

УДК 669.01

DOI: 10.30987/2223-4608-2021-2-3-13

С.В. Давыдов, д.т.н., **Р.А. Филиппов**, к.т.н., **А.А. Мороз**, бакалавр
(ФГБОУ ВО «Брянский государственный технический университет»,
241035, РФ, г. Брянск, бульвар 50-лет Октября, 7)
E-mail: davidov69@tu-bryansk.ru

Низкотемпературный распад перлита в железоуглеродистых сплавах по реакции перитектоидного превращения

Металлографические исследования термически обработанных железоуглеродистых сплавов, показали, что в перлите данных сплавов протекает низкотемпературное карбидное превращение перитектоидного типа, при котором твердые растворы феррита и цементита образуют твердый раствор широкой области гомогенности на основе ϵ -карбида Fe_2C . Изучение перитектоидного превращения открывает новые технологии термической обработки и получения естественных наноупрочненных композиционных сплавов класса карбид-карбид.

Ключевые слова: перитектоидное превращение; дальтонид; бертоллид; твердый раствор цементита; твердый раствор феррита; ϵ -карбид Fe_2C ; перлит; естественные нанокompозиты.

S.V. Davydov, Dr.Sc. Tech., **R.A. Philippov**, Can. Sc. Tech., **A.A. Moroz**, Bachelor
(FSBEI HV "Bryansk State Technical University",
7, 50 Years of October Boulevard, Bryansk, RF, 241035)

Low-temperature pearlite dissociation in iron-carbon alloys by peritectoid transformation reaction

Metallographic investigations of thermally treated iron-carbon alloys have shown that in pearlite of the alloys mentioned passes a low-temperature carbide transformation of the peritectoid type at which solid ferrite and cementite solutions form a solid solution of a wide area of homogeneity based on ϵ -carbide of Fe_2C . The analysis of peritectoid transformation opens new techniques of thermal treatment and manufacturing natural nano-strengthened composite alloys of the carbide-carbide class.

Keywords: peritectoid transformation; daltonide; Bertollini; solid cementite solution; solid ferrite solution; ϵ -carbide of Fe_2C ; pearlite; natural nano-composites.

Введение

При отпуске закаленных сталей в структуре мартенсита закалки выделяется ϵ -карбид Fe_2C , который отсутствует на фазовой диаграмме сплавов системы железо-углерод. Принято считать, что ϵ -карбид Fe_2C не является стабильной фазой, а поскольку он метастабилен, то и формируется только в закаленных сталях в условиях неравновесного состояния. Однако данное допущение полностью не состоятельно даже с общих позиций структурообразования в сплавах. Если завершить низкотемпературный отпуск и охладить сталь, ϵ -карбид Fe_2C

будет существовать в структуре стали долго, иначе было бы невозможным исследовать его свойства [1, 2].

Метастабильность ϵ -карбида Fe_2C , проявляющаяся при непрерывном нагреве мартенсита закалки не является основанием для его отсутствия на диаграмме железо-углерод. Под это определение можно подвести и феррит, превращающийся в аустенит, и перлит, превращающийся при нагревании в аустенит, и цементит, растворяющийся в аустените и т.д. Выделение и растворение ϵ -карбида Fe_2C – это классическое фазовое превращение. Отсутствие данного превращения на диаграмме вы-

звано не метастабильностью ϵ -карбида Fe_2C , а неполнотой диаграммы железо-углерод.

Последовательность распада мартенсита закалки ($M_{ЗАК}$) можно записать по следующим этапам фазовых превращений.

Первый этап. Температурный интервал 100...150 °С:

$M_{ЗАК} \rightarrow \epsilon$ -карбид $Fe_2C + \alpha$ -Fe (феррит).

Второй этап. Температурный интервал 150...225 °С:

ϵ -карбид $Fe_2C \rightarrow \epsilon$ -карбид Fe_3C .

Третий этап. Температурный интервал 225...327 °С:

ϵ -карбид $Fe_3C + \epsilon$ -карбид $Fe_2C + \alpha$ -Fe (феррит) $\rightarrow \Theta$ - Fe_3C .

Распад мартенсита закалки представляет собой сложный и многоступенчатый фазовый процесс структурных превращений, в основе которых образование и распад ϵ -карбида Fe_2C .

Процесс распада мартенсита закалки можно записать в общем виде:

$M_{ЗАК} \rightarrow \epsilon$ -карбид $Fe_2C + \alpha$ -Fe (феррит) $\rightarrow \Theta$ - Fe_3C .

В процессе равновесного охлаждения возможна реализация обратного фазового превращения – выделение из Θ -карбида Fe_3C ϵ -карбида Fe_2C по реакции:

Θ - $Fe_3C + \alpha$ -Fe (феррит) $\rightarrow \epsilon$ -карбид Fe_2C .

Анализ, выполненный в работах [3, 4] в области карбидообразования дает основание включить рассмотренные фазовые превращения с учетом ϵ -карбида Fe_2C в общую структуру диаграммы железо-углерод.

Низкотемпературное перитектоидное превращение в системе сплавов железо-углерод

Область существования ϵ -карбида Fe_2C до настоящего времени не обнаружена и связано это с тем, что не идентифицирована принадлежность цементита к известным классам химических соединений.

Принято считать по умолчанию, что если цементит определен как карбид железа, то он и классифицирован. В научной и технической литературе постоянно ведутся дискуссии только вокруг двух «проблем» цементита: имеет он стехиометрический состав или нет; плавиться конгруэнтно или нет.

В последнее время выполнен тщательный и всесторонний анализ цементита современными методами исследований [5 – 9] и установлено, что цементит не является химическим соединением, а представляет собой твердый раствор переменного состава (с областью го-

могенности), который внутри области гомогенности имеет стехиометрический состав, строго соответствующий химическому соединению Θ -карбида Fe_3C . В общей формулировке цементит – это твердый раствор с широкой областью гомогенности с фазой внедрения, соответствующей карбиду Θ - Fe_3C . Отличительной особенностью фазы внедрения является отличие типа ее кристаллической решетки от типа кристаллической решетки матричного металла. У цементита орторомбическая решетка, а у феррита объемноцентрированный куб. К данному типу твердого раствора с фазой внедрения относятся и ϵ -карбид Fe_2C .

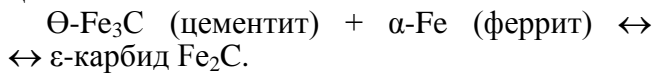
Определение цементита Θ - Fe_3C и ϵ -карбида Fe_2C как твердых растворов еще недостаточно для их полной идентификации как химических веществ и их местоположения в фазовых превращениях на диаграмме состояния железо-углерод. В соответствии с учением Н.С. Курнакова о бертоллидах и дальтонидах, цементит Θ - Fe_3C можно отнести к дальтонидам, а карбид ϵ - Fe_2C к бертоллидам [3, 4]. Если в основе бертоллидов лежат диссоциированные химические соединения, то в основе дальтонида лежат недиссоциированные химические соединения. Многочисленные исследования [5 – 9] однозначно показали, что при нагреве распад ϵ -карбида Fe_2C протекает диффузионно, т.е. он диссоциирует с возникновением диффузионного потока углерода к растущему включению цементита. Цементит Θ - Fe_3C при нагреве разлагается на феррит и графит без диссоциации.

