

УДК 621.762

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ
МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ
В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА**

М.Н. ВЕРЕЩАГИН, С.И. КИРИЛЮК, М.Ю. ЦЕЛУЕВ

*Учреждение образования «Гомельский государственный
технический университет имени П.О. Сухого»,
Республика Беларусь*

Г.Г. ГОРАНСКИЙ

Белорусский национальный технический университет

Введение. В настоящее время в физическом материаловедении большое внимание уделяется вопросу расширения областей твердых растворов при высокоскоростной закалке расплава сплавов эвтектического состава. Это связано с тем, что изменение структуры и повышение содержания легирующих элементов в кристаллической решетке в базовом элементе приводит к резкому повышению механических свойств сплавов [1, 2]. Повышение скорости охлаждения расплава методами высокоскоростной закалки позволяет расширить существование пересыщенных твердых растворов, образование которых происходит скачкообразно при достижении критической скорости охлаждения [3]. Для объяснения расширения областей твердых растворов развита концепция диаграмм метастабильного равновесия [4], в соответствии с которой высокоскоростная закалка расплава подавляет кристаллизацию стабильной второй фазы. Жидкость на фронте кристаллизации обогащается легирующими элементами выше эвтектического состава, а кристаллизация заканчивается образованием сильно пересыщенного твердого раствора.

Образование метастабильных фаз обусловлено термодинамическими и кинетическими факторами, причем метастабильные фазы образуются при конкретных переохлаждениях расплава ниже температуры ликвидус. Тип фазы определяется кинетикой зарождения и роста зародышей.

При малых переохлаждениях преимущество в зарождении имеет стабильная фаза, а при больших – это преимущество может перейти к метастабильной фазе, причем вероятность ее образования возрастает с уменьшением поверхностного натяжения на границе с расплавом и при приближении ее состава к составу исходной жидкости [5].

Цель работы – исследование особенностей формирования метастабильных фаз в сплавах на основе железа в процессе высокоскоростной закалки расплава.

Методика исследований. В качестве исходных материалов для получения аморфных материалов использовались прецизионные сплавы на основе железа системы металл-металлоид (B, P, Si, C), которая в настоящее время широко используется как основа многих металлических стекол, которые находят применение в технике. Рентрентноструктурный и рентрентофазный анализ выполнялся на дифрактометре «Дрон-3» в монохромном CoK_{α} излучении в следующем режиме: 30 кВ, ток 20 мА, скорость счетчика 2° в минуту, скорость диаграммной ленты 720 мм/час. В качестве монохроматизатора использована пластина пиролитического графита. Идентифи-

кация фаз, присутствующих в материале, проводилась расчетом межплоскостных расстояний по интерференционным линиям с последующим сравнением полученных значений с таблицами картотеки ASTM. Устанавливалась термическая стабильность быстрозакаленных образцов, а также их переход в кристаллическое состояние путем измерения удельного электросопротивления потенциометрическим методом. Падение напряжения на эталоне и образце компенсировалось низкоомным потенциометром ПП-63, а ток разбаланса, возникающий при измерении электросопротивления образца, фиксировался с помощью микровольтметра Р325. Осуществлялась непрерывная запись падения напряжения на образце с помощью потенциометра КСП-4. Образцы помещались в специальный держатель с изолирующими прокладками из слюды. Подвод тока и снятие напряжения осуществлялось с помощью токоподводящих и потенциометрических пар медных контактов. Нагрев образцов осуществлялся со скоростью 2-5°/мин в вакууме 10^{-4} Па. Температура измерялась хромель-копелевой термопарой, расположенной на расстоянии 2-3 мм от образца. Аморфные ленты получены спиннингованием на наружную поверхность медного диска-кристаллизатора. Температура расплава измерялась с помощью пирометра «Крок-2» с погрешностью измерения ± 2 °С. Угловая скорость диска-кристаллизатора составляла 50-60 с⁻¹ при его радиусе 0,35 м и фиксировалась датчиком оборотов ПДФ-1. Толщина образцов варьировалась в пределах 8-20 мкм.

Результаты исследований. Исследовался сплав Fe-[(12-20) %(ат.)]C с добавлением Si и Mn для увеличения жидкотекучести, повышения устойчивости сплава против отпуска и увеличения его твердости в процессе высокоскоростной закалки расплава. Закалка расплава производилась на медном диске, образцы имели толщину в пределах 8-20 мкм.

