

УДК 669.1'26'784:537.624.8

## О РОЛИ ХРОМА В ФОРМИРОВАНИИ ФАЗ МЕХАНОСИНТЕЗИРОВАННЫХ СПЛАВОВ СОСТАВА ЦЕМЕНТИТА, ЛЕГИРОВАННЫХ ХРОМОМ И НИКЕЛЕМ

© 2018 г. А. И. Ульянов<sup>1, \*</sup>, А. А. Чулкина<sup>1</sup>, А. Л. Ульянов<sup>1</sup>, В. А. Волков<sup>1</sup>, А. В. Загайнов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск

\*E-mail: uai@ftiudm.ru

Исследованы фазовые превращения и особенности легирования фаз сплавов состава цементита, легированных хромом и никелем в состоянии после механосинтеза и последующих отжигов. Показано, что после механосинтеза цементит легирован в основном хромом, а аморфная фаза – хромом и никелем. Цементит, возникающий при кристаллизации аморфной фазы при  $T_{отж} = 300^\circ\text{C}$ , обогащен никелем. При среднетемпературных отжигах происходит распад наиболее богатых никелем областей цементита с образованием пара- или ферромагнитного аустенита.

DOI: 10.1134/S0367676518070426

### ВВЕДЕНИЕ

Цементит является важной структурной составляющей углеродистых сталей и во многом определяет их прочностные свойства. В легированных сталях на определенных этапах технологического процесса легирующие элементы могут перераспределяться между цементитом и ферритной матрицей, изменяя физические характеристики цементита, матрицы, и, следовательно, прочностные свойства сталей [1, 2]. Однако процессы легирования и перераспределения легирующих элементов в цементите в настоящее время изучены недостаточно полно. Представляет интерес изучение закономерности распределения легирующих элементов в ситуации, когда в сплавах состава цементита одновременно находятся два сорта атомов: карбидообразующий хром и некарбидообразующий никель.

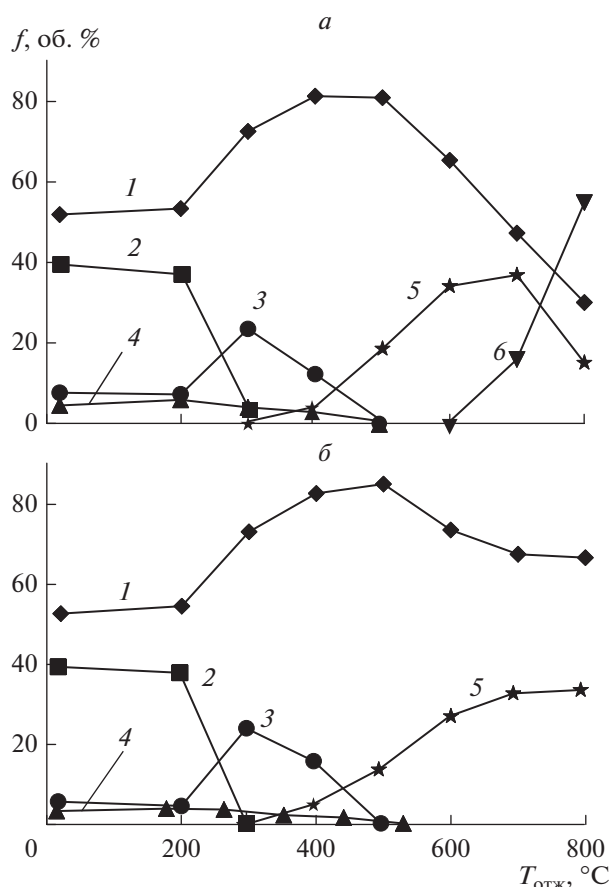
### ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы состава цементита  $(\text{Fe}_{0.90-x}\text{Ni}_{0.10}\text{Cr}_x)_{75}\text{C}_{25}$ , где  $x = 0; 0.05$  и  $0.10$  были приготовлены методом механосинтеза (МС) в шаровой планетарной мельнице “Pulverizette-7” из порошков карбонильного железа марки ОСЧ 13-2 чистотой 99.98%, никеля и хрома чистотой 99.9%, графита чистотой 99.99% в атмосфере аргона в течение 16.5 ч. Отжиг порошковых образцов в течение 1 часа проводили в атмосфере аргона на установке по измерению температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$ . Рентгеновские исследования осуществляли на дифрактометре Miniflex 600 в  $\text{CoK}_\alpha$ -излучении. Мёссбауэров-

