

07,05

Механосинтезированный сплав $(\text{Fe,Cr,Si})_{75}\text{C}_{25}$: фазовый состав и перераспределение легирующих элементов в результате термических воздействий

© А.А. Чулкина, А.И. Ульянов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,
Ижевск, Россия

E-mail: chulkina@udman.ru

Поступила в Редакцию 24 июля 2024 г.

В окончательной редакции 29 ноября 2024 г.

Принята к публикации 29 декабря 2024 г.

Методами рентгеновской дифракции, дифференциальной сканирующей калориметрии и магнитных измерений проведен структурно-фазовый анализ сплавов состава $(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Si}_y)_{75}\text{C}_{25}$, где $x = 0.05, 0.10$, $y = 0.01, 0.03$, в состоянии после механосинтеза и последующих отжигов. В процессе механосинтеза формируется большое количество рентгеноаморфной фазы, которая при отжиге кристаллизуется в два этапа. Одним из компонентов ее кристаллизации является цементит. После первого этапа кристаллизации (температура отжига до 500°C) концентрация хрома в цементите практически не зависит от содержания кремния, а определяется только содержанием хрома в сплавах. В результате второго этапа кристаллизации остаточной рентгеноаморфной фазы и отжига при 800°C формируется достаточно однородный легированный цементит, концентрация хрома в котором определяется как содержанием Cr, так и содержанием Si в сплавах.

Ключевые слова: механосинтез, наноструктурные материалы, фазовые переходы, фазовый состав, отжиги, перераспределение легирующих элементов.

DOI: 10.61011/FTT.2025.03.60266.204

1. Введение

Цементит, являясь метастабильной фазой, повсеместно входит в состав промышленных сталей, оказывая существенное влияние на их механические свойства [1]. Однако в таких сталях практически всегда цементит по химическому составу отличается от стехиометрического соотношения Fe_3C . Он может быть легирован карбидообразующими элементами, например хромом. Легирование сталей хромом значительно повышает термическую стабильность цементита [2]. Кроме того, хром увеличивает ударную вязкость и коррозионную стойкость сталей. Но одновременно легирование сталей этим элементом вносит некоторые негативные моменты в свойства сталей — уменьшает их пластичность и коэффициент линейного расширения.

Стали легируют и некарбидообразующими элементами. Считается, что они, находясь в твердом растворе, карбидов не образуют, но понижают их устойчивость, способствуя графитизации сталей. К таким элементам относят кремний. Кремний, как и хром, повышает прочность, твердость и электросопротивление сталей. Кремний способствует повышению жаростойкости и предела упругости стали. Кремний играет особую роль в углеродистых, особенно мартенситных, сталях. Он способствует задержке роста выделений цементита [3,4]. В [5] показано, что в стали $\text{Fe}-1.5\text{Cr}-1.0\text{C}$ при содержании кремния от 0.42 до 0.71 wt.% вокруг частиц

цементита образуется слой из атомов Si, который препятствует диффузии атомов углерода и росту включений цементита.

В [6–8] представлены результаты численного моделирования влияния Si на энергию образования цементита. В этих работах изучены варианты замещения кремнием позиций как атомов железа, так и атомов углерода. Получено, что для всех положений атомов Si в ячейке цементита парциальная энтальпия положительна. Из этого следует, что кремний должен находиться в твердом растворе ОЦК-Fe, а не в решетке цементита. Тем не менее, выводы, полученные из теоретических расчетов, требуют экспериментальной проверки. Оказалось, что получить экспериментально легированный кремнием цементит удастся. В [9] методами просвечивающей электронной микроскопии и атомно-зондовой томографии была исследована нанокристаллическая сталь состава $\text{Fe}_{89.57}\text{Mn}_{1.82}\text{Cr}_{1.28}\text{Mo}_{0.14}\text{V}_{0.09}\text{C}_{4.34}\text{Si}_{2.76}$ at.%. Обнаружено, что в результате часового отпуска при 400°C частицы цементита образуются из твердого раствора без перераспределения легирующих элементов. После такого отпуска средняя концентрация кремния в цементите составила 3.14 at.%, а в феррите — 3.44 at.%. Получасовой отпуск при температуре 450°C снижает содержание Si в цементите до 2.11 at.%, а часовой при 550°C — практически до нуля. Таким образом, кремний в процессе отжигов при температуре 550°C и выше быстро диффундирует из цементита.

Легируемый кремнием цементит получали и методом интенсивной пластической деформации, в частности, механосинтезом (МС) в шаровой планетарной мельнице [10]. Из анализа устойчивости цементита по мере увеличения содержания Si в сплавах на основе $\text{Fe}_{75}\text{C}_{25}$ был сделан вывод о том, что цементит, полученный в условиях МС, легирован кремнием. Стабильность цементита к термическим воздействиям в кремнийсодержащих сплавах может быть обеспечена введением в его состав хрома [2].

Целью настоящей работы является исследование формирования фаз и закономерностей перераспределения легирующих элементов Cr и Si между фазами в процессе нагрева и отжига механосинтезированных нанокристаллических сплавов состава $(\text{Fe,Cr,Si})_{75}\text{C}_{25}$.

2. Образцы и методы исследования

Сплавы с составом цементита $(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Si}_y)_{75}\text{C}_{25}$, где $x = 0.05$ и 0.10 , $y = 0.01$ и 0.03 , были приготовлены из порошков карбонильного Fe марки ОСЧ 13-2 (чистота 99.98 %), Cr (99.9 %), Si (99.999 %) и гексагонального графита (99.99 %). Исходная смесь порошков подвергалась высокоэнергетичному воздействию в защитной атмосфере аргона в шаровой планетарной мельнице Pulverisette-7. Удельная мощность мельницы при скорости вращения платформы 74 rad/c равна 2 W/g. За счет принудительного воздушного охлаждения разогрев размольных сосудов, мелющих шаров и порошка во время работы мельницы не превышал 60 °C. Масса исходной смеси порошков равнялась 10 g. Отношение массы мелющих шаров диаметром 8 mm к массе загружаемого порошка было 7:1. Намол со стенок размольных сосудов объемом 45 cm³ из стали ШХ-15 и поверхности шаров из того же материала при времени МС 16.5 h не превышал 3–4 wt.%.

Механосинтезированные образцы отжигали в атмосфере аргона на установке по измерению температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$. Амплитуда зондирующего переменного магнитного поля была равна 1.25 A/cm, частота — 120 Hz. Зависимость $\chi(T)$ измеряли в процессе нагрева до заданной температуры, часовой выдержки и охлаждения образца до комнатной температуры. Величина магнитной восприимчивости на графиках приведена в относительных единицах χ/χ_{20} , где χ — текущее, а χ_{20} — измеренное в процессе нагрева при 20 °C значение магнитной восприимчивости образца.

