

І.М.Спиридонова, Н.В.Карпенко

## Фосфіди заліза та потрійні фази на їх основі

Дніпропетровський національний університет  
72, пр. Гагарина, м. Дніпропетровськ, 49050 [karpenko230875@yandex.ru](mailto:karpenko230875@yandex.ru)

Досліджена морфологія та мікромеханічні властивості фосфідів заліза і потрійних фаз на основі фосфідів Fe<sub>3</sub>P та Fe<sub>2</sub>P. Показано, що додавання у сплави Fe-P бору у межах 0,3-1%B призводить до кристалізації сплавів по метастабільній діаграмі стану. Встановлено, що легування бором підвищує пластичність фосфідів.

Ключові слова: фосфід, евтектика, борофосфід, мікроструктура, мікромеханічні властивості.

Стаття постуила до редакції 12.07.2007; прийнята до друку 15.02.2008

### Вступ

Присутність фосфору суттєво впливає на механічні властивості сплавів. Фосфор належить до числа шкідливих домішок у сталях, оскільки знижує їх пластичність, ударну в'язкість та підвищує хладноломкість [1,2]. Фосфор, як неметалева домішка, розташовується по межах зерен та блоків, що призводить до зменшення міцності сплавів, їх схильності до крихкого руйнування. Тому, звичайною вимогою є зниження вмісту фосфору у сталі.

В той самий час, деякі дослідження показують, що певна кількість фосфору може поліпшувати механічні характеристики сплавів [3]. Відомо, що мікрододавання фосфору збільшує твердість фериту та діє по принципу твердо-розчиненого зміцнення. Крім того, при легуванні фосфором покращується штампуємість сталей [4,5]. Автори, які повідомили про цей результат, пояснюють його утворенням сегрегацій фосфору по границям зерен та на дефектах решітки. Вони вказують, що у процесі повернення, який спостерігається при нагріванні холоднокатаних сталей, фосфор перерозподіляється по межах зерен. Що стосується сумісного впливу фосфору та бору на властивості сталей, то автори [6] повідомляють, що у сталях, де масова частка фосфору складає від 0,09% та бору – 0,005%, вже присутні виділення фосфідів. Але, відомості про нелеговані та леговані фосфіди дуже обмежені, тому у даній роботі проведено дослідження морфології і мікромеханічних властивостей фосфідів заліза та потрійних фаз на їх основі.

### I. Постановка задачі та напрям її вирішення

Фосфіди вивчали у сплавах систем Fe-P та Fe-P-B. У досліджуваних сплавах вміст фосфору коливається у межах 0,001-18% (вагових), а бору – до 1% (вагових). Хімічний склад сплавів приведено у таблиці 1. Швидкість охолодження сплавів складала 50-80 К/с. Зразки підлягали хімічному та тепловому травленню. Структуру досліджували металографічно на мікроскопі-аналізаторі «Epiquant». Фазовий склад сплавів досліджували за допомогою рентгеноструктурного аналізу на установці ДРОН 3М у Fe-K<sub>α</sub> випромінюванні (таблиця 1). Фази, зазначені у дужках, виявлені тільки рентенографічно.

Таблиця 1.

Хімічний та фазовий склад сплавів.

№	Хімічний склад		Фазовий склад сплавів
	P, % вагових	B, % вагових	
1	12		α-Fe, Fe <sub>3</sub> P, (Fe <sub>2</sub> P)
2	16		α-Fe, Fe <sub>3</sub> P, (Fe <sub>2</sub> P)
3	18		Fe <sub>3</sub> P, Fe <sub>2</sub> P
4	12	0,5	α-Fe, ε
5	12	0,8	α-Fe, ε
6	12	1	α-Fe, ε, ε'

де ε = Fe<sub>3</sub>(P,B), ε' = Fe<sub>2</sub>(P,B).

Мікротвердість, мікрокрихкість, крихкомікро-міцність та критичний коефіцієнт інтенсивності напруг (тріщинотійкість) K<sub>1c</sub> визначали за допомогою прибору ПМТ-3 при навантаженні 0,5Н, 1Н и 2Н відповідно.

