

УДК 669.01

М. К. СКАКОВ<sup>1</sup>, Э. В. КОЗЛОВ<sup>2</sup>, А. М. ЖИЛКАШИНОВА<sup>3</sup>

## КАРБИДООБРАЗОВАНИЕ В СТАЛИ ГАДФИЛЬДА

Приведены результаты экспериментальных исследований карбидообразования в стали Гадфильда. Установлено, что в закаленном сплаве Fe-Mn-C, легированном Cr и V присутствует структура пластинчатых ламелей карбида  $M_{23}C_6$ . Карбид ( $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>C) также присутствует в форме пластинчатых ламелей практически во всех сплавах. Карбид  $M_3C - (Fe, Mn)_3C$  в сплавах присутствует редко, его частицы не имеют четкой кристаллографической формы. Карбид SiC присутствует только в нелегированных сплавах, частицы также не имеют четкой кристаллографической огранки. Карбид VC присутствует только в легированных сплавах, в основном он встречается в сплавах, принадлежащих второй группе, частицы этого карбида представляют собой бесформенные образования.

**Введение.** Сталь Гадфильда Fe-11Mn-1,3C (мас. %) благодаря своим уникальным механическим свойствам – высокой скорости деформационного упрочнения, хорошей пластичности и повышенной износостойкости при трении с давлением и ударами – является объектом научных исследований на протяжении многих десятков лет. Известно, что в системе Fe-Mn-C марганец не образует специальные карбиды [1, 2], поэтому расположение линий фазового равновесия в ней при постоянном содержании Mn аналогично их расположению в системе Fe-C. В марганцевых сталях образуется легированный цементит (Fe,Mn)<sub>3</sub>C [3]. Поскольку Fe<sub>3</sub>C и Mn<sub>3</sub>C изоморфны, то они могут неограниченно растворяться один в другом. Однако предельное насыщение цементита марганцем в большей степени зависит от содержания его в стали, а также от содержания углерода [1]. В карбиде  $M_3C$  также хорошо растворяются Cr и V [4]. Однако сведений о карбидообразовании в высокомарганцевистых аустенитных сталях недостаточно [5]. В связи с этим представляется актуальным изучение особенностей карбидообразования в стали Гадфильда.

### Материал и методика эксперимента

В качестве материала исследования использовали нелегированную высокомарганцевистую сталь Гадфильда 110Г13Л (Mn 6,2% ÷ 18,2 вес.%; C 0,36% ÷ 1,16 вес.%; Si – 0,3%; S – 0,12%, Fe – остальное, вес.%) и легированную Cr ~2 вес.% и V ~0,3 вес.%. Термический нагрев под закалку образцов сплавов размером 16x22x0,5 мм<sup>3</sup> производили при температуре 1050°C в течение 30 минут в лабораторных трубчатых электропечах типа СУОЛ-0,4.4/12-М2-У4.2 в вакууме, с остаточным давлением не более 1 Па. Состояние образцов фиксировали закалкой в воду при комнатной тем-

пературе. Температура измерялась и регулировалась прецизионным регулятором температуры ВРТ-2 с помощью двух термопар типа ТПП 1378.

Исследование фазового состава сплавов проводили двумя методами. Первый – электронно-микроскопический метод с применением экстрактивных угольных реплик с самооттением с включенными частицами избыточных фаз и последующим дифракционным анализом их непосредственно в электронном микроскопе ЭМВ-100Б при ускоряющем напряжении 100 кВ. Второй – метод электрохимического фазового анализа с рентгеноструктурным анализом фаз в осадках. Съемки рентгенограмм для определения состояния твердого раствора проводили на дифрактометре ДРОН-3 в монохроматизированном Fe K<sub>α</sub>-излучении с автоматической записью на ленту.

Образцы для электронно-микроскопических и рентгеноструктурных исследований утоняли в смеси перекиси водорода в ортофосфорной кислоте при температуре 800°C, а затем подвергали электрополировке в пересыщенном растворе хромового ангидрида в ортофосфорной кислоте при температуре 600°C и плотности тока 2 А/см<sup>2</sup>.