Рентгеновские дифрактограммы были получены на дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku) в CoK_α -излучении в геометрии Брэгга–Брентано со скоростью 2 deg/min. Температура измерения — комнатная. Количественный рентгенофазовый анализ проводили с использованием пакета программ [11]. Величину микродеформаций решеток $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ определяли, используя модифицированный

метод Уоррена–Авербаха [12], по формуле

$$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = \frac{\beta_G^\Phi}{2\sqrt{2\pi}l_0 \lg \theta_0},$$

где θ_0 — положение максимума пика, $l_0 = \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}$, H, K, L — индексы кристаллографических плоскостей, β_G^Φ — интегральная ширина гауссовой компоненты физического уширения профиля линий (в радианах). Физическую ширину линий рассчитывали по формуле $\beta_G^\Phi = \sqrt{(\beta_G^e)^2 - (\beta_G^i)^2}$, где β_G^e и β_G^i — соответственно экспериментальная и инструментальная ширины. В качестве эталона для определения инструментального уширения линий использовали дифрактограмму α -SiO₂, полученную в тех же режимах регистрации, что и дифрактограммы образцов.

Зависимость коэрцитивной силы H_c от температуры измерения T измеряли на вибрационном магнитометре с максимальным намагничивающим полем 13 kA/cm. Температуру измерения снижали, начиная от комнатной, до — 196 °C.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на установке DSC 404 C Pegasus фирмы Netzsch с рабочим диапазоном температур от 30 до 1500 °C. Эксперименты выполняли в корундовых тиглях в защитной атмосфере аргона (после предварительной откачки рабочей камеры до 10^{−3} Pa).

Режимы термической обработки исследуемых механосинтезированных образцов приведены в табл. 1.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены для примера рентгеновские дифрактограммы сплавов Cr₅Si₃ и Cr₁₀Si₃ после МС, а также последующих отжига при температурах $T_{\text{анн}} = 500, 600$ и 800 °C. Полученный в результате обработки рентгеновских данных фазовый состав низкокремнистых сплавов $(\text{Fe}_{0.99-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{0.01})_{75}\text{C}_{25}$ и сплавов с повышенным содержанием кремния $(\text{Fe}_{0.97-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{0.03})_{75}\text{C}_{25}$, где $x = 0.05$ и 0.10 , в зависимости от температуры отжига представлен, соответственно, в табл. 2 и на рис. 2. Сравним полученные результаты для механосинтезированных сплавов (в таблице и на рисунке такое состояние обозначено как отжиг при комнатной температуре $T_{\text{анн}} = 20$ °C). В отличие от низкокремнистых сплавов, в которых формируется порядка 36–39 vol.% цементита и 10–17 vol.% χ -карбида (Fe_5C_2), в сплавах с повышенным содержанием кремния наблюдается обратное соотношение этих фаз: до 39 vol.% карбида Хэгга и только 9–11 vol.% цементита. Сформировавшейся в интерфейсных зонах разупорядоченной рентгеноаморфной фазы (РАФ) во всех сплавах много, от 40 до 58 vol.%. Несколько процентов приходится на α -Fe (или феррит — твердый раствор углерода и

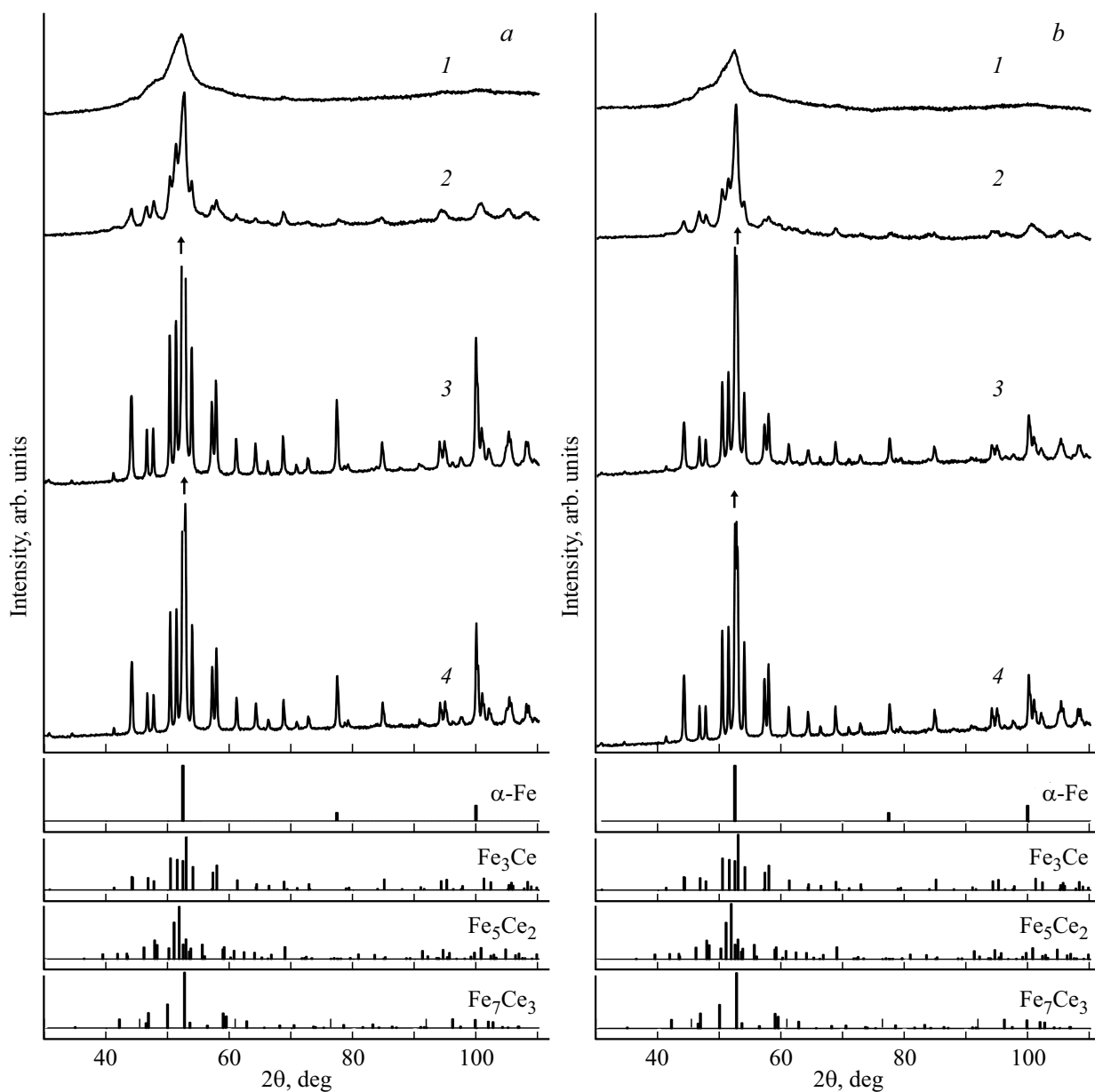


Рис. 1. Дифрактограммы сплавов Cr5Si3 (a) и Cr10Si3 (b) после МС (1) и отжига при температурах $T_{\text{анн}}$: 2 — 500, 3 — 600, 4 — 800 °C.

