

## ВЛИЯНИЕ ФОСФОРА И МОЛИБДЕНА НА МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКУ ФОРМИРОВАНИЯ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ СО СВЯЗКОЙ Fe-B-C

У роботі досліджено структуру і властивості сплавів Fe-B-C, що містять 1,8 ваг. % В; 3,0 ваг. % С, легированих 0...1 % Р, 0...0,5% Мо. Ці сплави вивчено з метою розробки зв'язки композиційних матеріалів, зміцнених карбідами вольфраму. Визначено шляхи зменшення інтенсивності процесів контактної взаємодії, що відбуваються на границях поділу композиційних матеріалів під час просочення.

В работе исследованы структура и свойства сплавов системы Fe-B-C, содержащих 1,8 вес. % В; 3,0 вес. % С, легированных 0...1 % Р, 0...0,5 % Мо. Эти сплавы изучены с целью разработки связки композиционных материалов, упрочненных карбидами вольфрама. Найдены пути уменьшения интенсивности процессов контактного взаимодействия, которые происходят на границах раздела композиционных материалов во время пропитки.

The structure and properties of Fe-B-C alloys containing 1.8 weight per cent В, 3.0 weight per cent С, including those that were additionally alloyed with 0...1 weight per cent Р, 0...0.5 weight per cent Мо, were investigated in this work. The alloys were studied to work out the binder of composites strengthened with tungsten carbides. The ways to reduce the intensity of contact interaction processes taking place at the interfaces of composites during infiltration were determined.

### 1. Введение

Эвтектические сплавы системы Fe-B-C сочетают высокую прочность на сжатие и твердость, сопротивление абразивному, газоабразивному износам и коррозии [1, 2]. Благодаря высоким эксплуатационным характеристикам эти сплавы используются в качестве связок композиционных материалов, предназначенных для наплавки разнообразных деталей металлургического оборудования, работающих в условиях абразивного и газоабразивного износов. Учитывая вышесказанное, композиционные материалы со связками на железной основе могут быть использованы для создания износостойких покрытий на деталях железнодорожного транспорта. Поэтому в настоящей работе исследованы структура и свойства эвтектических железоборуглеродистых сплавов-связок, легированных фосфором и молибденом, в литом состоянии и в составе композиционных материалов с медленноохлажденным (100 К/с) и быстроохлажденным (1000 К/с) наполнителями. Кроме того, изучено влияние легирующих элементов на интенсивность процессов контактного взаимодействия, происходящих на границах раздела в композиционных материалах при пропитке.

### 2. Методика эксперимента

Композиционные материалы пропитывали при температуре 1180 °С в течение 30 минут. Состав использованных сплавов-связок указан в табл. 1. В качестве наполнителей использовали гранулы, изготовленные из промышленного сплава «релит» ( $V_{\text{охл}} = 100$  К/с), либо гранулы, полученные методом термодобавочного распыления вращающегося стержня ( $V_{\text{охл}} = 1000$  К/с). Для исследования структуры использовали методы количественного металлографического, рентгеноструктурного и микро-рентгеноспектрального анализов.

Таблица 1

**Химический состав композиционных материалов, упрочненных гранулами наполнителя W-C**

№ сплава	Состав сплава-связки, вес. %	$V_{\text{охл}}$ наполнителя, К/с
1к	Fe -1,8% В -3% С -1% Р	100
2к	Fe -1,8%В -3%С -1%Р -0,5%Мо	100
3к	Fe -1,8% В -3% С -1% Р	1000
4к	Fe -1,8%В -3%С -1%Р -0,5%Мо	1000

### 3. Результаты эксперимента

С учетом результатов определения физико-химических и физико-механических свойств эвтектических сплавов Fe-B-C [3] основой для разработки состава связки композиционного материала с наполнителем W-C были выбраны сплавы, содержащие 1,8 % В; 3 % С; Fe – ост. В структуре этих сплавов присутствует эвтектика Fe-Fe<sub>3</sub>(C, В).

