

О СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА С МАРГАНЦЕМ И УГЛЕРОДОМ

В. А. Немилев и М. М. Пуцыкина

Институт общей и неорганической химии Академии Наук СССР

Методами твердости, микроструктуры, электросопротивления и его температурного коэффициента были исследованы сплавы железа с содержанием марганца до 50% и углерода до 1.5%. Исследованием установлена отчетливая зависимость между физическими свойствами и микроструктурой. Границы области α - γ -фазы и области γ -фазы резко обозначаются на кривых свойств.

Исследованию сплавов железа с марганцем посвящено настолько значительное число работ, что дать достаточно исчерпывающий обзор их в рамках настоящей статьи не представляется возможным.

В 1902 г. W. Barret,¹ исследуя влияние примесей на электросопротивление железа, установил непрерывное возрастание удельного электросопротивления при прибавлении к железу до 16% марганца. В 1905 г. M. Levin и G. Tammann,² исследуя систему железо — марганец методом термического анализа, установили наличие непрерывного ряда твердых растворов. Rümelin и Fick³ в 1914 г. подвергли систему новому исследованию, подробно изучив влияние на равновесие превращения A_4 . Одновременно авторы отметили наличие превращений в твердом состоянии в сплавах, содержащих до 50% марганца. P. Dejean⁴ в 1920 г., произведя исследование превращений в твердом состоянии в сплавах той же системы, показал, что добавка марганца понижает точку A_3 железа, и при 14% марганца эта точка находится при комнатной температуре, а сплавы, содержащие больше 14% марганца, находятся при этой температуре в состоянии γ . В 1925 г. Esser и Oberhoffer⁵ подтвердили на сплавах из чистых металлов данные Dejean. R. Hatfield⁶ в 1927 г. исследовал механические свойства, электросопротивление и микроструктуру сплавов железа с марганцем при содержании углерода 0.1—0.2%. Полученные результаты автор не сопоставляет с диаграммой равновесия.

W. Schmidt⁷ в 1929 г., исследуя рентгенографически медленно охлажденные сплавы железа с марганцем, установил в сплавах, богатых железом, три фазы: α -кубическую, пространственно-центрированную в области от 0 до 20% марганца; ϵ -гексагональную, в области от 12 до 29% марганца; γ -фазу в сплавах от 16 до 60% марганца. Рентгенографическое исследование системы, произведенное в 1930 г. A. Osawa,⁸ подтвердило существование ϵ -фазы, открытой Schmidt'ом. Автор без достаточных оснований приписывает этой фазе формулу Fe_3Mn . Osawa исследовал также твердость по Бринеллю, причем установил на кривой твердости наличие минимума на границе смеси ϵ - и γ -фаз и чистой γ -фазы.

В том же 1930 г. T. Ishiwaga⁹ исследовал превращения в твердом состоянии в системе железо — марганец методами дилатометрии, магнитометрии и микроструктуры. В результате работы автор дополнил диаграмму плавкости кривыми превращений в твердом состоянии. E. Ohmann¹⁰ в 1930 г. рентгенографическим анализом подтвердил открытую в 1929 г. Schmidt'ом в системе железо — марганец ϵ -фазу и предположил возможность образования ϵ -фазы путем распада γ -фазы с образованием пересыщенной марганцем α -железной фазы (α' -фазы). В дальнейшем эта α' -фаза распадается на смесь α - γ . Автор считает также возможным, что ϵ -фаза является особой гексагональной фазой железа.

В 1931 г. появилась небольшая работа V. N. Krivobok,¹¹ построившего на основании данных термического, микроскопического и рентгенографического анализа диаграмму равновесия системы железо — марганец. Диаграмма, предложенная Krivobok, ничего нового в области богатой железом, по сравнению с диаграммой Ishiwaga, не дает. H. Scott,¹² методами микроструктуры, дилатометрии и рентгеновским, исследовал часть системы железо — марганец (до 30% Mn). Автор обнаружил наличие ϵ -фазы, характеризующейся большей плотностью, чем γ -фаза, гексагональной компактной пространственной решеткой, областью существования в интервале концентраций марганца от 12 до 29%, и в интервале температур: при нагревании от 150 до 250°, а при охлаждении между 25 и 100°. E. Bain, E. Davenport и W. Waring¹³ исследовали сплавы железа с марганцем (0—15% Mn) и углеродом (0—1.5% C) методами микроструктуры и, частично, рентгенографии. Исследовались сплавы, закаленные при

различных температурах. В результате исследования установлено смещение эвтектидной точки в железо-углеродистых сплавах, под влиянием марганца, и области с различными структурами, меняющимися в исследованной части тройной диаграммы в зависимости от температуры закалки.

Наиболее полным является исследование системы железо — марганец, произведенное рядом американских авторов—F. M. Walters, C. Wells и др.¹⁴ Пользуясь методами термического анализа, рентгеновским, дилатометрическим, магнитным, изучением микроструктуры и изменением электросопротивления с температурой, американские исследователи дали новую диаграмму равновесия для системы железо — марганец, приведенную на рис. 1. Авторами произведено также исследование методом микроструктуры части диаграммы системы железо — марганец — углерод; изучая микроструктуру закаленных при различных температурах сплавов (с содержанием Mn от 0 до 14% и C от 0.02 до 1.4%), авторы построили диаграмму, приведенную на рис. 2.

