

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ

УДК 544.313:669.14

<https://doi.org/10.18503/1995-2732-2018-16-1-26-36>

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ, СТРУКТУРНЫЕ И КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ БЕСКАРБИДНОГО БЕЙНИТА В МАРГАНЕЦ-КРЕМНИСТЫХ СТАЛЯХ

Мирзаев Д.А.¹, Яковлева И.Л.², Терещенко Н.А.², Булдашев И.В.¹, Мирзоев А.А.¹

¹ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

² Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Аннотация

Задачей исследования являлась проверка гипотезы Бхадешиа о тетрагональности кристаллической решетки α' -фазы, т.е. феррита в бескарбидном бейните, а также сравнение результатов термодинамического расчета концентрации углерода в α' -фазе и остаточном аустените с экспериментальными результатами. Цель работы: выяснить закономерности формирования, структуру, кинетику образования и поведение углерода при образовании бескарбидного бейнита в стали, содержащей мас. %: 0,98 C, 1,52 Si, 1,91 Mn, 1,44 Cr, 0,11% V. Новизна работы помимо установления ряда закономерностей, в том числе слабой тетрагональности α' -фазы, заключается в установлении причины резкого различия между рассчитанными для тетрагонального феррита и наблюдаемыми концентрациями углерода. Авторы делают предположение о существовании внутри кристаллов α' -фазы тонких пластин $Fe_{16}C_2$, образовавшихся в ходе спинодального распада α -фазы и потерявших когерентную связь с низкоуглеродистыми образованиями, а потом ставшими «невидимыми» при дифракции рентгеновских лучей вследствие малой толщины этих пластин, поскольку дифракционный максимум оказывается размытым и фактически сливаются с фоном. Результаты. В ходе бейнитного превращения, которое начинается как бездиффузионное, содержание углерода в α' -фазе снижается, по-видимому, вследствие диффузионного перехода углерода из α' -фазы в γ -фазу. После 10 ч распада при 300°C, когда количество α' -фазы достигает 41%, содержание углерода в α' -фазе снижается до 0,26%. После двадцатичасовой выдержки содержание углерода в феррите падает до 0,16%, а количество α' -феррита увеличивается до 54%. Наконец, после выдержки 30 ч содержание углерода уменьшается до 0,1%, а количество α' -фазы возрастает до 83%. Практическая значимость заключается в получении новой теоретической и экспериментальной информации, необходимой для понимания особенностей и невыясненных процессов в сталях с бескарбидным бейнитом, важных для разработки новых сталей этого класса и режимов термической обработки их.

Ключевые слова: высокоуглеродистая марганец-кремнистая сталь, низкотемпературное бейнитное превращение, структура, бескарбидный бейнит, тетрагональность кристаллической решетки.

Введение

Возможность образования бескарбидного бейнита известна давно [1]. Но в последние десятилетия эта проблема стала актуальной благодаря пионерским исследованиям Бхадешия [2] образованияnanoструктурного, бескарбидного бейнита (α' -фаза) в марганец-кремнистых заэвтектоидных сталях. При рентгенографическом исследовании выяснилось, что этот бейнит обладает слабой тетрагональностью. По мнению авторов [3], именно тетрагональность обуславливает повышенное содержание углерода в бейни-

те, возникающее, когда добавки кремния затрудняют образование ε -карбида и Fe_3C , а введение марганца и хрома непосредственно или благодаря снижению температуры уменьшает скорость диффузии углерода. Образованию бейнита такого типа посвящено много исследований. Однако их недостаток заключается в том, что за исключением оценочных расчетов Бхадешия отсутствуют данные о равновесных концентрациях углерода в тетрагональном феррите на границе с аустенитом. Для обычного кубического феррита она составляет 0,023% мас. при 727°C и около $0,13 \cdot 10^{-3}$ % мас. при 300 K [4]. Строгий расчет диаграммы равновесия $\alpha' = \gamma$ был сделан в работах [5,6]. Здесь он будет расширен использованием еще двух независимых термодинамических

© Мирзаев Д.А., Яковлева И.Л., Терещенко Н.А.,
Булдашев И.В., Мирзоев А.А., 2018

систем данных для сплавов Fe-C, чтобы представлять интервал рассеивания граничных концентраций углерода, связанный с возможными неточностями описания. В статье представлены также результаты структурного дилатометрического и рентгеноструктурного исследования образования бескарбидного бейнита в опытной стали 100Г2ХС2Ф.

Термодинамика равновесия тетрагонального феррита и аустенита

В работах [5, 6] была развита термодинамика тетрагонального бейнита на примере сплавов железо-углерод. При этом было принято, что при образовании бейнита наложен запрет на выделение карбидной фазы. Подобный эффект был обнаружен [1, 2] в сплавах железо-кремний-углерод, что, по-видимому, связано со специфическим влиянием кремния на энергию образования ϵ -карбида и Fe_3C в сталях. Экспериментально факт отсутствия карбидов в бейните кремнистых и содержащих алюминий сталей был показан в работах [2, 3]. При термодинамическом исследовании рассчитаны химические потенциалы углерода $\mu_C^{\alpha'}$ и железа $\mu_{Fe}^{\alpha'}$ в тетрагональном α' -феррите, которые отличались от потенциалов для обычного, кубического α -феррита учетом тетрагональности кристаллической решетки, обусловленной преимущественным заполнением одной из трех, z -подрешетки ОЦК железа, вызванным деформационным взаимодействием атомов углерода:

$$\mu_C^{\alpha'} = \tilde{\mu}_C^{\alpha} + \Delta\mu_C^{\alpha'}, \quad (1a)$$

$$\mu_{Fe}^{\alpha'} = \tilde{\mu}_{Fe}^{\alpha} + \Delta\mu_{Fe}^{\alpha'}, \quad (1b)$$

где $\tilde{\mu}_C^{\alpha}$ и $\tilde{\mu}_{Fe}^{\alpha}$ – представляют химические потенциалы углерода и железа в неупорядоченном растворе углерода на основе α -железе, имеющем кубическую решетку, а $\Delta\mu_C^{\alpha'}$ и $\Delta\mu_{Fe}^{\alpha'}$ – дополнительные слагаемые, учитывающие эффект упорядочения углерода в порах z -подрешетки феррита вследствие возникновения тетрагональности.

Эти функции были вычислены нами в работе [5]:

$$\Delta\mu_{Fe}^{\alpha'} = \frac{1}{3} N_0 \left(\frac{x_C^{\alpha'}}{1-x_C^{\alpha'}} \right)^2 \lambda_0 \eta^2; \quad (2a)$$

$$\begin{aligned} \Delta\mu_C^{\alpha'} = & -\frac{2}{3} \eta^2 N_0 \lambda_0 \frac{x_C^{\alpha'}}{1-x_C^{\alpha'}} + \\ & + \frac{1}{3} RT \left[2(1-\eta) \ln(1-\eta) + \right. \\ & \left. + (1+2\eta) \ln(1+2\eta) \right], \end{aligned} \quad (2b)$$

где $x_C^{\alpha'}$ и $x_{Fe}^{\alpha'}$ – атомные доли углерода и железа в тетрагональном феррите. При переходе к α -раствору с кубической решеткой индекс $(')$ следует снять.