В процессе быстрой закалки в сплавах данной композиции наряду с аустенитно-цементитной смесью образуются метастабильный ε -карбид (Fe_xC) с гексагональной решеткой и формулой, близкой к Fe_2C , метастабильный силикокарбид SiC^m , имеющий оценочную формулу Fe_9SiC_2 , а также легированный цементит $(FeMn)_3C$ -X-фаза. Образование данных фаз зависит от скорости охлаждения, а также содержания углерода, кремния и марганца в сплаве.

Переход от метастабильного состояния в стабильное исследовался путем замера удельного сопротивления в процессе нагрева в интервале температур 20-800 °С. Закаленная структура сплавов Fe-[(12-20) %(ат.)]C является термодинамически нестабильной с искаженной кристаллической решеткой и повышенной свободной энергией.

При нагреве сплава Fe-12 %(ат.)C до температуры ниже 200 °С из пересыщенного α -твердого раствора выделяется углерод в виде мельчайших пластинок карбида железа ε -фаза (Fe_xC) с гексагональной решеткой. Перегиб на кривой 1 (рис. 1а) в районе температуры нагрева 200-220 °С очевидно связан с распадом метастабильной ε -фазы. Кроме того, уменьшение толщины образцов ведет к повышению удельного электросопротивления, т. е. кривая 1 находится выше кривой 2 (см. рис. 1а). Повышение ρ с ростом скорости охлаждения (уменьшение толщины нити) связано с увеличением количества дефектов кристаллической решетки. При нагреве до температуры 480-500 °С доэвтектического сплава Fe-12 %(ат.)C наблюдается перегиб на кривых 1 и 2 (рис. 1а), обусловленный полным распадом α -твердого раствора на ферритно-цементитную смесь и обособлением цементита. Одновременно ε -карбид (Fe_xC) превращается в цементит Fe_3C .

С ростом количества углерода в сплаве до 16 %(ат.) условия образования ε -фазы облегчаются. В процессе нагрева таких образцов уменьшение ρ обусловлено распадом ε -фазы. При температуре 420-430 °С для сплава Fe-16 %(ат.)C также имеет ме-

сто уменьшение удельного электросопротивления, обусловленное распадом метастабильной фазы с гексагональной решеткой ($a = 1,164$ нм, $c = 1,042$ нм)- метастабильного силикокарбида (SiC^m), межплоскостные расстояния которого представлены в таблице 1.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния метастабильного силикокарбида (SiC^m)

J	О.О.Сл.	О.С.	Сл.	О.Сл.	О.Сл.	С.	О.Сл.
$d \times 10, \text{ нм}$	2,550	2,082	1,890	1,801	1,721	1,259	1,236

Появление фазы (SiC^m) в соответствии с данными рентгеноструктурного анализа связано с обогащением контактных поверхностей образцов кремнием, который входит в состав сплава $Fe-16 \%$ (ат.)С. Переход в равновесное состояние данного сплава ведет к уменьшению удельного электросопротивления, что связано с уменьшением дефектности кристаллической решетки.

Фазовый состав сплава $Fe-20 \%$ (ат.)С представляет собой смесь ε -фазы ($a = 0,262$ нм, $c = 0,427$ нм) и цементита Fe_3C . Линии ε -фазы текстурированы в направлении [001]. Политерма удельного электросопротивления данного сплава представлена на рис. 1б. В процессе нагрева сплава заэвтектического состава $Fe-20 \%$ (ат.)С при температуре $\sim 190-200$ °С наступает необратимое уменьшение ρ , которое связано с распадом ε -фазы (рис. 1б).

Добавление кремния в количестве больше 6% (ат.) и марганца к сплавам заэвтектического состава приводит к появлению на рентгенограммах метастабильной фазы с орторомбической решеткой, периоды которой составляют – $a = 0,456$ нм, $b = 0,421$ нм, $c = 0,283$ нм. Межплоскостные расстояния данной X-фазы представлены в табл. 2, а ее оценочная формула может быть представлена как легированный цементит $(Fe, Mn)_3C$.