Таблица 1. Атомный состав и режимы термической обработки образцов сплавов

Атомный состав сплава	Обозначение сплава в тексте статьи	Режимы термической обработки образцов				
		Отжиг на установке по измерению $\chi(T)$			DSC	
		Скорость нагрева, deg/min	Температура отжига, $T_{\text{анн}}$, °C	Время выдержки, h	Скорость нагрева, deg/min	Диапазон изменения температуры, °C
$(\text{Fe}_{0.94}\text{Cr}_{0.05}\text{Si}_{0.01})_{75}\text{C}_{25}$	Cr5Si1	30	200–800	1	10	40–700
$(\text{Fe}_{0.92}\text{Cr}_{0.05}\text{Si}_{0.03})_{75}\text{C}_{25}$	Cr5Si3					
$(\text{Fe}_{0.89}\text{Cr}_{0.10}\text{Si}_{0.01})_{75}\text{C}_{25}$	Cr10Si1					
$(\text{Fe}_{0.87}\text{Cr}_{0.10}\text{Si}_{0.03})_{75}\text{C}_{25}$	Cr10Si3					

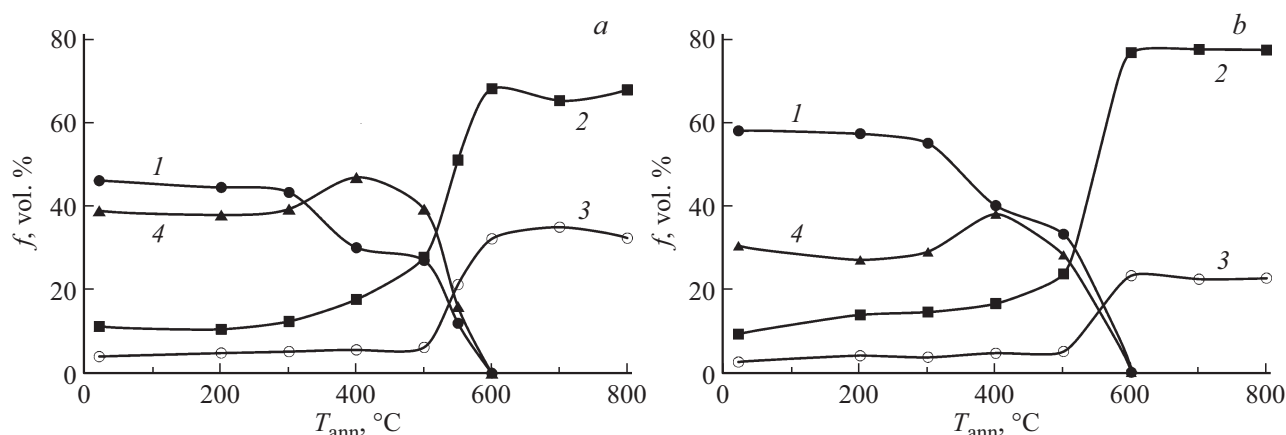


Рис. 2. Зависимость от температуры отжига T_{ann} фазового состава сплавов Cr5Si3 (a) и Cr10Si3 (b). Фазы: 1 — рентгеноаморфная фаза (РАФ), 2 — цементит, 3 — феррит, 4 — Fe_5C_2 (после отжига при $T_{\text{ann}} = 400\text{--}500^\circ\text{C}$: $\text{Fe}_5\text{C}_2 + \text{Fe}_7\text{C}_3$).

Таблица 2. Фазовый состав образцов сплавов $(\text{Fe}_{0.99-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{0.01})_{75}\text{C}_{25}$ после МС и отжига

$T_{\text{ann}}, ^\circ\text{C}$	Фазы сплавов			
	$\alpha\text{-Fe}$, vol.% ± 1	Fe_3C , vol.% ± 1	Fe_5C_2 , vol.% ± 1	РАФ, vol.% ± 1
$(\text{Fe}_{0.94}\text{Cr}_{0.05}\text{Si}_{0.01})_{75}\text{C}_{25}$				
20	5.1	38.5	16.6	39.8
500	6.3	93.7	—	—
800	6.7	93.3	—	—
$(\text{Fe}_{0.89}\text{Cr}_{0.10}\text{Si}_{0.01})_{75}\text{C}_{25}$				
20	3.2	36.1	10.4	50.3
500	4.1	95.9	—	—
800	7.2	92.8	—	—

других элементов в $\alpha\text{-Fe}$). Обсудим причины такой большой разницы в соотношении фаз обсуждаемых сплавов, полученных в процессе МС.

Известно [13], что на начальном этапе МС исходной смеси порошков состава $\text{Fe}_{75}\text{C}_{25}$, состоящей из железа марки ОСЧ 13-2 с размерами частиц до $300\mu\text{m}$ и графита чистотой 99.99%, $\alpha\text{-Fe}$ переходит в нанокристаллическое состояние с неравновесными границами, на которых находятся атомы углерода в виде сегрегаций. После достижения в процессе МС минимального размера зерна и насыщения сегрегаций углеродом образуется РАФ. Ее состав постепенно обогащается углеродом до достижения концентрации близкой к 25 at.%, после чего происходит образование цементита. Формирование других карбидов при этом не наблюдали. Однако при МС легированных сплавов на основе $\text{Fe}_{75}\text{C}_{25}$ из РАФ могут образовываться и другие карбиды. Как следует из [14], в случае если выделение цементита из РАФ будет затор-

можно под влиянием примесей или других причин, то в процессе МС состав этой фазы обогатится углеродом до концентрации выше 25 at.% и появляется возможность образования карбида Fe_5C_2 . Поэтому после МС легированных сплавов можно наблюдать фазы и цементита, и χ -карбида. В нашем случае примесью, существенно задерживающей выделение цементита из РАФ, является кремний. Чем больше кремния в сплаве, тем больше РАФ обогащается углеродом. В результате в сплавах с повышенным содержанием кремния в процессе МС из РАФ выделяется преимущественно χ -карбид (рис. 2). Соответственно, в низкремнистых МС-сплавах формируется в основном цементит (табл. 2).

Термическая обработка вносит изменения в фазовый состав сплавов. Проследить динамику преобразования фаз при нагреве механосинтезированных образцов исследуемых сплавов можно методом дифференцирующей сканирующей калориметрии (DSC). На рис. 3 представлены кривые DSC (температурные зависимости теплового потока) сплавов Cr10Si1 , Cr5Si3 и Cr10Si3 . Как следует из рисунка, после нагрева сплавов до температур 240–300 °C запускается экзотермический

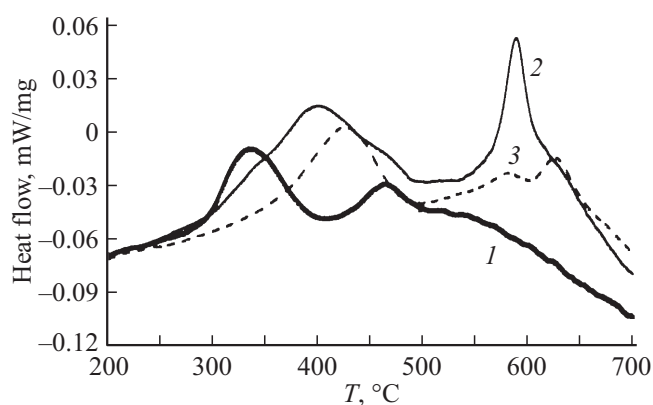


Рис. 3. Термограммы DSC при нагреве сплавов: 1 — Cr10Si1 , 2 — Cr5Si3 , 3 — Cr10Si3 .