Уравнения равновесия тетрагонального феррита и аустенита имеют вид:

$$\mu_{Fe}^{\gamma}(x_C^{\gamma}, T) = \mu_{Fe}^{\alpha'}(x_C^{\alpha'}, T); \quad (3a)$$

$$\mu_C^{\gamma}(x_C^{\gamma}, T) = \mu_C^{\alpha'}(x_C^{\alpha'}, T). \quad (3b)$$

Поскольку химические потенциалы компонентов в термодинамике растворов однозначно выражаются через молярную свободную энергию раствора, то для расчетов $\mu_C^{\alpha'}$, $\mu_{Fe}^{\alpha'}$, μ_C^{γ} и μ_{Fe}^{γ} нужны термодинамические функции неупорядоченных по углероду α - и γ -растворов. Мы использовали термодинамические функции трех наиболее авторитетных исследований: Густафсона [7], Агрена [4] и Могутнова-Томилина-Шварцмана [8]. Однако в последнем случае система уравнений (3a, b) не имела действительных корней. Это было связано с появлением в выражении для μ_C^{γ} слагаемого вида $\ln(1-5x_C^{\gamma})$, которое при $x_C^{\gamma} > 0,2$ оказывается мнимым числом. Поэтому были сохранены для α -фазы данные работы Могутнова-Темкина-Шварцмана [8], но для γ -фазы использовали термодинамические функции Чипмана [9]. Выражения для химических потенциалов углерода и железа в α' - и γ -фазах даны в **табл. 1**.

Когда проводится решение полных уравнений (3), следует учесть дополнительно условие устойчивости решения [5], для чего величина η должна находиться в пределах $0,5 < \eta \leq 1$. При расчете равновесных концентраций углерода (или железа) в кубических α - и γ -фазах в уравнениях (1a, b) следует $\Delta\mu_C^{\alpha'}$ и $\Delta\mu_{Fe}^{\alpha'}$ обратить в ноль.

Результаты расчета в значительной степени определяются термодинамическими функциями системы железо-углерод.

Таблица 1

Формулы химических потенциалов углерода и железа для тетрагонального феррита (α') и аустенита с использованием термодинамических функций системы Fe-C

Густафсон [7]	
$\mu_{Fe}^{\alpha'}$	$1224,83 + 124,134T - 23,5143T \ln T - 0,00439752T^2 - 5,89269 \cdot 10^{-8}T^3 + + 77358,5T^{-1} + G_{mag} + H_{ref} - 190T \frac{x_C^{\alpha'}}{3(1-x_C^{\alpha'})} + 3RT \ln \left(\frac{3-4x_C^{\alpha'}}{3(1-x_C^{\alpha'})} \right) + \Delta\mu_{Fe}^{\alpha'}; \quad (4a)$
μ_{Fe}^{γ}	$-237,57 + 132,416T - 24,6643T \ln T - 0,0375752T^2 - 5,89269 \cdot 10^{-8}T^3 + + 77358,5T^{-1} + H_{ref} - 34671 \frac{x_C^{\gamma}}{(1-x_C^{\gamma})^2} + RT \ln \left(\frac{1-2x_C^{\gamma}}{1-x_C^{\gamma}} \right); \quad (4б)$
$\mu_C^{\alpha'}$	$G_{rp}^0 + 107350 + 25,222T - 190T \frac{3-5x_C^{\alpha'}}{9(1-x_C^{\alpha'})} + RT \ln \frac{x_C^{\alpha'}}{3-4x_C^{\alpha'}} + \Delta\mu_C^{\alpha'}; \quad (4в)$
μ_C^{γ}	$G_{rp}^0 + 77207 - 15,877T - 34671 \left(\frac{1-3x_C^{\gamma}}{1-x_C^{\gamma}} \right) + RT \ln \frac{x_C^{\gamma}}{1-2x_C^{\gamma}}; \quad (4д)$
Агрен [4]	
$\mu_{Fe}^{\alpha'}$	${}^0G_{Fe}^{\alpha'} + 3RT \ln \left(\frac{3-4x_C^{\alpha'}}{3(1-x_C^{\alpha'})} \right) + \Delta\mu_{Fe}^{\alpha'}; \quad (5а)$
μ_{Fe}^{γ}	${}^0G_{Fe}^{\gamma} + RT \ln \frac{1-2x_C^{\gamma}}{1-x_C^{\gamma}} - \left(\frac{x_C^{\gamma}}{1-x_C^{\gamma}} \right)^2 (21079 + 11,555 \cdot T); \quad (5б)$
$\mu_C^{\alpha'}$	${}^0G_C^{rp} + {}^0\phi_C^{\alpha'} + RT \ln \left(\frac{x_C^{\alpha'}}{3-4x_C^{\alpha'}} \right) + \Delta\mu_C^{\alpha'}; \quad (5в)$
μ_C^{γ}	${}^0G_C^{rp} + 46115 - 19,178 \cdot T + RT \cdot \ln \frac{x_C^{\gamma}}{1-2x_C^{\gamma}} + 2 \frac{x_C^{\gamma}}{1-x_C^{\gamma}} (21079 + 11,555 \cdot T); \quad (5д)$

Окончание табл. 1

Могутнов, Томилин, Шварцман [8] и Чипман [9]	
$\mu_{Fe}^{\alpha'}$	${}^0G_{Fe}^{\alpha'} + \frac{3}{4}RT \ln \frac{1-\frac{7}{3}x_C^{\alpha'}}{1-x_C^{\alpha'}} + \Delta\mu_{Fe}^{\alpha'}; \quad (6а)$
μ_{Fe}^{γ}	${}^0G_{Fe}^{\gamma} - 8830 \left(\frac{x_C^{\gamma}}{1-x_C^{\gamma}} \right)^2 + RT \left(\frac{1-2x_C^{\gamma}}{1-x_C^{\gamma}} \right); \quad (6б)$
$\mu_C^{\alpha'}$	${}^0G_c^{rp} + 95818 - 41,92T + RT \ln \frac{x_C^{\alpha'}}{1-\frac{7}{3}x_C^{\alpha'}} + \Delta\mu_C^{\alpha'}; \quad (6в)$
μ_C^{γ}	${}^0G_c^{rp} + 72118,6 + 2,72RT \ln T - 201,35T + 8885,72 \left(\frac{x_C^{\gamma}}{1-x_C^{\gamma}} \right) + RT \ln \left(\frac{x_C^{\gamma}}{1-2x_C^{\gamma}} \right). \quad (6д)$

В таблице G_{mag} – магнитная компонента свободной энергии α -фазы, H_{ref} –, G_c^{rp} – свободная энергия графита.