Металлографический и рентгеноструктурный анализ сплавов Fe-B-C, легированных до 1 % фосфором, свидетельствует о сохранении фазовых и структурных составляющих базового сплава (рис. 1, а).

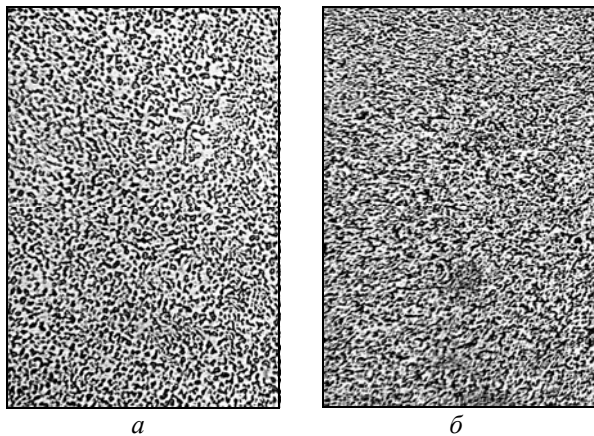


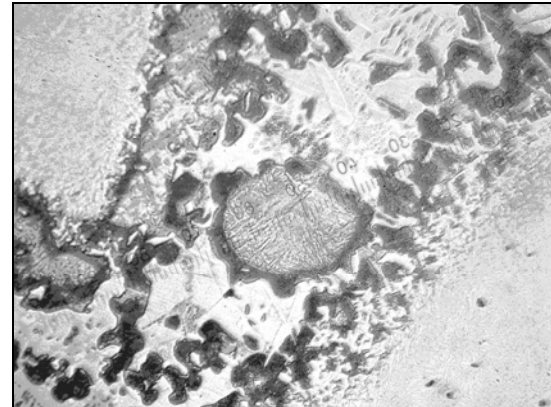
Рис. 1. Микроструктура исследованных сплавов-связок композиционных материалов:  
а – Fe -1,8 % В -3 % С -1 % Р, x200;  
б – Fe -1,8 % В -3 % С -1 % Р -0,5 % Мо, x250

Методом РСМА установлено, что фосфор преимущественно растворяется в  $\alpha$ -Fe и незначительно в фазе Fe<sub>3</sub>(C, В). По данным дифференциального термического анализа фосфор снижает критические температуры начала превращений в среднем на 35 °С. Это является положительным результатом, т.к. одним из требований к связке композиционных материалов является ее легкоплавкость. Дополнительное введение до 0,5 % молибдена не влияет на морфологию эвтектических фаз, однако приводит к появлению в структуре связки боридов Mo<sub>2</sub>V<sub>5</sub> (рис. 1, б).

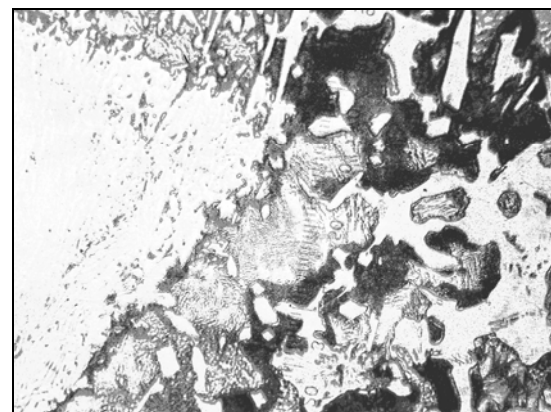
В результате совместного влияния Мо и Р микротвердость эвтектики увеличивается в среднем почти на 20 % по сравнению с этой характеристикой для базового сплава Fe-B-C. Твердость многокомпонентного сплава-связки растет 55,7 до 60,3 HRC. Следовательно, легирование Мо и Р эвтектического сплава Fe-B-C обеспечивает снижение температур фазовых превращений при нагреве и охлаждении многокомпонентной связки. Кроме того, введение

этих легирующих элементов повышает твердость многокомпонентной связки.

