

**В.Е. Панарин<sup>1</sup>, Р. Цях<sup>2</sup>, С.М. Захаров<sup>1</sup>, О.А. Шматко<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, г.Киев

<sup>2</sup> Польский Фонд развития материаловедческих наук, г. Краков

## **ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ ЖИДКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА НА ДИСПЕРСНОСТЬ ИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ**

*Изучены структурные и фазовые изменения в эвтектических сплавах на основе железа с тугоплавкими карбидами и боридами в диапазоне скоростей охлаждения 10К/с - 6х10<sup>5</sup> К/с. Показано, что при достижении критической скорости охлаждения 5,3х10<sup>5</sup> К/с изменяется механизм эвтектической кристаллизации и формируется структура «тонкого конгломерата фаз». С увеличением скорости охлаждения появляются неравновесные соединения металлов с элементами внедрения, интерметаллидов не обнаружено.*

*Вивчено структурні та фазові зміни у евтектичних сплавах на основі заліза з тугоплавкими карбідами і борідами в діапазоні швидкостей охолодження 10К/с - 6х10<sup>5</sup> К/с. Показано, що при досягненні критичної швидкості охолодження 5,3х10<sup>5</sup> К/с змінюється механізм евтектичної кристалізації і формується структура «тонкого конгломерату фаз». Із збільшенням швидкості охолодження з'являються нерівноважні з'єднання металів з елементами втілення, інтерметалідів не виявлено.*

*Structural and phase changes in eutectic iron base alloys containing refractory carbides and borides in a range of cooling speeds 10K/c - 6x10<sup>5</sup> K/c are studied. It is shown, at achievement of critical cooling speed 5,3x10<sup>5</sup> K/c the mechanism eutectic crystallization changes and structure « thin conglomerate phases » is formed. With increase in cooling speed there are nonequilibrium compounds of metals with interstitial elements, intermetallic compounds it is not revealed.*

**Ключевые слова:** эвтектики на основе железа, фазы внедрения, скорость охлаждения, жидкий металл, механизм кристаллизации.

Разработка новых сплавов с высокими триботехническими характеристиками является актуальной задачей целого ряда отраслей промышленного производства современных машин и механизмов, работающих в экстремальных условиях трения и износа. Тесно связанными с этой проблемой являются исследования возможностей сознательного управления свойствами сплавов путем различных внешних воздействий на металлы с целью оптимизации структуры и состава, определяющих комплекс структурно чувствительных свойств. С этой точки зрения представляют интерес металлические системы, в которых при нагреве и охлаждении реализуются различные фазовые и структурные превращения, обусловленные протеканием термодинамически неравновесных процессов. Широкие возможности получения неравновесных состояний появились с созданием новейших технологий, использующих высококонцентрированные источники энергии: лазерное облучение, энергия взрыва, детонация газовой смеси, низкотемпературная плазма и т.д. Технологические условия, определяемые воздействием этих источников на материалы, позволяют раскрыть их потенциальные возможности,

обеспечить необычные сочетания свойств или получить их весьма высокие значения.

Эвтектические сплавы на основе железа с тугоплавкими фазами внедрения (табл.) в литом состоянии обладают высокими триботехническими характеристиками и, одновременно, высокой коррозионной стойкостью в ряде химически активных сред [1]. Такое сочетание практически полезных свойств обусловлено особенностями протекания эвтектической реакции между твердым раствором на основе железа и тугоплавкими, твердыми, термодинамически устойчивыми соединениями – карбидами и боридами переходных металлов [1]. Благодаря ограниченной растворимости компонентов в твердом состоянии исходные свойства фаз, образующих эвтектику, сохраняются в сплаве, обеспечивая высокие физико-механические и коррозионные эксплуатационные характеристики. Формирование структуры при кристаллизации из жидкого состояния в процессе литья протекает по механизму кооперативного роста фаз в соответствии с теорией Бочвара-Тарана [2]. В переохлажденной жидкости первоначально возникают базовые кристаллы фазы внедрения, с граней которых начинается совместный рост элементов эвтектической колонии. При этом зарождающаяся фаза (карбиды или бориды) является ведущей в процессе эвтектической кристаллизации. Фронт кристаллизации фазы внедрения несколько опережает фронт кристаллизации металлической матрицы, что приводит к формированию из фазы внедрения в пределах колонии цельного, сильно разветвленного каркаса, между ветвями которого расположена металлическая матрица. При таком строении, упрочняющий каркас фазы внедрения несет основную нагрузку при внешних механических воздействиях, а металлическая матрица передает и перераспределяет напряжения между отдельными ветвями этого каркаса.

