

УДК 54.055+54.01+669-1

## О РОЛИ НИКЕЛЯ В ФОРМИРОВАНИИ ФАЗ ВЫСОКОХРОМИСТЫХ СПЛАВОВ СОСТАВА ЦЕМЕНТИТА ПРИ МЕХАНОСИНТЕЗЕ И ПОСЛЕДУЮЩИХ ОТЖИГАХ

© 2019 г. А. Л. Ульянов<sup>1</sup>\*, А. И. Ульянов<sup>1</sup>, А. А. Чулкина<sup>1</sup>, В. А. Волков<sup>1</sup>, А. В. Загайнов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Удмуртский федеральный исследовательский центр”  
Уральского отделения Российской академии наук, Ижевск, Россия

\*E-mail: ulyanov@udman.ru

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

После доработки 16.12.2018 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

Методами рентгеновской дифракции, мёссбауэровской спектроскопии и магнитных измерений исследованы фазовые превращения и особенности перераспределения легирующих элементов Ni и Cr в высокохромистых сплавах состава цементита в результате механосинтеза, после средне и высокотемпературных отжигов.

DOI: 10.1134/S036767651906036X

### ВВЕДЕНИЕ

Важной структурной составляющей простых и легированных углеродистых сталей является цементит, который в значительной степени определяет их прочностные и другие физические свойства. Влияние легирующих элементов на процессы формирования фаз и, в частности, цементита в условиях механосинтеза в настоящее время изучено недостаточно полно. Получение цементита, легированного карбидообразующим (Cr) или некарбидообразующим (Ni) элементами, в процессе механосинтеза и последующих отжигов сплавов состава цементита, обсуждено в работах [1–3]. Представляет интерес исследование влияния Ni на процессы формирования фаз в условиях механосинтеза и последующих отжигов сплавов состава высокохромистого цементита.

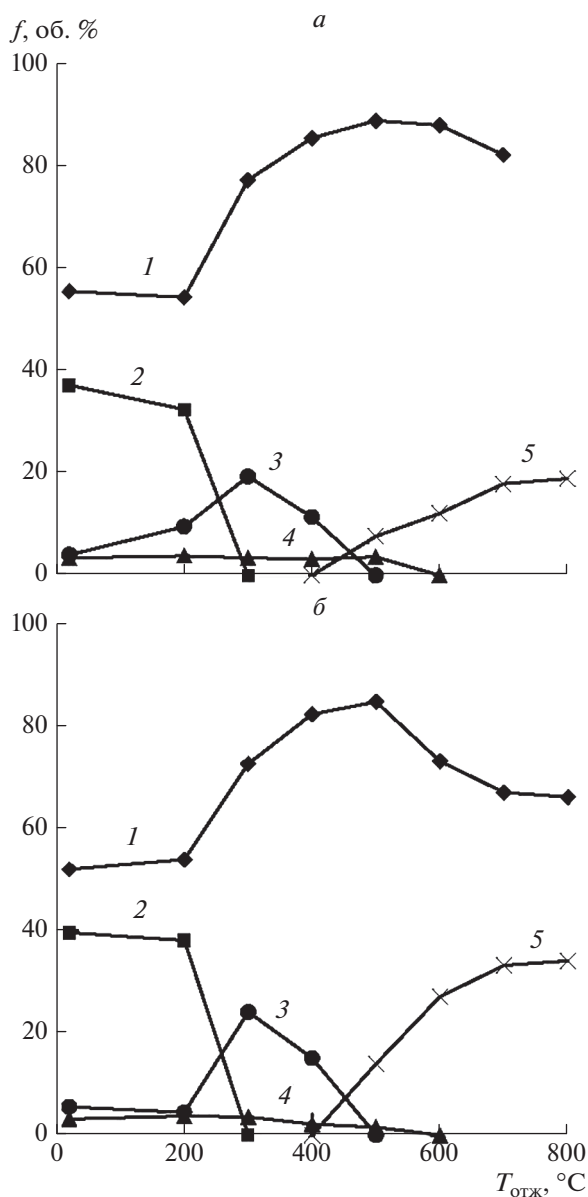
### ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы состава цементита  $(\text{Fe}_{0.9-x}\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_x)_{75}\text{C}_{25}$ , где  $x = 0, 0.05$  и  $0.10$ , были приготовлены методом механосплавления (МС) порошков карбонильного железа марки ОСЧ 13-2 чистотой 99.98%, никеля и хрома чистотой 99.9%, графита чистотой 99.99% в шаровой планетарной мельнице “Pulverisette-7” в атмосфере аргона в течение 16 ч. Отжиг порошковых образцов проводили в течение 1 ч в атмосфере аргона на установке по измерению температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$ . Рентгеновские исследования выполняли на дифрактометре Miniflex 600 в  $\text{CoK}_\alpha$  излу-