В структуре композиционных материалов, полученных после пропитки наполнителей W-C ( $V_{\text{охл}} = 100 \text{ К/с}$ ) связкой Fe -1,8 % В -3,0 % С -1 % Р, наблюдаются гранулы наполнителя неправильной формы, равномерно распределенные в матрице на железной основе (рис. 2, а). Объемное содержание наполнителя составляет около 50 об. % (табл. 2).



а



б

Рис. 2. Микроструктура композиционных материалов с медленноохлажденным наполнителем, x400:  
а – сплав-связка Fe -1,8 % В -3 % С -1 % Р;  
б – сплав-связка Fe -1,8 % В -3 % С -1 % Р -0,5 % Мо

Таблица 2

#### Результаты количественного металлографического анализа образцов композиционных материалов

№ образца	Объемное содержание наполнителя, об. %	Средний размер наполнителя, мкм	Среднее расстояние между гранулами наполнителя, мкм
1к	47,4 ± 5,9	53,7 ± 7,6	59,6 ± 14,1
2к	45,0 ± 4,4	45,1 ± 4,2	56,8 ± 14,2
3к	57,3 ± 9,0	71,1 ± 13,6	47,1 ± 15,2
4к	63,8 ± 7,7	63,1 ± 4,6	41,4 ± 10,7

На границах раздела между сплавом-наполнителем W-C и расплавленной связкой возникают зоны контактного взаимодействия (рис. 2, *a*). Их фазовый и структурный состав иллюстрируют спектры различных участков этой границы (рис. 3).

На границе раздела со стороны наполнителя, который до пропитки имел эвтектическую структуру WC-W<sub>2</sub>C, наблюдаются фаза WC (рис. 3, *a*), легированная незначительно железом, и фаза Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C (рис. 3, *б*). Содержание железа в эвтектике WC-W<sub>2</sub>C вблизи границы раздела повышено, особенно в фазе WC. Оно постепенно уменьшается по мере удаления вглубь гранулы наполнителя (рис. 3, *в*, *г*). В некоторых случаях следы железа обнаруживаются в центре гранулы наполнителя.

Со стороны железной матрицы в моновариантной эвтектике Fe-(Fe, W)<sub>3</sub>(C, B) вблизи поверхности раздела с наполнителем присутствуют многочисленные включения фазы Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C (рис. 2, *a*). По сравнению с исходной эта эвтектика легирована вольфрамом и углеродом (рис. 3, *д*), что вызывает увеличение ее микротвердости в зоне взаимодействия на  $1,5 \pm 0,4$  ГПа. Причем, вольфрам преимущественно растворяется в фазе Fe<sub>3</sub>(C, B) и в небольших количествах – в α-Fe. В структуре зон взаимодействия со стороны матрицы также наблюдаются глобулярные выделения фазы на основе железа (рис. 3, *e*), идентифицированные как аустенит, легированный вольфрамом и претерпевший перлитный распад.