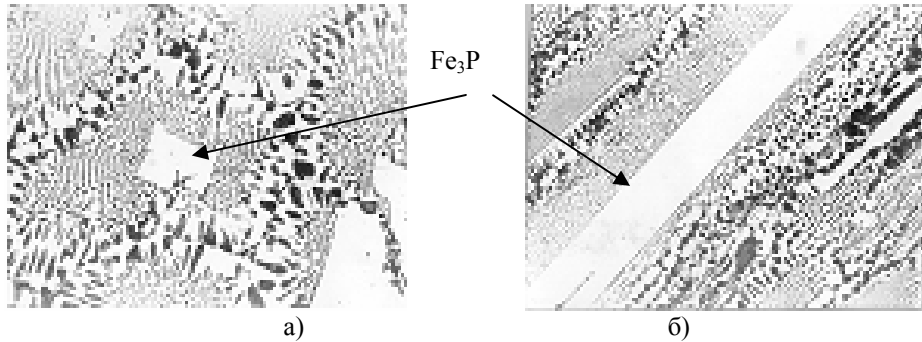


Рис. 1. Структура фосфіду  $Fe_3P$  у сплаві Fe-12%P ( $\times 500$ ): а) поперечний переріз; б) повздовжній переріз.

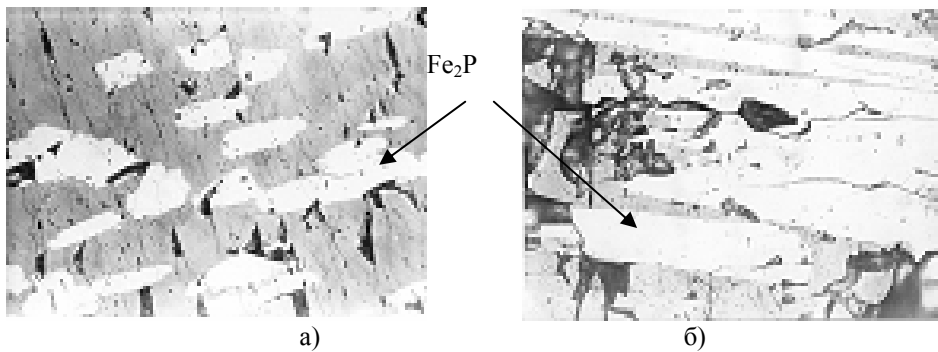


Рис. 2. Структура фосфіду  $Fe_2P$  у сплаві Fe-18%P ( $\times 500$ ): а) поперечний переріз; б) повздовжній переріз.

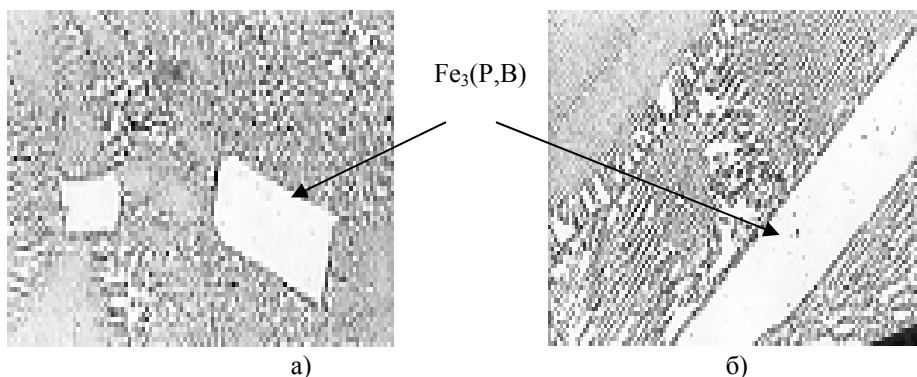


Рис. 3. Структура борфосфіду  $Fe_3(P,B)$  у потрійному сплаві Fe-12%P-0,5%B ( $\times 500$ ): а) поперечний переріз; б) повздовжній переріз.

Мікрокрихкість, крихкомікроміцність та тріщиноздатність знаходили за формулами, наведеними у роботі [7,8].

