

Н.Ю. Філоненко^{1,2}, О.І. Бабаченко², Г.А. Кононенко², К.Г. Дьоміна²

Розчинність карбону, мангану та силіцію в γ -залізі сплавів системи Fe-Mn-Si-C

¹ДЗ «Дніпропетровська державна медична академія МОЗ України», м. Дніпро, Україна, natph2016@gmail.com
²Інститут чорної металургії ім. З. І. Некрасова НАН України (ІЧМ НАНУ), м. Дніпро, Україна, A_Babachenko@i.ua

Дослідження проводили на сплавах з вмістом карбону 0,37 - 0,57 % (мас.), силіцію 0,23 - 0,29 % (мас.), мангану 0,7 - 0,86 % (мас.), решта – залізо. Для визначення фазового складу сплавів використовували мікроструктурний, мікрорентгеноспектральний та рентгеноструктурний аналізи. В роботі були визначені фізичні характеристики сплавів, що досліджували в даній роботі, а саме, залежність відносного видовження, відносного звуження, ударної в'язкості та твердості від хімічного складу сплаву. Отримані в даній роботі результати показали, що найкращі мікроструктурні та фізичні характеристики має сплав на основі заліза з вмістом карбону 0,57 % (мас.), силіцію 0,28 % (мас.), мангану 0,88 % (мас.). Визначено, що після кристалізації та низки фазових перетворень фазовий склад сплаву представлений двома фазами: α -залізом та легованим манганом цементитом $Fe_{2.7}Mn_{0.3}C$.

Вперше за допомогою методу квазіхімічного методу отримали рівняння вільної енергії твердого розчину γ -заліза, легованого силіцієм і манганом, і визначили межу розчинності карбону, мангану і силіцію. Максимальний вміст карбону в γ -залізі може досягати 6,8 % (ат.), мангану 67,5 % (ат.) та силіцію 2,3 % (ат.).

Ключові слова: сплави Fe-Mn-Si-C, межа розчинності карбону, мангану, силіцію в γ -залізі.

Подано до редакції 24.08.2020; прийнято до друку 15.09.2020.

Вступ

Наразі існує особливий інтерес до сталей, які мають велику міцність та пластичність. Для створення таких сталей існує три підходи – двофазна сталь (DP), сталь з пластичністю, зумовленою мартенситним перетворенням (TRIP) та високо марганцеві аустенітні сталі з подвійною індустріальною пластичністю (TWIP). Усі ці типи сталі базуються на системі залізо-карбон-манган з додаванням феритових формувачів, таких як кремній та алюміній, вміст яких значно вищий у порівнянні з іншими сталями. Наприклад, сталі типу TWIP мають склад Fe-C-Si-Al-Mn часто або без алюмінію, або з дуже високим вмістом мангану до 25 % (мас.) [1-3]. Сплави системи Fe-Mn-Si-C, що містять до 0,6 % (мас.) вуглецю, застосовуються як конструкційні сталі для виготовлення різних деталей, механізмів та конструкцій у машинобудуванні та будівництві.

В сплавах системи Fe-Mn-Si-C при кристалізації

розплаву первинною фазою може бути δ -залізо при вмісті карбону до 0,2 % (мас.); в залежності від вмісту карбону до 0,5 % (мас.), мангану до 2 % (мас.) та силіцію до 1 % (мас.) при кристалізації спостерігали послідовні перитектичні перетворення: $L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta + \gamma \rightarrow \gamma$ [4-7].

Як відомо, розчинність силіцію для системи Mn-Si в γ -Fe складає 3 % (ат.), для системи Fe-Si – 3 % (мас.). В сплаві системи Mn-C розчинність карбону в γ -Fe складає 2 - 3 % (ат.), а в системі Fe-C – 2,14 % (мас.) [8-9].

Метою даної роботи було визначити межу розчинності карбону, мангану та силіцію в аустеніті в сплавах системи Fe-Mn-Si-C.