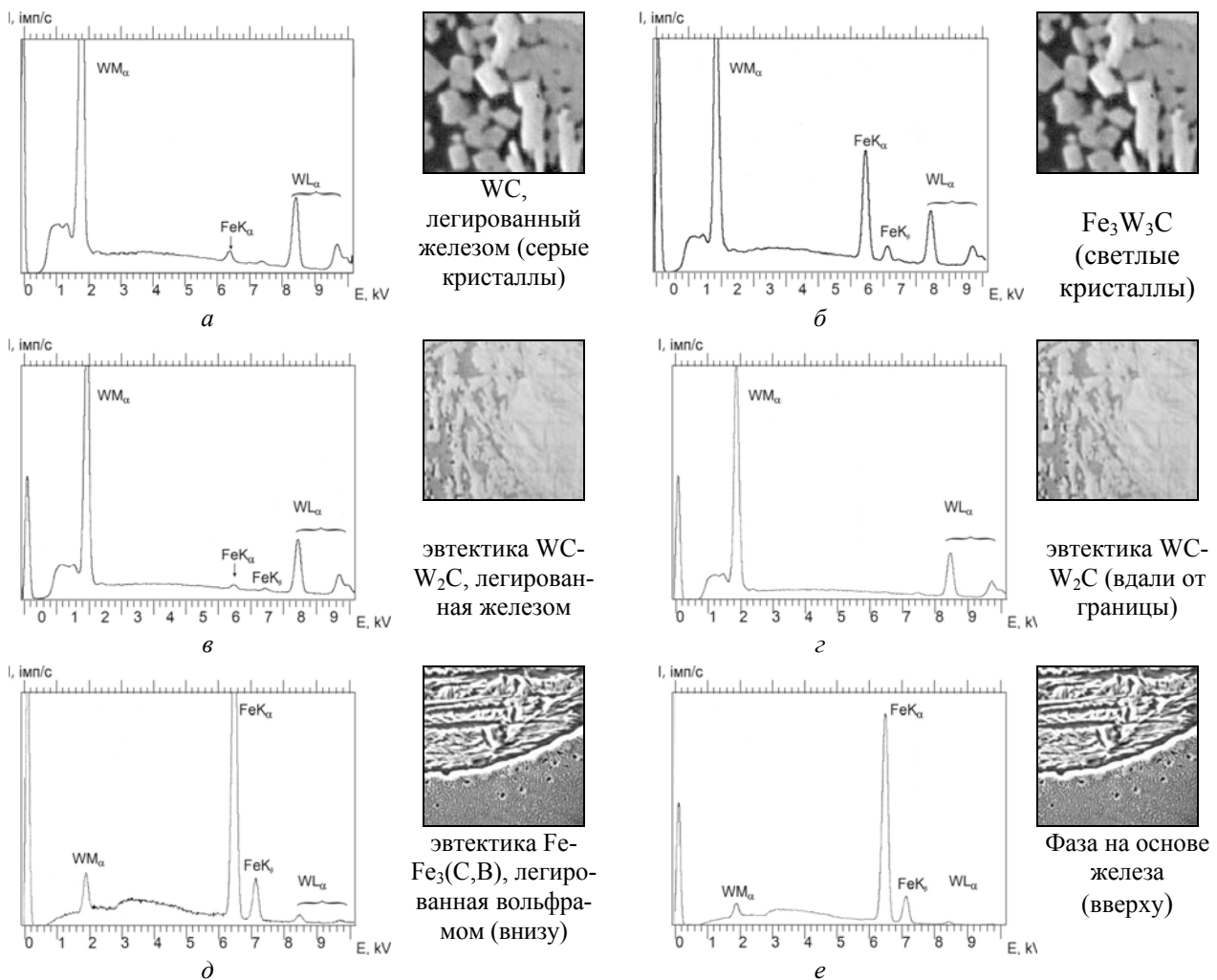


Рис. 3. Микроструктуры и спектры участков границы раздела между наполнителем W-C и связкой Fe -1,8 % В -3,0 % С -1 % Р со стороны:  
*a* – WC, легированный железом; *б* – Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C;  
*в* – эвтектический наполнитель (WC-W<sub>2</sub>C), легированный железом, вблизи границы раздела;  
*г* – эвтектический наполнитель (WC-W<sub>2</sub>C) вдали от границы раздела;  
*д* – матрица на основе эвтектического сплава Fe-B-C-P вдали от границы раздела;  
*e* – распавшийся аустенит