Ключевым отличием бертоллидной фазы от дальтонида является отсутствие в пределах области гомогенности бертоллида состава, который соответствовал бы стехиометрическому составу конкретного химического соединения (например, составу ϵ -карбида Fe_2C). В этом случае химическое соединение, лежащее в основе бертоллида, не попадает в область гомогенности бертоллидной фазы и лежит вне области гомогенности бертоллида [10]. В соответствии с диаграммой Fe-C образование собственно химического соединения ϵ -карбид Fe_2C протекает при концентрации углерода 9,7 % по массе.

Местоположение дальтонида цементита Θ - Fe_3C на диаграмме железо-углерод известно, а вот положение бертоллида ϵ -карбид Fe_2C стало известным недавно, в результате последних исследований. В процессе механо-синтеза в области концентраций $N_C = 16,5...17,5$ ат. % единственной фазой является фаза ϵ -карбид Fe_2C [2]. Указанная об-

ласть концентраций ϵ -карбида Fe_2C (4,2... 4,4 % по массе) соответствует области эвтектической концентрации на диаграмме железо-углерод (т. C на диаграмме железо-углерод) $N_C = 17,31$ ат. % (4,3 % по массе), т.е. эвтектическая концентрация углерода (белый эвтектический чугун) лежит в середине гомогенной области бертоллида ϵ -карбид Fe_2C . Фактически гомогенная область бертоллида ϵ -карбид Fe_2C охватывает концентрацию углерода в 1,0 ат. %.

В соответствии с теорией построения и анализа диаграмм состояния сплавов [10], бертоллид ϵ -карбид Fe_2C как промежуточная фаза переменного состава, образуется в результате взаимодействия двух граничных твердых растворов: феррита (α -Fe, линия PQ) и цементита Θ - Fe_3C по перитектоидной реакции:



На рис. 1. показана диаграмма Fe-C с областью перитектоидного фазового превращения [3, 4] по линии $P'C'K'$ при 382 °C как предельной температуры существования ϵ -карбида Fe_2C [6] и расположение гомогенной области существования бертоллида ϵ -карбид Fe_2C в области эвтектической концентрации в соответствии с данными [2].

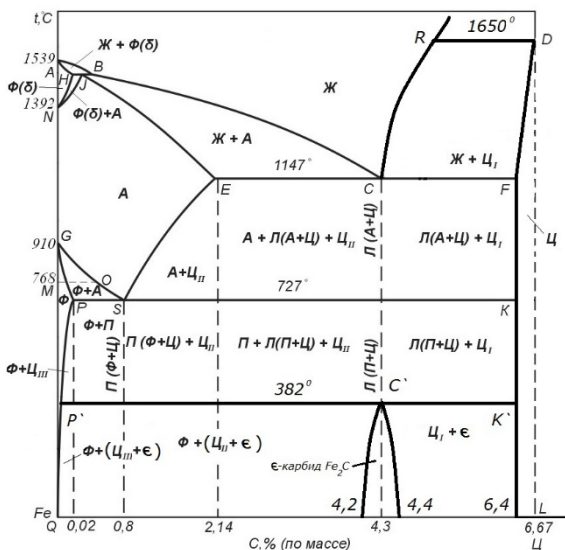


Рис. 1. Фазовая диаграмма состояния сплавов системы Fe-C с перитектическим (линия RD) и перитектоидным (линия $P'C'K'$) фазовыми превращениями

На диаграмме также показана [3, 4] линия RD перитектического равновесия выделения цементита из расплава при 1650 °C [11] и конфигурация фазовой области дальтонида

Θ - Fe_3C как твердого раствора с нижней границей области гомогенности в точке F , соответствующей концентрации 6,4 % C по массе [12].

Ниже линии $P'C'K'$ дан фазовый состав сплавов, состоящий из трех фаз: феррита, цементита и ϵ -карбида. Фактически система двухфазная, так как в процессе кристаллизации железоуглеродистых сплавов ниже температуры 382 °C выделяющийся ϵ -карбид Fe_2C через подложку из ϵ -карбида Fe_3C сокристаллизуется с цементитом Θ - Fe_3C , образуя в конечном итоге единую фазу твердого раствора на основе цементита. Межфазной поверхности раздела между фазами цементит и ϵ -карбид нет, они сопрягаются по когерентно-изоморфной структуре промежуточного карбида. Перитектоида (в данном случае ϵ -карбида Fe_2C) как самостоятельной структурной составляющей в железоуглеродистых сплавах не существует [10]. Являясь твердым раствором ϵ -карбид Fe_2C сокристаллизуется с таким же твердым раствором цементита Θ - Fe_3C , образуя единый твердый раствор с широкой областью гомогенности [5, 13, 14] или как единый изоморфный квазикарбидный твердый раствор.

Перитектоидная область ϵ -карбида Fe_2C на диаграмме Fe-C указывает температурно-концентрационные условия протекания перитектоидной реакции между ферритом и цементитом и выделения ϵ -карбида на межфазной поверхности феррит-цементит.

Выделение и сокристаллизация ϵ -карбида Fe_2C протекает на всем протяжении перитектической горизонтали $P'C'K'$, т.е. на всех типах фазового цементита: первичном, эвтектическом, вторичном, эвтектоидном, третичном. Феррит перлита в белых заэвтектических чугунах, доля которого чрезвычайно мала в объеме перлита ледебурита, исчезнет из структуры, переходя в матрицу для ϵ -карбида Fe_2C в процессе перитектоидного превращения.

Обнаружить металлографическими методами выделение ϵ -карбида Fe_2C на третичном цементите маловероятно из-за высокодисперсных включений собственно цементита третичного. На значительных объемах цементита первичного и вторичного также проблематично обнаружить ϵ -карбид Fe_2C из-за небольших объемов выделения и дисперсности самого ϵ -карбида Fe_2C . Методами металлографии обнаружить выделения ϵ -карбида Fe_2C возможно на цементите перлита, пластинки которого являются прекрасными подложками для кристаллизации включений ϵ -карбида Fe_2C . В перлите максимально контрастно вы-

деляется межфазная поверхность феррит-цементит.

Материалы и методы

Структуру равновесного перлита исследовали на среднеуглеродистых сталях: 35ХГСА, 30Х, сталь 45 и сталь 20. Стали выбирали из следующих соображений: это широко используемые, не дефицитные типовые марки среднеуглеродистых сталей; структура перлита в данных сталях сильно разрежена, т.е. дисперсность перлита низкая; имеется возможность качественно оценить влияние легирующих элементов на перитектоидное низкотемпературное карбидное превращение.

