,30 ± 0,70	0	0,49 ± 0,04	0	1,30 ± 0,04
0,5	5,92 ± 1,00	7,70 ± 0,70	1,98 ± 0,05	0,34 ± 0,04	0,80 ± 0,04	1,40 ± 0,04
1,0	6,16 ± 1,20	8,90 ± 0,80	1,81 ± 0,05	0,48 ± 0,04	0,85 ± 0,04	1,30 ± 0,04
2,0	6,68 ± 1,00	9,70 ± 0,90	5,16 ± 0,18	0,55 ± 0,04	0,63 ± 0,01	1,20 ± 0,01
4,0	5,82 ± 1,20	9,70 ± 0,90	5,19 ± 0,20	0,49 ± 0,04	0,65 ± 0,02	1,30 ± 0,02

* V_0 вимірювали у К/с.

Таблиця 3. Вплив вмісту бору на експлуатаційні властивості сплавів перерізу $Fe - 12\% P - B$

Вміст бору, % за масою	Міцність на стиск, МПа	Коефіцієнт відносної окалиностійкості, в. о.	Коефіцієнт відносної абразивної зносостійкості, в. о.	
			за втратою маси	за втратою лінійних розмірів
0,0	3000 ± 300	1,0	4,0	1,2
0,5	3000 ± 130	1,2	4,0	2,8
1,0	1550 ± 155	1,5	8,0	5,7
2,0	—	1,3	1,0	1,0
4,0	—	2,8	—	—

Примітка. $V_0 = 100$ К/с.