## II. Результати дослідження та їх обговорення

Мікроструктура сплавів, які містять 12-16% P, приведена на рисунках 1, 2. Зі збільшенням концентрації фосфору однофазна область  $\gamma$ -твердого розчину значно звужується та навіть виклинюється, тому, з рідини при даному вмісті фосфору кристалізується  $\alpha$ -Fe. У структурі досліджених сплавів спостерігається первинний фосфід та фосфідна евтектика  $\alpha$ -Fe +  $Fe_3P$ . Фосфід  $Fe_3P$  першим утворюється з рідини. Він зростає

прямими анізотропними призмами з квадратом в основі (рисунок 1). Евтектика  $\alpha$ -Fe +  $Fe_3P$  росте секторіально та наслідують форму росту фосфіду  $Fe_3P$ . На гранях [001], [010], [100] формуються сектори росту, які мають стрижневу будову. На міжпірамідальних межах евтектична колонія має пластинчасту будову.

При вмісті фосфору понад 16 вагових % спостерігається двофазна структура, яка складається із фаз  $Fe_3P$  та  $Fe_2P$ . Фосфід заліза  $Fe_2P$  також зростає прямими призмами з квадратом у основі. Його поперечний та повздовжній переріз показано на рисунку 2. Однак, як бачимо, внаслідок перитектичної реакції  $\gamma + Fe_2P \leftrightarrow Fe_3P$ , яка відбувається у сплавах Fe-P, фосфід  $Fe_2P$  має округлу границю поділу.

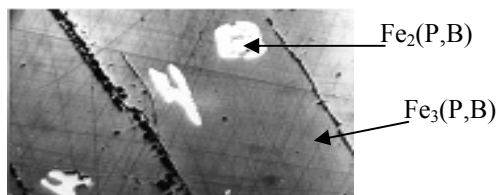


Рис. 4. Структура борофосфіду  $Fe_2(P,B)$  у потрійному сплаві Fe-12%P-1%B ( $\times 500$ ).

Легування сплавів Fe-P бором до 1 вагових % не впливає на мікроструктурну будову сплаву. Бор повністю розчинюється у фазах, які спостерігаються у вихідних сплавах Fe-P. Борофосфід  $Fe_3(P,B)$  зберігає морфологію росту фосфіду  $Fe_3P$ . Він росте у вигляді прямих призм. Повздовжний та поперечний переріз фази  $Fe_3(P,B)$  приведено на рисунку 3. Евтектика  $\alpha\text{-Fe} + Fe_3(P,B)$  наслідкує форму росту первинного кристалу (рисунк 3) та зберігає мікробудову, яка характерна для не легovanого сплаву.

Додавання до 1%B у сплави Fe-P з вмістом фосфору в діапазоні 12-16% (вагових) при швидкостях охолодження  $\sim 100$  К/с, призводять до появи перитектичних структур. В структурі сплаву спостерігаються первинні кристали борофосфіду  $Fe_2(P,B)$ , які розташовані на фоні легovanого бором перитектичного фосфіду  $Fe_3(P,B)$  (рисунк 4). Після виділення первинного кристалу фази  $Fe_2(P,B)$  відбувається розчинення міжфазної границі внаслідок перитектичної реакції  $Ж + Fe_2(P,B) \leftrightarrow Fe_3(P,B)$ , при цьому грані кристалів округлюються. Залишок рідини, збагачений залізом, кристалізується роздільно за евтектичною реакцією:  $Ж \leftrightarrow \alpha\text{-Fe} + Fe_3(P,B)$ , тому по границям зерен спостерігаються вкраплення фази  $\alpha\text{-Fe}$ .

Результати мікроструктурного аналізу підтверджуються даними рентгеноструктурних досліджень (рисунк 5). Зменшення інтенсивності експериментально отриманих ліній на штрихдіаграмі порівняно з теоретично розрахованими пояснюється малим об'ємним вмістом досліджуваної фази. У фази  $Fe_3(P,B)$  на основі фосфіду  $Fe_3P$  спостерігається зсув ліній вправо, що може бути зв'язано із заміщенням - впровадженням атомів бору в решітку вихідного фосфіду.

Результати визначення мікротвердості, мікротвердості, крихкомікроміцності та тріщиностійкості фаз  $Fe_3P$ ,  $Fe_2P$ ,  $Fe_3(P,B)$ ,  $Fe_2(P,B)$  приведено в таблиці 2.