Из прутка диаметром 15 мм отбирались цилиндрические образцы высотой 20 мм, которые прошли термическую обработку по режиму полного отжига. Образцы укладывали в толстостенный керамический тигель с крышкой для достижения максимально возможного равновесного охлаждения. Тигель помещали в термическую печь и нагревали до температуры 850...870 °С, выдерживали 30 мин и охлаждали с печью до комнатной температуры со скоростью не более 0,5 °С/мин.

На автоэмиссионном электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 исследовали структуру перлита.

Для экспериментальной проверки перитектоидного превращения в эвтектическом двухкомпонентном белом чугуна с 4,32 % С разработана технология высокотемпературной микроплавки высокоуглеродистых двухкомпонентных сплавов системы железо-углерод.

Плавильная высокотемпературная электродуговая установка (рис. 2) состояла из сварочного инвентора с графитовым электродом, графитового тигля, в который помещались брикеты на основе порошка графита и железа.



Рис. 2. Плавильная электродуговая установка для высокотемпературной микроплавки на основе сварочного инвентора. Тигель и брикеты (слева внизу)

В эксперименте использовали следующее оборудование и материалы: сварочный инвентор NEON ВД 315 (ММА): сварочный ток 40...300 А, напряжение на входе 300...430 В, диаметр электрода 2...6 мм; угольные электроды для воздушно-дуговой строжки ESAB OK Carbon DC Pointed диаметром 10,0 мм; порошок железный восстановленный ТУ6-09-2227-81 с содержанием $\approx 98,0$ % Fe; гранулированный искусственный графитовый порошок ГИИ-А-(1-5) с содержанием ≈ 99 % С в виде гранул 1...5 мм по ТУ 1916-109-71-2009.

Для эксперимента из порошковой композиции «графит-железо» изготавливали методом холодного прессования брикеты цилиндрической формы с размерами ($h \times d$) 35 \times 25 мм (см. рис. 2). Масса брикета 300...400 гр. После изготовления брикеты загружались в сушильный шкаф на 2 часа и просушивались при температуре 60...70 °С.

Плавку брикетов осуществляли в графитном тигле. Брикет помещался в тигель с внутренними размерами ($h \times d$) 50 \times 40 мм (см. рис. 2). Оптимальная длительность плавки составила 10...15 мин, после полного расплавления и перегрева (5000...8000 °С), ток отключали, и расплав охлаждался в тигле, в течение 7...10 с (от почти белого цвета расплава до малинового, аналог охлаждения сварочного шва).

Для исследования протекания перитектоидного превращения в эвтектическом белом чугуна, а также в промышленной стали 20, выполнили изотермическую обработку образцов при температуре 330 \pm 10 °С в течение 36 часов с отбором образцов каждые 6 часов.

Металлографические исследования проводились на цифровом металлографическом микроскопе фирмы Leica DMIRM (Германия) с использованием программного обеспечения анализа изображений Image Scope Color M.

Результаты исследований и обсуждение

Структура равновесно охлажденного перлита. Образцы из стали 35ХГСА, 30Х, сталь 45 нагревали до температуры 850...870 °С, выдерживали 30 мин и охлаждали с печью до комнатной температуры со скоростью 0,5 °С/мин.

На рис. 3 показана микроструктура перлита стали 45, на которой видно, что поверхность практически каждой пластинки цементита покрыта светло-серой вторичной фазой (феррит – темный фон, цементит – белые пластинки).

Структура вторичной фазы состоит из множества сросшихся между собой глобулярных светло-серых кристаллов (в направлении стрелок) в диапазоне размеров 10...50 нм.

Данную фазу с полным основанием можно идентифицировать как включения ϵ -карбид Fe_2C , образовавшиеся в перитектоидном превращении на цементитных пластинках перлита.

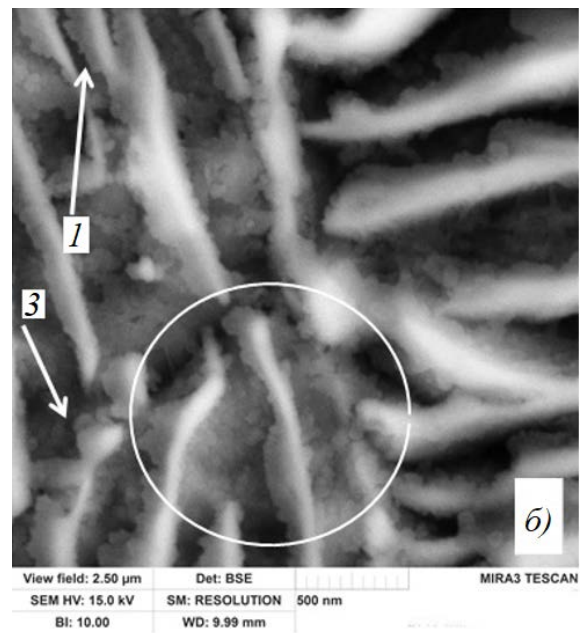
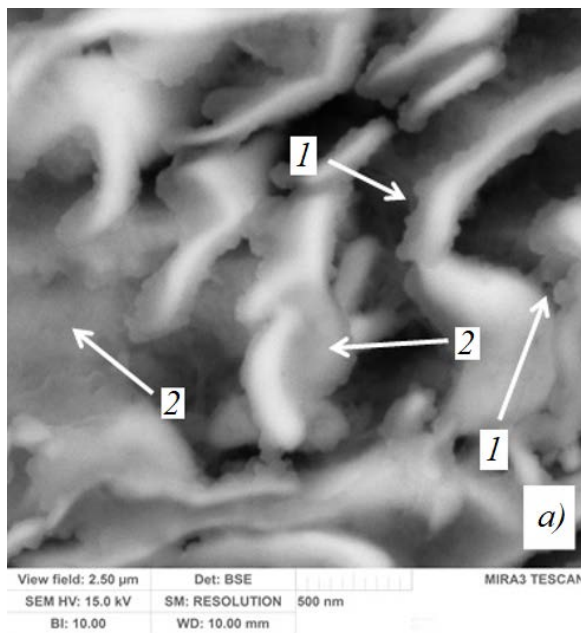


Рис. 3. Выделение и сокристаллизация ϵ -карбида Fe_2C с цементитными пластинами перлита стали 45

В процессе сокристаллизации ϵ -карбида Fe_2C на пластинках цементита перлита можно выделить три морфологических типа структуры ϵ -карбида Fe_2C : «пенная» глобулярная оболочка, гранулированные «наросты» и обволакивание частиц распавшихся и частично растворенных пластинок цементита.

Большинство включений цементита перлита почти целиком покрыты светло-серой «пенной» оболочкой из наноглобулярных кристаллов ϵ -карбида Fe_2C (см. рис. 3; по стрелке 1).