**Фазовый состав и ширина зон контактного взаимодействия на границах раздела композиционных материалов**

№ образца	Со стороны наполнителя		Со стороны матрицы		Суммарная ширина зон контактного взаимодействия, мкм
	Фазовый состав	Ширина зон контактного взаимодействия, мкм	Фазовый состав	Ширина зон контактного взаимодействия, мкм	
1к	WC, Fe <sub>3</sub> W <sub>3</sub> C	21,0 ± 2,0	распавшийся аустенит, Fe <sub>3</sub> W <sub>3</sub> C, WC	90,0 ± 9,4	111,0 ± 11,4
2к		16,1 ± 1,6		88,8 ± 10,4	104,9 ± 12
3к		17,9 ± 1,6		47,0 ± 3,3	64,9 ± 4,9
4к		15,8 ± 1,1		35,6 ± 3,3	51,4 ± 4,4

Таблица 4

**Объемное содержание фаз в зоне контактного взаимодействия со стороны матрицы**

№ образца	Объемное содержание фаз, %		
	распавшийся аустенит	Fe <sub>3</sub> W <sub>3</sub> C	WC
1к	71,1 ± 5,9	17,0 ± 3,4	14,8 ± 6,8
2к	65,4 ± 17,6	17,6 ± 4,8	15,4 ± 5,2
3к	77,2 ± 6,7	9,7 ± 3,8	12,5 ± 8,8
4к	79,3 ± 8,3	7,6 ± 3,6	11,9 ± 5,0

После пропитки сплавом-связкой Fe - 1,8 % В - 3 % С - 1% Р - 0,5 % Мо объемное содержание выделений фазы Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C вблизи границ раздела между наполнителем и матрицей практически не изменяется. Содержание вольфрама в эвтектике вблизи поверхности раздела и ширина зон контактного взаимодействия остаются на прежнем уровне (табл. 3, 4).

При увеличении скорости охлаждения наполнителя W-C до 1000 К/с скорость растворения сферических гранул в связке Fe - 1,8 % В - 3 % С - 1 % Р снижается, о чем свидетельствует уменьшение ширины зон контактного взаимодействия, образующихся между наполнителем и матрицей, почти в 2 раза (табл. 3). Со стороны матрицы увеличивается объемное содержание кристаллов со структурой перлита и уменьшается – фазы Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C.

Легирование молибденом вызывает дополнительное уменьшение ширины зон контактного взаимодействия в среднем на 20 % (рис. 4, б, табл. 3, 4). Эти зоны, в основном, образуются со стороны гранул наполнителя вследствие обезуглероживания поверхностного слоя эвтектического сплава WC-W<sub>2</sub>C при пропитке (рис. 4, а), что подтверждается результатами определения микротвердости структурных составляющих, присутствующих в зонах кон-

тактного взаимодействия композиционных материалов (табл. 5).

С уменьшением интенсивности процессов контактного взаимодействия на границах раздела с быстроохлажденным наполнителем связано снижение микротвердости аустенитной фазы, особенно в случае пропитки связкой, легированной молибденом (табл. 6). Следовательно, скорость растворения быстроохлажденных карбидов вольфрама в комплекснолегированной связке на основе эвтектического сплава Fe-В-С снижается.

#### 4. Обсуждение результатов

Выявленные особенности структурного и фазового состава границ раздела в исследованных композиционных материалах можно объяснить их формированием по растворо-диффузионному механизму. При смачивании гранул наполнителей расплавленной связкой эвтектическая фаза W<sub>2</sub>C наполнителя растворяется с большой скоростью. В результате эта фаза практически отсутствует в структуре зон контактного взаимодействия. Карбид WC растворяется с очень малой скоростью, и после пропитки он присутствует в структуре границ раздела со стороны наполнителя.