Таблица 2

Межплоскостные расстояния метастабильной X-фазы

J	О.С.	С.	С.	Сл.	С.	Сл.	Сл.	О.С.	С.	Сл.	С.	О.Сл.
$d \times 10, \text{ нм}$	2,120	2,0	1,908	1,783	1,693	1,492	1,410	1,256	1,239	1,2	1,173	1,16
HKL	020	210	120	021	021	220	030	320	031	202	022	212

Политерма данного сплава представлена на рис. 2. Видно, что распад метастабильной структуры (X-фазы) начинается уже при температуре $70-75$ °С. Дальнейшее повышение температуры ведет к продолжению распада X-фазы. Легированный цементит $(Fe, Mn)_3C$ – (X-фаза) сравнительно легко растворяется в аустените при нагреве.

Перегиб на кривой зависимости $\rho = f(T)$ при температуре $\sim 320-330$ °С связан, очевидно, с распадом силикокарбида (SiC^m), о котором было сказано выше. Появление X-фазы вместо ε -фазы в заэвтектических сплавах $Fe-C$ с добавлением Si и Mn можно, очевидно, отнести за счет влияния атомов марганца, причем кристаллизация метастабильных X-фазы и ε -фазы происходит непосредственно из расплава.

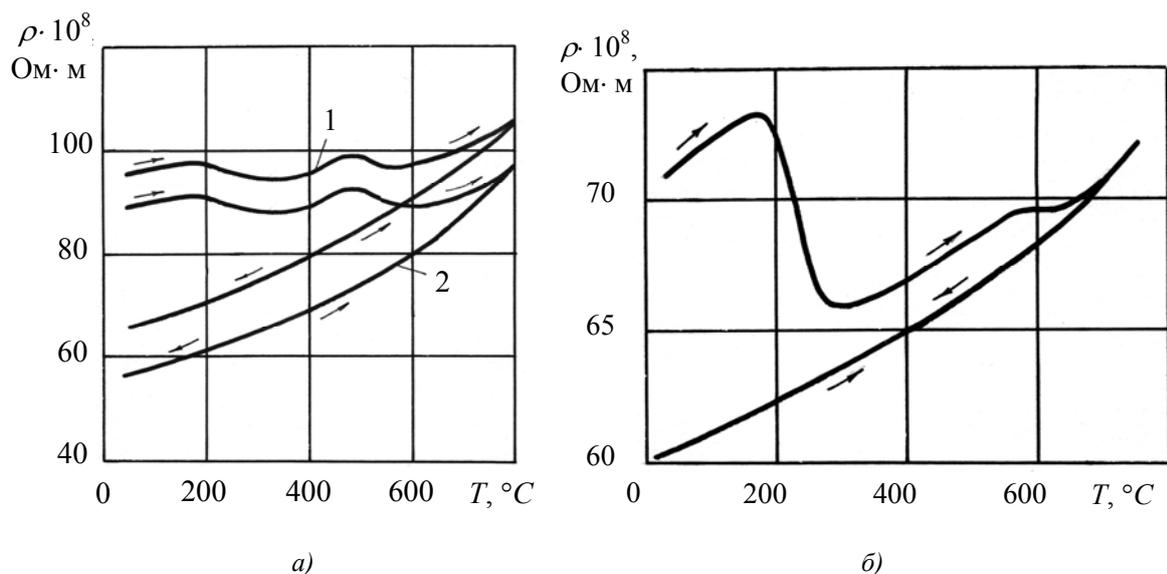


Рис. 1. Изменение удельного электросопротивления сплавов Fe-12 %(ат.)С (а) и Fe-20 %(ат.)С (б) в процессе нагрева-охлаждения нитей толщиной 8 мкм (1), 14 мкм (2) и 20 мкм (3)

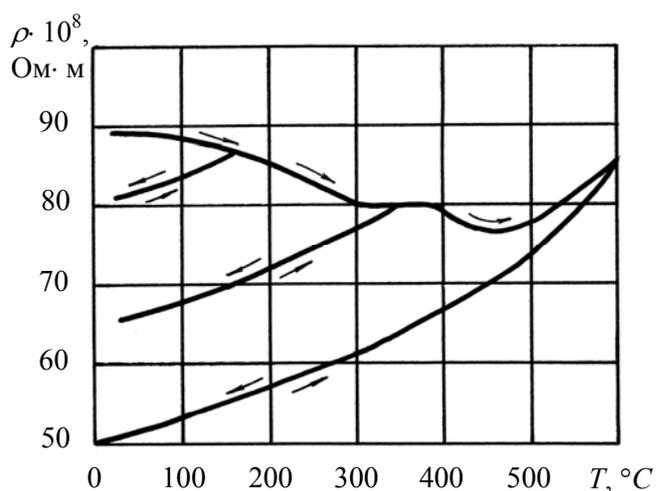


Рис. 2. Изменение удельного электросопротивления сплава Fe-18 %(ат.)С- 9 %(ат.)Si в процессе нагрева-охлаждения волокна