С развитием кристаллизации ϵ -карбида Fe_2C формируются гранулированные «наросты» в виде утолщения на пластинке цементита, которые сливаются в целые области с гранулированной структурой, заполняющие пространство между несколькими пластинками цементита (см. рис. 3, а; по стрелке 2), формируя своеобразные «перемычки» между отдельными пластинками цементита перлита. Сочетание данных морфологических форм наиболее отчетливо показано в белом круге (см. рис. 3, б), образуя конгломерат из пластинок цементита и гранулированного ϵ -карбида Fe_2C .

Отдельные цементитные пластины в результате перитектического превращения претерпевают частичный распад на несколько

фрагментов, практически полностью обволакиваемых глобулярной оболочкой и образованием утоненных перемычек из ϵ -карбида Fe_2C (см. рис. 3, б; по стрелке 3).

На рис. 4 показана микроструктура перлита стали 40Х. Хром, входящий в состав стали 40Х, резко тормозит перитектоидное превращение из-за стабилизации цементита. На многих пластинках цементита перлита поверхность гладкая.

В зонах, где концентрация хрома низкая, процесс образования ϵ -карбида Fe_2C протекает активно, с образованием отдельных участков со светло-серой «пенной» оболочкой из наноглобулярных кристаллов ϵ -карбида Fe_2C (см. рис. 4, а; по стрелке 1). Можно ожидать, что в высоколегированных сталях перитектическое превращение может быть полностью заблокировано через стабилизацию цементита или его трансформацию в другие карбиды.

На рис. 4, а показана межфазная поверхность феррита и перлита. В ходе перитектического превращения на торцах пластинок цементита, контактирующих с ферритом по межфазной поверхности (см. рис. 4, а) образовались также характерные гранулированные «наросты» (см. рис. 4; по стрелке 2), аналогичные «наростам» на рис. 3, а.

Наиболее наглядно перитектическое пре-

вращение наблюдается на рис. 4, а (по стрелке 2) в зоне стыка ферритного зерна и перлитной колонии. Образующийся ϵ -карбид Fe_2C врас-

тает в зерно феррита, трансформируясь в «нарост» на торце пластинки цементита перлита.

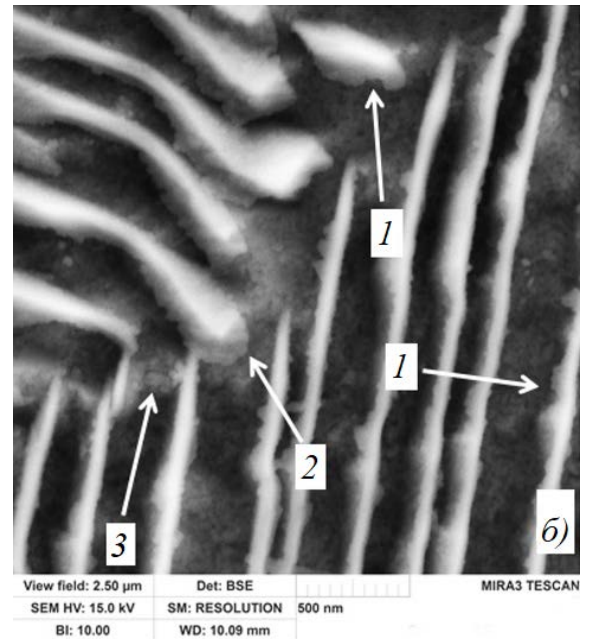
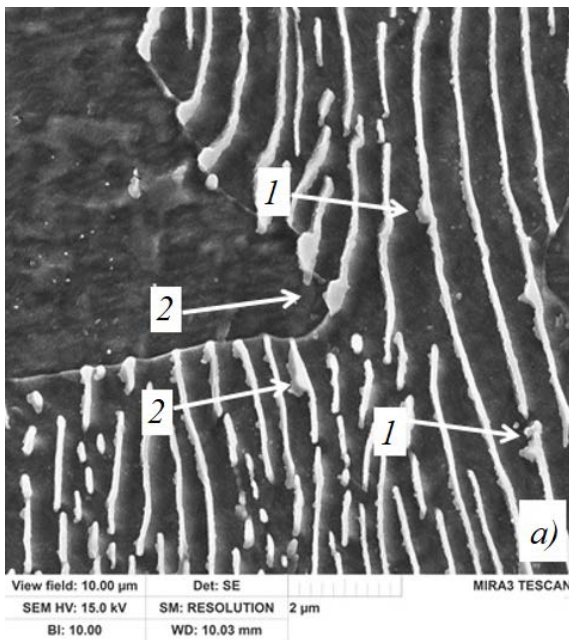
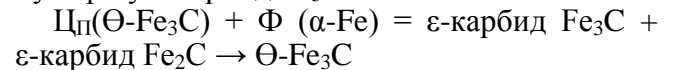


Рис. 4. Выделение и сокристаллизация ϵ -карбида Fe_2C с цементитными пластинами перлита стали 40X

В структуре перлита стали 40X также формируются своеобразные «перемычки» из гранулированного ϵ -карбида Fe_2C между отдельными пластинками цементита перлита (см. рис. 4, б; по стрелке 3).

«Наросты» имеют белый цвет, цвет цементита, в отличие от светло-серого цвета, выделяющегося на цементите гранулята ϵ -карбида Fe_2C . Образование «наростов» на торцах пла-

стин цементита перлита можно объяснить процессом обратного перехода или вторичной перекристаллизацией ϵ -карбида Fe_2C в цементит $\Theta-Fe_3C$ через промежуточную изоморфную фазу ϵ -карбид Fe_3C :



На рис. 5 показана микроструктура перлита стали 30ХГСА.

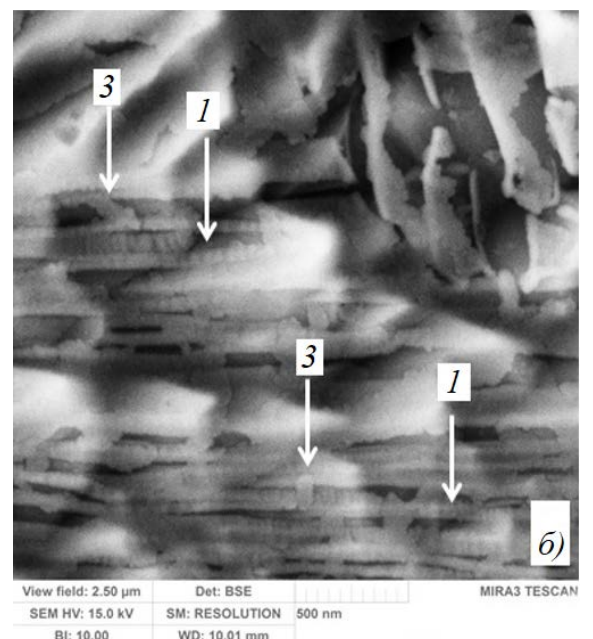
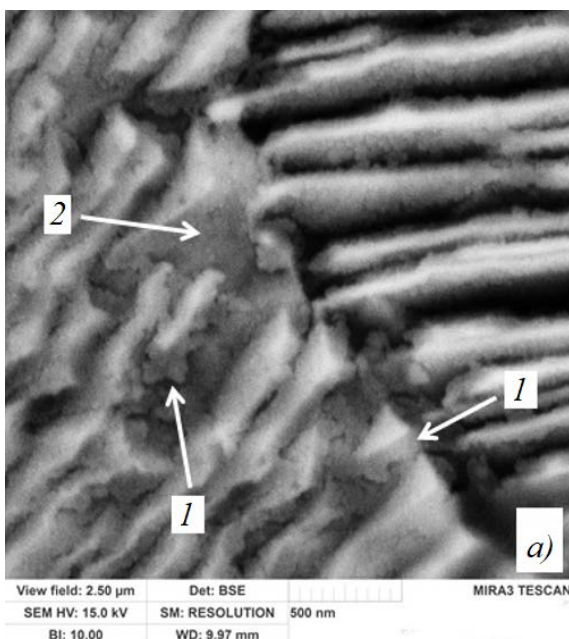