Представленные в табл. 2 результаты расчета граничных концентраций углерода с использованием трех наиболее достоверных систем термодинамических функций сплавов Fe-C отчетливо иллюстрируют факт чрезвычайно сильного расширения онцентрационной области однофазного существования тетрагонального α' -феррита (бейнита) по сравнению с α -фазой, обладающей кубической решеткой и хаотическим распределением атомов углерода между подрешетками внедрения и внутри их. Например, при 500 К растворимость углерода в α' -фазе составляет 1,185%C, тогда как в обычном феррите – 0,0035%C, то есть в 330 раз выше. При условии запрета на выделение карбидной фазы стали, содержащие менее 1–1,3%C, должны быть однофазными. В них изотермический распад $\gamma \rightarrow \alpha'$ переохлажденного аустенита должен завершаться полностью. У сталей, содержащих углерод с концентрацией, превышающей граничную, остаточный аустенит обязан сохраняться, но он может превратиться в мартенсит, если затем будет проведено охлаждение γ -фазы ниже температуры M_k . В уравнения для $\Delta\mu_C^{\alpha'}$ и $\Delta\mu_{Fe}^{\alpha'}$ входит константа деформационного взаимодействия λ_0 атомов углерода, величина которой в литературе является дискуссионной. Мы придавали для λ_0 те значения, которые упоминались в статьях разных авторов: от 2,73 до 10,5 эВ/атом [5]. Установлено очень сильное влияние величины параметра деформационного взаимодействия на равновесные концентрации углерода. Если при

значении $\lambda_0 = 10,5$ и температуре 600 К пограничная концентрация в тетрагональном феррите составляет 0,78 масс.%, то для значения $\lambda_0 = 6,5$ она увеличивается до 1,31 масс.%, а при маловероятном значении $\lambda_0 = 2,73$ эВ/атом концентрация становится нереально большой: 3,1 масс%.

Равновесная концентрация углерода в аустените составляет 18–19 масс.%, и она слабо увеличивается при повышении λ_0 . На основе проведенного расчета можно сделать вывод, что содержание углерода в тетрагональном феррите может в 300 и более раз превышать равновесную концентрацию в кубическом феррите. Это подтверждает мнение Бхадеши о более высоком содержании углерода в тетрагональном феррите, находящемся при той же температуре в равновесии с γ -фазой. Этот вывод очень важен, поскольку добавка углерода создает упрочняющий эффект для железа. Поэтому несомненно, что получение тетрагонального феррита (бейнита) может стать основой для разработки новых высокопрочных сталей [1, 2].

Таблица 2

Равновесные концентрации углерода (масс.%) в кубическом и тетрагональном феррите, граничащим с γ -фазой, полученные решением системы уравнений (3) в условиях, когда выделение Fe_3C подавлено ($\lambda_0 = 8,5$ эВ/атом)

Температура, К	Кубический феррит		Тетрагональный феррит					
	Агрен		Густафсон		Агрен		Чипман	
	C_α масс.%	C_γ масс.%	C_α масс. %	C_γ масс. %	C_α масс. %	C_γ масс. %	C_α масс. %	C_γ масс. %
300	0,00013	7,507	1,021	7,525	1,241	7,444	0,959	8,694
400	0,00054	6,957	0,993	6,745	1,196	6,376	1,015	6,947
500	0,00353	5,845	0,979	5,957	1,185	5,279	1,105	4,904
600	0,01063	4,773	0,983	5,165	1,227	4,108	1,328	2,276
700	0,02005	3,684	1,006	4,392	1,390	2,682		

Наименьшая концентрация углерода в α -фазе из трех рассматриваемых тетрагональных моделей наблюдается по Густафсону, здесь же должна проявляться наибольшая концентрация в γ -фазе. У Агрина оказалась наибольшая концентрация углерода в α -фазе. Отдельно отметим, что у Чипмана решение системы уравнений (3) существует лишь в диапазоне до 600 К.

Экспериментальное исследование закономерностей образования бескарбидного бейнита и содержания углерода в нем и в γ -фазе

Материал и методика исследования

Материалом для исследования служила сталь, химический состав которой включает мас. %: 0,98 C, 1,52 Si, 1,91 Mn, 1,44 Cr, 0,11 V. Выплавленный в индукционной печи слиток массой 10 кг был под-

вернут гомогенизации и прокован на заготовки в виде прутков. Последующая термическая обработка образцов исследуемой стали осуществлялась в автоматизированном цифровом дилатометре «Linsesis L78 R.I.T.A.», а также в лабораторных печах с окислительной атмосферой. Дилатометрические образцы имели форму цилиндров длиной 10 и диаметром 3 мм, печная обработка проводилась на заготовках сечением 14×14 мм.

Рентгенографическое исследование образцов ставило целью изучить наличие тетрагональности кристаллической решетки бейнитного феррита (α' -фазы), концентрации углерода в нем и соотношения количеств α' - и γ -фаз в зависимости от длительности выдержки на изотерме. Рентгеноструктурный анализ образцов стали проводили на дифрактометре ДРОН-УМ1 в излучении Ка-железа с применением монохроматора при напряжении 30 кВ и величине тока 20 мА. Съемку на отражение осуществляли в шаговом режиме через угол $2\theta = 0,02$ град с набором импульсов на каждом шаге в течение 10 с. Для оценки структурного состояния сплава получали дифракционный спектр в интервале двойных углов Вульфа-Брэгга $2\theta = 54,0\text{--}58,5$ град и фиксировали на дифрактограммах отражения (111) ГЦК Fe (аустенита) и (110)+(101) ОЦК Fe (феррита).

Количественный фазовый анализ проводили по обычной методике [10], использующей связь объемной доли аустенита V^γ и отношения интегральных интенсивностей, т.е. площадей под кривыми, интенсивности отражения (111) перекохлажденного, превращающегося в бейнит аустенита и сливающихся в общий пик отражений (101) $_{\alpha'}$ и (110) $_{\alpha'}$ тетрагонального бейнитного феррита или мартенсита:

$$\frac{J_{111}^\gamma}{J_{101}^{\alpha'} + J_{110}^{\alpha'}} = \kappa \frac{V^\gamma}{1 - V^\gamma}, \quad (7)$$

где коэффициент $\kappa = 0,72$.

Очевидно, что $V^{\alpha'} = 1 - V^\gamma$. Отметим, что каждый из дифракционных максимумов формируется в случае поликристаллического образца как наложение отражений от целого семейства плоскостей. В случае тетрагональной решетки, как у мартенсита сталей, некоторые максимумы дифракции чистого α -железа раздваиваются. В частности, вместо максимума (110) возникает дублет отражений (101)+(110). Однако для бейнитного феррита оба максимума сливаются в один несимметрично уширенный пик. Интегральную интенсивность этого максимума использовали при фазовом анализе.