I. Матеріали та методика досліджень

Дослідження проводили на зразках сталей з вмістом карбону 0,37 - 0,57 % (мас.), силіцію 0,23 -

заліза, мангану або силіцію. Атоми заліза знаходяться від атому карбону на відстані $a/2$. Для тетраедричної пори – 4 атоми на відстані $a\sqrt{3}/4$, де a – параметр решітки γ -заліза. У тетрагональній порі атом карбону має 4 найближчих атомів металу. У тетрагональну пору можна вмістити сферу радіусом $0,22r$. На кожен атом елементарної комірки припадає одна октаедрична та дві тетрагональні пори [11]. Для визначення вільної енергії аустеніту було застосовано квазіхімічний метод [12].

В даній роботі розглянемо випадок, коли атоми карбону проникають в октаедричні пори решітки твердого розчину γ -заліза. Вибір даного підходу був зумовлений тим, що тетраедричні пори в решітці γ -фази мають малий розмір та кількість атомів карбону розташованих в цих порах буде досить малою. Позначимо кількість атомів N_{Fe} – атомів заліза, N_{Mn} – мангану, N_{Si} – силіцію, карбону – N_C , вакансій – N_V . Взаємодію атомів можна врахувати наступним чином: для атомів октаедричної пори енергії взаємодії пар атомів Fe-C, Mn-C, Si-C, Fe-V, Mn-V, Si-V – $v_{FeC}, v_{FeV}, v_{MnC}, v_{MnV}, v_{SiC}, v_{SiV}$.

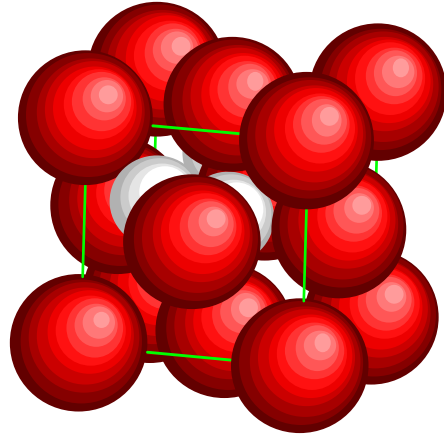


Рис. 2. Кристалічна решітка γ -Fe.

В даній роботі було проведено розрахунки енергії взаємодії між атомами в програмі «Gaussian 09W» та за методом [13]. Результати розрахунку показали, що найбільша енергія взаємодії в аустеніті між атомами мангану та заліза. Енергія взаємодії майже однакова між атомами заліза та карбону, атомами мангану та карбону. Енергію взаємодії між атомами заліза, мангану та силіцію використали з роботи [14].

Вільну енергію γ -заліза визначали за формулою:

$$F = -6 \left(N_{Fe} N_C v_{FeC} + N_{Mn} N_C v_{MnC} + N_{Si} N_C v_{SiC} + N_{Fe} N_V v_{FeV} + N_{Mn} N_V v_{MnV} + N_{Si} N_V v_{SiV} \right) - kT \left(6(N_{Fe} + N_{Mn} + N_{Si}) (\ln(N_{Fe} + N_{Mn} + N_{Si}) - 1) - 6N_{Fe} (\ln N_{Fe} - 1) - 6N_{Mn} (\ln N_{Mn} - 1) - 6N_{Si} (\ln N_{Si} - 1) + (N_C + N_V) (\ln(N_C + N_V) - 1) - N_C (\ln N_C - 1) - N_V (\ln N_V - 1) \right), \quad (1)$$

Щоб розрахувати розчинність карбону, мангану та силіцію в γ -залізі, потрібно знайти розв'язок системи рівнянь з урахуванням вільної енергії γ -заліза (1):

$$\frac{\partial F}{\partial N_C} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial N_V} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial N_{Si}} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial N_{Mn}} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial N_{Fe}} = 0, \quad (2)$$

Отримана система рівнянь (2) трансцендентна. Зазвичай розв'язок таких рівнянь можна отримати графічно або чисельно. Але в рамках даної задачі доцільно розглянути асимптотичний розв'язок рівнянь. Для цього представимо логарифм, що входить до кожного з рівнянь системи (2) у вигляді ряду Тейлора (це припустимо за умови його збіжності):