ские спектры снимали на спектрометре ЯГРС-4М при температуре жидкого азота. Измерения магнитных характеристик образцов проводили на вибрационном магнитометре с максимальным намагничивающим полем  $13 \text{ кА} \cdot \text{см}^{-1}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

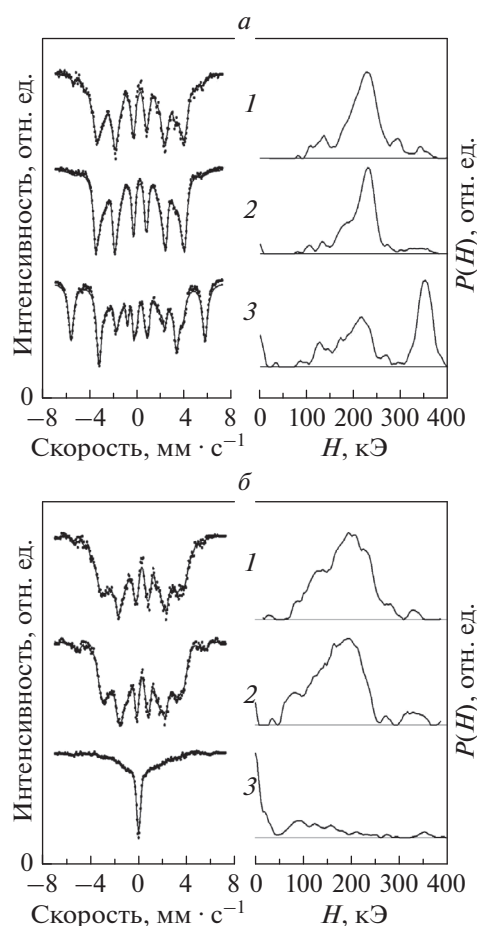
На рис. 1 приведены результаты рентгенофазового анализа сплавов составов  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.10}\text{Cr}_{0.05})_{75}\text{C}_{25}$  и  $(\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{Cr}_{0.10})_{75}\text{C}_{25}$ . Видно, что после МС в образцах содержится 51–56 об. % цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$ , 32–40 об. % рентгеноаморфной фазы и небольшое количество  $\alpha$ -Fe и  $\chi$ -карбида ( $\text{Fe}_5\text{C}_2$ ). Кривыми 1 на рис. 2 представлены результаты мёссбауэровских измерений исследуемых сплавов после МС. Видно, что основную долю сплавов, как и по данным рентгеновского анализа, составляет легированный цементит, максимум функции  $p(H)$  которого приходится на поле  $H \approx 230 \text{ кЭ}$ . Другие фазы также находят отражение на спектрах Мёссбауэра и функции  $p(H)$  исследуемых сплавов. Одновременно с фазовыми превращениями при МС происходят процессы перераспределения легирующих элементов между фазами. Из рис. 2 видно, что распределение функции  $p(H)$  цементита сплава  $(\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{Cr}_{0.10})_{75}\text{C}_{25}$  лежит в более широком интервале полей (80–270 кЭ), чем цементита сплава  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.10}\text{Cr}_{0.05})_{75}\text{C}_{25}$  (150–270 кЭ). Значительное уширение распределения функции  $p(H)$  цементита сплава  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.10}\text{Cr}_{0.10})_{75}\text{C}_{25}$  со стороны малых полей  $H$  обусловлено более высоким легированием цементита хромом [3]. Оценить легирование цементита никелем с помощью эф-



**Рис. 1.** Зависимость фазового состава сплавов: *a* –  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.10}\text{Cr}_{0.05})_{75}\text{C}_{25}$  и *б* –  $(\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{Cr}_{0.10})_{75}\text{C}_{25}$  от температуры отжига. Фазы: 1 – цементит, 2 – аморфная фаза, 3 –  $\chi$ -карбид, 4 – феррит, 5 – аустенит, 6 – мартенсит.