Результаты всего исследования приведены F. Walters и C. Wells в сводной статье.¹⁵

Нами было произведено исследование методами твердости по Бринеллю, микроструктуры, электросопротивления и его температурного коэффициента сплавов железа с марганцем с содержанием марганца до 50%, а также сплавов той же области диаграммы, но с содержанием углерода 0.5 и 1.5%.

В качестве исходных материалов служили электролитическое железо и марганец фирмы Kahlbaum состава: Fe — 1.26%, Si — 0.65%, S — 0.24%, Al — 0.83%.

Приготовление образцов производилось в высокочастотной печи в тиглях из окиси магния, причем образцы для изучения твердости и микроструктуры застывали в тигле, а образцы для изучения электросопротивления отливались в лежачую стальную изложницу. В некоторых случаях изготавливались только отлитые в изложницу образцы, от которых отпиливался кусок для изучения твердости и микроструктуры. Образцы для изучения электросопротивления готовились из отлитых в изложницу брусочков, путем обработки их на строгальном, а в некоторых случаях особо твердых сплавов — на шлифовальном станке. Образцы длиной 60—65 мм имели прямоугольное сечение приблизительно 4 × 5 мм.

Исследование свойств производилось как в литом, так и в отожженном состоянии. Отжиг производился в вакууме в электрической печи сопротивления в течение 5—6 суток, при температуре 1100—1300° в зависимости от количества марганца в сплаве; сплавы с меньшим содержанием марганца при более высокой температуре, сплавы с большим содержанием марганца — при более низкой. Измерение твердости производилось по методу Бринелля, при нагрузке в 500 кг и диаметре шарика 10 мм. Измерение электросопротивления осуществлялось при помощи моста Томсона при температурах 25 и 100°, и вычислялся температурный коэффициент электросопротивления для этого интервала температур. Вследствие явлений наклепа данные твердости и электросопротивления неотожженных сплавов часто искажены и поэтому в статье не приводятся.