чении. Мёссбауэровские спектры снимали при температуре жидкого азота ( $T = 77$  К) на спектрометре ЯГРС-4М в режиме постоянных ускорений с источником резонансного  $\gamma$ -излучения  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ . Из спектров восстанавливали функции распределения сверхтонких магнитных полей с использованием обобщенного регуляризованного алгоритма решения обратных некорректных задач [4].

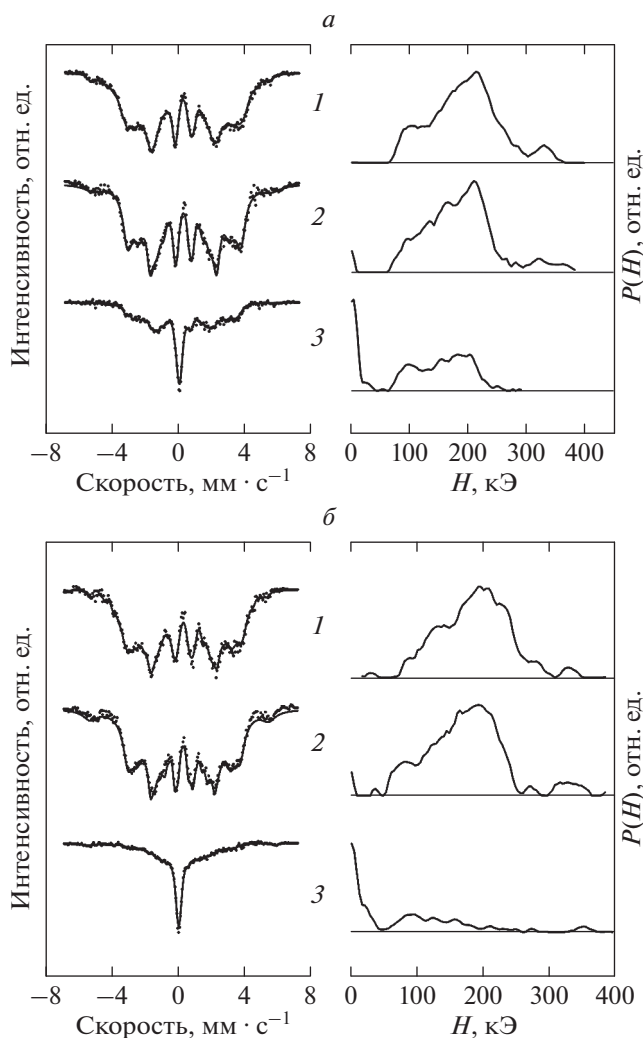
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены данные рентгенофазового анализа сплавов  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.05})_{75}\text{C}_{25}$  и  $(\text{Fe}_{0.80}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.10})_{75}\text{C}_{25}$  в зависимости от температуры отжига. Из рисунка видно, что в механически сплавленных образцах обоих составов содержится 51–57 об. % цементита, 37–39 об. % аморфной фазы и незначительное количество  $\alpha$ -Fe и  $\chi$ - $\text{Fe}_5\text{C}_2$ . На рис. 2а, 2б представлены результаты мёссбауэровской спектроскопии сплавов после МС (спектры 1). Как и в случае рентгенофазового анализа, мёссбауэровские данные свидетельствуют о том, что основную долю в образце составляет легированный цементит, максимум функции  $P(H)$  которого приходится на поле  $H \approx 200$  кЭ. Другие фазы также находят отражение на спектрах и функциях  $P(H)$  исследуемых сплавов (одна из наиболее интенсивных компонент при  $H \approx 100$  кЭ для  $\chi$ - $\text{Fe}_5\text{C}_2$  и  $H \approx 330$  кЭ для  $\alpha$ -Fe). Распределение функции  $P(H)$  для аморфной фазы лежит в интервале полей от 200 до 300 кЭ. Одновременно с фазовыми превращениями при МС происходят процессы распределения легирующих элементов