фекта Мёссбауэра не удается, так как Ni слабо влияет на функцию  $\rho(H)$  цементита [4]. Однако это возможно сделать магнитным методом.

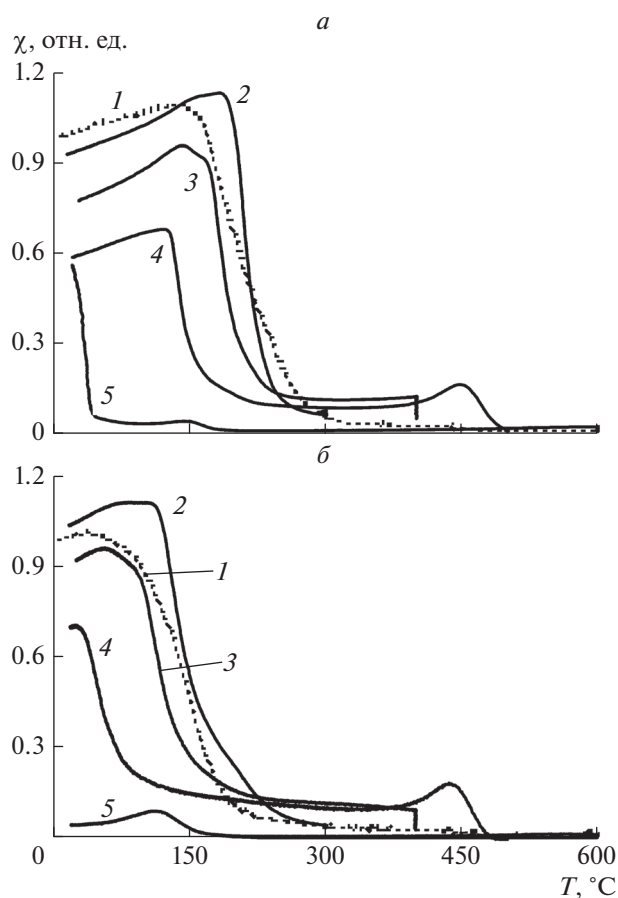
На рис. 3 представлены зависимости относительной магнитной восприимчивости сплавов от температуры измерения  $\chi(T)$  в процессе нагрева (кривые 1) или охлаждения (кривые 2–5) образцов после отжига до заданной температуры  $T_{\text{отж}}$ . При переходе ферромагнитных фаз через точку Кюри ( $T_C$ ) на зависимости  $\chi(T)$  появляются максимумы или перегибы, по температуре которых можно судить о легировании фаз теми или иными элементами. Например, известно, что легирование Cr понижает, а легирование Ni повышает  $T_C$  цементита [3, 4]. Кривые 1 на рис. 3, снятые при нагреве образцов, имеют вид кривых с плавным максимумом и отражают переход через точку Кюри сформировавшихся при МС основных ферромагнитных фаз – цементита и аморфной фазы. Из рис. 3 видно, что температура Кюри по мере увеличения содержания в сплавах хрома уменьшается от



**Рис. 2.** Спектры Мёссбауэра (слева) и функции  $\rho(H)$  (справа) сплавов *a* –  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.10}\text{Cr}_{0.05})_{75}\text{C}_{25}$  и *б* –  $(\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{Cr}_{0.10})_{75}\text{C}_{25}$  в состояниях: 1 – после механосинтеза, 2 – отжига при 500, 3 – 800°C.

140°C при  $x = 0.05$  до 60°C при  $x = 0$ . (Для цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$   $T_C = 210^\circ\text{C}$ ). Это означает, что сформировавшиеся в процессе МС цементит и аморфная фаза, легированы хромом.

В процессе отжига при  $T_{\text{отж}} = 300^\circ\text{C}$  аморфная фаза образцов кристаллизуется с образованием цементита и  $\chi$ -карбида (кривые 1–3 на рис. 1). Из рис. 3 видно, что кривые 2 зависимостей  $\chi(T)$  вблизи максимума имеют два перегиба. Это означает, что в образцах содержится цементит с различными значениями температуры Кюри, и, следовательно, с различным легированием. Анализ показывает, что первый перегиб кривых 2 (со стороны более низких  $T$ ) соответствует цементиту, легированному хромом, а второй (в области более высоких  $T$ ) – цементиту, обогащенному никелем, который появился в результате кристаллизации аморфной фазы. При механосинтезе никель в цементите тоже растворяется, но ограниченно. По оценкам [4] атомы Ni могут замещать не более 3% атомов Fe в решетке цементита.