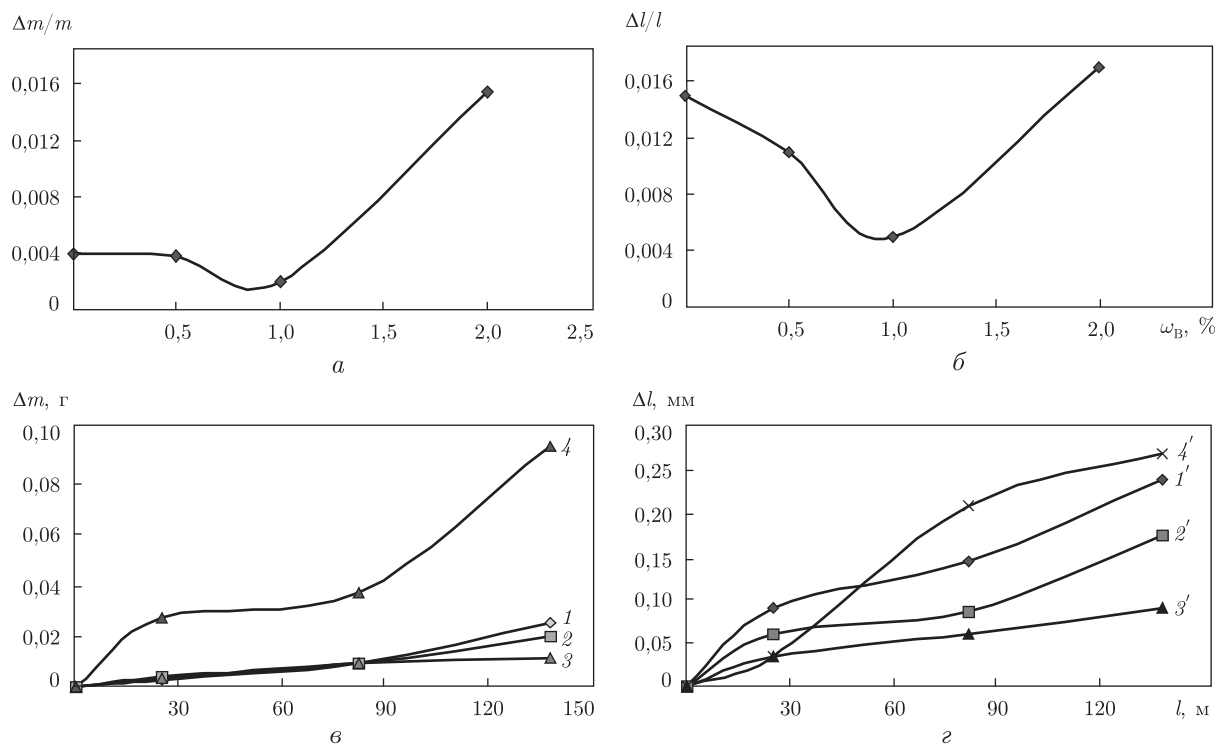


Рис. 3. Вплив вмісту бору в сплавах перерізу Fe – 12% P – B (а, б) та довжини шляху стирання під час абразивних випробувань (в, г) на відносну (а, б) й абсолютну (в, г) зміни маси зразків (а, в) і їх лінійних розмірів (б, г). Масовий вміст В, %: 1, 1' – 0; 2, 2' – 0,5; 3, 3' – 1,0; 4, 4' – 2,0

на завершальній стадії випробувань, тоді як швидкість зношування інших зразків на цій стадії збільшується.

Аналіз поверхні зносу досліджених сплавів показує, що спочатку зношуються їх ділянки, які мають евтектичну структуру. Руйнування зразків відбувається внаслідок дряпання та різання абразивом цієї структурної складової. Тому швидкість зношування на стадії припрацювання зростає пропорційно об'ємному вмісту евтектик у структурі. Зношування більш твердих кристалів $Fe_3(P, B)$ за рахунок дряпання та різання абразивом відносно утруднене. Поступове руйнування більш м'якої евтектичної складової призводить до утворення рельєфу на поверхні зносу. Кристали $Fe_3(P, B)$ піднімаються над рівнем евтектичної матриці та викришуються під дією абразиву. Як наслідок, руйнування ділянок із евтектичною структурою прискорюється, що призводить із часом до збільшення швидкості зношування. Описані процеси не спостерігаються під час випробувань зразків із вмістом В 1% завдяки як зменшенню кількості подвійної евтектики $Fe-Fe_3(P, B)$ до 25–30% за об'ємом, так і, можливо, появи в їх структурі більш твердої потрібної евтектики $Fe-Fe_5PB_2-Fe_3(P, B)$. Тому абразивна зносостійкість досліджених сплавів зростає з підвищенням їх загальної мікротвердості та досягає максимального значення для зразка Fe – 12% P – 1% B.

Забезпечення підвищеного опору абразивному зносу потребує не тільки збільшення мікротвердості, але й пластичності сплавів. Про це свідчать результати випробувань зразка Fe – 12% P – 2% B, у структурі якого наявні кристали $Fe_3(P, B)$, а об'ємний вміст евтектики не перевищує 3–5%. Руйнування цього зразка відбувається за крихким механізмом,

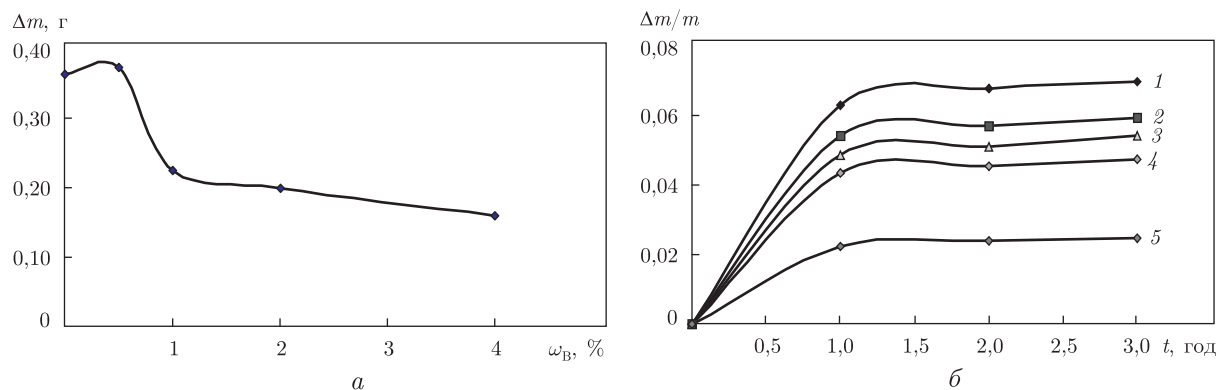


Рис. 4. Абсолютний (а) та відносний (б) приріст маси сплавів перерізу Fe — 12% Р — В під час вимірювання окалиностійкості.