Рис. 5. Выделение и сокристаллизация ϵ -карбида Fe_2C с цементитными пластинами перлита стали 30ХГСА

Большинство пластинок цементита перлита в стали 35ХГСА также целиком покрыты светло-серой «пенной» оболочкой из наноглобулярных кристаллов ϵ -карбида Fe_2C (см. рис. 5; по стрелке 1), а также имеются обширные области с гранулированной структурой ϵ -карбида Fe_2C , заполняющие пространство между несколькими пластинками цементита (см. рис. 5, а; по стрелке 2), формируя своеобразные «перемычки» между отдельными пластинками цементита перлита стали.

Есть и кардинальное отличие в морфологии ϵ -карбида Fe_2C от ранее рассмотренных структур на рис. 3 и рис. 4. На рис. 5, б колония перлита располагается перпендикулярно плоскости микрошлифа. Явно выраженная трансформация почти параллельно расположенные пластины цементита со всей очевидностью подтверждает активное протекание перитектического превращения в перлите стали 30ХГСА.

Изменилась морфология выделяющихся кристаллов ϵ -карбида Fe_2C . Гранулированные «пенные» нанокристаллы ϵ -карбида Fe_2C , характерные для стали 45 и стали 40Х, превратились в сплошной массив кристаллов столбчатого типа, соединив между собой пластинки цементита (см. рис. 5, б; по стрелке 1) и заменив собой ферритную прослойку между пластинками цементита.

Произошла интенсивная фрагментация или распад пластинок цементита с появлением плоскопараллельных границ между фрагментами.

Образовались крупные продольные плоские включения ϵ -карбида Fe_2C свыше 100 нм, ось которых преимущественно перпендикулярна оси пластинки цементита (см. рис. 5, б; по стрелке 3).

Появление данной структуры ϵ -карбида Fe_2C указывает на резкую интенсификацию процесса перитектоидного превращения твердых растворов феррита и цементита, входящих в состав перлита. Причиной ускорения процесса распада цементита перлита на отдельные фрагменты и интенсификации выделения ϵ -карбида Fe_2C в виде столбчатых кристаллов между пластинками цементита перлита является кремний и марганец, входящие в состав стали 30ХГСА, которая содержит $Si = 0,9...1,2 \%$ и $Mn = 0,8...1,1 \%$.

В исследованиях [15] изучали влияние кремния и марганца на особенности выделения и стабилизацию ϵ -карбида Fe_2C в TRIP-сталях. Теоретическими расчетами на основе ab initio и экспериментальными данными ус-

тановлено, что добавка кремния в сталь ускоряет распад цементита и повышает когерентность межфазовой поверхности между ϵ -карбидом Fe_2C и цементитом $\Theta-Fe_3C$. Марганец интенсифицирует и стабилизирует выделение ϵ -карбида Fe_2C . В соответствии с рис. 5, влияние хрома в составе стали 35ХГСА на замедление перитектического превращения нивелируется, в противоположность влияния хрома в стали 40Х (см. рис. 4).

Вполне закономерен вопрос о том, что все указанные структурные изменения в перлите есть результат выделения третичного цементита. В соответствии с диаграммой Fe-C (см. рис. 1) выделение третичного цементита протекает в феррите. На рис. 6 показано выделение третичного цементита в феррите стали 45.

Третичный цементит выделяется внутри зерен феррита в виде мельчайших глобулярных включений (см. рис. 6, а; по стрелке 1), а также по границам зерен феррита и в зонах стыка зерен, где энергия зарождения зародыша включения цементита минимальна (см. рис. 6, б; по стрелке 2). Средний размер включений 50...200 нм. Почти половина включения цементита, выделившегося на стыке трёх ферритных зерен (см. рис. 6, а; по стрелке 3), трансформировалась в ϵ -карбид Fe_2C , что подтверждает наличие перитектоидного превращения в системе Fe-C (см. рис. 1).

Можно считать доказанным, что выделение ϵ -карбида Fe_2C при отпуске мартенсита закалки относится к фазовым превращениям в системе сплавов Fe-C. Образование ϵ -карбида Fe_2C протекает при перитектоидном превращении между твердыми растворами феррита и цементита при равновесном охлаждении. Данное фазовое превращение полностью не завершается: рассмотренные стали не являются двухкомпонентными сплавами в соответствии с диаграммой состояния (см. рис. 1); из-за низкой диффузионной подвижности компонентов в области протекания перитектоидного превращения.

Структура перлита после изотермической выдержки. Для исследования протекания перитектоидного превращения в перлите эвтектического белого чугуна, а также в перлите промышленной стали 20, выполнили изотермическую выдержку образцов при температуре $330 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 36 часов с отбором образцов каждые 6 часов.

Заметные изменения в структуре перлита зафиксированы после 24 часов выдержки, и только по истечении 36 часов изотермической

выдержки при 330 ± 10 °С объективно проявился протекание перитектоидный распад перлита на карбидную фазу. На рис. 7 показана

исходная структура перлита стали 20 (рис. 7, а) и структура перлита после 36 часов изотермической выдержки (рис. 7, б).