Таблица 1

№ сплава	Химический состав, мас. %										Фазовый состав	
	Cr	Ni	Ti	V	Al	Cu	B	C	Mn	Fe	Матрица	Упрочнитель
1	15	7,7	3,2	7,9	5,6	-	1,4	1,9	-	ост.	12X18H9T	TiB <sub>2</sub> +VC
2	20	8,0	2,5	-	5,6	-	2,6	-	-	ост.	12X18H9T	TiB <sub>2</sub> + CrB <sub>2</sub>
3	13	-	-	12	-	1,0	-	2,9	-	ост.	30X13	VC

В соответствии с теорией эвтектической кристаллизации [2] с повышением скорости охлаждения процесс кооперативного зарождения и роста фаз, контролируемый диффузионным разделением атомов в жидкости перед фронтом кристаллизации, может измениться. Вследствие сильного переохлаждения диффузионная подвижности атомов в жидкости может снизиться настолько, что механизм кооперативного роста становится невозможным. В этом случае вступает в действие другой механизм эвтектической кристаллизации, характеризующийся независимым зарождением и дальнейшим независимым ростом составляющих эвтектику фаз. В

Образующаяся при этом структура, названа в [2] структурой “тонкого конгломерата фаз”.

Очевидно, что свойства эвтектического сплава с колониальной структурой и со структурой тонкого конгломерата фаз, будут различными. Создание в сплаве локальных областей с этими двумя структурами дает возможность управлять структурно чувствительными свойствами сплава в целом, путем изменения соотношения объемных долей таких областей.

В настоящей работе поставлена задача: исследовать влияние скорости охлаждения эвтектических сплавов на основе железа с тугоплавкими карбидами и боридами из жидкого состояния на формирование их структуры.

Для охвата широкого интервала скоростей охлаждения были использованы два метода: отливка сплавов в медную изложницу, изготовленную в виде клина [3], и распыление жидкого металла струей инертного газа с формированием порошков [4], для реализации малых и больших скоростей охлаждения, соответственно. В первом случае исследованы структуры различных поперечных сечений литого клина (с уменьшением сечения скорость охлаждения возрастает), во втором, структуры порошков, рассеянных по фракциям (чем меньше диаметр порошинки, тем выше скорость ее охлаждения).

Фазовый состав исследованных сплавов определяли рентгеноструктурным методом с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3. Микроструктуру исследовали с помощью светового микроскопа Neophot-2, трансмиссионного электронного микроскопа ПЭМ-200 и растрового сканирующего электронного микроскопа MS-100 (Jeol).

На рис.1 приведены микроструктуры сплава №2, отлитого в клин. В верхней части клина (для низких скоростей охлаждения) в микроструктуре наблюдаются крупные эвтектические колонии, образованные почти параллельными кристаллами фаз внедрения, между которыми расположена металлическая матрица – твердый раствор хрома и никеля в железе. Фазовый состав всех исследуемых сплавов, отлитых в клин, представлен в таблице. В качестве измеряемого структурного параметра, зависящего от скорости охлаждения, взята толщина плоских эвтектических кристаллов (рис.1 а, б). Стрелкой показана измеряемая толщина кристаллов (h). Скорость роста плоских кристаллов сплава №2 (рис.1а) в плоскости намного выше, чем по толщине. Это приводит к тому, что рост кристаллов в плоскости механически ограничивается кристаллами соседних эвтектических колоний, и они не достигают максимально возможного размера. Скорость кристаллизации по толщине пластин (нормально к поверхности) ниже, и поэтому в данном направлении, как указывалось выше, рост кристаллов ограничивается только скоростью разделительной диффузии атомов в жидкости перед фронтом кристаллизации. Таким образом, можно считать, что толщина эвтектических кристаллов фаз внедрения является функцией скорости охлаждения. Средне арифметическую толщину эвтектических кристаллов рассчитывали по результатам 20 измерений.