### Результаты исследования и их обсуждение

Как известно, частицы вторых фаз обычно обладают малым размером, и их объемная доля в сплаве мала, и поэтому обнаружить и проанализировать такие частицы возможно лишь методами электронной микроскопии. Если же частицы крупные по размеру, то при экстрагировании они либо не удержатся на реплике, либо, ввиду своего большого размера (толщины) с них не удастся получить микродифракционной картины, а значит и установить их фазовый состав. В этом случае применим только метод рентгеноструктурного анализа. А так как рентгеноструктурный

анализ проводился с осадков, полученных путем растворения матрицы сплавов, то крупные частицы всегда присутствовали даже при небольшой их объемной доле относительно всего объема сплава.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что во всех сплавах присутствуют частицы кубического карбида  $M_{23}C_6$ . Дифракционные рефлексы частиц карбида  $M_{23}C_6$  отчетливо видны на всех рентгенограммах. В качестве примера на рис. 1 приведен участок одной из полных рентгенограмм закаленного сплава Fe-Mn-C.

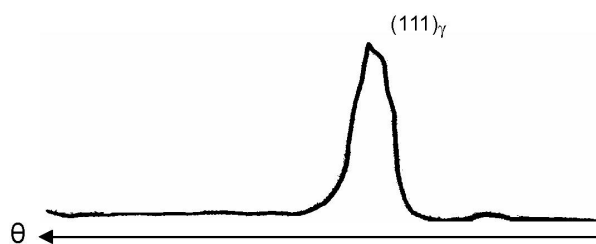


Рис. 1. Фрагмент дифрактограммы закаленного сплава Fe-Mn-C (0,4 вес.% C, 6,2 вес.% Mn), содержащий рефлекс (111)  $\gamma$ -фазы карбида  $M_{23}C_6$

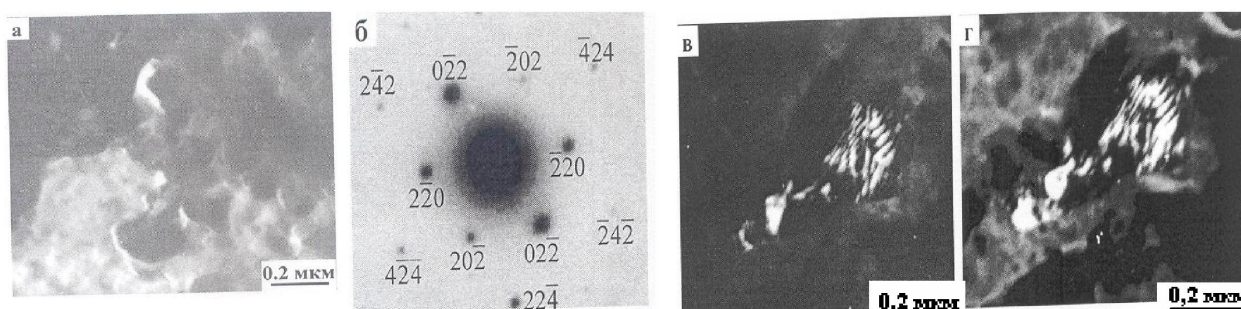


Рис. 2. Участок экстракционной реплики, полученной с закаленного сплава Fe-Mn-C (1,19 вес.% C и 6,9 вес.% Mn). Карбид  $M_{23}C_6$ : а – светлопольное изображение; б – индцированная микродифракционная картина участка (а), где присутствуют рефлексы, принадлежащие плоскости (111) карбида  $M_{23}C_6$ ; в, г – темнопольные изображения, полученные соответственно в рефлексах  $[22\bar{4}]$  и  $[02\bar{2}]$

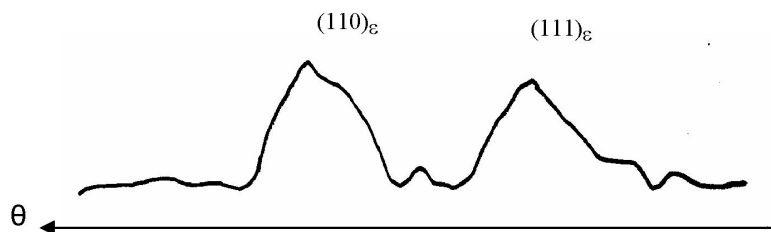
Электронно-микроскопические изображения частиц карбида  $M_{23}C_6$  приведены на рис. 2.