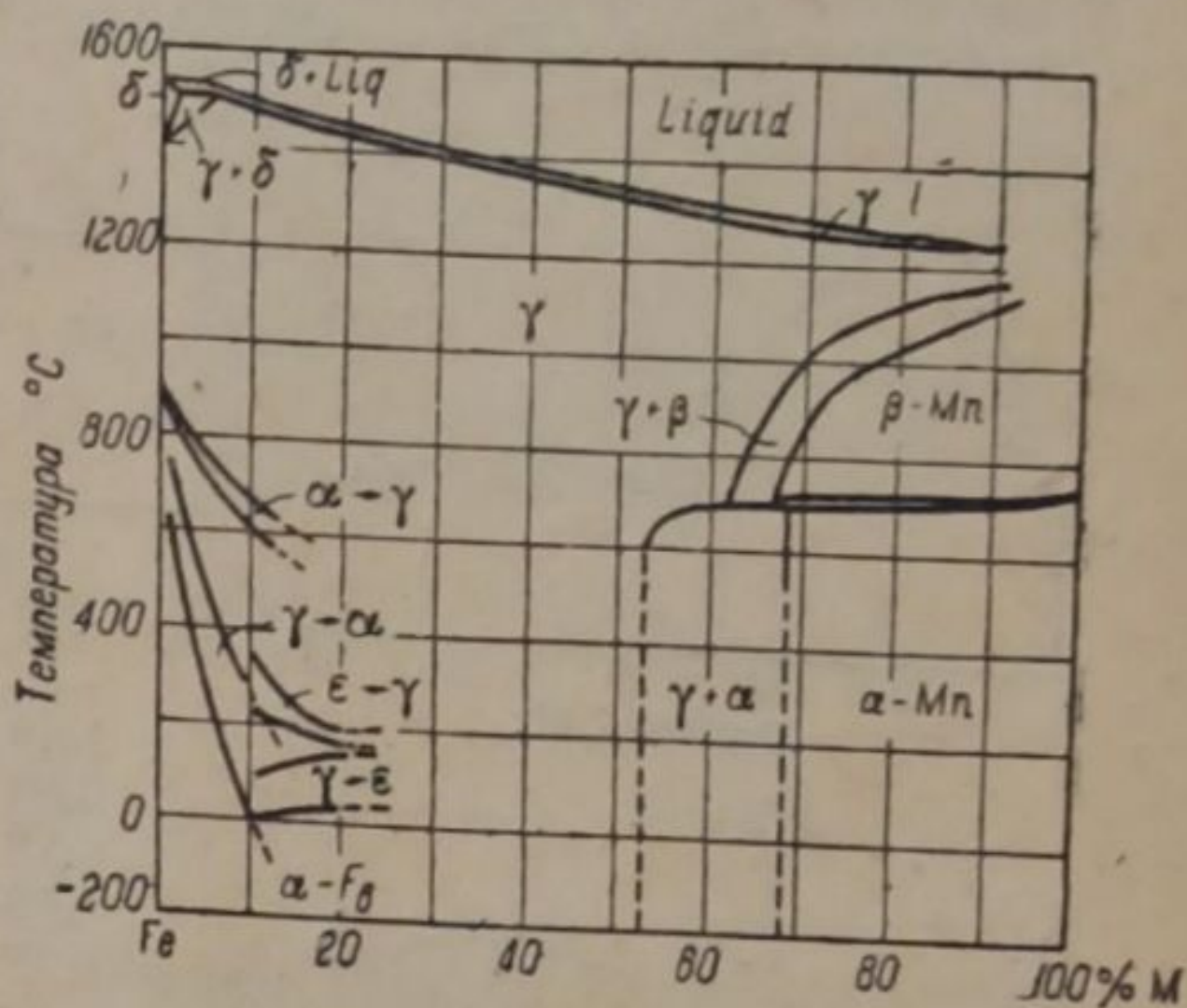


Рис. 1. Диаграмма равновесия системы железо — марганец. От 0 до 50% Mn данные основаны на дилатометрических наблюдениях. От 50 до 100% Mn данные основаны на микроскопических исследованиях и исследованиях X-лучами закаленных сплавов. Данные для области Solidus и Solidus — Liquidus взяты у Gayler'a.

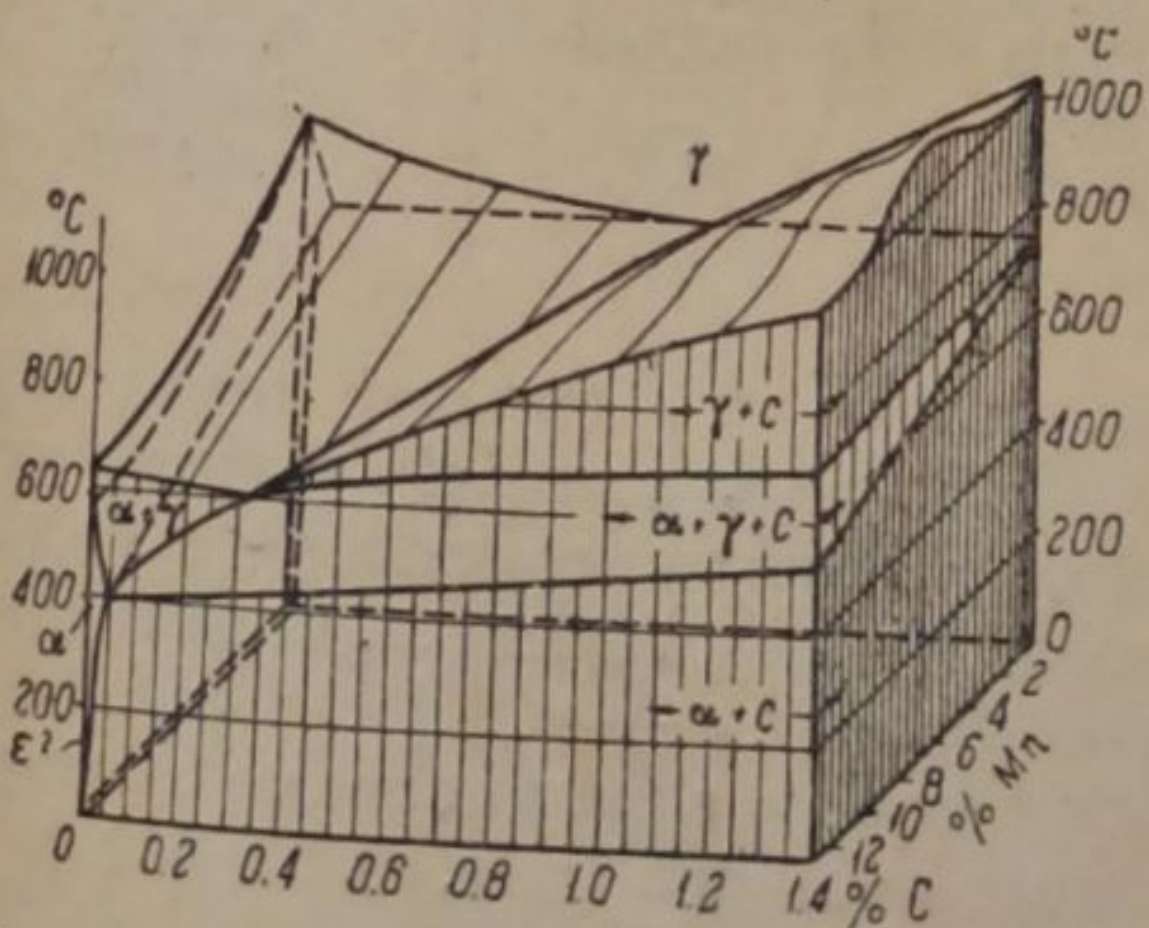


Рис. 2. Тройная диаграмма системы железо — марганец — углерод (0—1.4% C и 0.13% Mn).