С повышением скорости охлаждения толщина кристаллов и размер эвтектических колоний уменьшаются. Форма и взаимное расположение кристаллов фаз внедрения, ведущих эвтектическую кристаллизацию, до некоторой скорости охлаждения не изменяются (рис.1в). Однако при определенной скорости твердения (свыше 6,1 м/час) параллельность

взаимного расположения эвтектических кристаллов нарушается, они изгибаются в направлении, перпендикулярном плоскости кристалла (рис.1 г). Вероятно, этот эффект связан с возникновением внутренних напряжений в кристаллах при температуре их формирования. Одновременно становятся менее заметными границы эвтектических колоний, поскольку рост ведущих кристаллов в плоскости уже не ограничивается кристаллами фаз внедрения из соседних зерен и железные матрицы колоний, начинают, в большинстве, соединяться друг с другом. Граница между металлическими составляющими эвтектических колоний сильнее растравливается и, поэтому, ее плохо видно на шлифе.

В самой тонкой части слитка при скорости твердения 36 м/час и скорости охлаждения  $V=1 \cdot 10^2 \text{K/c}$  еще сохраняется механизм кооперативного роста эвтектических колоний. Толщина кристаллов достигает  $1,9 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ , а их форма преимущественно становится выгнутой.

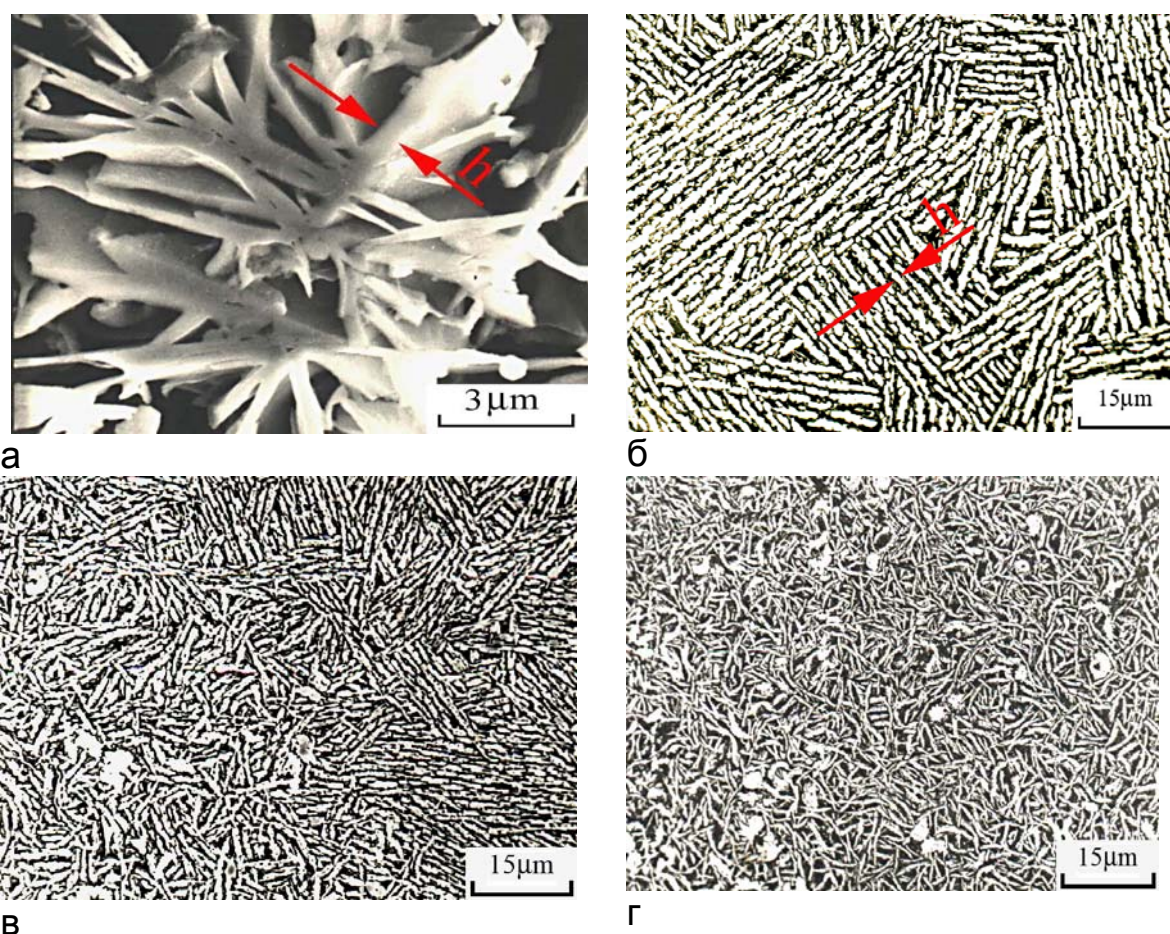


Рис.1. Изменение толщины эвтектических кристаллов фаз внедрения в слитке сплава №2, отлитом в медную изложницу, в различных сечениях. а – объемное изображение плоских кристаллов (РЭМ); б –  $V = 10 \text{ K/c}$ ; в –  $V = 5 \cdot 10 \text{ K/c}$ ; г –  $V = 10^2 \text{ K/c}$ .

Металлографическая структура фракций исследованных эвтектических порошков диаметром более 10 мкм отвечает литому состоянию [2-6] – в процессе кристаллизации из жидкого состояния образуются структуры, характерные для кооперативного роста эвтектических колоний. Отличие

состоит в размерах эвтектических кристаллов фаз внедрения этих колоний.