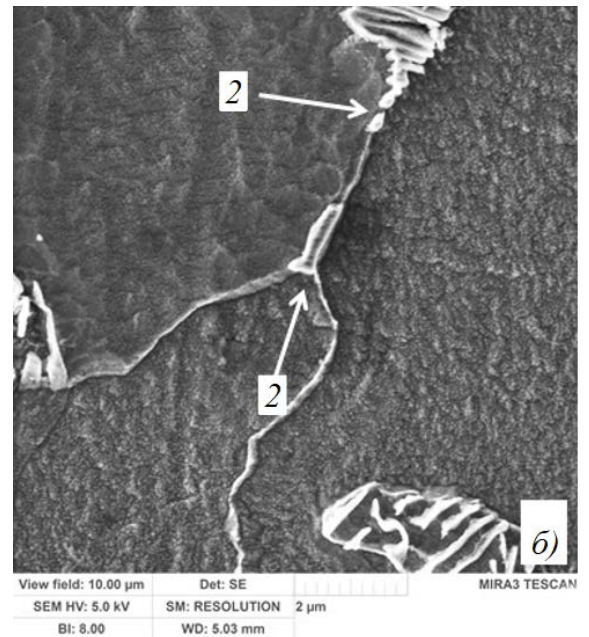
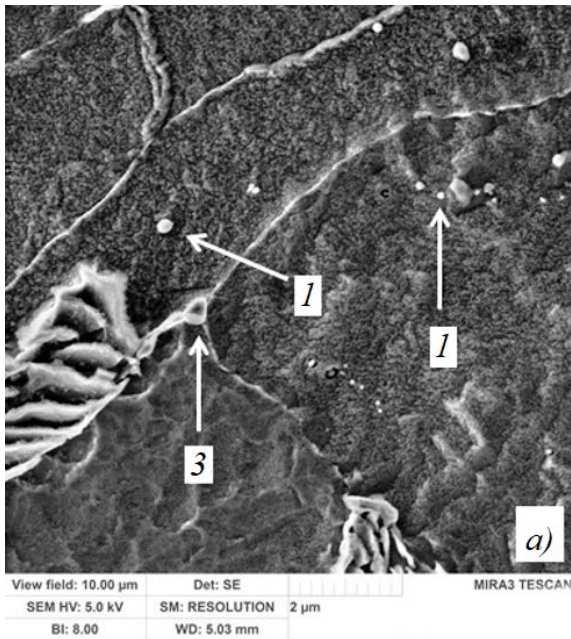


Рис. 6. Выделение третичного цементита в феррите стали 45:

1 – внутри ферритного зерна; 2 – на стыке трех зерен; 3 – выделение ϵ -карбида Fe_2C на третичном цементите

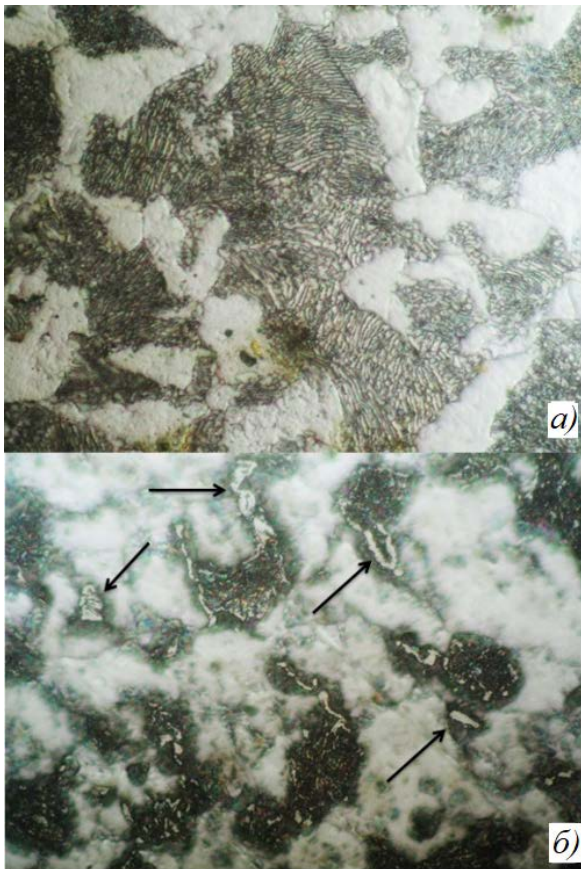


Рис. 7. Структура перлита в стали 20 до (а) и после (б) изотермической выдержки в течение 36 часов при температуре 330 ± 10 °С; $\times 500$, травление нителом

В структуре перлита (см. рис. 7, по черной стрелке) наблюдается выделение карбидной фазы как в виде «подковообразной» окантовки перлитных колоний, так и в виде отдельных изолированных включений внутри перлитных зон. Отдельные зерна перлита полностью превратились в карбидную фазу, предположительно в ϵ -карбид Fe_2C .

На рис. 8 показана исходная первичная структура белого эвтектического чугуна после ускоренной кристаллизации. Из-за высокой скорости кристаллизации структура перлита высокодисперсная и сильно дифференцирована с различной ориентацией колоний ледебурита (рис. 8, d).

На рис. 9, а показано изменение структуры ледебурита после 36 часов изотермической выдержки, на которой ясно видно полное превращение эвтектического перлита в карбидную фазу и полное завершение перитектоидного распада (см. рис. 1).

На рис. 9, б. при большем увеличении хорошо заметно начало растворения карбидных колоний «перлита» в цементитной матрице, которое проявляется в уменьшении степени дисперсности отдельных включений, в их сглаживании, утончении и «округлении» контура включений в сравнении со структурой перлита первичной кристаллизации сплава (см. рис. 9, б). Особенно хорошо заметно ин-

тенсивное дробление (или растворение) протяженных пластин перлита (см. рис. 8, *а*) и их превращение в карбидную фазу (см. рис. 9, *б*). Данный факт свидетельствует о дальнейшем протекании процесса перитектоидного превращения эвтектической структуры белого чугуна в соответствии с диаграммой (см. рис. 1) в стремлении полного растворения карбидизированных колоний перлита в цементитной матрице с последующим образованием однофазного твердого раствора углерода на основании ϵ -карбида Fe_2C .

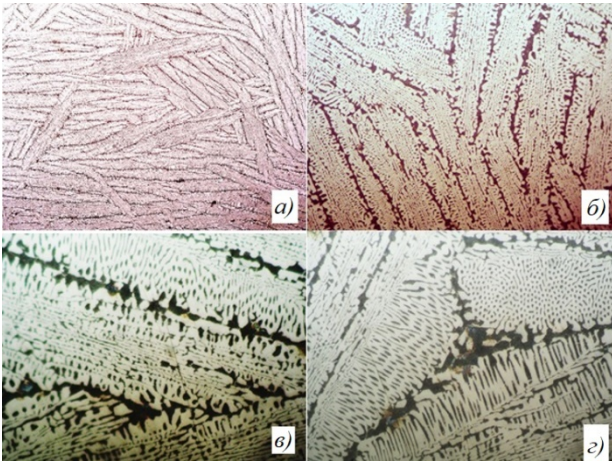


Рис. 8. Первичная структура перлита в эвтектическом белом чугуне: (*а*, $\times 100$); (*б*, $\times 300$); (*в*, $\times 500$); (*з*, $\times 1000$); травление ниталем