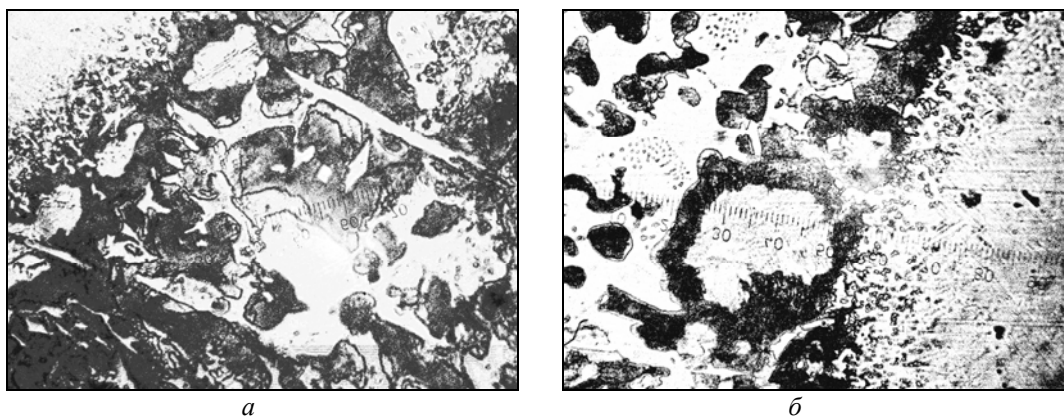


Рис. 4. Микроструктура композиционных материалов с быстроохлажденным наполнителем, х1000:  
*а* – сплав-связка Fe - 1,8 % В - 3 % С - 1 % Р; *б* – сплав-связка Fe - 1,8 % В - 3 % С - 1 % Р - 0,5 % Мо

Таблица 5

**Общая микротвердость структурных составляющих в композиционных материалах, ГПа**

№ образца	матрица			наполнитель		
	Возле границы	На расстоянии от границы	Относит. изменение, %	Возле границы	На расстоянии от границы	Относит. изменение, %
1к	5,4 ± 0,3	6,9 ± 1,0	27,7	15,8 ± 1,2	15,9 ± 1,8	0,5
2к	5,7 ± 0,3	6,6 ± 4,0	14,0	17,0 ± 5,5	20,1 ± 8,1	18,0
3к	5,5 ± 2,9	5,6 ± 1,0	2,6	22,3 ± 4,8	25,2 ± 3,6	13,1
4к	4,9 ± 2,3	5,2 ± 0,6	6,5	20,0 ± 1,5	20,9 ± 3,3	4,0

При последующей перекристаллизации вследствие растворения, в основном, карбидов  $W_2C$  в расплаве Fe-B-C в зоне контактного взаимодействия со стороны наполнителя образуется сплошной слой фазы  $Fe_3W_3C$ . Многочисленные включения этой фазы также наблюдаются в матрице композиционного материала.

Растворение фазы  $W_2C$  при пропитке приводит к изменению состава эвтектической связки Fe-B-C на доэвтектический. Поэтому из жидкости при затвердевании вначале выделяются первичные кристаллы аустенита. Затем кристаллизуется эвтектика Fe-(Fe,W)<sub>3</sub>(C,B), отличающаяся от исходной эвтектики содержанием железа, вольфрама и углерода. Зарождение первичных кристаллов аустенита облегчено на поверхности карбидов  $Fe_3W_3C$ . Поэтому эта

структурная составляющая, в основном, сосредоточена на границах раздела между наполнителем и матрицей. При последующем охлаждении аустенит претерпевает распад в твердом состоянии. В результате в микроструктуре зоны контактного взаимодействия регистрируются выделения со структурой перлита, имеющие повышенное содержание вольфрама и наследующие форму первичных кристаллов аустенита. Многочисленные выделения кристаллов цементита образуются преимущественно в середине кристаллов аустенита. На их периферии выделения  $Fe_3C$  практически отсутствуют, что можно объяснить неравномерным распределением углерода вдоль сечения кристаллов аустенита из-за дендритной ликвации.