температуре, сплавы с большим содержанием марганца — при более низкой. Измерение твердости производилось по методу Бринелля, при нагрузке в 500 кг и диаметре шарика 10 мм. Измерение электросопротивления осуществлялось при помощи моста Томсона при температурах 25 и 100°, и вычислялся температурный коэффициент электросопротивления для этого интервала температур. Вследствие явлений наклепа данные твердости и электросопротивления неотожженных сплавов часто искажены и поэтому в статье не приводятся.

Сплавы железа с марганцем

Данные твердости отожженных сплавов приведены в табл. 1 и диаграмме рис. 3.

В табл. 2 и на диаграммах 4 и 5 приведены данные для удельного электро-сопротивления отожженных сплавов при 25 и 100° (ρ_{25} и ρ_{100}) и данные температурного коэффициента электро-сопротивления для интервала 25—100° (α_{25-100}).

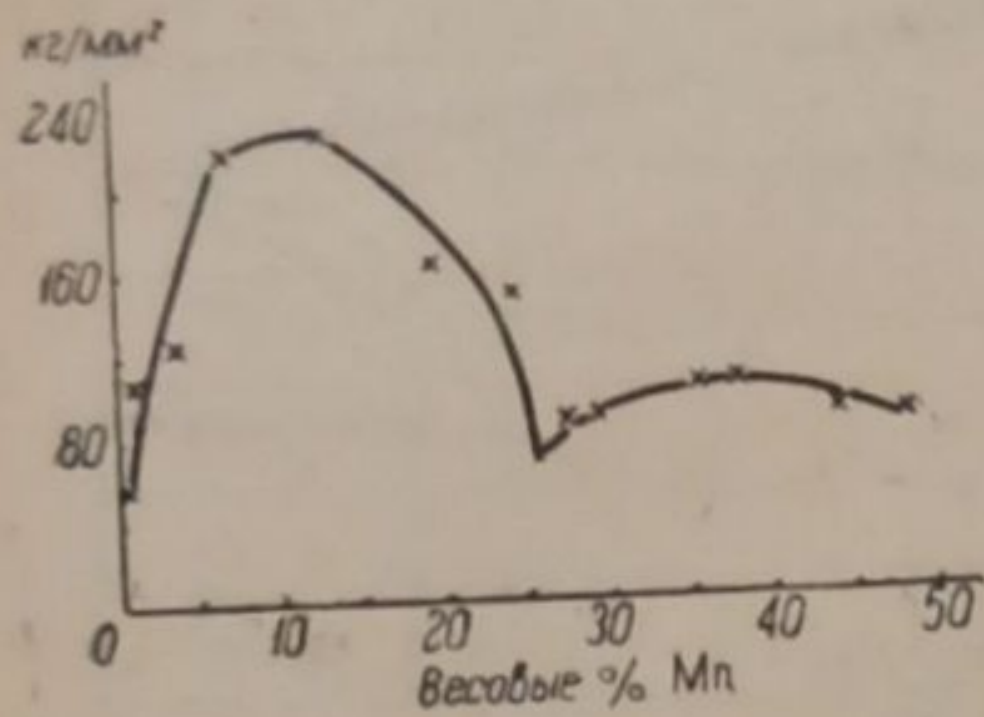


Рис. 3.

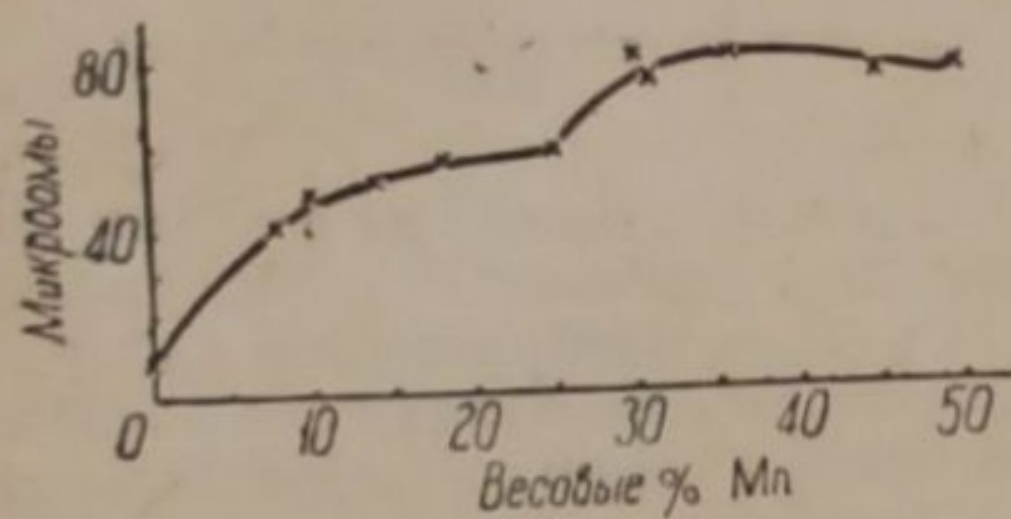


Рис. 4.