Содержание углерода в бейнитном феррите определяли по методике, развитой Каминским под руководством академика Курдюмова для мартенсита низкоуглеродистых или отпущеных

сталей [11]. В ее основе лежит установленная ими линейная зависимость интегральной ширины дифракционных максимумов от содержания углерода в нём. Ширина максимума складывается из инструментального уширения, уширения, обусловленного высокой плотностью дислокаций, и уширения, обусловленного тетрагональностью. Две первые компоненты можно исключить, если вычесть ширину дифракционного пика эталона. В качестве эталонного образца использовали тонкую пластинку железа, закаленного в струе воды, подаваемой на нагретый образец под давлением 17,3 атм. После такой обработки эталон имеет мартенситную структуру с высокой плотностью дислокаций $\rho = 8,3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ [12], близкую к тому уровню, которым обладает бескарбидный бейнит нашей стали [2]. Ширина дифракционного максимума 110 эталона в излучении $K_{\alpha}\text{-Fe}$ по шкале θ составляла 0,13 град.

Содержание углерода в аустените оценивали по углу θ , соответствующему максимальной интенсивности отражения $(111)_{\gamma}$, который определяется уравнением Вульфа-Бреггов:

$$a_{\gamma} = \frac{\lambda\sqrt{3}}{2\sin\theta},$$

где для железного анода $\lambda = 1,93597 \text{ \AA}$, a_{γ} – параметр решетки аустенита, который зависит от содержания углерода p_C^{γ} , мас.%. По данным [13] для остаточного аустенита углеродистых сталей

$$a_{\gamma} = a_{\gamma}^0 + 0,044 p_C^{\gamma}, \text{ \AA}, \quad (8)$$

где a_{γ}^0 – параметр решетки чистого γ -железа ($3,555 \text{ \AA}$). Далее учтено, что легирующие элементы стали Mn, Si и другие влияют на параметр решетки. Чтобы учесть это, на образце, закаленном в воду, для которого $p_C^{\gamma} = 0,98\%$, был измерен параметр решетки a_{γ} и с учетом поправки в (8) установлено $a_{\gamma}^0 = 3,5654 \text{ \AA}$. Это значение использовано при расчетах концентрации углерода в аустените по (8) различным образом обработанных образцов.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Дилатометрия

Термическое воздействие в дилатометре включало единые для всех образцов условия аустенитизации – нагрев до 900°C и выдержку в течение 600 с. Перегибы на восходящих ветвях дилатометрических кривых (рис. 1) позволяют определить, что точка $A_{\text{C}1}$ достигается при 771°C , а интервал $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения при скорости нагрева 0,5 К/с

составляет менее 35 К. Температура 900°C соответствует области существования стабильного аустенита, поэтому выдержка при этой температуре способствует выравниванию его химического состава по всем легирующему элементам. Охлаждение образцов осуществлялось различным образом. В процессе непрерывного охлаждения от 900°C до комнатной (вариант первый – закалка) γ -фаза сохраняется до $M_s = 90^{\circ}\text{C}$, где начинается мартенситное $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение (кривая 1 на рис. 1). Варианты 2, 3, 4 включали охлаждение от 900 до $400, 300, 200^{\circ}\text{C}$ соответственно и выдержку при каждой из этих температур в течение 5 ч, что условно отмечено на соответствующих дилатометрических кривых символом ●, далее все образцы также охлаждались до 20°C .

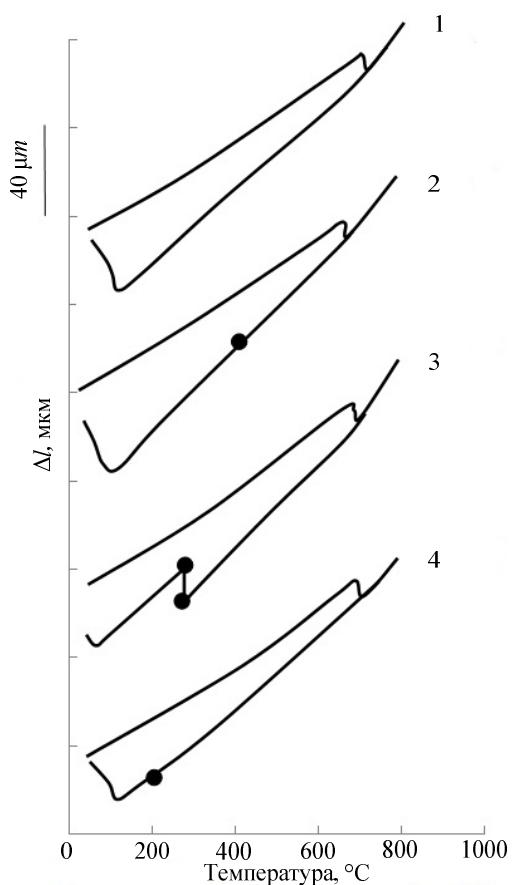


Рис. 1. Дилатометрические кривые стали, подвергнутой термической обработке по различным схемам: 1 – закалка; 2 – изотермическая выдержка при 400°C ; 3 – изотермическая выдержка при 300°C ; 4 – изотермическая выдержка при 200°C

При охлаждении по варианту 2 длина образца в процессе выдержки при 400°C сокращается на 0,02% (рис. 2.1). Эффект слабый и противоположный тому, который бы наблюдался в ходе $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения. Но точка M_s повышается с 90 до

101 град, т. е. произошла слабая дестабилизация аустенита, обусловленная, скорее всего, выходом атомов углерода из раствора на дислокации. При охлаждении по варианту 4, включающему изотермическую выдержку при температуре 200°C, форма дилатометрической кривой, в том числе положение точки M_s , идентичны с дилатограммой закаленной стали (кривые 4 и 1 на **рис. 1**). Можно заключить, что диффузионная активность углерода при 200°C снижена, и в аустените сохраняется исходная концентрация углерода.

Охлаждение по варианту 3 качественно меняет вид дилатограммы (кривая 3 на **рис. 1**). В процессе выдержки при 300°C после инкубационного периода продолжительностью 3 мин длина дилатометрического образца возрастает пропорционально времени выдержки (**рис. 2.2**). По истечении 5 ч на дилатометрический кривой (см. **рис. 1**) появляется вертикальный участок протяженностью примерно 10 мкм. При последующем охлаждении температура начала мартенситного превращения смещается вниз ($M_s = 37^\circ\text{C}$ против $M_s = 90^\circ\text{C}$ после закалки). Если использовать отмеченный в [14] темп снижения M_s (300 К на 1 мас.%С для стали близкого состава), то содержание углерода в остаточном аустените за 5 ч его распада повысилось до 1,16%.