Вплив: а — вмісту бору; б — тривалості окиснення. Окалиностійкість зразка з масовим вмістом В, %: 1 — 0; 2 — 0,5; 3 — 1,0; 4 — 2,0; 5 — 4,0

що підтверджують чисельні сколи та тріщини на поверхні зносу. З цієї причини опір даного зразка абразивному зносу є мінімальним. Таким чином, максимальну абразивну зносостійкість зразка Fe — 12% Р — 1% В забезпечує наявність у його структурі оптимального вмісту евтектики. Цей зразок, з одного боку, не зазнає крихкого руйнування, а з іншого — відрізняється малою схильністю до деформування, а отже, не руйнується за в'язким механізмом. Його зношування відбувається на межі двох указаних механізмів руйнування, тобто за крихков'язким механізмом.

Введення бору сприяє також підвищенню окалиностійкості сплавів перерізу Fe — 12% Р (див. табл. 3), особливо в інтервалі від 0,5 до 1,0% В (рис. 4, а). Найбільш інтенсивний відносний приріст маси спостерігається протягом першої години окиснення (див. рис. 4, б). Потім приріст маси з часом практично не змінюється, що можна пояснити захисною дією боровмісних плівок, які утворюються на поверхні зразків під час окиснення. Найбільшу окалиностійкість має зразок із вмістом бору 4%, у структурі якого присутні фази $Fe_2(P, V)$ та Fe_5PB_2 з підвищеним опором окисненню. Бор також поліпшує опір сплаву Fe — 12% Р до дії спиртового розчину азотної кислоти. Час травлення в цьому реактиві подовжується більш ніж у 50 разів із підвищенням вмісту В до 4%.

Таким чином, отримані в роботі відомості про механізм і кінетику фазових перетворень у сплавах перерізу діаграми стану Fe—P—В за вмісту 12% Р дозволяють визначити оптимальний вміст бору в інтервалі від 0 до 4%, при якому ці сплави мають максимальний опір руйнування в абразивному та окиснювальному середовищах.

1. Самсонов Г. В., Верейкина Л. Л. Фосфиды. — Киев: Изд-во АН УССР, 1961. — 128 с.
2. Runquist S. X-ray investigations of the ternary system Fe—P—В. Some features of the systems Cr—P—В, Mn—P—В, Co—P—В and Ni—P—В // Acta. Chem. Scand. — 1962. — **16**, No 1. — P. 1–19.
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: Ин-т электросварки им. Е. О. Патона АН УССР, 1979. — С. 23–27.

I. M. Spyrydonova, O. V. Sukhova, N. V. Karpenko

Phase transformations in alloys of the $\text{Fe}_3\text{P}-\text{Fe}_2\text{P}-\text{Fe}_2\text{B}$ phase triangle

The peculiarities in the phase transformations of Fe–P–B alloys containing 12 wt. % P and from 0 to 4 wt. % B cooled within the range of 10 to 100 K/s have been investigated. The methods of differential thermal, quantitative metallographic, X-Ray, and micro-X-Ray analyses have been used. The regularities in the structure formation of the studied alloys have been connected with their resistance to abrasive wear and oxidation. When containing up to 1% boron, the investigated Fe–P–B alloys have been shown to be of the maximal abrasive wear resistance and with boron content increasing up to 4% – of the maximal oxidation resistance. The results obtained have been explained with mechanisms of fracture of the alloys in abrasive and oxidative media taken into account.