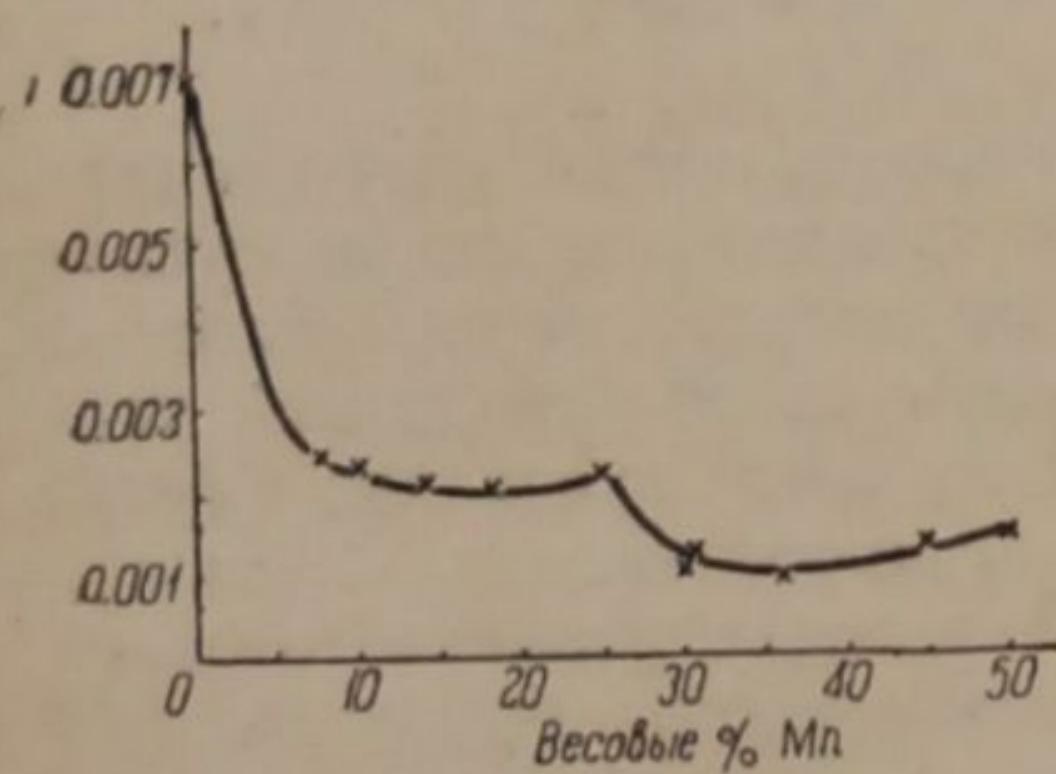


Рис. 5.

ТАБЛИЦА 1

Вес % Mn	Твердость по Бринеллю	Вес % Mn	Твердость по Бринеллю
0.42	57	25.42	70
—	—	27.52	86
1.39	107	29.41	89
3.83	124	35.60	105
6.73	218	38.09	100
12.98	229	44.25	89
19.47	166	48.30	86
24.40	150		

ТАБЛИЦА 2

Вес % Mn	ρ_{25}	ρ_{100}	α_{25-100}
8.05	41.01	48.22	0.002491
10.07	48.90	56.88	0.002301
13.98	53.00	60.95	0.002106
18.32	56.18	64.73	0.002131
24.95	58.23	67.69	0.002290
30.12	83.74	90.86	0.001167
30.55	75.63	82.41	0.001232
36.16	81.88	87.68	0.000967
44.89	75.24	82.66	0.001391
49.52	76.03	83.79	0.001408

Микроструктура отожженных железо-марганцевых сплавов приведена на рис. 6—11. Рис. 6 относится к сплаву с 3.83% Mn, который, повидимому, лежит близко к границе твердого раствора α , так как кроме кристаллов твердого раствора α , на шлифе кое-где видна мартенситообразная структура, характерная для сплавов, более богатых марганцем, т. е. для области $\alpha + \gamma$. При дальнейшем увеличении содержания марганца мартенситовая структура занимает все большую часть шлифа и при содержании 6.73% Mn занимает все поле (рис. 7). Дальнейшее увеличение содержания марганца до 24.5% не изменяет структуры сплавов (рис. 8—12.98% Mn, рис. 9—19.47% Mn, рис. 10—24.40% Mn). Однако содержание марганца в 24.5% является, повидимому, границей области с мартенситовой структурой, так как дальнейшее, даже небольшое, увеличение содержания марганца резко меняет структуру. В сплаве с 25.42% Mn (рис. 11) мы имеем уже явно выраженную однофазную структуру γ -твердого раствора; эта структура неизменно сохраняется при дальнейшем увеличении содержания марганца до 50 весовых процентов. Такое же резкое разграничение сплавов исследованных концентраций на две области наблюдается и на диаграммах состав—свойства. По мере прибавления марганца к железу твердость быстро растет (рис. 3) при 11—12% марганца достигает пологого максимума, после чего быстро падает



Рис. 6. $\times 114$; 3.88% Mn.