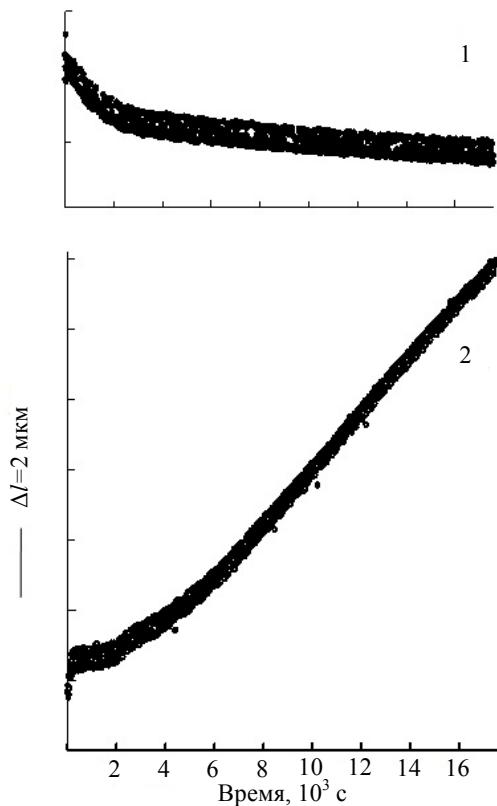


Рис. 2. Изменение длины дилатометрического образца стали, предварительно нагретого до 900°C, в процессе изотермической выдержки при температуре: 1 – 400°C; 2 – 300°C

Структура стали

На ПЭМ-изображениях структуры бейнит представляет собой вытянутые иглы с тонкими прослойками остаточного аустенита: картины электронной дифракции представляют собой суперпозицию рефлексов, принадлежащих ОЦК и ГЦК решетке железа. По взаимному расположению сетки рефлексов, принадлежащих различным типам кристаллической решетки, были определены ориентационные соотношения между α -фазой бейнита и γ -фазой остаточного аустенита и установлено, что они соответствуют ориентационным соотношениям Курдюмова-Закса и Нишиямы. Темнопольный анализ изображений, полученных в рефлексах ГЦК-фазы, показывает расположение кристаллов остаточного аустенита между рейками α -фазы, а последние имеют толщину 20–50 нм и сгруппированы в пакеты.

Тонкая структура стали исследована методами сканирующей и просвечивающей дифракционной микроскопии с применением темнопольного и электронографического анализа. После 10-часовой выдержки при 300°C на СЭМ-изображениях наблюдаются отдельно расположенные кристаллы бейнита, протяженность которых сопоставима с размером бывшего аустенитного зерна, непревращенный аустенит занимает примерно половину объема. После 20-часовой выдержки количество кристаллов бейнита увеличивается, а после 30-часовой выдержки бейнит составляет основу структуры, но остаточный аустенит распределен неоднородно. На **рис. 3** и **4** приведен участок структуры с повышенным содержанием γ -фазы. Выделений карбидной фазы в структуре исследуемого сплава не обнаружено.

Рентгеноструктурный анализ

Дифрактограммы образцов после различных обработок представлены на **рис. 5**. Кривая 1 относится к закаленному состоянию. На этом фрагменте видны сильный пик отражения (111) аустенита и мартенситный дублет, состоящий из двух размытых максимумов (011) $_\alpha$ и (110) $_\alpha$. Однако на дифрактограммах бейнитного феррита обе компоненты дублета сливаются в общий уширенный максимум (**рис. 5, 2, 3, 4**). Рассмотрим пример определения содержания углерода в бейнитном феррите. На дифрактограмме образца, охлажденного от 900 до 300°C и выдержанного 10 ч, ширина дифракционного максимума (101+110) составляла $B = 0,30$ град, следовательно, уширение, обусловленное тетрагональностью: $b = B - b_0 = 0,30 - 0,13 = 0,17$ град. По графику [11] находим, что содержание углерода $p_C = 0,26$ мас.% и, используя далее уравнение Курдюмова $c/a = 1 + 0,046 p_C$, определяем степень тетрагональности $c/a = 1,012$. Аналогичным образом было установлено, что после вы-

держки 20 ч. содержание углерода понизилось до 0,16%, при этом $c/a = 1,007$ и наконец 30-часовая выдержка приводит к понижению содержания углерода до 0,10 мас.%, при этом степень тетрагональности снижается до 1,0043.

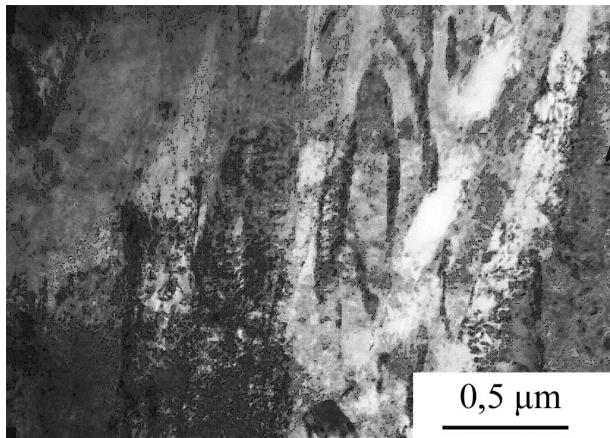


Рис. 3. Структура C-Si-Mn-Cr-V стали после термической обработки по схеме: нагрев до 900°C, подстуживание до 300°C, изотермическая выдержка 300°C в течение 30 ч.

Светлопольное изображение

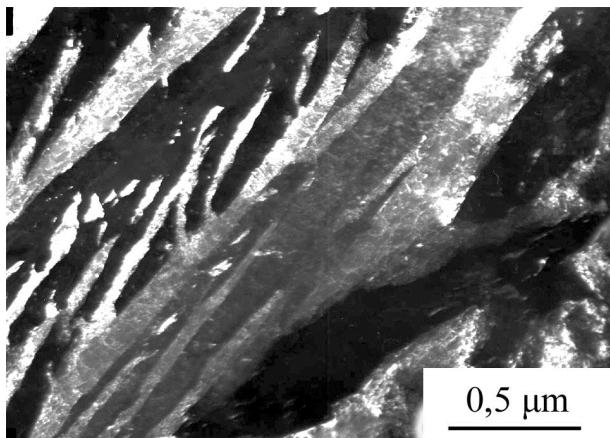


Рис. 4. Структура C-Si-Mn-Cr-V стали после термической обработки по схеме: нагрев до 900°C, подстуживание до 300°C, изотермическая выдержка 300°C в течение 30 ч.

Темнопольное изображение в рефлексе 020 γ

Анализ содержания углерода в аустените свидетельствует о том, что непревращенный аустенит значительно обогащен по углероду в сравнении со средним содержанием этого элемента в химическом составе исследуемого сплава. После выдержки при 300°C в течение 10 ч содержание углерода в аустените составляет 1,51 мас.%. По мере увеличения продолжительности изотермической обработки до 20 и 30 ч концен-

трация углерода в аустените возрастает до 1,54 и 1,60 мас.% соответственно. К этому следует добавить оценку $p_C^\gamma = 1,16$ мас.%C после 5 ч выдержки при 300°C, сделанную на основании смещения M_s .