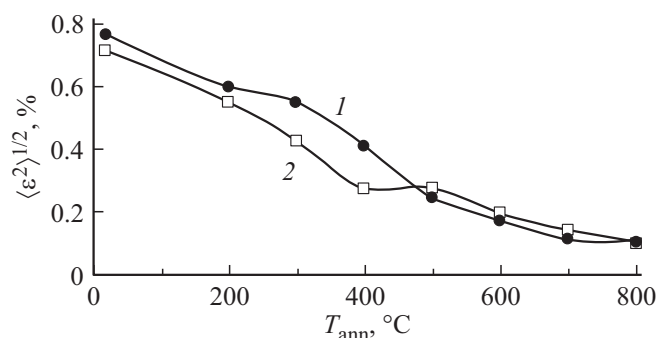


Рис. 4. Зависимость от температуры отжига T_{ann} среднеквадратичной микродеформации $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ кристаллических решеток α -Fe (1) и цементита (2) сплава Cr10Si3.

процесс, сопровождающий кристаллизацию РАФ. Наиболее нестабильные РАФ содержатся в низкокремнистых сплавах. Поэтому уже при температуре 335 °C на кривой DSC сплава Cr10Si1 (рис. 3, кривая 1) формируется первый локальный максимум, указывающий на прекращение интенсивного поступления тепла, которое обычно происходит при выделении карбидов из такой фазы. После повышения температуры до 410 °C тепловыделение начинается снова. В данном случае, скорее всего, происходит преобразование χ -карбида в цементит [15], т. е. тепловыделение сопровождается превращением первого рода. Таким образом, пик с максимумом при $T \approx 465$ °C на кривой DSC описывает превращение χ -карбида. При нагреве выше 500 °C выделяющееся тепло способствует формированию лишь перегиба на обсуждаемой кривой в области температуры ~ 550 °C. Такой характер кривой DSC не исключает дальнейшего разложения остаточной РАФ на кристаллические фазы при повышении температуры [16]. Остаточная РАФ — часть РАФ, оставшаяся после выделения карбидов при отжигах с $T_{\text{ann}} < 500$ °C. Слабая интенсивность экзотермического процесса может указывать на малое количество остаточной РАФ в обсуждаемом сплаве.

В сплавах с повышенным содержанием кремния этап выделения карбидов из РАФ заканчивается при более высоких температурах (рис. 3, кривые 2 и 3): локальные максимумы зафиксированы при $T = 400$ и 425 °C для составов Cr5Si3 и Cr10Si3, соответственно. Одновременно с этим этапом кристаллизации в сплавах происходит превращение χ -карбида в цементит, что проявляется перегибом на кривых 2 и 3 в области температуры $T = 465$ °C. При температурах 500–550 °C начинается выделение тепла, которым сопровождается кристаллизация остаточной РАФ.

Повышение времени выдержки при заданной температуре в процессе термообработки переводит фазы сплавов в более устойчивое состояние. Рассмотрим влияние температур отжига, проводимого в течение 1 h, на формирование фаз исследуемых механосинтезированных сплавов Cr5Si3 и Cr10Si3. На зависимостях фазо-

вого состава от температуры отжига T_{ann} этих сплавов, представленных соответственно на рис. 2, а и б, можно выделить три температурных интервала, различающихся по характеру протекающих при отжигах процессов. В первом температурном интервале (температуры отжига до 300 °C) фазовый состав сплавов изменяется незначительно, РАФ (кривые 1) остается устойчивой. В основном понижается уровень микродеформаций кристаллических решеток фаз, что подтверждает рис. 4. На рисунке для сплава Cr10Si3 приведена зависимость от температуры отжига среднеквадратичных искажений $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ кристаллических решеток α -Fe (кривая 1) и цементита (кривая 2). Аналогичная тенденция снижения искажений кристаллических решеток фаз с увеличением температуры отжига наблюдается также у других исследуемых сплавов.

В начале второго температурного интервала ($T_{\text{ann}} \approx 300$ –400 °C) лишь атомы углерода, в отличие от атомов легирующих элементов, способны диффундировать на большие расстояния [17]. РАФ пересыщена углеродом относительно стехиометрического состава цементита, поэтому в результате такой термообработки она начинает кристаллизоваться с образованием карбидов Fe_3C и Fe_5C_2 (рис. 2, кривые 2, 4). Кроме того, в процессе отжига при температурах 400–500 °C из РАФ выделяется некоторое количество карбида Fe_7C_3 (до ~ 2 и 10 vol.% в сплавах Cr5Si3 и Cr10Si3, соответственно). На рис. 2 кривая 4 отражает суммарное количество карбидов Хэгга и Fe_7C_3 .

При температурах $T_{\text{ann}} = 500$ –600 °C (конец второго температурного интервала), когда диффузионная подвижность атомов легирующих элементов сплавов становится достаточно высокой, остаточная РАФ постепенно распадается с образованием наиболее стабильных при этих температурах фаз — феррита и цементита. В этом же интервале температур отжига идет и превращение карбидов Fe_5C_2 и Fe_7C_3 в цементит [15,18]. На дифрактограммах отожженных при $T_{\text{ann}} = 600$ °C образцов также были обнаружены слабые линии графита. Таким образом, после отжига при $T_{\text{ann}} = 600$ °C сплавы с повышенным содержанием кремния находятся в двухфазном состоянии (без учета следов графита). После отжига при температурах вплоть до 800 °C (третий температурный интервал, рис. 2) сплавы остаются в двухфазном состоянии и их объемное содержание практически не изменяется.

В отличие от сплавов с повышенным содержанием кремния, низкокремнистые сплавы становятся двухфазными (с учетом погрешности определения фазового состава при рентгенофазовом анализе) уже после отжига при 500 °C (табл. 1). После такой термообработки сплавы состоят из 94–96 vol.% цементита, остальное — феррит. Повышение температуры отжига до 800 °C слабо изменяет соотношение этих фаз.

В состав исследуемых сплавов в качестве легирующих элементов входят Cr и Si. В процессе MC атомы этих элементов распределяются по формирующимся фазам.

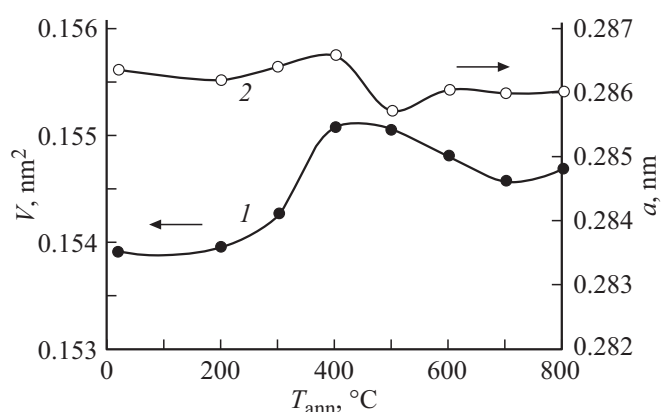


Рис. 5. Зависимости объема V элементарной ячейки цементита (1) и параметра a кристаллической решетки α -Fe (2) от температуры отжига T_{ann} образцов сплава Cr10Si3.