Рис. 7. $\times 114$; 6.73% Mn.

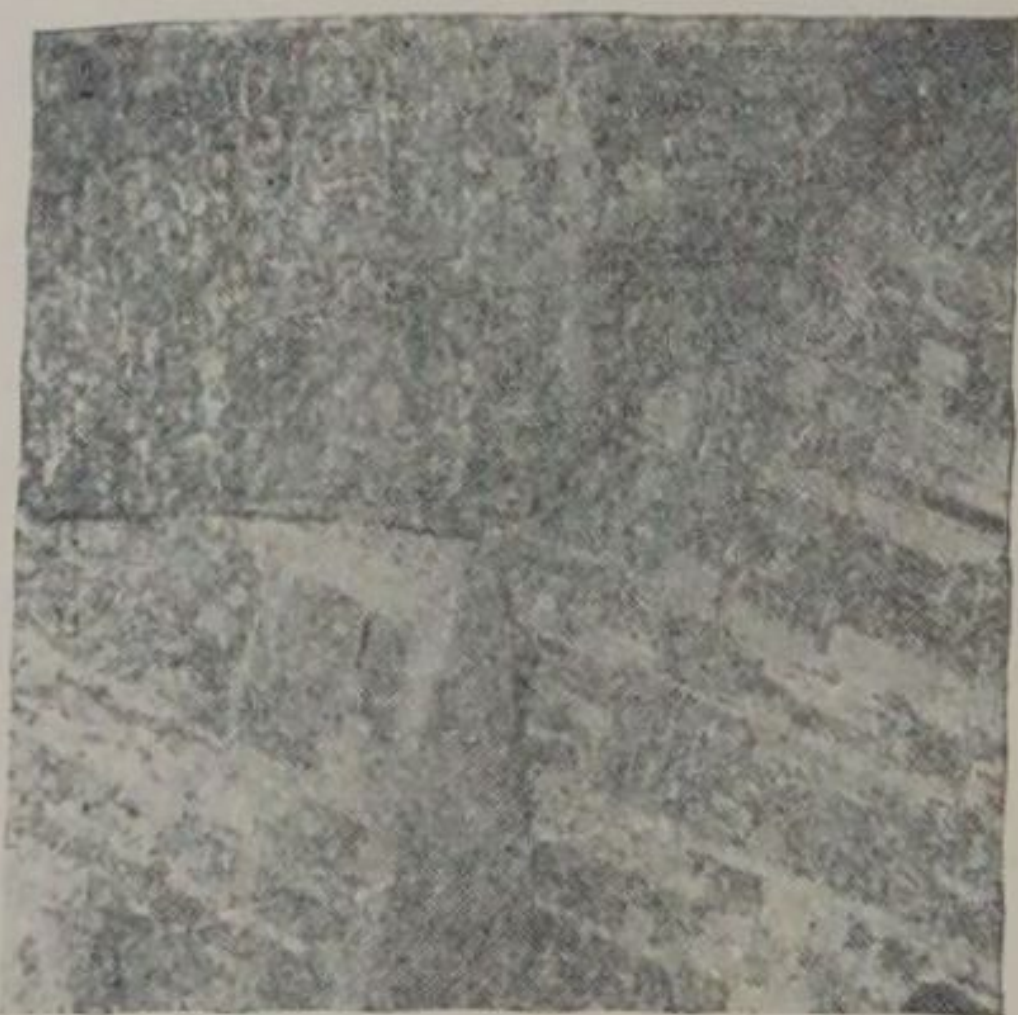


Рис. 8. $\times 114$; 12.98% Mn.



Рис. 9. $\times 114$; 19.47% Mn.



Рис. 10. $\times 114$; 24.40% Mn.