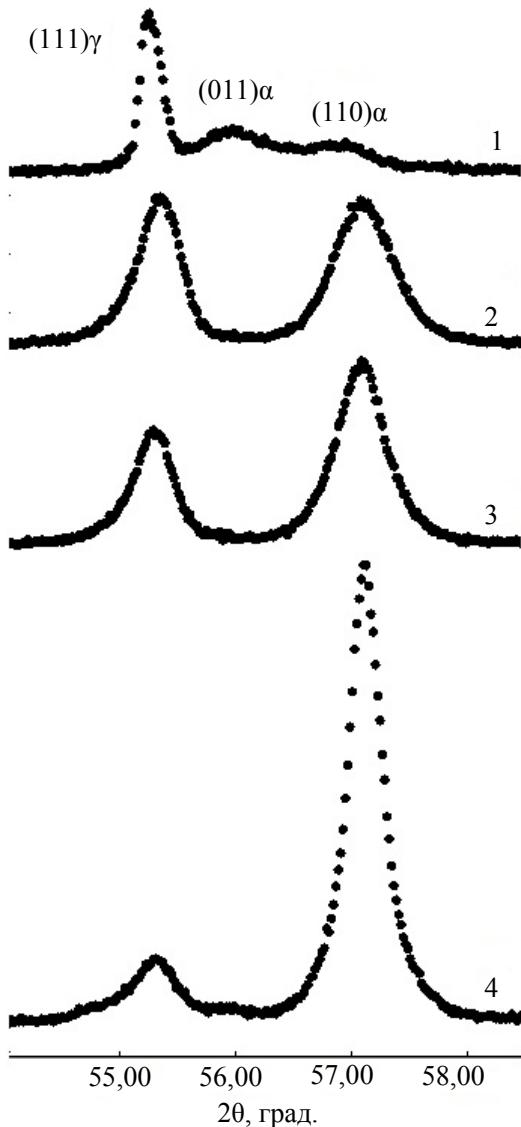


Рис. 5. Фрагменты дифрактограмм C-Si-Mn-Cr-V стали после термической обработки в печи по различным режимам: 1 – закалка от 900°C с охлаждением в воде; 2, 3, 4 – нагрев до 900°C, подстуживание до 300°C, изотермическая выдержка 300°C в течение: 2 – 10 ч; 3 – 20 ч; 4 – 30 ч

Фазовый анализ позволил установить, что количество α-фазы непрерывно возрастает по мере увеличения длительности выдержки. После выдержки 10, 20 и 30 ч объемная доля α-фазы составляет 41, 54 и 83% при уже отмеченных концентрациях углерода в γ-фазе: 1,51; 1,54 и

1,60 мас.% и в α -фазе: 0,26; 0,16 и 0,1 %С. Эти данные позволяют определить величину $p_C^\alpha V^\alpha + P_C^\gamma V^\gamma$, которая в отсутствии выделения карбидов и осаждения углерода на дислокациях должна быть константой (~1%). Численный расчет дает значения 0,99; 0,79 и 0,355%. Убывание этой величины мы можем трактовать как появление «скрытого» углерода.

Термодинамический анализ равновесия углерода между γ - и тетрагональной α -фазами, учитывающий деформационное взаимодействие между атомами углерода по Зинеру-Хачатурияну, показывает повышение равновесной растворимости углерода в α -фазе при комнатной температуре до 1,0 мас.% и выше [5, 6]. Эти теоретические оценки получены при условии подавления карбиообразования и характеризуют, по-видимому, состояние свежеобразованного бейнита.

Проблему тетрагональности бескарбидного бейнита в современной литературе поднял Бхадешия; он, по-видимому, полагал, что бейнитный феррит должен иметь кубическую решетку [2]. Между тем еще в 1951 г. Г.В. Курдюмов и М.Д. Перкас опубликовали статью о тетрагональности бейнитного феррита различных сталей, в том числе не содержащих кремний, и мартенсита этих сталей, отпущенного на температуру образования бейнита [15]. Исследование было проведено на монокристаллах, поэтому степень разрешения дублета была максимальной. Оказалось, что бейнитный феррит всех сталей слабо тетрагональный ($c/a \approx 1,01$), причем степень тетрагональности бейнита при $T = 250\text{--}300^\circ\text{C}$ оказалась для всех сталей почти одинаковой и близкой (или равной) тетрагональности отпущенного на ту же температуру мартенсита. Авторы предположили, что в ходе развития бейнитного превращения происходят такие же процессы, что и при образовании и последующем отпуске мартенсита.

В нашем случае наличие кремния и марганца подавляет или смешает к более высоким температурам стадию двухфазного распада мартенсита или бейнита, на которой проходит выделение карбидных частиц. Отсюда следует вывод, что образование бейнитного феррита также сопровождается стадией кластеризации [16], для которой типично образование сверхтонких пластин $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{C}_2$ или $\gamma''\text{-Fe}_4\text{C}$ [17], разделенных когерентно связанными пластинками низкоуглеродистой α' -фазы, которые растягиваются высокотетрагональными пластинками Fe_{16}C_2 . По мере развития этого спинодального распада происходит постепенное заполнение атомами углерода z -позиций в пластинках Fe_{16}C_2 , а также утолщение и увеличение их диаметра. В пределе этот процесс приводит к раздельному отражению рентгеновских лучей от низкоуглеродистой α -фазы и Fe_{16}C_2 , причем эти отражения чрез-

вычайно размыты из-за малой толщины её пластинок и практически не должны проявляться. Добавим к этому возможность разрыва когерентности из-за появления системы круговых дислокаций Франка вокруг пластинок Fe_{16}C_2 . Конечно, нужно учитывать, что углерод из α -фазы диффундирует в аустенит через межфазную α/γ границу. Эта межфазная поверхность в случае бейнита, в структуре которого произошел спинодальный распад $\alpha' \rightarrow \alpha + \alpha''$, где α' – исходный бейнит с неупорядоченным расположением атомов углерода в z -подрешетке, α – низкоуглеродистая фаза с кубической или слаботетрагональной решетками, α'' – высокоуглеродистая фаза с упорядоченным расположением атомов углерода (типа Fe_{16}C_2), должна содержать участки контакта фаз α/γ и α''/γ . Мы предполагаем, что в первом случае реализуется обычно равновесие $\alpha \rightleftharpoons \gamma$, где α -фаза согласно равновесной диаграмме Fe-C должна иметь очень низкое содержание углерода, тогда как граничная концентрация углерода высокоуглеродистой α'' -фазы определяется термодинамикой равновесия γ -фазы с тетрагональной α'' -фазой [5] и может составлять до 1 мас.% углерода и более. Соответственно граничные концентрации углерода в γ -фазе на этих участках также будут разными, поэтому возникнет поток атомов углерода от α'' к α -фазе через аустенит, что может приводить к выделению углерода в виде карбидов на участке α -фазы.