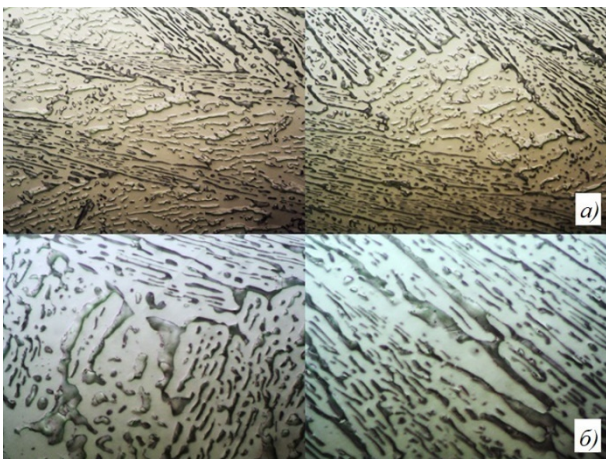


Рис. 9. Структура перлита в эвтектическом белом чугуне после изотермической выдержки в течение 36 часов при температуре $330 \text{ }^\circ\text{C} \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$: (*а* $\times 500$), (*б* $\times 1000$); травление ниталем

Чрезвычайно низкая скорость фазового превращения перлита в ϵ -карбид Fe_2C по перитектоидной реакции в стали 20 объясняется фактически полной заторможенностью про-

цессов диффузии при температуре изотермического отжига $330 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$, а также многокомпонентность стали 20: 0,17...0,24 % C; 0,17...0,37 % Si; 0,35...0,65 % Mn; Ni до 0,25 %; Cr до 0,25 %; Cu до 0,25 %; S до 0,04 %; P до 0,04 %.

На рис. 10 показан график зависимости коэффициента диффузии углерода в Fe_α от температуры [16, рис. 198, стр. 668]. При температуре изотермической выдержки в $330 \text{ }^\circ\text{C}$ коэффициент диффузии углерода $D \sim 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, а при температуре эвтектоидного превращения в $723 \text{ }^\circ\text{C}$ – $D \sim 10^{-2} \text{ м}^2/\text{с}$, т.е. скорость диффузии углерода при эвтектоидном превращении в 10 000 раз выше, чем при перитектоидном превращении.

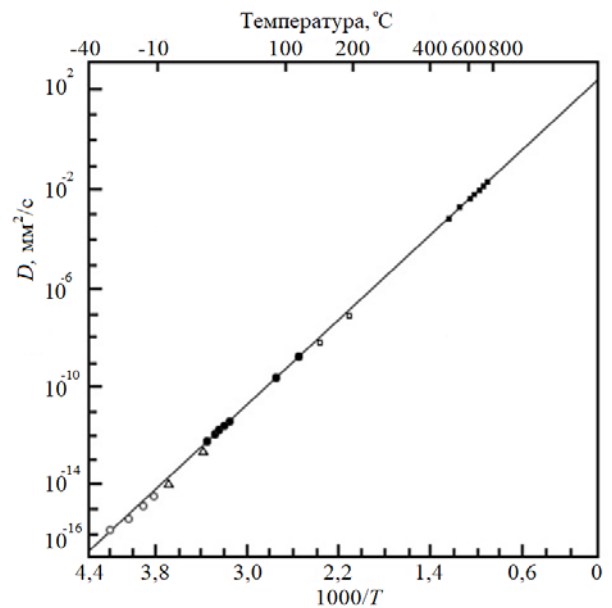


Рис. 10. Зависимость коэффициента диффузии углерода в Fe_α от температуры

Оценка коэффициента самодиффузии железа при изотермической выдержке в $330 \text{ }^\circ\text{C}$ дает еще более впечатляющую разницу.

Коэффициент самодиффузии D чистых металлов в зависимости от температуры определяется известным выражением [17, формула 65, стр. 42]:

$$D = D_0 \exp(-E/RT),$$

где, D_0 – постоянная, определяемая типом кристаллической решетки металла; E – энергия активации самодиффузии; R – газовая постоянная; T – температура.

Рассчитаем коэффициент самодиффузии Fe_α при $330 \text{ }^\circ\text{C}$ на основании данных табл. 2, стр. 39 в [17].

Принимаем для Fe_{α} $D_0 = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$; $E = 251 \text{ КДж}/(\text{г}/\text{ат.})$; $R = 8,314 \text{ Дж}/\text{моль} \cdot \text{К}$; $T = 603 \text{ К}$. Коэффициент самодиффузии Fe_{α} при $330 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет $D^{330} = 3,4 \cdot 10^{-26} \text{ м}^2/\text{с}$.

Коэффициент самодиффузии Fe_{α} при $750 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет (табл. 2, стр. 39 в [17]) $D^{750} = 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$, т.е. скорость самодиффузии железа при $330 \text{ }^\circ\text{C}$ на 9 порядков ниже, чем при температуре эвтектоидного превращения. Фактически кристаллическая решетка железа «неподвижна», т.е. атомы железа совершают равновесное колебание без перемещения, и перитектоидное фазовое превращение протекает только за счет диффузии углерода. Этим фактором объясняется неполнота протекания перитектоидного превращения в стали 20 (см. рис. 7).

Эвтектический белый чугун фактически является двухкомпонентным сплавом в соответствии с диаграммой Fe-C (см. рис. 1), содержание примесных элементов в котором находится на уровне 0,01...0,001 %. Диффузионные потоки углерода практически не блокируются примесными элементами, что ускоряет процесс перитектоидного распада перлита в белом эвтектическом чугуне (см. рис. 9).

Выводы

1. Теоретически и экспериментально доказано низкотемпературное карбидное перитектоидное фазовое превращение в системе сплавов Fe-C как результат взаимодействия твердых растворов феррита и цементита при температуре $382 \text{ }^\circ\text{C}$ с образованием твердого раствора на основе ϵ -карбида Fe_2C с широкой областью гомогенности.

2. Перитектоидное превращение перлита в твердый раствор на основе ϵ -карбида Fe_2C чувствительно к химическому составу сплава. Элементы, тормозящие процесс диффузии углерода (Cr, Ni, Cu) блокируют процесс превращения, а Si и Mn – ускоряют фазовое превращение, что дает возможность целенаправленного управления процессом перитектоидного превращения.

3. Образование на пластинках цементита перлита нановключений и оболочек из ϵ -карбида Fe_2C дает возможность прямого воздействия на свойства перлита за счет его термической обработки, что впервые ставит вопрос о разработке нового вида низкотемпературной термической обработки перлита, прежде всего для низкоуглеродистых сталей, для повышения их свойств.

4. Карбидообразование перлита в эвтектическом белом чугуне фактически переводит данный тип чугуна, как естественного композиционного материала, в класс композиционных структур карбид-карбид, в котором и матрица (твердый раствор углерода на основе цементита Θ - Fe_3C) и упрочняющий компонент (твердый раствор углерода на основе ϵ -карбида Fe_2C) представляют собой карбидную структуру.