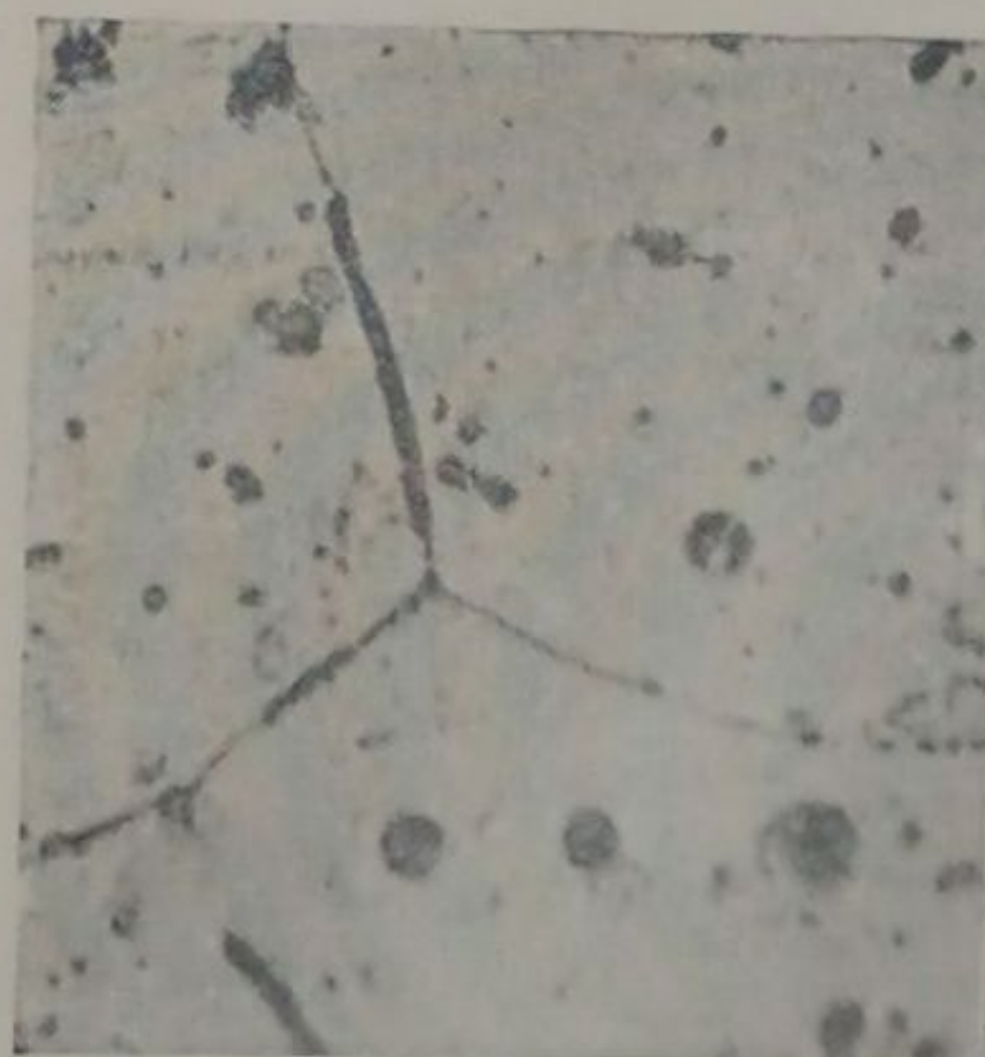


Рис. 11. $\times 114$; 25.42% Mn.



Рис. 15. $\times 114$; 3.75% Mn и 0.41% C.



Рис. 16. $\times 114$; 8.83% Mn и 0.52% C.



Рис. 17. $\times 114$; 14.57% Mn и 0.46% C.



Рис. 18. $\times 114$; 17.87% Mn и 0.62% C.



Рис. 19. $\times 114$; 20.25% Mn и 0.65% C.



Рис. 20. $\times 114$; 28.42% Mn и 0.65% C.

к 25% марганца. При дальнейшем увеличении содержания марганца твердость изменяется очень мало, давая незначительное повышение около 35% марганца.

Кривая электросопротивления также отмечает границу при 25% марганца. В этом месте на кривой наблюдается заметный изгиб (рис. 4), хотя и не особенно резко выраженный. На кривой температурного коэффициента электросопротивления эта граница отмечена весьма резко (рис. 5). В точке, соответствующей 25% с содержанием марганца больше 25 и меньше 25%.

Полученные результаты дают указание на то, что область чистой α -фазы в тщательно отожженных и медленно охлажденных сплавах доходит приблизительно до 3—3.5% марганца, что больше всего соответствует данным, полученным Ishiwara⁹ в 1930 г. Другие, более поздние исследователи, как, например, Н. Scott¹² и F. Walters^{14, 15}, дают более высокие цифры содержания марганца в α -твердом растворе. Граница исчезновения α - и ϵ -фаз и появления чистой γ -фазы лежит, по видимому, около 25% марганца, на что указывают и данные микро-структуры и данные физических свойств, в особенности твердости.

Сплавы железа с марганцем и 0.6% углерода

Сплавы приготовлялись тем же способом, как и сплавы железо-марганцовые. Введение углерода производилось в виде лигатуры — белого чугуна, с содержанием углерода 5.4%, — полученной путем сплавления электролитического железа с углеродом, полученным путем прокаливания сахара.

Данные твердости, по Бринеллю, для отожженных сплавов приведены в табл. 3 и на рис. 12.

ТАБЛИЦА 3

Весов. %		Твер- дость по Бри- неллю	Весов. %		Твер- дость по Бри- неллю
Mn	C		Mn	C	
3.75	0.41	218	24.30	0.68	137
8.38	0.52	323	26.56	0.65	148
14.54	0.46	158	28.42	0.65	143
17.86	0.62	122	37.56	0.55	147
20.25	0.65	131	44.56	0.65	143

ТАБЛИЦА 4

Весов. %		P ₂₅	P ₁₀₀	α_{25-100}
Mn	C			
4.30	0.70	27.25	32.62	0.00281
8.52	0.65	60.41	68.06	0.001759
10.78	0.60	68.83	75.48	0.001677
18.04	0.60	75.51	80.47	0.0008955
20.44	0.58	82.13	88.28	0.001024
22.65	0.70	91.49	94.48	0.0004405
36.53	0.62	101.66	101.66	0
43.35	0.62	104.6	106.80	0.0002182
48.00	0.70	131.39	131.39	0