**Рис. 3.** Зависимости  $\chi(T)$  относительной магнитной восприимчивости механосинтезированных сплавов  $(\text{Fe}_{0.90-x}\text{Ni}_{0.10}\text{Cr}_x)_{75}\text{C}_{25}$ , где  $a - x = 0.05$ ;  $b - 0.10$ , от температуры нагрева (кривые 1) и температуры охлаждения тех же образцов, но после отжига при температурах  $T_{\text{отж}} = 300$  (кривые 2), 400 (3), 500 (4), 800°C (5).

та. При этом значительная часть атомов Ni находится в аморфной фазе.

При отжигах в интервале температур от 400 до 500°C происходит два процесса. Это превращение  $\chi$ -карбида в цементит и распад наиболее богатого никелем цементита. В результате преобладания первого процесса над вторым содержание цементита в образцах, отожженных в этом интервале температур, становится максимальным (кривые 1 на рис. 1). При  $T_{\text{отж}} = 500^\circ\text{C}$  происходит практически полный распад обогащенного Ni цементита. Это находит отражение в исчезновении второго перегиба на кривых 4 зависимостей  $\chi(T)$  на рис. 3. Одновременно в результате распада обогащенного никелем цементита, в составе сплавов появляется аустенит (кривые 5 на рис. 1). Аустенит легирован Ni неоднородно. Часть аустенита, содержание Ni в котором  $< 30$  ат. %, находится в парамагнитном состоянии, что отражается в мёссбауэровских спектрах в виде пика функции  $p(H)$  при  $H = 0$  кЭ

(кривые 2 на рис. 2). Другая часть аустенита, содержание Ni в котором  $> 30$  ат. %, находится в ферромагнитном состоянии с точкой Кюри около 450°C (максимум на кривых 4 рис. 3 в этой области температур измерения). Появление в сплавах после отжигов при 400–500°C ферромагнитного аустенита отражается на кривых 3 и 4 зависимостей  $\chi(T)$  на рис. 3 в виде отличающегося от нуля полезного сигнала в интервале температур измерения от 400 до 250–200°C. Распад обогащенного Ni цементита и перераспределение атомов легирующих элементов при отжигах приводят к увеличению степени легирования оставшегося цементита хромом. В результате по мере увеличения температуры отжигов происходит смещение кривых 4, по сравнению с кривыми 3 на рис. 3, в сторону более низких температур измерения, особенно для образцов с высоким содержанием хрома.

При дальнейшем повышении  $T_{\text{отж}}$  процесс распада цементита становится более интенсивным. Однако здесь следует заметить, что легирование хромом снижает интенсивность распада цементита в области высоких температур отжига (сравните кривые 1 на рис. 1а и 1б). Распад цементита при высокотемпературных отжигах сопровождается появлением аустенита (кривые 5 на рис. 1). Аустенит при охлаждении может испытывать мартенситное превращение, что и наблюдается в сплаве состава  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.10}\text{Cr}_{0.05})_{75}\text{C}_{25}$  (кривые 5, б на рис. 1а). Более высокое легирование хромом повышает стабильность аустенита, поэтому в сплаве состава  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.10}\text{Cr}_{0.10})_{75}\text{C}_{25}$  аустенит даже после отжига при 800°C мартенситного превращения не испытывает (кривая 5 на рис. 1б).

Мёссбауэровские измерения не только подтверждают, но и дополняют рентгеновские данные. В частности, из кривых 3 на рис. 2а видно, что после отжига сплава  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.10}\text{Cr}_{0.05})_{75}\text{C}_{25}$  при 800°C аустенит частично находится в парамагнитном состоянии (пик функции  $p(H)$  при  $H = 0$  кЭ). Широкое распределение функции  $p(H)$  в интервале полей от 20 до 300 кЭ принадлежит двум фазам: легированному Cr цементиту и легированному Ni ферромагнитному аустениту, функции  $p(H)$  которых перекрываются. Пик функции  $p(H)$  в поле  $H = 350$  кЭ соответствует мартенситу.