Таблица 6

**Микромеханические свойства распавшегося аустенита в зоне контактного взаимодействия**

Свойство	Наполнитель			
	$V_{охл} = 100$ К/с		$V_{охл} = 1000$ К/с	
	Связка Fe-B-C-P	Связка Fe-B-C-P-Mo	Связка Fe-B-C-P	Связка Fe-B-C-P-Mo
Микротвердость, ГПа	5,29	5,30	4,48	4,20
Микрохрупкость, отн. ед.	0,041	0,036	0,028	0,015
Хрупкая микропрочность, ГПа	2,75	2,76	2,38	2,25

При повышении скорости охлаждения наполнителя до 1000 К/с в его структуре образуется более тонкодифференцированная эвтектика WC-W<sub>2</sub>C. За счет этого скорость растворения быстроохлажденного наполнителя в расплавленной связке значительно снижается. В результате в структуре зон контактного взаимодействия уменьшается относительное содержание фазы Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C и увеличивается – аустенитной фазы. Дополнительно скорость растворения быстроохлажденного наполнителя можно снизить за счет введения в его состав молибдена. В присутствии этого элемента содержание вольфрама в расплавленной многокомпонентной связке уменьшается по сравнению с нелегированной связкой, и фаза Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C практически отсутствует в структуре композиционных материалов.

После кристаллизации матрицы композиционных материалов протекают диффузионные процессы в твердом состоянии. Об их значительной интенсивности свидетельствует тот факт, что атомы железа иногда достигают центра частиц наполнителей, а карбиды W<sub>2</sub>C и, особенно, WC, присутствующие в структуре твердого сплава вблизи зоны контактного взаимодействия, содержат достаточно большое количество железа.

Определение микромеханических характеристик композиционных материалов подтверждает вывод про растворно-диффузионный механизм формирования границ раздела между наполнителем и матрицей в исследованных композиционных материалах. Диффузия вольфрама и углерода из наполнителя в матрицу вызывает увеличение ее микротвердости возле границы раздела. Обезуглероживание наполнителя во время пропитки приводит к снижению его микротвердости в зоне контактного взаимодействия во всех исследованных композиционных материалах.

#### 4. Выводы

1. Исследования структуры и свойств композиционных материалов с медленноохлажденным и быстроохлажденным наполнителями показывают, что сплавы-связки Fe-B-C, легированные фосфором и молибденом хорошо смачивают гранулы наполнителя.

2. В структуре исследованных композиционных материалов на границах раздела между наполнителем и матрицей образуются зоны контактного взаимодействия, структурный и фазовый состав которых объясняется их формированием по растворно-диффузионному механизму.

3. Результаты определения относительного изменения микротвердости и ширины зон контактного взаимодействия свидетельствуют о том, что интенсивность процессов контактного взаимодействия на границах раздела максимально уменьшается в случае одновременного увеличения скорости охлаждения наполнителя до 1000 К/с и введения до 0,5 % молибдена в состав сплава-связки Fe-1,8 % В -3 % С -1 % Р.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК:

1. Суховая, Е. В. Особенности контактного взаимодействия и технология изготовления многослойных композиционных материалов [Текст] / Е. В. Суховая, Н. В. Карпенко // *Металлофизика и новейшие технологии.* – 2008. – Т. 30, Спец. вып. – С. 585-594.
2. Спиридонова, И. М. Износостойкие композиционные материалы для ремонта и восстановления деталей металлургического оборудования [Текст] / И. М. Спиридонова, Е. В. Суховая, А. П. Ващенко // *Сварщик.* – 2005. – № 6. – С. 26-30.
3. Суховая, Е. В. Структура и свойства эвтектических сплавов-связок на железной основе для композиционных покрытий [Текст] / Е. В. Суховая // *Вісник Дніпропетр. нац. ун-ту залізн. трансп. ім. акад. В.Лазаряна.* – 2007. – Вып. 14. – С. 236-238.

Поступила в редколлегию 14.05.2010.

Принята к печати 25.05.2010.