Видно, что частицы имеют анизотропную форму. Темнопольные изображения, представленные на рис. 2, в-г, свидетельствуют о том, что частицы карбида  $M_{23}C_6$  имеют вид сгруппированных пластинчатых выделений (ламелей). Вид частиц и их форма не зависят от концентрации C, Mn и легирующих элементов.

Следующим карбидом, который присутствует практически во всех сплавах, является  $\epsilon$ -карбид ( $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>C). Дифракционные рефлексы частиц  $\epsilon$ -карбида также отчетливо видны на рентгенограммах. Пример участка рентгенограммы, полученной с осадка сплава, содержащего 1.19 вес.% C и 6.9 вес.% Mn, приведен на рис. 3.

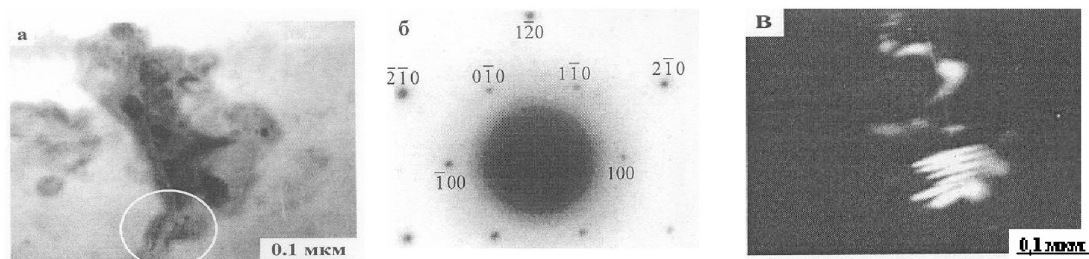
Электронно-микроскопические изображения частиц  $\epsilon$ -карбида приведены на рис. 4.

Рис. 3. Фрагмент дифрактограммы закаленного сплава Fe-Mn-C (0,4 вес.% C, 6,2 вес.% Mn), содержащий рефлексы  $\epsilon$ -карбида

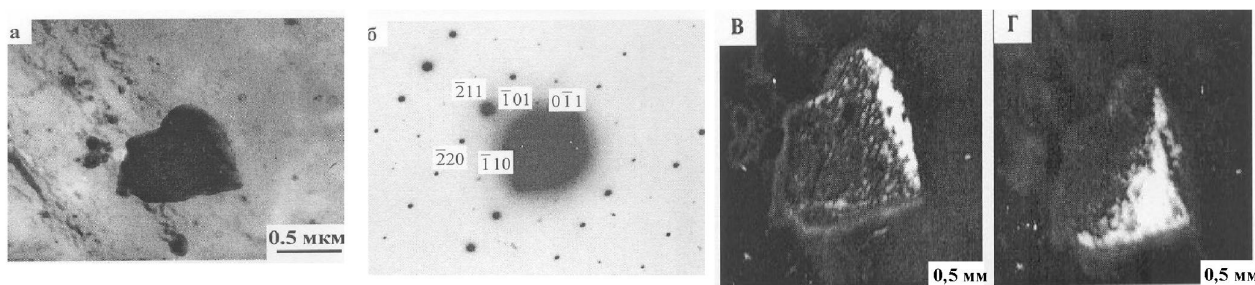


Как видно, частицы  $\epsilon$ -карбида также обладают анизотропной формой. Из темнопольного изображения на рис. 4, в, следует также, что эти частицы, как и частицы  $M_{23}C_6$ , имеют вид сгруппированных пластинчатых выделений.

Дифракционные линии карбида  $M_3C$  – легированного цементита  $(Fe,Mn)_3C$  на рентгенограммах сплава присутствуют редко. Однако частицы этого карбида хорошо различаются с помощью метода электронной микроскопии. Типичное ПЭМ-изображение отдельной частицы карбида  $M_3C$  представлено на рис. 5.