Фазовый состав порошков крупных фракций (свыше 60 мкм) практически повторяет состав отлитых в клин сплавов, а для более дисперсных фракций характерным является появление метастабильных фаз внедрения.

Размер эвтектических кристаллов фаз внедрения в порошках зависит от их диаметра, т.е., как указывалось выше, от скорости охлаждения – чем меньше их диаметр, тем выше скорость охлаждения. Скорость охлаждения порошинок в зависимости от их диаметра была рассчитана для сплавов на основе железа [8]. Поскольку в исследуемых эвтектических сплавах основу составляет железная матрица (содержание колеблется около 75 об.%) то расчеты, взятые из [8] с достаточной точностью можно использовать и для этих сплавов.

Аналогичные зависимости изменения размеров эвтектических кристаллов от скорости охлаждения порошка наблюдали во всех исследованных сплавах, однако, точно проследить количественные отношения в них затруднительно из-за структурных особенностей (высокая дисперсность фаз внедрения, схожие формы кристаллов, слабо выделенные направления свободного роста).

На рис.2 показаны структурные изменения в эвтектических порошках, происходящие в зависимости от скорости охлаждения. Из анализа структуры видно, что с повышением скорости охлаждения порошка толщина эвтектических кристаллов уменьшается. При скорости охлаждения  $5,3 \cdot 10^5$  К/с колониальная структура исчезает и в сплаве наблюдаются отдельные кристаллы фаз внедрения, разделенные металлической матрицей (рис.1г). В эвтектических порошках сплава №2 трудно выделить переход от колониальной структуры, к структуре тонкого конгломерата фаз. Такой переход продемонстрирован на рис.2 г, где приведена структура порошка сплава №1. Критическая скорость перехода, при которой исчезает колониальная структура для всех изученных эвтектических сплавов, в пределах точности расчета, одинакова и составляет  $5,3 \cdot 10^5$  К/с.