Добавки бору поліпшують рівень мікромеханічних характеристик фосфіду  $Fe_3P$ . Так, мікротвердість фази  $Fe_3(P,B)$  складає 7-9 ГПа порівняно з 8-10 ГПа для фази  $Fe_3P$ , при цьому спостерігається значне зменшення мікротвердості (з 5,3-6,0 до 1,2-2,4 відносних одиниць). Значно підвищується тріщиностійкість (з 23-36 до 40-55 МПа $\cdot$ м<sup>1/2</sup>) та крихкомікроміцність (з 0,8-1,1 до 1,1-2,1 ГПа).

Такий самий вплив чинить бор і на вищій фосфід  $Fe_2P$ . Так, мікротвердість практично не змінюється, але значно зменшується показник мікротвердості (з 8,6-16,5 відн. од. для фази  $Fe_2P$  до 6,8-9 відн. од. для фази  $Fe_2(P,B)$ ). У легovanого фосфіду  $Fe_2(P,B)$  крихкомікроміцність підвищується на 0,3-0,5 ГПа порівняно з нелегованим. Тріщиностійкість борофосфіду  $Fe_2(P,B)$  трохи збільшується – з 18-25 до 27-35 МПа $\cdot$ м<sup>1/2</sup>.

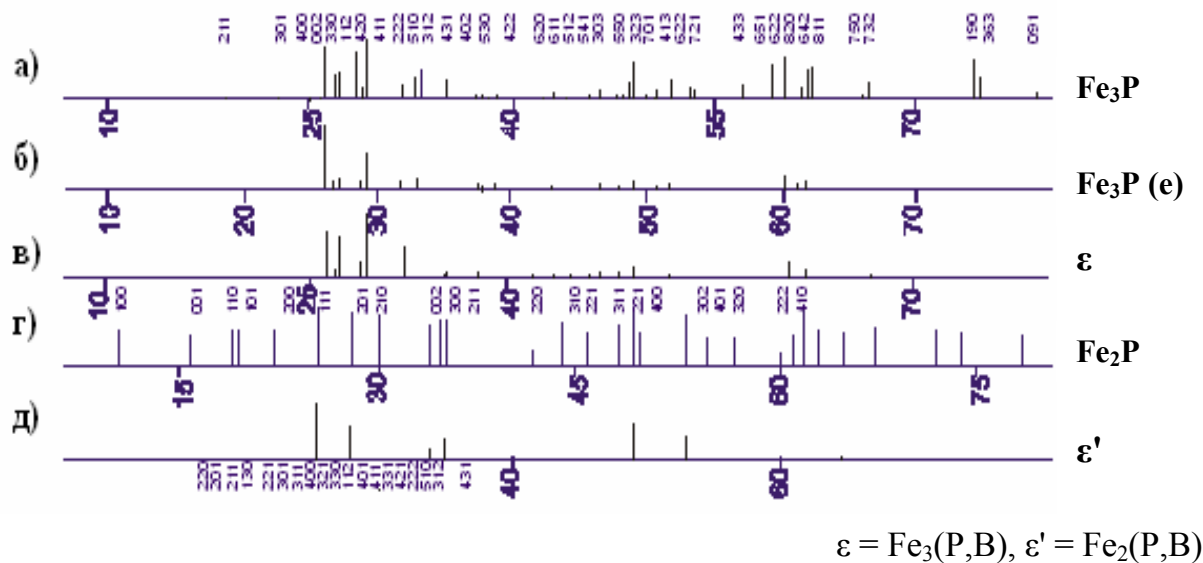


Рис. 5. Штрихдіаграми фаз: а), г) теоретично розраховані; б), в), д) експериментально отримані.

Таблиця 2.

Мікромеханічні характеристики фаз у сплавах Fe-P і Fe-P-B.