**Рис. 4.** Участок экстракционной реплики, полученной с закаленного сплава Fe-Mn-C (1,16 вес.% C и 18,2 вес.% Mn): а – светлопольное изображение  $\epsilon$ -карбида ( $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>C); б – индцированная микродифракционная картина участка, отмеченного на (а) белой окружностью, где присутствуют рефлексы, принадлежащие плоскости (001)  $\epsilon$ -карбида; в – темнопольное изображение, полученное в рефлексе [120]



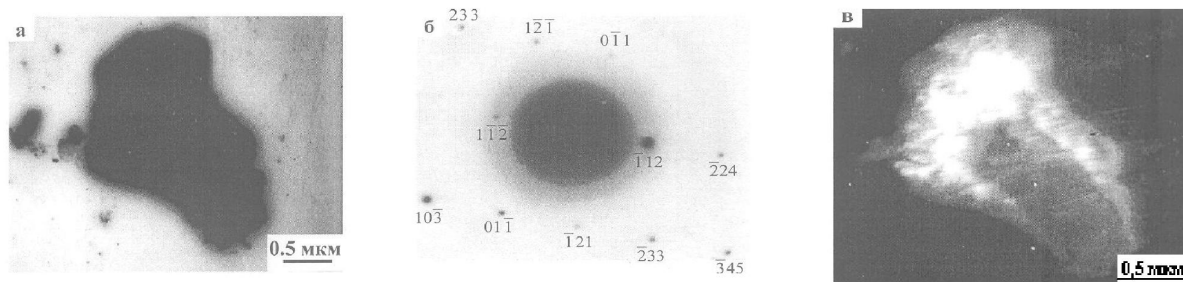
**Рис. 5.** Участок экстракционной реплики, полученной с закаленного сплава Fe-Mn-C (0,36 вес.% C и 12,2 вес.% Mn). Легированный цементит M<sub>3</sub>C<sub>2</sub>: а – светлопольное изображение; б – индцированная микродифракционная картина участка (а), где присутствуют рефлексы, принадлежащие плоскости (111) карбида M<sub>3</sub>C<sub>2</sub>; в, г – темнопольные изображения, полученные соответственно в рефлексах [101] и [011]

Из рис. 5 видно, что частицы не имеют четкой кристаллографической формы.

Карбид SiC присутствует только в нелегированных сплавах и обнаруживается лишь методом электронной микроскопии. ПЭМ-изображение частицы SiC - карбида представлено на рис. 6.

Видно, что SiC-частицы также не имеют четкой кристаллографической огранки.

Из анализа полученных данных следует, что карбид VC присутствует только в легированных сплавах. В основном он встречается в сплавах, принадлежащих второй группе. Обнаруживает-

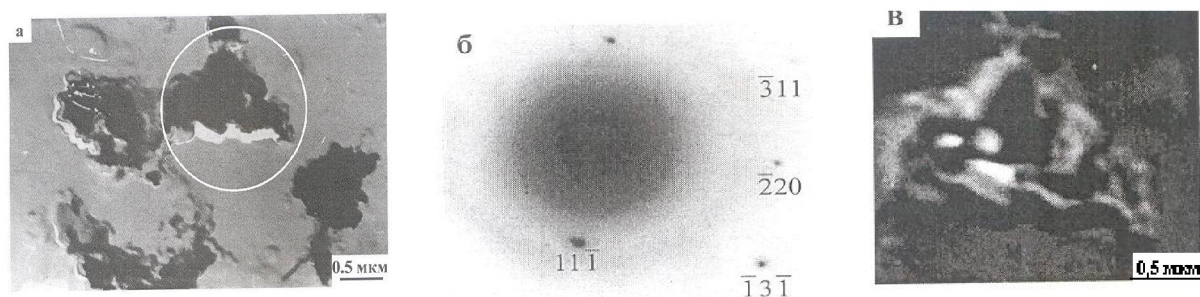


**Рис. 6.** Участок экстракционной реплики, полученной с закаленного сплава Fe-Mn-C (1,16 вес.% C и 18,2 вес.% Mn): а – светлопольное изображение частицы карбида SiC; б – индцированная микродифракционная картина участка (а), присутствуют рефлексы, принадлежащие плоскости (311) карбида SiC; в – темнопольное изображение, полученное в рефлексе [103]

ся VC-карбид лишь методом электронной микроскопии (см. рис. 7).