Обсудим перераспределения при отжигах легирующих элементов в фазах на примере сплава Cr10Si3, опираясь на данные по изменению параметров орторомбической структуры, а значит и объемов элементарных ячеек фаз. Изменение объема элементарной ячейки V цементита этого сплава в зависимости от температуры отжига приведено на рис. 5 (кривая 1). Проанализировав полученную зависимость и учитывая результаты работы [19], уточним местоположение атомов легирующих элементов как в механосинтезированном, так и в отожженном цементите. Известно, что объем элементарной ячейки нелегированного цементита Fe_3C с увеличением температуры отжига уменьшается [16]. Из рисунка видно, что в интервале температур отжига 300–400 °C объем ячейки цементита обсуждаемого сплава интенсивно возрастает. Хром — карбидообразующий элемент. Он в обязательном порядке будет легировать механосинтезированный цементит и цементит, сформировавшийся из РАФ [2,20]. Считаем, что концентрация Cr в цементите вплоть до $T_{\text{ann}} = 500^\circ\text{C}$ существенно не изменяется и не влияет на характер зависимости $V(T_{\text{ann}})$. Принимая во внимание информацию о поведении кремния в решетке цементита при отжигах (Si выходит из решетки) [9], можно предположить, что в этом интервале температур отжига происходит выделение атомов кремния из МС-цементита. Завершается этот процесс при отжигах с $T_{\text{ann}} \approx 500^\circ\text{C}$. Докажем это.

Известно [21], что элементарная ячейка цементита с параметрами $a = 5.0896$, $b = 6.7443$, $c = 4.5248 \text{ \AA}$, включающая четыре формульные единицы, содержит двенадцать атомов железа и четыре атома углерода. Атомы железа в решетке цементита занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции: из двенадцати атомов Fe восемь располагаются в „основной“ позиции (8d), а четыре атома — в „специальной“ позиции (4c). Атомы углерода могут находиться, по [22], в четырех порах железной подрешетки кристаллической решетки цементита. Кроме „нормальных“ призматиче-

ских и октаэдрических, это „искаженные“ призматические и октаэдрические поры.

В [19] рассчитано влияние на параметры элементарной ячейки цементита и карбида Хэгга вариантов замещения легирующими элементами атомов Fe и углерода, занимающих различные позиции в ячейках этих карбидов. Объем ячейки цементита практически не изменяется, если атомы кремния замещают железо, расположенное в „основной“ (8d) позиции элементарной ячейки цементита, и уменьшается на $0.001\text{--}0.002 \text{ nm}^3$ в случае „специальной“ (4c) позиции. Объем ячейки увеличивается на $0.010\text{--}0.013 \text{ nm}^3$, если кремний замещает углерод. Соответственно, если кремний, занимающий позицию 4c железа, выходит из решетки цементита, то объем решетки должен увеличиваться, что наглядно демонстрирует рис. 5 (кривая 1) в интервале $T_{\text{ann}} < 400^\circ\text{C}$. В случае выхода кремния из позиции углерода объем ячейки цементита должен снижаться. Это противоречит результатам эксперимента. Исходя из этого, можно заключить, что в процессе образования МС-цементита атомы кремния замещают атомы железа, а не углерода. Численным моделированием [6] было получено, что образование легированного Si цементита энергетически более выгодно при замещении атомов Fe из позиций 8d, а не 4c. Тем не менее, в настоящей работе получены результаты, не исключающие вероятности формирования цементита, в котором кремнием замещаются атомы железа не только из позиций 8d, но и 4c.

Процесс выделения Si при отжиге идет не только из МС-цементита, но и из χ -карбида. По [19], объем ячейки χ -карбида при легировании его кремнием всегда увеличивается, независимо от того, позиции железа или углерода замещаются. В частности, объем ячейки этого карбида возрастает на $0.001\text{--}0.002$ и 0.01 nm^3 при замещении кремнием атомов Fe и углерода, соответственно. Значит, в случае выхода атомов Si из ячейки χ -карбида ее объем должен уменьшаться. В настоящей работе экспериментально получено, что в процессе перестройки χ -карбида в цементит объем ячейки χ -карбида сплава Cr10Si3 монотонно снижается на $\Delta V \approx 0.006 \text{ nm}^3$ при повышении T_{ann} до 500°C , что не противоречит утверждению о выходе кремния из ячейки χ -карбида.

При повышении T_{ann} интерфейсная зона из атомов Si, сформировавшаяся вокруг цементита [5], разрушается. Единственной фазой, которая может растворить значительное количество кремния, является феррит. Феррит уже в процессе МС легируется кремнием, а также некоторым количеством Cr (малым по сравнению с концентрацией хрома в цементите) [9]. Известно [23], что в области исследуемых в настоящей работе концентраций хром увеличивает параметр решетки α -Fe, а Si — уменьшает. Изменение параметра a решетки α -Fe в зависимости от T_{ann} сплава Cr10Si3 приведено на рис. 5 (кривая 2). Из рисунка видно, что при $T_{\text{ann}} > 500^\circ\text{C}$ параметр решетки имеет более низкие значения по сравнению с аналогичной характеристикой α -Fe этого сплава, отожженного при температурах $T_{\text{ann}} < 400^\circ\text{C}$.