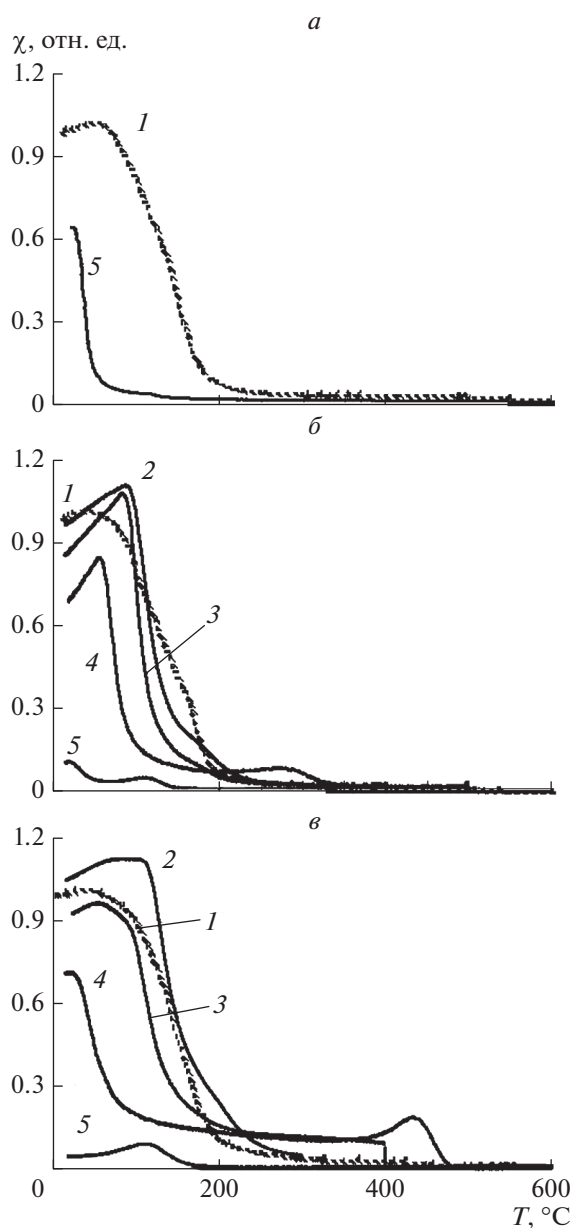
**Рис. 1.** Зависимость фазового состава сплавов от температуры отжига: *a* –  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.05})_{75}\text{C}_{25}$  и *б* –  $(\text{Fe}_{0.80}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.10})_{75}\text{C}_{25}$ . Фазы: 1 – цементит, 2 – аморфная фаза, 3 –  $\chi$ -карбид, 4 – феррит,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

Сг и Ni между фазами. Однако из-за слабого влияния атомов Ni в ближайшем окружении атома Fe на среднее сверхтонкое магнитное поле в решетке цементита [3] существенных отличий в функции  $P(H)$  для исследуемых составов не обнаруживается. Тем не менее из рис. 2*a* и 2*б* (спектры 1) видно, что распределение функции  $P(H)$  цементита обоих сплавов лежит в довольно широком интервале полей, что обусловлено высоким легированием их хромом. Обнаружить легирование сплавов атомами Ni можно с помощью магнитных измерений. На рис. 3 представлены зависимости отно-



**Рис. 2.** Спектры Мёссбауэра и функции  $P(H)$  сплава составов: *a* –  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.05})_{75}\text{C}_{25}$  и *б* –  $(\text{Fe}_{0.80}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.10})_{75}\text{C}_{25}$ : 1 – механосинтез; 2 – отжиг при 500°C; 3 – отжиг при 800°C.