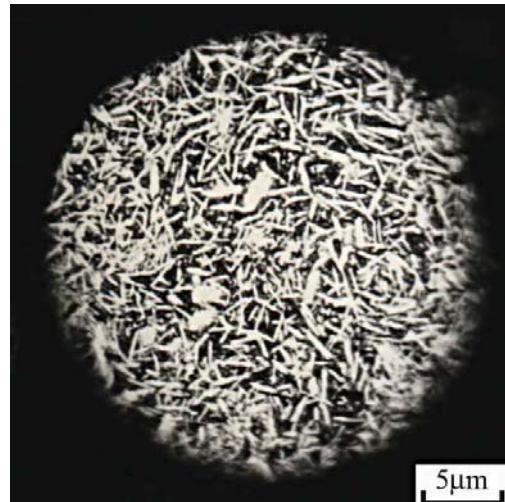
Установленные экспериментально изменения структуры эвтектических кристаллов фаз внедрения при различных скоростях охлаждения для отливки в медную изложницу и распыленных порошков тех же сплавов позволили получить зависимость толщины эвтектических кристаллов фаз внедрения от скорости охлаждения. Графически эта зависимость представлена на рис.3.

Точка пересечения кривой с осью абсцисс соответствует нулевой толщине эвтектических кристаллов, что, однако, не означает их исчезновение, а лишь свидетельствует об изменении механизма эвтектической кристаллизации – независимого зарождения-роста фаз [2] и появления структуры тонкого конгломерата фаз (рис. 2г).

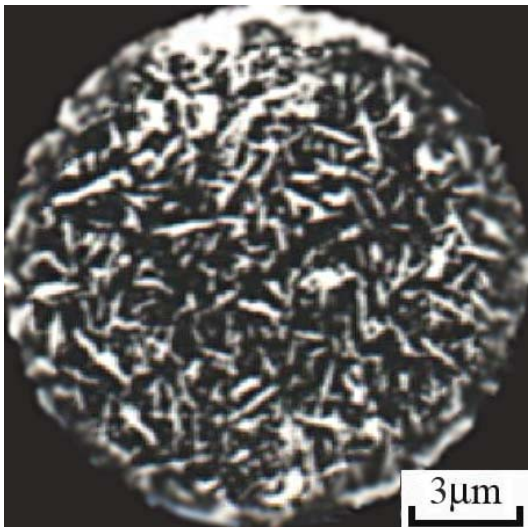
Результаты исследования более тонкой структуры эвтектических порошков на примере сплава №1, выполненного на трансмиссионном электронном микроскопе, приведены на рис.4.



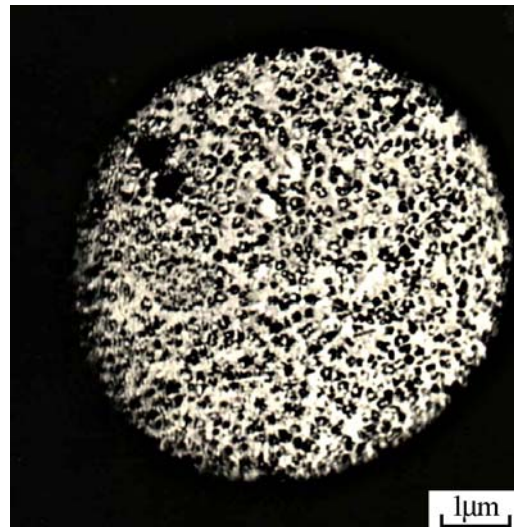
а



б



в



г

Рис. 2. Изменение толщины эвтектических кристаллов в порошках в зависимости от скорости охлаждения. а – сплав №2,  $V=9 \cdot 10^3$  К/с; б – сплав №2,  $V=5 \cdot 10^4$  К/с; в – сплав №2,  $V=8 \cdot 10^4$  К/с; г – сплав №1,  $V=5,3 \cdot 10^5$  К/с.