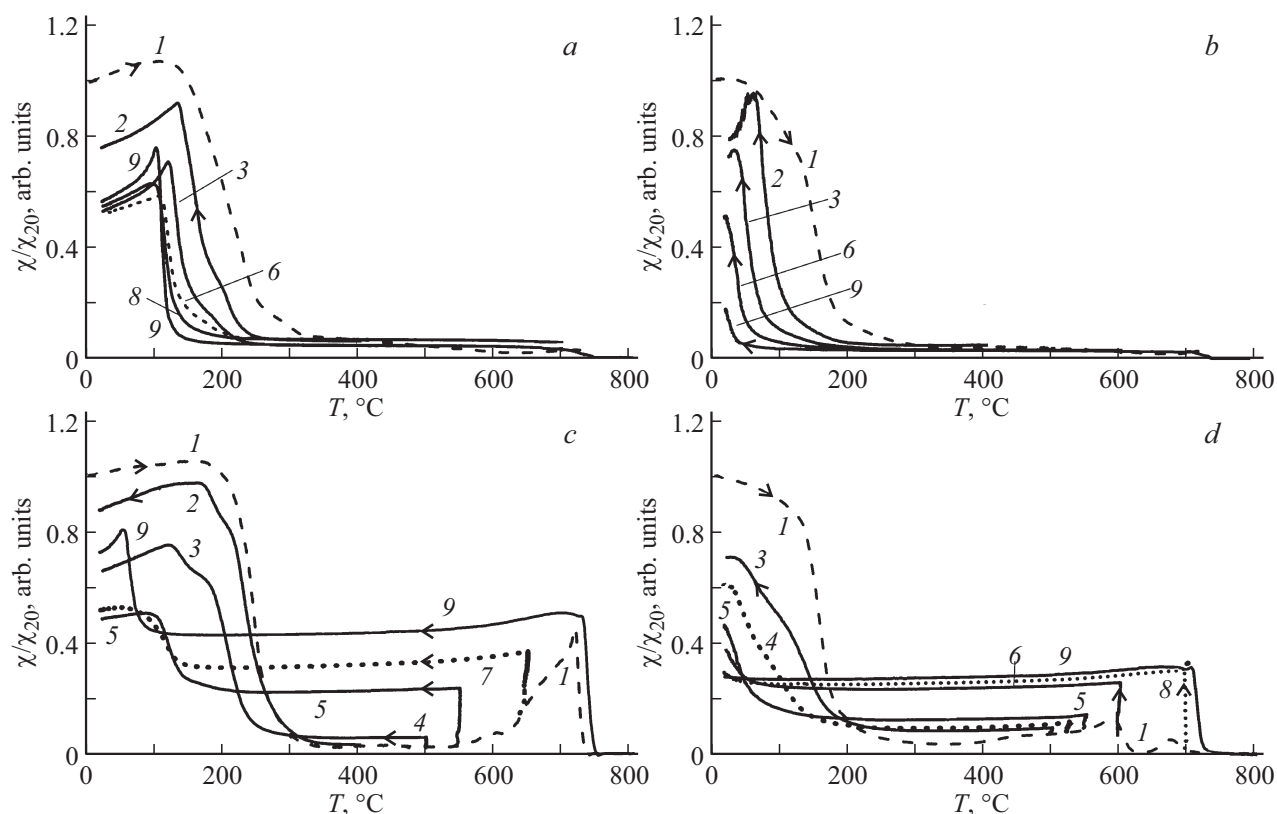


Рис. 6. Относительная магнитная восприимчивость χ/χ_{20} сплавов $(\text{Fe}_{0.94}\text{Cr}_{0.05}\text{Si}_{0.01})_{75}\text{C}_{25}$ (a), $(\text{Fe}_{0.89}\text{Cr}_{0.10}\text{Si}_{0.01})_{75}\text{C}_{25}$ (b), $(\text{Fe}_{0.92}\text{Cr}_{0.05}\text{Si}_{0.03})_{75}\text{C}_{25}$ (c), $(\text{Fe}_{0.87}\text{Cr}_{0.10}\text{Si}_{0.03})_{75}\text{C}_{25}$ (d) в зависимости от температуры нагрева (кривая 1) и охлаждения после часовой выдержки при температурах T_{ann} : 2 — 400, 3 — 500, 4 — 525, 5 — 550, 6 — 600, 7 — 650, 8 — 700, 9 — 800 °C.

Такое изменение параметра a решетки α -Fe связано с увеличением в нем концентрации кремния. После отжига при температуре выше 500–600 °C весь кремний сплава будет растворен в феррите в результате разрушения интерфейсной зоны из атомов Si, сформировавшейся вокруг цементита, а также кристаллизации РАФ. Значительная часть кремния из состава сосредоточена именно в РАФ сплава.

Обратим внимание, что в результате отжигов в интервале $T_{\text{ann}} = 500\text{--}700$ °C объем ячейки V легированного хромом цементита сплава $\text{Cr}_{10}\text{Si}_3$ понижается (рис. 5, кривая 1). Аналогичным образом ведет себя с повышением T_{ann} объем ячейки нелегированного цементита [16]. Однако убывание зависимости $V(T_{\text{ann}})$ цементита сплава $\text{Cr}_{10}\text{Si}_3$ вызывают и другие факторы.

Рассмотрим зависимости относительной магнитной восприимчивости от температуры измерения $\chi(T)/\chi_{20}$ (политермы) исследуемых сплавов. Политермы $\chi(T)/\chi_{20}$ позволяют не только проследить динамику фазообразования, но и оценить степень легирования фаз, сформированных в результате отжигов при заданных температурах. На рис. 6 представлены кривые $\chi(T)/\chi_{20}$ при нагреве до 800 °C (кривые 1), выдержке при заданной температуре T_{ann} и последующем охлаждении до комнатной температуры (кривые 2–9). Стрелками указано направление изменения температуры.

Начнем обсуждение с кривых выдержки и охлаждения $\chi(T)/\chi_{20}$ низкохромистого сплава с повышенным содержанием кремния Cr_5Si_3 (рис. 6, c, кривые 2–9). После отжига в течение 1 h при $T_{\text{ann}} = 400$ °C на зависимости (кривая 2) наблюдаем максимумы и перегибы, формирующиеся вследствие перехода фаз из парамагнитного в ферромагнитное состояние (эффект Гопкинсона [24]). После анализа положения на температурной оси этих максимумов и перегибов можно судить о температуре Кюри фаз. Полагаем, что перегиб в области температуры ~ 221 °C характеризует температуру Кюри РАФ, максимум при $T \approx 172$ °C — карбида Хэгга и еще один перегиб при $T \approx 123$ °C — цементита. При повышении температуры отжига изменяется количественное соотношение фаз. После отжига при $T_{\text{ann}} = 500$ °C на кривой 3 четко прослеживается пик Гопкинсона, по которому определяем температуру Кюри легированного цементита — $T_C \approx 121$ °C. Обращаем внимание, что цементит низкохромистого сплава с низким содержанием кремния Cr_5Si_1 после аналогичного отжига имеет T_C близкую к 121 °C (максимум на кривой 3, рис. 6, a).

Увеличение концентрации хрома в цементите понижает его температуру Кюри [2]. В сплавах с повышенным содержанием хрома $\text{Cr}_{10}\text{Si}_1$ и $\text{Cr}_{10}\text{Si}_3$ после отжига при 500 °C цементиты имеют также практически одинаковые температуры Кюри $T_C \approx 30$ °C (рис. 6, b, d, кривые 3).

Таблица 3. Атомный состав и температура Кюри T_C цементита в сплавах, отожженных при температурах T_{ann} , равных 500 и 800 °C

Сплав	Температура Кюри T_C цементита в сплавах, отожженных при различных температурах, °C		Атомный состав цементита в сплавах, отожженных при различных температурах, °C	
	$T_{ann} = 500\text{ °C}$	$T_{ann} = 800\text{ °C}$	$T_{ann} = 500\text{ °C}$	$T_{ann} = 800\text{ °C}$
Cr5rSi1	121	102	$(Fe_{0.95}Cr_{0.05})_3C$	$(Fe_{0.93}Cr_{0.07})_3C$
Cr5Si3	121	55	$(Fe_{0.95}Cr_{0.05})_3C$	$(Fe_{0.91}Cr_{0.09})_3C$
Cr10Si1	30	0	$(Fe_{0.90}Cr_{0.10})_3C$	$(Fe_{0.88}Cr_{0.12})_3C$
Cr10Si3	30	–75	$(Fe_{0.90}Cr_{0.10})_3C$	$(Fe_{0.85}Cr_{0.15})_3C$