Из рис. 7 видно, что частицы VC-карбида представляют собой бесформенные образования.

По итогам полученных результатов исследования составлены таблицы кристаллографических характеристик и фазового состава вторых фаз.



**Рис. 7.** Участок экстракционной реплики, полученной с закаленного сплава Fe-Mn-C (0,95 вес.% C и 7,3 вес.% Mn), легированного Cr и V: а – светлопольное изображение карбида VC; б – индцированная микродифракционная картина участка, отмеченного на (а) белой окружностью, где присутствуют рефлексы, принадлежащие плоскости (112) карбида VC; в – темнопольное изображение, полученное в рефлексе  $[11\bar{1}]$

Из табл. 1 видно, что кроме легированного цементита  $M_3C$  в закаленном сплаве Fe-Mn-C обнаружен еще ряд карбидов. Во-первых, это  $\epsilon$ -карбид, имеющий состав  $\epsilon\text{-Fe}_3C$  и обладающий гексагональной кристаллической решеткой [6].

Во-вторых, кубический карбид  $M_{23}C_6$ , в котором может растворяться до 40 ат.% Fe и значительное количество Mn. О наличии этого карбида в марганцевых сталях сообщалось ранее [7]. Кристаллогеометрические характеристики этого

Таблица 1. Кристаллографические характеристики вторых фаз присутствующих в закаленном сплаве Fe-Mn-C

Фаза	Тип кристаллической решетки	Пространственная группа	Параметры кристаллической решетки, нм		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$M_3C$ (легированный цементит)	орторомбическая	Pnma	0,5080	0,6774	0,4520
$\epsilon$ -карбид ( $\epsilon\text{-Fe}_3C$ )	гексагональная		0,2729	–	0,4326
$M_{23}C_6$	кубическая	Fm3m	1,0585	–	–
MC	кубическая	Fm3m	0,4280	–	–
SiC	кубическая		0,43589	–	–
$Fe_3Si$	кубическая	Fm3m	0,5640	–	–
$V_3Si$	кубическая	Pm3n	0,47253	–	–

карбида также приведены в табл. 1. В структуре отдельных образцов встречается карбид SiC, к образованию которого приводит наличие кремния в составе исследуемых сплавов. Введение легирующих элементов Cr и V привело к тому, что в структуре отдельных легированных образцов обнаруживается карбид типа MC, имеющий кубическую кристаллическую решетку типа Fm3m. Обычно – это карбид VC, в котором могут растворяться также еще Fe и Cr [4]. Кроме карбидов в различных исследуемых сплавах обнаружены силициды  $Fe_3Si$  и  $V_3Si$ . Их присутствие в сплавах также объясняется наличием кремния в их составе [7].

Перечень всех обнаруженных в исследованных сплавах вторых фаз приведен в табл. 2. В таблице присутствующие фазы представлены в порядке убывания их объемной доли в материале.

В этой же таблице отмечено, каким методом эти фазы были обнаружены.

Как видно из табл. 2, во всех сплавах присутствуют частицы кубического карбида  $M_{23}C_6$ .

### Выводы

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что во всех легированных сплавах Fe-Mn-C присутствует структура пластинчатых ламелей карбида  $M_{23}C_6$ . Вид частиц и их форма не зависят от концентрации C, Mn и легирующих элементов.

Карбид ( $\epsilon\text{-Fe}_3C$ ) также присутствует в форме пластинчатых ламелей практически во всех сплавах.

Карбид  $M_3C$  – легированный цементит  $(Fe, Mn)_3C$  в легированных сплавах присутствует редко, его частицы не имеют четкой кристаллографической формы.