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial N_C} &= -6N_{Fe} v_{FeC} - 6N_{Mn} v_{MnC} - 6N_{Si} v_{SiC} - kT \left(\ln N_V + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} \left[\frac{N_C^n}{N_V^n} - (N_C - 1)^n \right] \right) = 0 \\ \frac{\partial F}{\partial N_V} &= -6N_{Fe} v_{FeV} - 6N_{Mn} v_{MnV} - 6N_{Si} v_{SiV} - 6kT \left(\ln N_C + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} \left[\frac{N_V^n}{N_C^n} - (N_V - 1)^n \right] \right) = 0 \\ \frac{\partial F}{\partial N_{Fe}} &= -6N_C v_{FeC} - 6N_V v_{FeV} - 6kT \left(\ln(N_{Mn} + N_{Si}) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} \left[\frac{N_{Fe}^n}{(N_{Mn} + N_{Si})^n} - (N_{Fe} - 1)^n \right] \right) = 0 \\ \frac{\partial F}{\partial N_{Mn}} &= -6N_C v_{MnC} - 6N_V v_{MnV} - 6kT \left(\ln(N_{Fe} + N_{Si}) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} \left[\frac{N_{Mn}^n}{(N_{Fe} + N_{Si})^n} - (N_{Mn} - 1)^n \right] \right) = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

$$\frac{\partial F}{\partial N_{Si}} = -6N_{C^vSiC} - 6N_{V^vSiV} - 6kT \left(\ln(N_{Mn} + N_{Fe}) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} \left[\frac{N_{Si}^n}{(N_{Mn} + N_{Fe})^n} - (N_{Si} - 1)^n \right] \right) = 0$$

Для отримання асимптотичної оцінки розв'язку системи (2) достатньо розглянути два перші члени розкладу логарифмів.

За результатами проведених в даній роботі розрахунків максимальний вміст карбону в аустеніті може досягати 6,8 % (ат.) (1,56 % (мас.)), мангану 64,5 % (ат.) (64,3 % (мас.)) та силіцію 2,1 % (ат.) (0,93 % (мас.)).

Таким чином, легування сплавів на основі заліза силіцієм та манганом зменшує розчинність карбону в сплавах системи Fe-C-Mn-Si.

Висновки

Виконано аналіз фазового складу в досліджуваних сплавах Fe-C-Mn-Si з вмістом карбону 0,37 - 0,57 % (мас.), силіцію 0,23 - 29 % (мас.), мангану 0,7 - 0,86 % (мас.), решта – залізо. Вперше експериментально показано, що сплави системи Fe-Mn-Si-C з вмістом карбону 0,57 % (мас.), силіцію 0,28 % (мас.), мангану 0,86 % (мас.) мають кращі механічні характеристики, а саме – вищу за числовим значенням не тільки міцність та твердість, а й пластичність та в'язкість руйнування у порівнянні з сплавами, що містять інший вміст карбону, мангану та силіцію. Таким чином, отримані в даній роботі результати показали, що для покращення механічних властивостей коліс, що використовують в залізничному транспорті, можна використовувати сплави з вмістом карбону 0,57 % (мас.), силіцію 0,28 % (мас.), мангану 0,86 % (мас.).

Вперше з застосуванням квазіхімічного методу отримали залежність вільної енергії твердого розчину γ -заліза легованого силіцієм та манганом та визначили межу розчинності карбону, мангану та силіцію. Максимальний вміст карбону в γ -залізі може досягати 6,8 % (ат.), мангану 67,5 % (ат.) та силіцію 2,3 % (ат.).

Визначено, що після кристалізації та низки фазових перетворень мікроструктура сплаву, що містить карбону 0,37 % (мас.), силіцію 0,23 % (мас.), мангану 0,86 % (мас.), складається з α -фериту та легованого цементиту Fe_{2,7}Mn_{0,3}C.

Робота виконана в межах цільового проекту НАН України «Ресурс» КС063.18 «Розробка хімічного складу та технологічних рішень для виготовлення залізничних коліс різного призначення та їх ремонтпридатності».

Філоненко Н.Ю. – к.ф.-м.н., завідувач кафедри медико-біологічної фізики і інформатики, старший науковий співробітник відділу проблем деформаційно-термічної обробки конструкційних сталей;

Бабаченко О.І. – д.т.н., с.н.с., завідувач відділу проблем деформаційно-термічної обробки конструкційних сталей;

Кононенко Г.А. – к.т.н., с.н.с.;

Дьоміна К.Г. – к.т.н., с.н.с.