С повышением температуры отжига на политермах охлаждения $\chi(T)/\chi_{20}$ (рис. 6) сглаживаются и исчезают перегибы, ответственные за РАФ и χ -карбид. При этом максимумы на кривых 4–9, характеризующие температуру Кюри цементита, сдвигаются в сторону низких температур. Кроме того, пики Гопкинсона цементита постепенно становятся более размытыми (сравнить пики на кривых 3 и 6 (рис. 6, а), 5 и 7 (рис. 6, с)). К размытию пиков на кривых $\chi(T)/\chi_{20}$ приводит увеличение неоднородности легированного цементита. Можно предположить, что в интервале температур отжига 500–600 °C в сплавах появляется фракция цементита с повышенной концентрацией хрома и соответственно меньшей температурой Кюри. Отжиг при $T_{ann} = 800\text{ °C}$ приводит к более однородному распределению хрома в цементите. На месте размытых пиков наблюдаются хорошо выраженные максимумы. Так, переход цементита из парамагнитного состояния в ферромагнитное при охлаждении отожженного при 800 °C сплава Cr5Si1 происходит при температуре $T_C \approx 102\text{ °C}$ (рис. 6, а, кривая 9), а сплава с таким же содержанием хрома, но более богатого кремнием, Cr5Si3 — при $T_C \approx 55\text{ °C}$ (рис. 6, с, кривая 9).

Температуры Кюри T_C отожженных при $T_{ann} > 500\text{ °C}$ сплавов с повышенным содержанием хрома $(Fe_{0.90-x}Cr_{0.10}Si_x)_{75}C_{25}$, где $x = 0.01$ и 0.03 , лежат в области отрицательных температур. Для оценки значений T_C использовали температурные зависимости коэрцитивной силы $H_c(T)$, измеренные в интервале температур от комнатной и до -196 °C [25]. На рис. 7 такие зависимости приведены для сплава Cr10Si3. Стрелками указаны значения T_C цементита. Из рисунка следует, что после отжига сплава при 800 °C цементит имеет $T_C \approx -75\text{ °C}$ (кривая 4). Аналогичные измерения были проведены для сплава Cr10Si1. Обнаружено, что у цементита сплава с низким содержанием кремния, отожженного при $T_{ann} = 800\text{ °C}$, $T_C \approx 0\text{ °C}$.

Оценим степень легирования цементита хромом по его температуре Кюри [2], предполагая, что после отжига при 500 °C в нем отсутствует кремний (рис. 5). Результаты оценки отражены в табл. 3, в которой приведены температуры Кюри T_C и соответствующие им

атомные составы цементита сплавов, отожженных при температурах 500 и 800 °C.

Суммируя полученные результаты, можно сделать вывод о том, что в процессе отжига при $T_{ann} \leq 500\text{ °C}$ в каждом из исследуемых сплавов формируется легированный хромом цементит, на атомный состав которого оказывает влияние содержание хрома в сплаве и практически не влияет содержание в нем кремния. Ситуация изменяется при повышении температуры отжига. В интервале $500 < T_{ann} \leq 600\text{ °C}$ в дополнение к уже имеющемуся формируется цементит с повышенной концентрацией хрома. В итоге после отжига при $T_{ann} = 800\text{ °C}$ в сплавах находится достаточно однородный цементит, обладающий при переходе из парамагнитного в ферромагнитное состояние острым пиком Гопкинсона, причем концентрация хрома в цементите зависит уже как от содержания Cr, так и содержания Si в сплаве. Температура Кюри цементита сплава, отожженного при температуре 500 °C выше T_C цементита того же сплава, но отожженного при $T_{ann} = 800\text{ °C}$.

Получив новую информацию о дополнительном легировании цементита хромом в процессе отжига при температурах $T_{ann} > 500\text{ °C}$, обратимся вновь к рис. 5 (кривая 1), на котором приведена зависимость объема элементарной ячейки V цементита сплава Cr10Si3 от температуры отжига. Как следует из [19], замещение атомов Fe хромом должно незначительно уменьшать объем ячейки цементита ($\Delta V < -0.001\text{ nm}^3$). Поведение экспериментальной зависимости $V(T_{ann})$ в области $T_{ann} > 500\text{ °C}$ (рис. 5, кривая 1) не противоречит теоретическим расчетам [19]. Кроме того, в процессе часового отжига сплава Cr10Si3 при 800 °C происходит незначительное выделение Cr из цементита и дальнейшее его растворение в феррите, что приводит к повышению температуры Кюри цементита (рис. 7, кривые 3 и 4, обратить внимание на стрелки, указывающие положение T_C цементита). Объем ячейки цементита V этого сплава после отжига при $T_{ann} = 800\text{ °C}$ также увеличивается (рис. 5, кривая 1).

Проанализировав полученные экспериментальные данные, можно констатировать, что в легированных кремнием хромистых сплавах, полученных методом МС,

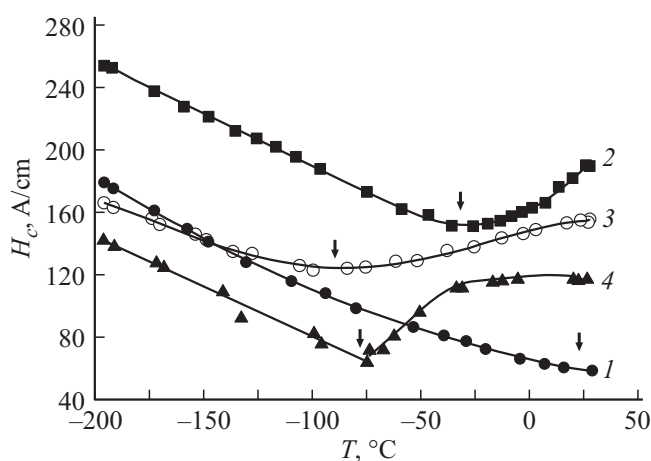


Рис. 7. Зависимость коэрцитивной силы от температуры измерения $H_c(T)$ образцов сплава $(\text{Fe}_{0.87}\text{Cr}_{0.10}\text{Si}_{0.03})_{75}\text{C}_{25}$, отожженных при температурах T_{ann} : 1 — 500, 2 — 600, 3 — 700, 4 — 800 °C.

рентгеноаморфная фаза РАФ при отжигах кристаллизуется в два этапа. В интервале температур отжига 300–500 °C проходит первый этап кристаллизации РАФ с образованием преимущественно карбидных фаз. В многокомпонентных механосинтезированных сплавах после отжигов приблизительно до 400–500 °C в силу ограниченной диффузионной подвижности атомов часто сохраняется неоднородное распределение легирующих элементов. Так как кремний препятствует зарождению карбидов [3,4], они возникают на участках РАФ, обедненных кремнием. Поэтому карбидные фазы, образовавшиеся во время первого этапа кристаллизации при отжигах, легированы Cr, но обеднены Si, в отличие с карбидных фаз, выделившихся из РАФ при высокоэнергетической обработке в процессе МС и легированных как хромом, так и кремнием. После первого этапа кристаллизации ($T_{\text{ann}} = 500$ °C) остаточная РАФ обогащена кремнием. Концентрация хрома в остаточной РАФ, скорее всего, будет близка к его концентрации в РАФ после МС.