В процессе закалки сплавов системы железо-бор в интервале скоростей охлаждения 10^4 - 10^6 °К/с образуются метастабильные бориды: орторомбический борид Fe_3B (0), объемноцентрированный тетрагональный борид Fe_2B (Т) и борид вида $Fe_{23}B_6$ с кубической решеткой. Параметры решетки Fe_3B (0)- $a = 0,6716$ нм, $b = 0,4314$ нм и Fe_3B (Т)- $a = 0,864$ нм, $c = 0,4261$ нм. Аморфное состояние имеет место при концентрации бора от 8 до 28 %(ат.) при скорости охлаждения расплава $\sim 10^6$ °К/с, однако данное состояние особенно легко получается при содержании 17-20 % бора. Следует заметить, что при содержании бора меньше или больше указанного выше количества в быстрозакаленных сплавах на ряду с аморфной фазой содержится одна избыточная кристаллическая фаза (пересыщенный твердый раствор на основе α -Fe, Fe_2B , FeB). При содержании бора больше 30 % (ат.) быстрозакаленные сплавы наряду с аморфной фазой содержит всегда α -Fe и Fe_2B .

Для сплавов системы железо-фосфор в интервале составов 19-25 %(ат.) фосфора в процессе высокоскоростной закалки расплава образуется смесь α -Fe и Fe_3P . При

содержании фосфора меньше 19 %(ат.) образуются однородные твердые растворы, причем с уменьшением скорости охлаждения имеет место резкое уменьшение степени насыщения твердого раствора при наличии избыточной фазы Fe_3P . Увеличение содержания фосфора больше 25 %(ат.) приводит к образованию на рентгенограмме линий следующих фаз: $\alpha - Fe, Fe_3P, Fe_2P$. Степень насыщения твердого раствора на основе $\alpha-Fe$ для эвтектического состава растет с 4,9 до 8,0 %. При этом параметр кристаллической решетки фазы Fe_2P изменяется от $a = 0,2861$ нм для 25 %(ат.) фосфора до $a = 0,3453$ нм для 30 %(ат.). Метастабильный вариант диаграммы $Fe-P$ реализуется при скоростях охлаждения $\sim 10^7$ °К/с с содержанием фосфора больше 28 %(ат.). Кристаллизация расплава начинается с выпадения фазы Fe_2P , а по мере увеличения ее количества состава жидкости меняется согласно линии равного ликвидуса до образования кристаллической фазы по метастабильной диаграмме (метастабильная эвтектика $\alpha' - Fe, Fe_2P$).

Заключение. Кристаллизация метастабильных фаз в прецизионных сплавах на основе железа и полученных высокоскоростной закалкой расплава, отличается большим многообразием, поскольку они могут образовываться непосредственно из расплава, а также могут являться продуктами распада в твердом состоянии. Образование метастабильных фаз зависит от состава, скорости охлаждения и наличия полиформизма в сплавах.

Список литературы

1. Мирошниченко И.С., Брехаря Г.П., Ткаченко Б.Л. //Физика и химия обработки материалов. – 1975. – № 6. – С. 53-56.
2. Борисов В.Т., Духон А.И. //В сб.: Рост и дефекты металлических кристаллов. – К.: Наукова Думка, 1972. – С. 408-414.
3. Мирошниченко И.С. //ДАН СССР. – 1965. – Т. 164, № 1. – С. 137-139.
4. Венгреневич Р.Д., Псарев В.И. //Изв. АН СССР. Металлы. – 1970. – № 5. – С. 186-193.
5. Сирота Н.Н. //В сб.: Механизм и кинетика кристаллизации. – Мн.: Наука и техника, 1969. – С. 6-15.

Получено 01.04.2003 г.