- [1] L. Zhu, D. Wu, X.Zhao, Journal of Iron and Steel Research International 15(6), 68 (2008) ([https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(08\)60269-1](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(08)60269-1)).
- [2] L. Zhang, X. Liu, K. Shu, Journal of Iron and Steel Research, International 18(12), 45 (2011) ([https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(12\)60008-9](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(12)60008-9)).
- [3] Peter Presoly, Robert Pierer, Christian Bernhard, Metallurgical and Materials Transactions A, 44, 5377 (2013) (<https://doi.org/10.1007/s11661-013-1671-5>).
- [4] P. Presoly, G. Xia, P. Reisinger, C. Bernhard, Berg Huetttenmaenn Monatsh 159, 430 (2014) (<https://doi.org/10.1007/s00501-014-0306-5>).
- [5] J. Miettinen, V.-V. Visuri, and T. Fabritius, Thermodynamic description of the Fe–Al–Mn–Si–C system for modelling solidification of steels (Acta Universitatis Ouluensis C Technica, no. 704, University of Oulu, Oulu, Finland, 2019).
- [6] D. Djurovic, B. Hallstedt, J. Appen, R. Dronskowski, Calphad 35(4), 479 (2011). (<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.08.002>).
- [7] W.S. Zheng., X.G. Lu, Y.L. He, L. Li, J. Iron, Steel Res. Int. 24, 190 (2017) ([https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(17\)30027-4](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(17)30027-4)).
- [8] О.А. Банних, М.Е. Дрица, Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа (Москва, Металлургия, 1986).
- [9] Н.П. Лякишев, Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник (Машиностроение, Москва, 2001).
- [10] С.В. Твердохлебова, Вісник Дніпропетров. нац. ун-ту. Сер. Фізика. Радіоелектроніка 14(12/1), 100 (2007).
- [11] М.Р. Шаскольская, Кристаллография (Высшая школа, Москва, 1984).
- [12] В.А. Кожеуров, Статистическая термодинамика (Металлургия, Москва, 1975).

- [13] J.S. Phipps, T. Fox, C.S. Tautermann, C. Skylaris, Chem. Soc. Rev. 10, 1 (2015) (<https://doi.org/10.1039/c4cs00375f>).
- [14] E. Vincent, C.S. Becquart, C. Domain, Journal of Nuclear Materials 351, 88 (2006) (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.02.018>).

N. Filonenko^{1,2}, O. Babachenko², G. Kononenko², K Domina²

Solubility of Carbon, Manganese and Silicon in γ -Iron of Fe-Mn-Si-C alloys

¹State Institution "Dnipropetrovsk Medical Academy of the Ministry of Health of Ukraine", Dnipro, Ukraine, natph2016@gmail.com

²Iron and Steel Institute of Z.I. Nekrasov of the National Academy of Sciences of Ukraine, Dnipro, Ukraine, A_Babachenko@i.ua

The study was performed on alloys with a carbon content of 0.37 - 0.57 % (wt.), silicon 0.23 - 0.29 % (wt.), manganese 0.7 - 0.86 % (wt.), the rest – iron. To determine the phase composition of alloys used microstructural, microanalysis and X-ray analysis. In addition, the physical characteristics of the alloys studied in this paper were determined, such as alloy chemical dependence of extension and contraction ratio, impact toughness and hardness. The results obtained in this paper showed that the iron-based alloy with the content of carbon of 0.57 % (wt.), silicon of 0.28 % (wt.) and manganese of 0.86 % (wt.) had the superior microstructure and physical properties. It was determined that after a number of crystallization and phase transformation the alloy phase structure includes two phases: α -iron and cement magnesium doping $Fe_{2.7}Mn_{0.3}C$.

For the first time using the method quasichemistry received an expression of the free energy of a γ -iron alloyed with silicon and manganese, and determined the solubility limit of carbon, manganese and silicon. The maximum content in γ -iron can reach: carbon 6.8 % (at.), manganese – 67.5 % (at.), silicon – 2.3 % (at.).

Key words: Fe-Mn-Si-C alloys, solubility limit of carbon, manganese, silicon in γ -iron.