В процессе отжига при температурах в интервале $T_{\text{ann}} = 500$ –600 °C происходит второй этап кристаллизации РАФ. Остаточная РАФ кристаллизуется с образованием цементита и феррита. Весь кремний и небольшая часть хрома из остаточной РАФ растворяются в феррите. Основная же часть атомов Cr, содержащихся в остаточной РАФ, замещает атомы железа в образующемся цементите, при этом его концентрация выше, чем в цементите механосинтезированном и сформированном на первом этапе кристаллизации РАФ.

4. Выводы

1. Установлено, что в процессе механосинтеза сплавов $(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Si}_y)_{75}\text{C}_{25}$, где $x = 0.05, 0.10$, а $y = 0.01, 0.03$,

формируются композиты с содержанием рентгеноаморфной фазы до 40–58 vol.%. Кроме того, в сплавах с низким содержанием кремния образуется 36–39 vol.% цементита и 10–17 vol.% χ -карбида. В сплавах с повышенным содержанием кремния — наоборот: χ -карбида образуется до 39 vol.%, а цементита — только 9–10 vol.%.

2. Обнаружено, что рентгеноаморфная фаза исследуемых сплавов кристаллизуется в два этапа. Первый этап кристаллизации при температурах отжига $T_{\text{ann}} < 500$ °C характеризуется формированием карбидов из участков этой фазы с минимальным содержанием кремния. Во время второго этапа кристаллизации ($T_{\text{ann}} = 500$ –600 °C) остаточной рентгеноаморфной фазы формируется цементит с большей концентрацией хрома, чем у ранее образованного цементита, и феррит.

3. Показано, что после окончания первого этапа кристаллизации рентгеноаморфной фазы концентрация хрома в цементите практически не зависит от содержания Si в сплаве и определяется только содержанием в нем хрома.

4. Установлено, что в результате отжига при температуре $T_{\text{ann}} = 800$ °C цементит исследуемых сплавов становится достаточно однородным, причем концентрация хрома в нем зависит как от содержания Cr, так и содержания Si в сплаве.

5. Показано, что процесс выделения кремния из механосинтезированного цементита продолжается вплоть до температур отжига $T_{\text{ann}} \approx 500$ °C. Перераспределение атомов Si, ранее содержащихся в цементите и рентгеноаморфной фазе, в феррит происходит при более высоких температурах отжига.

Благодарности

Авторы выражают благодарность В.А. Волкову за проведение рентгенофазового анализа, Л.В. Камаевой за DSC-измерения и А.В. Загайнову за отжиг образцов.

Финансирование работы

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП „Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий“ УдмФИЦ УрО РАН в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (№ гос. регистрации 124021900079-9).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Цементит в углеродистых сталях: коллективная монография / Под ред. В.М. Счастливцева. Издательство УМЦ УПИ, Екатеринбург (2017). 380 с.

- [2] А.А. Чулкина, А.И. Ульянов, А.Л. Ульянов, И.А. Баранова, А.В. Загайнов. Е.П. Елсуков. ФММ **116**, 1, 21 (2015). DOI: 10.7868/S0015323014100052
- [3] G. Miyamoto, J. Oh, K. Hono, T. Furuhashi, T. Maki. Acta Mater. **55**, 15, 5027 (2007). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.05.023>.
- [4] B. Kim, C. Celada, D. San Martín, T. Sourmail, P.E.J. Rivera-Díaz-Castillo. Acta Mater. **61**, 18, 6983 (2013). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.08.012>.
- [5] T. Xu, Z. He, N. Lv, X. Han, B. Wang, X. Hou. J. Mater. Sci. **57**, 22067 (2022). DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-022-07996-x>.
- [6] J.H. Jang, I.G. Kim, H.K.D.H. Bhadeshia. Comput. Mater. Sci. **44**, 4, 1319 (2009). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2008.08.022>.
- [7] А.В. Верховых, А.А. Мирзоев, Д.А. Мирзаев. Вестник ЮУрГУ. Серия „Математика. Механика. Физика“ **10**, 4, 78 (2018). DOI: 10.14529/mmph180409.
- [8] H. Sawada, K. Kawakami, F. Körmann, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer. Acta Mater. **102**, 241 (2016). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.09.010>.
- [9] F.G. Caballero, M.K. Miller, C. Garcia-Mateo, C. Capdevila, S.S. Babu. Acta Mater. **56**, 2, 188 (2008). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.09.018>.
- [10] В.А. Волков, А.А. Чулкина, А.И. Ульянов, Е.П. Елсуков. ФММ **113**, 4, 379 (2012).
- [11] Е.В. Шелехов, Т.А. Свиридова. Митом **8**, 16 (2000).
- [12] Г.А. Дорофеев, А.Н. Стрелецкий, И.А. Повстугар, А.В. Протасов, Е.П. Елсуков. Коллоидный журнал **74**, 6, 710 (2012).
- [13] Е.П. Елсуков, Г.А. Дорофеев, В.М. Фомин, Г.Н. Коньгин, А.В. Загайнов, А.Н. Маратканова. ФММ **94**, 4, 43 (2002).
- [14] В.А. Волков, А.А. Чулкина, И.А. Елькин, Е.П. Елсуков. ФММ **117**, 2, 198 (2016). DOI: 10.7868/S0015323015100149
- [15] В.А. Баринин, А.В. Протасов, В.Т. Суриков. ФММ **116**, 8, 835 (2015). DOI: 10.7868/S0015323015080021
- [16] Е.П. Елсуков, В.М. Фомин, Д.А. Выговтов, Г.А. Дорофеев, А.В. Загайнов, Н.Б. Арсентьева, С.Ф. Ломаева. ФММ **100**, 3, 56 (2005).
- [17] Г.В. Курдюмов, Л.М. Утевский, Р.И. Энтин. Превращения в железе и стали. Наука, М. (1977). 236 с.
- [18] В.А. Баринин, В.А. Цурин, В.Т. Суриков. ФММ **110**, 5, 497 (2010).
- [19] C.K. Ande, M.H.F. Sluiter. Metall Mater. Trans. A **43**, 4436 (2012). DOI: <https://doi.org/10.1007/s11661-012-1229-y>.
- [20] А.А. Чулкина, А.И. Ульянов, А.В. Загайнов, А.Л. Ульянов, Е.П. Елсуков. ФММ **116**, 3, 309 (2015). DOI: 10.7868/S0015323015030031
- [21] E.J. Fasiska, G.A. Jeffrey. Acta Crystallogr. **19**, 3, 463 (1965). DOI: <https://doi.org/10.1107/S0365110X65003602>.
- [22] А.В. Верховых, К.Ю. Окишев, Д.А. Мирзаев, А.А. Мирзоев. Вестник ЮУрГУ. Серия „Металлургия“ **18**, 4, 34 (2018). DOI: 10.14529/met180404.
- [23] А.В. Пономарева. ЖЭТФ **165**, 3, 410 (2024). DOI: <https://doi.org/10.31857/S0044451024030118>.
- [24] С. Тикадзуми. Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения. Мир, М. (1987). 419 с.
- [25] А.И. Ульянов, А.А. Чулкина, В.А. Волков, Е.П. Елсуков, А.В. Загайнов, А.В. Протасов, И.А. Зыкина. ФММ **113**, 12, 1201 (2012).

Редактор Е.Ю. Флегонтова