Таблица 2. Фазовый состав сплавов Fe-Mn-C

Основной состав сплава		Имеющиеся типы вторых фаз						
C, вес.%	Mn, вес.%	M <sub>3</sub> C (цементит)	ε-карбид (ε-Fe <sub>3</sub> C)	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Fe <sub>3</sub> Si	VC	SiC	V <sub>3</sub> Si
Не легированные сплавы								
~1	6,9	+	+	+	+	-	-	-
	12,0	+	+	+	+	-	+	-
	18,2	+	+	+	-	-	+	-
~0.4	6,2	+	+	+	+	-	-	-
	12,2	+	+	+	+	-	-	-
	16,6	+	+	+	-	-	+	-
Сплавы, легированные Cr и V								
~1	7,3	+	+	+	+	+	-	-
	12,5	+	+	+	+	-	-	-
	15,6	+	+	+	-	-	-	-
~0.4	9,5	+	+	+	+	+	-	-
	14,2	+	+	+	+	+	-	+
	17,2	+	+	+	-	+	-	-
<p><i>Примечание.</i> Знаком «+» отмечены фазы, обнаруженные обоими методами.  Знаком «-» отмечены фазы, не обнаруженные ни одним из методов.  Знаком «+*» отмечены фазы, обнаруженные только методом электронной микроскопии.  Знаком «+**» отмечены фазы, обнаруженные только методом рентгеноструктурного анализа.</p>								

Карбид SiC присутствует только в нелегированных сплавах. Частицы SiC также не имеют четкой кристаллографической огранки.

Частицы карбида VC присутствуют только в легированных сплавах в виде бесформенных образований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гудремон Э. Специальные стали. М.: Металлургия, 1959. 258 с.
2. Богачев И.Н., Еголаев В.Ф. Структура и свойства железо-марганцевых сплавов. М.: Металлургия, 1973. 295 с.
3. Woodhead J.H., Quarell A.G. // J. Iron Steel Inst. 1965. V. 203, N6. P. 605-620.
4. Винокур Б.Б., Бейнисович Б.Н., Геллер А.Л., Натансон М.Э. Легирование машиностроительной стали. М.: Металлургия, 1977. 200 с.
5. Кульков С.Н., Гнюсов С.Ф. Карбидостали на основе карбидов титана и вольфрама / Отв. ред. Е. Ф. Дударев. Томск: Изд-во НТЛ, 2006. 240 с.
6. Pearson W.B. A Handbook of Lattice spacings and structures of Metals and Alloys. V. 2. Pergamon Press. 1446 p.
7. Давыдов Н.Г. Высокомарганцевая сталь. М.: Металлургия, 1979. 176 с.

<sup>1</sup>Восточно-Казахстанский Государственный технический университет им. Д. Серикбаева;

<sup>2</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет;

<sup>3</sup>Восточно-Казахстанский государственный университет им. С. Аманжолова

#### Резюме

Гадфильд болатында карбид пайда болу экспериментті зерттеулерінің қорытындылары көрсетілген. Шындалған қорытпа Fe-Mn-C, қоспаланған Cr және V құрылымында пластикалық ламель карбиды M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> бар. Карбид (ε-Fe<sub>3</sub>C) сонымен қатар пластикалық ламельдер формасында барлық қорытпаларда кездеседі. Карбид M<sub>3</sub>C – (Fe,Mn)<sub>3</sub>C қорытпаларда аз кездеседі, оның бөліктері нақты кристалдық түрде болмайды. Карбид SiC шындалмаған қорытпаларда кездеседі, оның да кристалдық органика бөліктері нақты түрде емес. Карбид VC шындалған қорытпаларда ғана кездеседі, негізінен ол екінші топтардағы қорытпаларда кездеседі, бұл карбидтың бөліктерінің белгілі бір формасы болмайды.

#### Summary

This summary contains results of experimental researches of carbide's appearance in Gotfield's steel. It was established that the alloy Fe-Mn-C, with Cr and V has structure of plate's lamely of carbide M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. The carbide (ε-Fe<sub>3</sub>C) also is contained as plate's lamely in every alloy. Carbide M<sub>3</sub>C-(Fe,Mn)<sub>3</sub>C is situated in alloys seldom. Carbide SiC is situated in only unalloyed alloys, particles don't have a precise form of crystal. Carbide VC is situated in only alloyed alloys, almost always it is situated in alloys which belong the second group, the particles of this carbide look like a shapeless things.

Поступила 25.04.08г.