Отметим, например, исследование [18], в котором на стали близкого химического состава, но без марганца было показано, что изотермический распад аустенита при 300°C сопровождается выделением частиц цементита и ϵ -карбида. Но можно предположить, что после разрыва когерентности кристаллов α'' - и α -фаз тетрагональность решетки определяет один α -феррит, а сверхтонкопластиничная α'' -фаза дает невидимые размытые максимумы дифракции. Возможно, что «скрытый» углерод сосредоточен в этих пластинах и проявляется при более высоких температурах в выделении карбидов.

Отметим, что данные настоящей работы отражают среднее содержание углерода в α -фазе на определенном этапе развития бейнитного превращения, а оно может отличаться от фактических значений в локальных участках структуры особенно вблизи межфазных границ. Во вновь образованных кристаллах бейнита концентрация углерода намного выше верхней границы интервала (0,26 мас.%) и, вероятно, близка к теоретическим оценкам [5, 6]. Значение на нижней границе интервала, равное 0,10 мас.%, согласуется с результатами исследования бейнита в стали близкого химического состава методом атомной зондовой томографии [19].

Выводы

1. В результате термодинамических расчетов равновесия тетрагональной α' -фазы и аустенита установлено, что граничная концентрация углерода в α' -фазе оказывается равной примерно 1 масс.%, что в сотни раз превосходит аналогичное значение при равновесии кубического феррита с аустенитом.

2. В исследованной стали образуется бескарбидный бейнит. Минимальная устойчивость аустенита по отношению к бейнитному превращению наблюдается для 300°C.

3. Решетка бейнитного феррита оказалась слабо тетрагональной, причем отношение c/a непрерывно уменьшается в ходе изотермической выдержки, что связано, предположительно, с переходом углерода из α в γ -фазу.

4. Образование бейнита при этой температуре продолжается более 30 ч. В течение которых количество α' -фазы за 10 часов возрастает до 41%, а затем за 30 часов – до 83%. При этом содержание углерода снижается от исходного (0,93%) до 0,26% за 10 ч и до 0,1% через 30 ч. Напротив, концентрация углерода в γ -фазе возрастает соответственно от 0,93 до 1,51% и далее до 1,6% соответственно.

5. Суммарное содержание углерода в обеих фазах ($\gamma + \alpha$) при выдержке более 10 ч непрерывно уменьшается, что свидетельствует о существовании «скрытого» углерода. Сделано предположение, что скрытый углерод сосредоточен в очень тонких пластинках $Fe_{16}C_2$, возникших в ходе спинодального распада раствора углерода в бейнитном феррите и утерявшим ко-герентную связь с пластинками α' -фазы. При этом небольшая тетрагональность бейнита обусловлена только тетрагональностью низкоуглеродистых пластинок α' -фазы.

Данная работа поддержана грантом Российской Научного Фонда № 16-19-10252.

Список литературы

1. Счастливцев В.М., Мирзаев Д.А., Яковleva И.Л. Структура термически обработанной стали. М.: Металлургия, 1994. 228 с.
2. Bhadeshia H.K.D.H., 2001, Bainite in steels. London: The Institute of Materials, UK. 2001. 460.
3. Garcia-Mateo C., Sourmail T., Caballero F.G., et al., Nanostructured steel industrialisation: plausible reality, Materials Science and Technology. 30, (9). 2014. 1071–1078.
4. Agren J.A., 1979, Thermodynamic Analysis of the Fe-C and Fe-N Phase Diagrams. Metal. Trans. 10A, 1979. 1847–1852.
5. Термодинамический анализ возникновения тетрагонального бейнита в сталях / Мирзаев Д.А., Мирзоев Д.А., Булдашев И.В и др. // ФММ. 2017. Т.118. №6. С. 547–553.
6. Метастабильное равновесие тетрагонального бейнитного феррита и аустенита сталей с бескарбидным бейнитом / Мирзаев Д.А., Мирзоев А.А., Булдашев И.В и др. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2017. Т.15. №1. С. 27–36.
7. Gustafson P., 1985, Thermodynamic evaluation of the Fe-C system. Scandinavian Journal of Metallurgy. 14(5), 1985, 259–267.
8. Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А. Термодинамика железо-углеродистых сплавов. М.: Металлургия, 1972. 328 с.
9. Chipman J., 1972, Thermodynamics and phase diagram of the Fe-C system // Metall. Trans. 1972. V. 3. № 1. Р. 55–64.
10. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Растиоргев Л.Н. Рентгенографический и электронно-микроскопический анализ. М.: МИСиС, 1994. 328 с.
11. Смирнов М.А., Счастливцев В.М., Журавлев Л.Г. Основы термической обработки стали. М.: ООО «Наука и технологии», 2002. 519 с.
12. Штремель М.А. Разрушение. В 2 кн. Кн. 2. Разрушение структур. М.: Изд. Дом МИСиС, 2015. 976 с.
13. Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977. 236 с.
14. Окишев К.Ю., Мирзаев Д.А. Специальные стали. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2013. С. 7.
15. Курдюмов Г.В., Перкас М.Д. О механизме распада аустенита в промежуточной области температур // Сб. трудов ЦНИИЧерМет «Проблемы металловедения и физики металлов». М., 1951. С. 169–175.
16. Бернштейн М.Л., Капутина Л.М., Прошкин С.Д. Отпуск стали. М.: МИСиС, 1997. 335 с.
17. Sinclair C.W., Perez M., Veiga G.A., et al., Molecular dynamics study of the ordering of carbon in highly supersaturated α -Fe, Physical Review B, 81, (22), 2010, 224204.
18. Eduard Donazil, Tomas Podravsky, Jiri Svejca, 1982, Untersuchung der Bainitumwandlung in Siliciumstahl // Arch. Eisenhüttenwesen, B52, (7), 1982, 289–293.
19. Caballero F.G., Miller M.K., Garsia-Mateo C., et al Temperature dependence of carbon supersaturation of ferrite in bainitic steels. Scripta Materialia, 67, 2012. 846–849.

Поступила 02.11.17.
Принята в печать 18.01.18.

INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

<https://doi.org/10.18503/1995-2732-2018-16-1-26-36>

THERMODYNAMICS, STRUCTURE AND CONCENTRATION OF CARBIDE-FREE BAINITE IN MANGANESE-SILICON STEELS DURING ITS FORMATION

Dzhalal A. Mirzayev – D.Sc. (Physics and Mathematics), Professor

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia. E-mail: mirzaevda@susu.ru. ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4696-8258>

Irina L. Yakovleva – D.Sc. (Eng.), Chief Researcher

Laboratory of Physical Metallurgy, Institute of Metal Physics, Yekaterinburg, Russia. E-mail: labmet@imp.uran.ru

Natalia A. Tereshchenko – Ph.D. (Eng), Senior Researcher

Laboratory of Physical Metallurgy, Institute of Metal Physics, Ekaterinburg, Russia. E-mail: labmet@imp.uran.ru

Ivan V. Buldashev – Postgraduate Student

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia. E-mail: buldashev.ivan@mail.ru