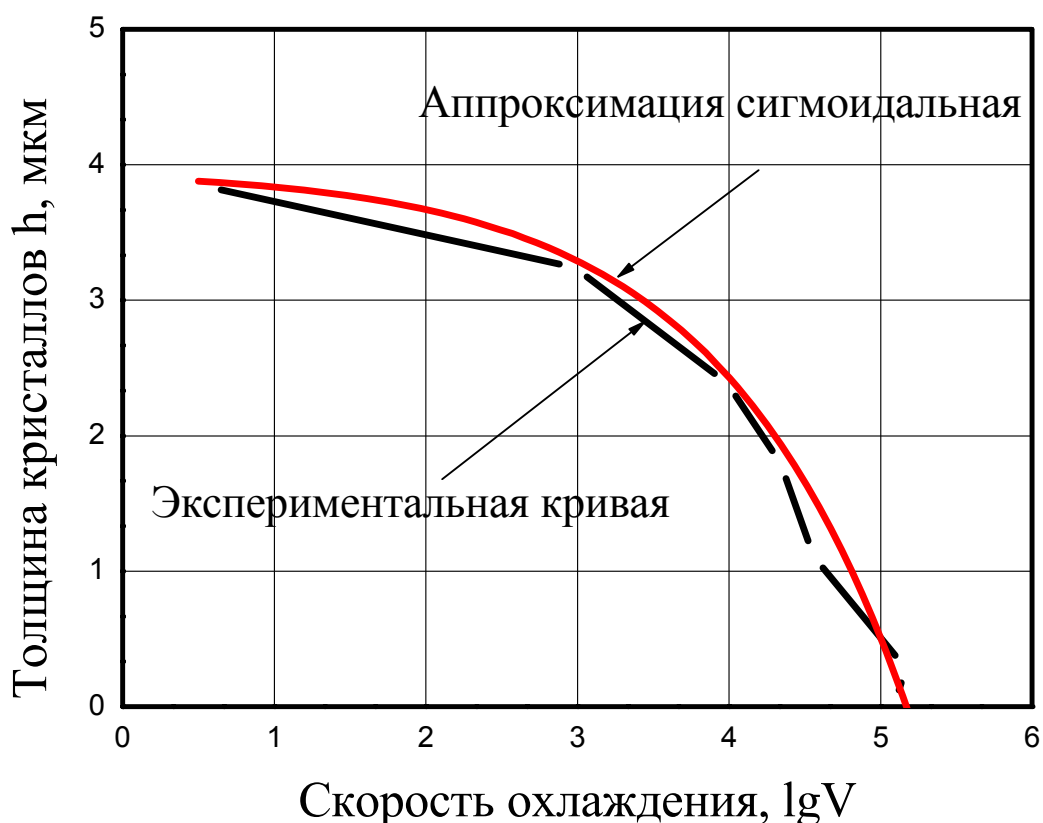


Рис.3. Зависимость изменения толщины эвтектических кристаллов фаз внедрения для сплава №2 и сплава №1 от скорости охлаждения. Экспериментальные графические зависимости для сплавов №1, №2 и №3 практически совпадают.

При скоростях охлаждения ниже критической ( $5,3 \cdot 10^5$  К/с), формируется колониальная сильно разветвленная структура, аналогичная структуре литого состояния. На рис.4а видно как зарождается эвтектическая колония на гранях базового кристалла монокарбида ванадия VC, имеющего характерную форму розетки с 4-6 кристаллами в виде лепестков (сплав №1). В центре такого кристалла может находиться монокристалл диборида титана или неравновесная фаза — монокарбид титана TiC (для сплава №1). Размер базовых кристаллов зависит от скорости охлаждения и колеблется в диапазоне от единиц до десятков микрон.