Фаза	Мікротвердість, ГПа	Мікрокрихкість, відн.од.	Крихко-мікроміцність, ГПа	Тріщини			K <sub>Ic</sub> , МПа·м <sup>1/2</sup>
				кількість	довжина, мкм	ширина, мкм	
Fe <sub>3</sub> P	8-10	5,3-6,0	0,8-1,1	2-9	P=2H 20,8-47,0	P=2H 0,5-0,9	P=2H 23-36
Fe <sub>2</sub> P	11-14	6,0-13,0	0,2-0,4	5-9	P=2H 20,8-62,0	P=2H 0,5-1,4	P=2H 18-25
Fe <sub>3</sub> (P,B)	7-9	1,2-2,4	1,1-2,1	1-4	P=2H 14,3-22,0	P=2H 0,1- 0,5	P=2H 40-55
Fe <sub>2</sub> (P,B)	9-13	6,8-9,0	0,4-0,7	1-2	P=0,5H 3,8-6,2	-	P=2H 27-35

Коливання мікротвердості свідчить про часткову зміну енергії зв'язку в кристалічній решітці. Пластичність визначається кількістю не зв'язаних електронів. Можна припустити, що атоми бору, які потрапили на позиції атомів заліза, проявляють металічні властивості та віддають свої електрони. За рахунок цього збільшується ступінь металевості міжатомних зв'язків.

## Висновки

Фосфіди Fe<sub>3</sub>P та Fe<sub>2</sub>P ростуть прямими плоскогранними анізотропними призмами. При введенні до 1% В (ваг.) у сплави Fe-P, які містять до 16% Р (вагових), утворюються тверді

розчини Fe<sub>3</sub>(P,B) та Fe<sub>2</sub>(P,B) у фазах, присутніх у вихідних сплавах Fe-P. Морфологія росту зберігається, однак, у вищих борофосфідів Fe<sub>2</sub>(P,B) міжфазна границя округлюється внаслідок перитектичної реакції.

Легування бором підвищує пластичність фосфідів. У багатокомпонентних твердих розчинах на основі фосфідів Fe<sub>3</sub>P і Fe<sub>2</sub>P спостерігається зниження мікрокрихкості та підвищення тріщиностійкості.

**Спиридонова І.М.** – доктор технічних наук, професор, завідувач відділом динамічної металофізики;  
**Карпенко Н.В.** – молодший науковий співробітник.

- [1] Ю.А. Шульте. Хладнотойкие стали. М., 224с.(1970).
- [2] Е.М. Шевандин, И.А. Разов. Хладнотойкость и предельная пластичность металлов в судостроении. Л. 330с. (1965)
- [3] Е.С. Носарева, И.В. Попов. О влиянии фосфора на хладноломкость стали // *Изв. Вузов. Черная металлургия.* (2). сс. 1131-133.(1965)
- [4] Л.М. Сторожева, О.Н. Якубовский, А.М. Нестеренко, В.П. Губинский. Связь между пластической анизотропией и кристаллографической текстурой холоднокатаных фосфорсодержащих листовых сталей // *Металлы.* (4). сс. 141-148. (1999).
- [5] Д.Б. Титоров, О.А. Гирина, И.М. Фонштейн. Исследование текстуры холоднокатаных фосфорсодержащих сталей повышенной штампуемости // *Металлы.* (6). сс. 98-100. (1991).
- [6] А.М. Нестеренко, Л.Н. Сторожева, О.А. Гирина. Исследование влияния фосфора и бора на рекристаллизацию низкоуглеродистой автолистовой стали повышенной прочности // *МиТОМ.* (5), сс. 10-13. (1993).
- [7] Г.В. Самсонов, Ю.Г. Ткаченко, В.Ф. Берзиков и др. Карбиды и сплавы на их основе. Наукова думка, К. сс. 98-104. (1976).
- [8] Н.В. Новиков, С.Н. Дуб, С.И. Булычев. Методы микроиспытаний на трещиностойкость // *Заводская лаборатория.* №7. сс. 60-67. (1988).

I.M.Spyrydonova, N.V.Karpenko

## **Iron Phosphides and Phosphide-Based Ternary Phases**

*Dnipropetrovs'k National University, 72 Gagarin Ave., Dnipropetrovs'k, Ukraine, 49050*

The morphology and the micromechanical properties of the  $\text{Fe}_3\text{P}$  and  $\text{Fe}_2\text{P}$  iron phosphides and phosphide-based ternary phases have been investigated. Introduction from 0.3 to 1 pct. of boron to alloys Fe-P shifts phase diagram curves to the bigger phosphorous content. The increase in phosphides plasticity due to boron alloying has been determined.