5. Получение карбид-карбидной структуры в эвтектическом белом чугуне за счет протекания перитектоидного превращения открывает возможности создания нового класса дешевых и эффективных износостойких материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Изотов, В.И., Утевский, Л.М. О структуре мартенситных кристаллов высокоуглеродистой стали. // Физика металлов и металловедение. – 1968. – Т. 25, №1. – С. 98 – 109.
2. Волков, В.А., Ульянов, А.И., Чулкина, А.А., Елькин, И.А. Механизмы формирования фаз при механосинтезе сплавов Fe-C. // Химическая физика и мезоскопия. – 2018. – Т.20, №4. – С. 502 – 507.
3. Давыдов С. В. Низкотемпературное карбидное превращение в перлите среднеуглеродистых сталей. // Сталь. – 2020. – № 9. – С. 39 – 46.
4. Давыдов С.В. Карбидное превращение перитектоидного типа в Fe-C сплавах. // Металлургия машиностроения. – 2020. – №4. – С. 17 – 26.
5. Цементит в углеродистых сталях: коллективная монография // под ред. В.М. Счастливцева. – Екатеринбург: изд. УМЦ УПИ, 2017. – 380 с.
6. Баринов, В.А., Казанцев, В.А., Суриков, В.Т. Температурные исследования механосинтезированного цементита. // Физика металлов и металловедение. – 2014. – Т.115, №6. – С. 614 – 623.
7. Баринов, В.А., Цурин, В.А., Казанцев, В.А., Суриков, В.Т. Карбонизация α -Fe при механосинтезе. // Физика металлов и металловедение. – 2014. – Т.115, №1. – С. 57 – 73.
8. Баринов, В.А., Протасов, А.В., Суриков, В.Т. Исследование механосинтезированного χ -карбида Хэгга. // Физика металлов и металловедение. – 2015. – Т.116, №8. – С. 835 – 845.
9. Воронин, В.И., Бергер, И.Ф., Горностырев, Ю.Н., Урцев, В.Н., Кузнецов, А.Р., Шмаков, А.В. Состав цементита в зависимости от температуры. In-situ нейтронография и результаты ab-initio расчетов. // Письма в ЖЭТФ-2010. – Т. 91, вып. 3. – С. 154 – 157.
10. Захаров, А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. – М.: Металлургия, 1978. – 296 с.

11. Косолапова, Т.Я. Карбиды. – М.: Металлургия, 1968. – 300 с.
12. Жуков, А.А. О диаграмме состояния сплавов системы Fe-C. // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 1988. – №4. – С. 2 – 9.
13. Окишев Ю.К. Анализ возможности перераспределения атомов углерода в решетке цементита. // *Вестник ЮУрГУ, Серия «Металлургия»*. – 2011. – вып. 17, №36. – С. 56 – 60.
14. Медведева, Н.И., Карькина, Л.Е., Ивановский, А.Л. Влияние эффектов атомного разупорядочения и нестехиометрии по углеродной подрешетке на зонную структуру цементита Fe₃C. // *Физика металлов и металловедение*. – 2003. – Т.96, №5. – С. 16 – 20.
15. Jae Hoon Jang, In Gee Kim, H. K. D. H. Bhadeshia. ϵ -carbide in Alloy Steels: First-principles Assessment // *Scripta Materialia*, 2010, v. 63. – P. 121 – 123.
16. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Наука, 1978. – 790 с.
17. Бокштейн, Б.С. Диффузия в металлах. – М.: Металлургия, 1978. – 248 с.

REFERENCES

1. Izotov, V.I., Utevsky, L.M. On structure of martensite crystals of high-carbon steel. // *Metal Physics and Metal Science*. 1968. – Vol.25, No.1. – pp. 98-109.
2. Volkov, V.A., Uliyanov, A.I., Chulkina, A.A., Elkin, I.A. mechanisms of phase formation at mechano-synthesis Fe-C alloys. // *Chemical Physics and Mesoscopy*. – 2018. – Vol.20, No. 4. – pp. 502 – 507.
3. Davydov, S.V. Low-temperature carbide transformation in pearlite of medium-carbon steels. // *Steel*. – 2020. – No.9. – pp. 39-46.
4. Davydov, S.V. Carbide transformation of peritectoid type in Fe-C alloys. – *Mechanical Engineering Metallurgy*– 2020. – No.4. – pp. 17-26.
5. *Cementite in Carbon Steels: group monograph* // under the editorship of V.M. Schastlitsev. – Yekaterinburg: UMC UPI Publishers, 2017. – pp. 380.

6. Barinov, V.A., Kazantsev, V.A., Surikov, V.T. Temperature investigations of mechano-synthesized cementite. // *Metal Physics and Metal Science*. – 2014. – Vol.115, No.6. – pp. 614-623.
7. Barinov, V.A., Tsurin, V.A., Kazantsev, V.A., Surikov, V.T. α -Fe carbonization at mechano-synthesis. // *Metal Physics and Metal Science*. – 2014. – Vol.115, No.1. – pp. 57-73.
8. Barinov, V.A., Protasov, A.V., Surikov, V.T. Investigation of mechano-synthesized Hagg χ -carbide. // *Metal Physics and Metal Science*. – 2015. – Vol.116, No.8 – pp. 835-845.
9. Voronin, V.I., Berger, I.F., Gornostyrev, Yu.N., Urtsev, V.N., Kuznetsov, A.R., Shmakov, A.V. Cementite structure depending on temperature. In-situ neutronography and results of ab-initio calculations. // *Letters to ZhETF-2010*, Vol.91, issue3. – pp. 154-157.
10. Zakharov, A.M. Diagrams of double and triple system states. – М.: Metallurgy, 1978. – pp. 296.
11. Kosolapova, T.Ya. Carbides. – М.: Metallurgy, 1968. – pp. 300.
12. Zhukov, A.A. On diagram of state for alloys of Fe-C system. // *Metal Science and Metal Thermal Treatment*. – 1988. – No.4. – pp. 2-9.
13. Okishev, K.Yu. Possibility analysis of carbon atoms redistribution in cementite lattice. // *Bulletin of SUrSU, “Metallurgy” Series*. – 2011. – issue 17, No.36. – pp. 56-60.
14. Medvedeva, N.I., Karkina, L.E., Ivanovsky, A.L. Impact of atomic disorder and non-stoichiometry on carbon sublattice upon area structure of cementite Fe₃C. // *Metal Physics and Metal Science*. – 2003. – Vol.96, No.5. – pp. 16-20.
15. Jae Hoon Jang, In Gee Kim, H. K. D.H. Bhadeshia. ϵ -carbide in Alloy Steels: First-principles Assessment // *Scripta Materialia*, 2010, v. 63. – P.121–123.
16. Kittel, Ch. *Introduction into Solid Physics*. – М.: Science, 1978. – pp. 790.
17. Bockstein, B.S. *Diffusion in Metals*. – М.: Metallurgy, 1978. – pp. 248.

Рецензент д.т.н.
Александр Николаевич Прокофьев