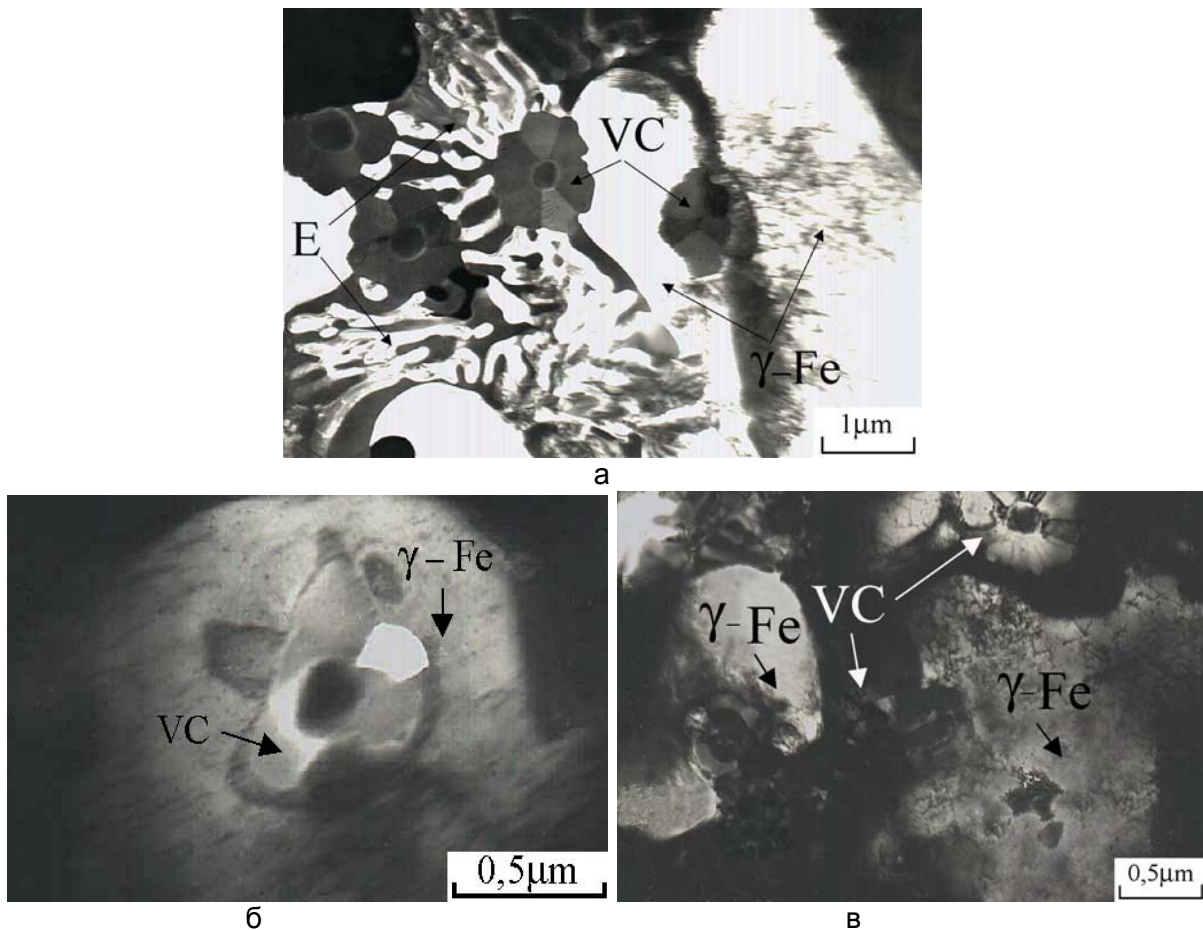


Рис.4. Структуры (ПЭМ) порошков сплава №1, закристаллизованных при скоростях охлаждения ниже критической (а – колониальная) и выше критической (б, в – тонкий конгломерат фаз).

При скоростях охлаждения выше критической формируется структура тонкого конгломерата фаз, представляющая собой кристаллы образующих эвтектику фаз, зародившиеся и выросшие до критического размера независимо друг от друга. Такая структура существенно дисперснее структуры литого состояния. Размер кристаллов фаз внедрения, равномерно распределенных в металлической матрице (твердый раствор на основе  $\gamma$ -железа), составляет десятые доли микрона. На дифрактограммах некоторых фракций исследуемых порошков наряду с рефлексами  $\gamma$ -железа зафиксированы рефлекссы  $\alpha$ -железа. Однозначная зависимость соотношения количеств этих модификаций от скорости охлаждения не установлена. Возможно, что стабильность каждой из модификаций определяется строением и составом кластерных микрогруппировок атомов в расплаве непосредственно перед кристаллизацией.