После отжига при 800°C в составе сплава  $(\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{Cr}_{0.10})_{75}\text{C}_{25}$  наблюдается только две фазы – цементит, содержание которого в сплаве составляет 67 об. %, и аустенит (кривые 1, 5 на рис. 1б). Из анализа функции  $p(H)$  спектра Мёссбауэра (кривые 3 на рис. 3б) следует, что практически весь аустенит находится в парамагнитном состоянии (пик функции  $p(H)$  при  $H = 0$  кЭ). Наблюдается так же широкое распределение функции  $p(H)$  в интервале полей от 50 до 300 кЭ, интерпретация которой вызывает затруднение. Ситуацию

проясняет измерение зависимости удельной намагниченности насыщения  $\sigma_s$  от температуры отжига. Измерения показали, после отжига при  $800^\circ\text{C}$   $\sigma_s$  единственной ферромагнитной фазы сплава — цементита составляет  $8 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ , в то время как после отжига при  $500^\circ\text{C}$  его  $\sigma_s = 70 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ . Таким образом, цементит после отжига при  $800^\circ\text{C}$  становится слабомагнитным. Функция  $\rho(H)$  слабомагнитного цементита должна смещаться в сторону меньших полей  $H$ , что и наблюдается на опыте (кривая 2 рис. 2б). Появление слабомагнитного цементита находит отражение на зависимости  $\chi(T)$  сплава  $(\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{Cr}_{0.10})_{75}\text{C}_{25}$  в виде небольшого по амплитуде максимума при  $T \approx 120^\circ\text{C}$  (кривая 5 на рис. 3б). Из сопоставления кривых 4 и 5 на рис. 3б следует, что температура Кюри слабомагнитного цементита по сравнению с  $T_C$  цементита образца, отожженного при  $500^\circ\text{C}$ , повысилась на  $90^\circ\text{C}$ . Это означает, что в цементите после отжига при  $800^\circ\text{C}$  снова растворяется значительное количество атомов никеля. Появление слабомагнитного цементита после отжигов при  $800^\circ\text{C}$  связано, по-видимому, с изменением упорядочения магнитных моментов атомов Fe и Ni в присутствии атомов Cr.

### ВЫВОДЫ

1. Показано, что в результате механосинтеза порошков состава  $(\text{Fe}_{0.90-x}\text{Ni}_{0.10}\text{Cr}_x)_{75}\text{C}_{25}$ , где  $x = 0.05$  и  $0.10$ , в образцах содержатся фазы: цементит, аморфная фаза, а также некоторое количество  $\chi$ -карбида. Цементит после механосинтеза леги-

рован в основном хромом. Никель так же растворяется в цементите, но в ограниченном количестве. Аморфная фаза легирована хромом и никелем, причем никелем в большей степени, чем хромом.

2. Обнаружено, что после низкотемпературных отжигов в составе сплавов находится цементит с различным легированием.

3. Отжиги при более высоких температурах вызывают распад обогащенного никелем цементита, что приводит к появлению легированного Ni аустенита. В результате перераспределения при отжиге легирующих элементов цементит обогащается хромом.

4. Обнаружено, что цементит сплава  $(\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{Cr}_{0.10})_{75}\text{C}_{25}$  после отжига при  $800^\circ\text{C}$  становится слабомагнитным, удельная намагниченность насыщения которого на порядок меньше, чем после отжига при  $500^\circ\text{C}$ .

Работа выполнена в рамках НИР рег. № АААА-А16-116021010085-9 государственного задания ФАНО России при финансовой поддержке проекта УрО РАН № 18-10-2-21.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miyamoto G., Oh J.C., Hono K. // Acta Mater. 2007. V. 55. P. 5027.
2. Caballero F.G., Miller M.K., Garcia-Mateo C. et al. // Acta Mater. 2008. V. 56. P. 188.
3. Чулкина А.А., Ульянов А.И., Загайнов В.А. и др. // ФММ. 2015. Т. 116. № 3. С. 309.
4. Ульянов А.И., Чулкина А.А., Волков В. А. и др. // ФММ. 2017. Т. 118. № 7. С. 725.