Alexander A. Mirzoev – D.Sc. (Physics and Mathematics), Professor

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia. E-mail: mirzoevaa@susu.ru. ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1527-371X>

Abstract

The aim of this research was to confirm the Bhadeshia hypothesis about the tetragonal lattice of the α' -phase, i.e. ferrite in the carbide-free bainite, as well as to compare the results of the thermodynamic calculation of the carbon concentration in the α' -phase and in the residual austenite with the results of the experiments. The objective of the study was to understand how carbon forms and what structure, formation kinetics and behavior it has at the moment when carbide-free bainite is forming in the steel of the following composition: 0.98 C, 1.52 Si, 1.91 Mn, 1.44 Cr, 0.11% V. The originality of this research is in establishing a number of regularities (including the weak tetragonality of the α' -phase) and a marked difference between the calculated (for tetragonal ferrite) and observed carbon concentrations. The authors suggest there may be thin $Fe_{16}C_2$ crystals inside the α' -phase crystals that formed during the spinodal decomposition of the α -phase, then lost a coherent connection with low-carbon formations and eventually became "invisible" in the X-ray diffraction analysis due to their small thicknesses, as it results in a diffuse diffraction maximum which basically blends into the background. During the bainite transformation (which starts as a diffusionless transformation) the carbon content in the α' -phase decreases, apparently as a result of the diffusion transition of carbon from the α' -phase to the γ -phase. After 10 hours of decomposition at 300 °C, when the α' -phase accounts for 41%, the carbon content in the α' -phase drops to 0.26%. After 20-hour long soaking the carbon content in the ferrite drops to 0.16% whereas the amount of α' -ferrite rises to 54%. In the long run, following 30 hours of soaking the carbon content drops to 0.1% with the α' -phase increasing to 83%. The practical relevance of this study lies in obtaining new theoretical and experimental data necessary for understanding the processes that take place in carbide-free bainitic steels, which is important for creating new steels of this class and defining the applicable heat treatment modes.

Keywords: Manganese-silicon high-carbon steel, low-temperature bainite transformation, structure, carbide-free bainite, tetragonal lattice.

References

1. Shchastlivtsev V.M., Mirzaev D.A., Yakovleva I.L. *Struktura termicheski obrabotannoy stali* [The structure of heat-treated steel]. Moscow: Metallurgiya, 1994, 228 p.
2. Bhadeshia H.K.D.H., 2001, Bainite in steels. London: The Institute of Materials, UK. 2001. 460.
3. Garcia-Mateo C., Sourmail T., Caballero F.G., et al., Nanostructured steel industrialisation: plausible reality, Materials Science and Technology. 30, (9). 2014. 1071-1078.
4. Agren J.A., 1979, Thermodynamic Analysis of the Fe-C and Fe-N Phase Diagrams. Metal. Trans. 10A, 1979. 1847-1852.
5. Mirzaev D.A., Mirzoev D.A., Buldashev I.V. et al. *Termodynamicheski analiz vozniknoveniya tetragonalnogo beinita v stalyakh* [Thermodynamic analysis of the formation of tetragonal bainite in steels]. Physics of Metals and Metallography. 2017, vol. 118, no. 6, pp. 547-553.
6. Mirzaev D.A., Mirzoev A.A., Buldashev I.V. et al. Metastable equilibrium of tetragonal bainitic ferrite and austenite in steels with carbide-free bainite. *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. G.I. Nossova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2017, vol. 15, no. 1, pp. 27-36.
7. Gustafson P., 1985, Thermodynamic evaluation of the Fe-C system. Scandinavian Journal of Metallurgy. 14(5), 1985, 259-267.
8. Mogutnov B.M., Tomilin I.A., Shvartsman L.A. *Termodynamika zhelezo-uglerodistykh splavov* [Thermodynamics of iron-carbon alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1972, 328 p.
9. Chipman J., 1972, Thermodynamics and phase diagram of the Fe-C system. *Metal. Trans.* 1972, vol. 3, no. 1, pp. 55-64.

10. Gorelik S.S., Skakov Yu.A., Rastorguev L.N. *Rentgenograficheskiy i elektronno-mikroskopicheskiy analiz* [X-ray and electron-microscopic analysis]. Moscow: MISiS, 1994, 328 p.
11. Smirnov M.A., Shchastlivtsev V.M., Zhuravlev L.G. *Osnovy termicheskoy obrabotki stali* [Basics of heat treatment of steels]. Moscow: Nauka i tekhnologii, 2002, 519 p.
12. Shtremel M.A. *Razrushenie. V 2 kn. Kn. 2. Razrushenie struktur* [Fracture. In 2 books. Book 2. Structural fracture]. Moscow: Publishing House of MISiS, 2015, 976 p.
13. Kurdyumov G.V., Utevskiy L.M., Entin R.I. *Prevrashcheniya v zheleze i stali* [Transformations in iron and steel]. Moscow: Nauka, 1977, 236 p.
14. Okishev K.Yu., Mirzaev D.A. *Spetsialnye stali* [Special steels]. Chelyabinsk, Publishing House of SUSU, 2013, p. 7.
15. Kurdyumov G.V., Perkas M.D. On the mechanism of austenite decomposition in the intermediate temperature range. *Sb. trudov TsNIICher Met "Problemy metallovedeniya i fiziki metallov"* [Problems of Metallurgy and Metal Physics: Proceedings of the Bardin Central Research Institute of Ferrous Metallurgy]. Moscow, 1951, pp. 169-175.
16. Bernstein M.L., Kaputkina L.M., Prokoshkin S.D. *Otpusk stali* [Tempering]. Moscow: MISiS, 1997, 335 p.
17. Sinclair C.W., Perez M., Veiga G.A., et al. Molecular dynamics study of the ordering of carbon in highly supersaturated α -Fe, *Physical Review B*, 81, (22), 2010, 224204.
18. Eduard Donazil, Tomas Podravsky, Jiri Svejca, 1982, Untersuchung der Bainitumwandlung in Siliciumstahl. *Arch. Eisenhüttenwesen*, B52, (7), 1982, 289-293.
19. Caballero F.G., Miller M.K., Garsia-Mateo C., et al Temperature dependence of carbon supersaturation of ferrite in bainitic steels. *Scripta Materialia*, 67, 2012. 846-849.

Received 02/11/17

Accepted 18/01/18

Образец для цитирования

Термодинамические, структурные и концентрационные особенности образования бескарбидного бейнита в марганец-кремнистых сталях / Мирзаев Д.А., Яковлева И.Л., Терещенко Н.А., Булдашев И.В., Мирзоев А.А. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2018. Т.16. №1. С. 26–36. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2018-16-1-26-36>

For citation

Mirzayev D.A., Yakovleva I.L., Tereshchenko N.A., Buldashev I.V., Mirzoev A.A. Thermodynamics, structure and concentration of carbide-free bainite in manganese-silicon steels during its formation. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2018, vol. 16, no. 1, pp. 26–36. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2018-16-1-26-36>