Следует отметить, что если в литом состоянии фазы внедрения образуют каркас, упрочняющий металлическую матрицу по механизму композиционного упрочнения, то в структуре тонкого конгломерата фаз реализуется механизм дисперсионного упрочнения металлической матрицы. Кроме дисперсионного упрочнения в металлической матрице реализуется также механизм твердорастворного упрочнения за счет растворенных в ней легирующих элементов. Состав твердого раствора на основе железа, отвечает составу нержавеющей сталей (см. табл. 1), что придает эвтектическим сплавам



высокую коррозионную стойкость. Поскольку взаимная растворимость фаз в эвтектике ограничена, то появляется возможность изменять прочностные и коррозионные свойства эвтектик путем легирования металлической составляющей, что открывает широкие возможности регулировки структурно чувствительных свойств, в частности триботехнических.

**Выводы.** 1. В порошках эвтектических сплавов на основе железа с тугоплавкими карбидами и боридами обнаружены два механизма кристаллизации, определяемые скоростью охлаждения из жидкого состояния: кооперативного, с формированием колониальной структуры и независимого, с формированием структуры тонкого конгломерата фаз. Ниже критической скорости охлаждения ( $5,3 \cdot 10^5$  К/с) порошки имеют колониальную структуру, выше – структуру тонкого конгломерата фаз.

2. Колониальная структура крупных фракций эвтектических порошков представляет собой сильно разветвленный каркас фаз внедрения размером в единицы микрон, между ветвями которого расположена металлическая матрица.

3. Структура тонкого конгломерата фаз эвтектических порошков представляет собой твердый раствор на основе  $\alpha$ - или  $\gamma$ - железа, в котором равномерно распределены высокодисперсные (размер поперечного сечения – доли микрона) равновесные и неравновесные кристаллы фаз внедрения.

*Настоящее исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Украины в рамках украинско-польского научно-технического проекта (соглашение № М 201/2006).*

1. Шурин А.К., Панарин В.Е. Диаграммы состояния железа с фазами внедрения как основа разработки износостойких эвтектических сталей // МиТОМ, -1984. -№2. -С.55-57.
2. Таран Ю.Н., Мазур В.И. Структура эвтектических сплавов: -М.: Металлургия. 1978. - 311с.
3. Вейник А.И. Теория затвердевания отливки: -М.: Машгиз. -1996. -435с.
4. Газотермические покрытия из порошковых материалов/ Борисов Ю.С., Харламов Ю.А., Сидоренко С.Л., Ардатовская Е.Н.: Справочник. -К.: Наукова думка. 1987. -544с.
5. Панарин В.Е. Структурные изменения в эвтектических сплавах железа, затвердевших с различными скоростями // Металловедение и обработка металлов. -1997. -№1. -С.20-25.
6. Шурин А.К., Панарин В.Е., Киндрачук М.В. Износостойкость нержавеющей эвтектических сплавов с фазами внедрения// Проблемы трения и изнашивания. -Киев.: Техника.-1981. -№19.-С.65-73.
7. Шурин А.К., Барабаш О.М., Дмитриева Г.П., Панарин В.Е., Легкая Т.Н. Строение эвтектических псевдодвойных сплавов переходных металлов с фазами внедрения//Известия Академии наук СССР. Металлы.-1974. №6. -С.183-187.
8. Разработка технологии получения порошков эвтектических сплавов с повышенной износостойкостью: Отчет о НИР (окончательный)/ НИИ НПО «Тулачермет». Шифр: -14А.30-16-80/П-4-а-ПП. Г. –Тула. 1981. -173с.

Одержано редакцією 8.01.2008

Прийнято до публікації 22.01.2008