сительной магнитной восприимчивости сплавов от температуры. При переходе ферромагнитных фаз через точку Кюри ( $T_C$ ) на кривых зависимостей  $\chi(T)$  появляются максимумы или перегибы, по температуре которых можно судить о легировании фаз теми или иными элементами. Известно, что легирование Сг понижает, а легирование Ni повышает  $T_C$  цементита [2, 3]. Кривые 1 на рис. 3, полученные при нагреве образцов, имеют растянутые по температуре измерения максимумы и отражают переход через точку Кюри сформировавшихся при МС цементита и аморфной фазы. При этом положение максимума по оси абсцисс с увеличением содержания Ni от  $x = 0$  до  $x = 0.1$  остается практически неизменным ( $T_C \approx 60^\circ\text{C}$ ). Это означает, что цементит легирован в основном хромом, небольшое количество никеля тоже может



**Рис. 3.** Зависимости  $\chi(T)$  механосинтезированных сплавов  $(\text{Fe}_{0.90-x}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_x)_{75}\text{C}_{25}$ , где  $a-x=0$ ;  $б-x=0.05$ ;  $в-x=0.10$  от температуры нагрева (кривые 1) и температуры охлаждения тех же образцов, но после отжига при температурах: 300 (кривые 2); 400 (3); 500 (4); 800°C (5).

быть растворено в цементите, но его влияние на поведение кривых зависимостей  $\chi(T)$  сплавов в состоянии после МС проследить трудно.

При  $T_{\text{отж}} = 300^\circ\text{C}$  аморфная фаза сплавов кристаллизуется с формированием цементита и  $\chi$ -карбида (кривые 1–3 на рис. 1). При этом из рис. 3в видно, что кривая 2 зависимости  $\chi(T)$  вблизи максимума имеет два перегиба. Это озна-

чает, что в сплаве содержится цементит с различными значениями температуры Кюри и, следовательно, с различным легированием. Первый перегиб со стороны более низких температур соответствует цементиту, легированному хромом, а второй, находящийся в области более высоких температур – цементиту, обогащенному никелем, который появился в результате кристаллизации аморфной фазы, содержащей значительную часть атомов Ni. Необходимо отметить, что при  $x = 0.05$  (рис. 3б) второй перегиб на кривых 2 и 3 проявляется слабо из-за малого содержания в сплаве Ni.

При отжигах в интервале температур от 400 до 500°C протекают два процесса. Это превращение  $\chi$ -карбида в цементит и распад обогащенного Ni цементита, образовавшегося в результате кристаллизации аморфной фазы. Второй процесс протекает гораздо медленнее первого, и поэтому содержание цементита при  $T_{\text{отж}} = 500^\circ\text{C}$  становится максимальным (кривые 1 на рис. 1). При этой же температуре отжига практически полностью исчезает обогащенный никелем цементит, о чем свидетельствует отсутствие второго перегиба на кривых 4 зависимостей  $\chi(T)$  на рис. 3. При этом высвободившиеся атомы Ni сегрегируют на границы зерен фаз и формируют с атомами железа и углерода аустенит (кривые 5, рис. 1), количество которого при  $T_{\text{отж}} = 800^\circ\text{C}$  достигает 20 и 38 об. % для составов  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.05})_{75}\text{C}_{25}$  и  $(\text{Fe}_{0.80}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.10})_{75}\text{C}_{25}$ , соответственно. Необходимо отметить, что аустенит легирован Ni неоднородно. Часть аустенита, содержание Ni в котором  $< 30$  ат. %, находится в парамагнитном (при температурах ниже  $-196^\circ\text{C}$ ) состоянии (составляющая при  $H = 0$  кЭ на рис. 2а, 2б, спектры 2). Другая часть аустенита, содержание Ni в котором  $> 30$  ат. %, находится в ферромагнитном состоянии [5] с температурой Кюри  $\sim 450^\circ\text{C}$  для состава  $(\text{Fe}_{0.80}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.10})_{75}\text{C}_{25}$  (рис. 3в, кривая 4) и  $\sim 280^\circ\text{C}$  для состава  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.05})_{75}\text{C}_{25}$  (рис. 3б, кривая 4). В функциях  $P(H)$  (спектры 2 на рис. 2а, 2б) интервалы полей  $H$  ферромагнитного аустенита и цементита перекрываются и разделить их невозможно. Распад обогащенного Ni цементита, перераспределение атомов легирующих элементов при отжигах приводит к увеличению степени легирования оставшегося цементита хромом. В результате по мере увеличения температуры отжигов происходит небольшое смещение максимумов кривых 4 по сравнению с кривыми 3 на рис. 3 в сторону более низких температур измерения. При дальнейшем увеличении температуры отжига происходит распад сохранившихся областей цементита, слабо легированных никелем. Следует заметить, что чем выше содержание Ni в сплаве, тем выше интенсивность распада цементита в области высоких температур отжига (кривые 1 на

рис. 1а, 1б). Распад цементита при высокотемпературных отжигах способствует дальнейшему приросту количества аустенита в образце.

Мёссбауэровский фазовый анализ качественно подтверждает рентгеноструктурные исследования. В частности, из спектров 3 (рис. 2а и 2б) видно, что после отжига сплавов при 800°С аустенит находится частично в парамагнитном состоянии (составляющая при  $H = 0$  кЭ). Широкое распределение полей в интервале от 50 до 300 кЭ можно приписать наличию в образце двух фаз: легированному Cr цементиту и легированному Ni ферромагнитному аустениту, функции  $P(H)$  которых лежат в одном и том же интервале полей. При этом для ферромагнитного аустенита  $T_C \approx 100^\circ\text{C}$  (кривые 5 на рис. 3б, 3в), а  $T_C$  легированного хромом цементита лежит в области отрицательных температур.

### ВЫВОДЫ

1. Показано, что в результате механосинтеза порошков состава  $(\text{Fe}_{0.9-x}\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_x)_{75}\text{C}_{25}$ , где  $x = 0.05$  и  $0.10$ , в образцах содержатся фазы: цементит, аморфная фаза, а также некоторое количество  $\chi$ -карбида и  $\alpha$ -Fe. Цементит после механосинтеза легирован 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. Цементит, сформиро-

вавшийся в процессе механосинтеза, легирован в основном хромом. Цементит, появившийся в результате кристаллизации аморфной фазы, легирован и хромом и никелем.

3. Легирование сплава никелем приводит к образованию аустенита, который после высокотемпературных отжигов играет роль связующей фазы в композите цементит–аустенит.

Работа выполнена в рамках НИР рег. № АААА-А17-117022250038-7 государственного задания ФАНО и при частичной поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН, проект № 18-10-2-21.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чулкина А.А., Ульянов А.И., Ульянов А.Л. и др. // ФММ. 2015. Т. 116. № 1. С. 21; Chulkina A.A., Ulyanov A.I., Ulyanov A.L. et al. // Phys. Met. Metallography. 2015. V. 116. № 1. P. 19.
2. Чулкина А.А., Ульянов А.И., Загайнов А.В. и др. // ФММ. 2015. Т. 116. № 3. С. 309; Chulkina A.A., Ulyanov A.I., Zagainov A.V. et al. // Phys. Met. Metallography. 2015. V. 116. № 3. P. 293.
3. Ульянов А.И., Чулкина А.А., Волков В.А. и др. // ФММ. 2017. Т. 118. № 7. С. 725; Ulyanov A.I., Chulkina A.A., Volkov V.A. et al. // Phys. Met. Metallography. 2017. V. 118. № 7. P. 691.
4. Voronina E.V., Ershov N.V., Ageev A.L., Babanov Yu.A. // Phys. Stat. Sol. B. 1990. V. 160. P. 625.
5. Шабашов В.А., Сагарадзе В.В., Литвинов А.В., Заматовский А.Е. // ФММ. 2015. Т. 116. № 9. С. 918; Shabashov V.A., Sagaradze V.V., Litvinov A.V., Zamatovskii A.E. // Phys. Met. Metallography. 2015. V. 116. № 9. P. 869.