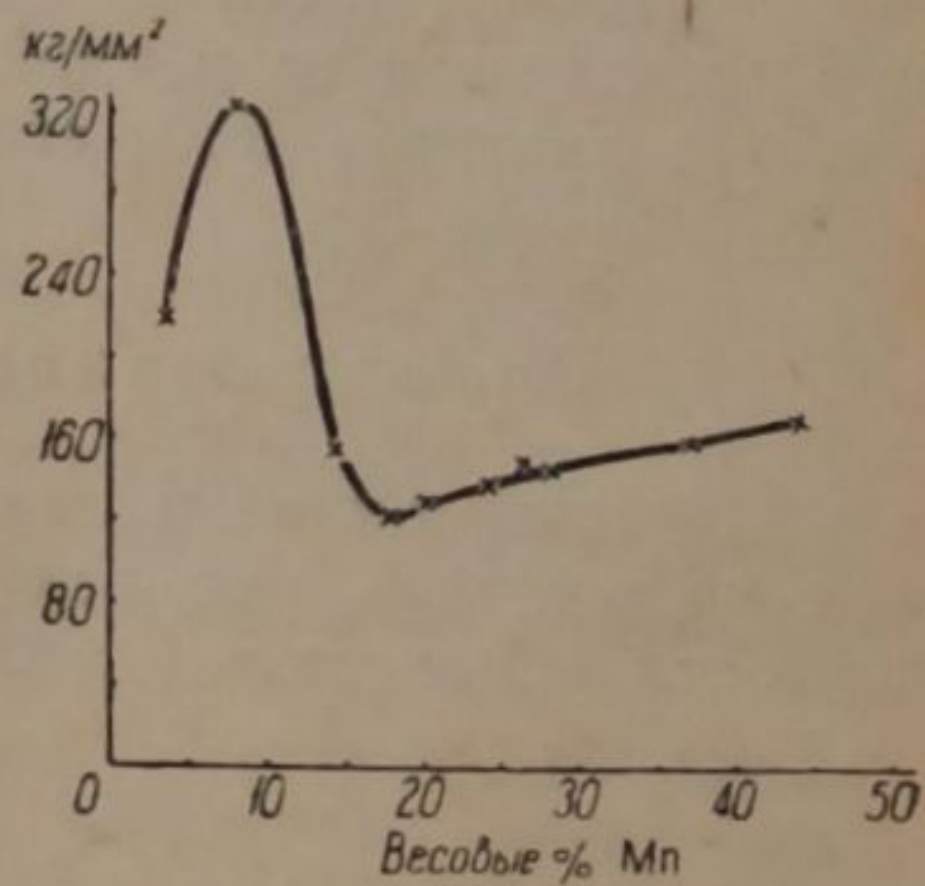


Рис. 12.

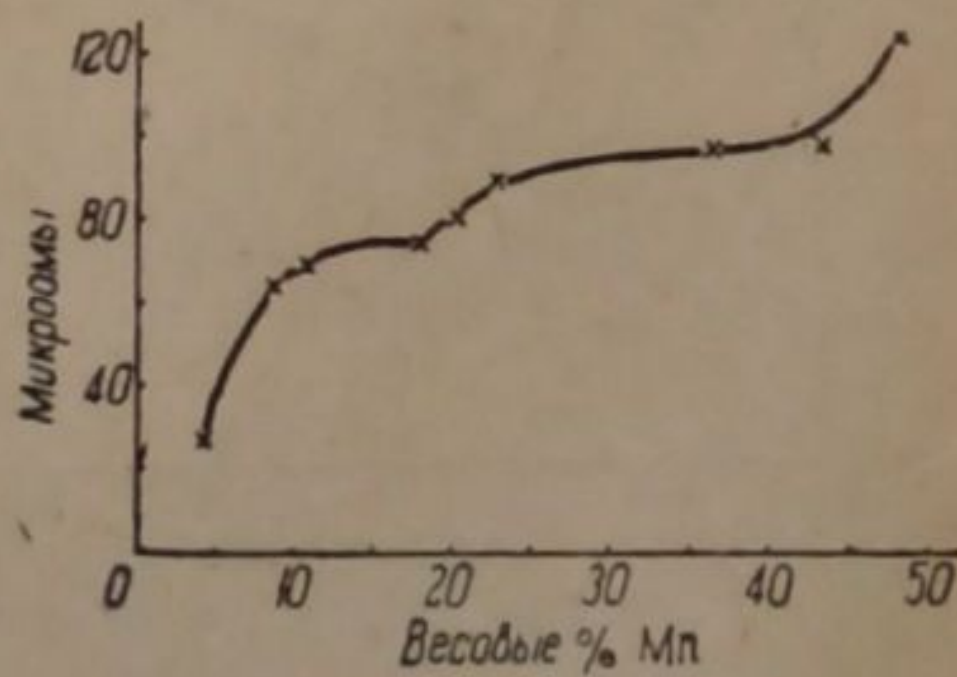


Рис. 13.

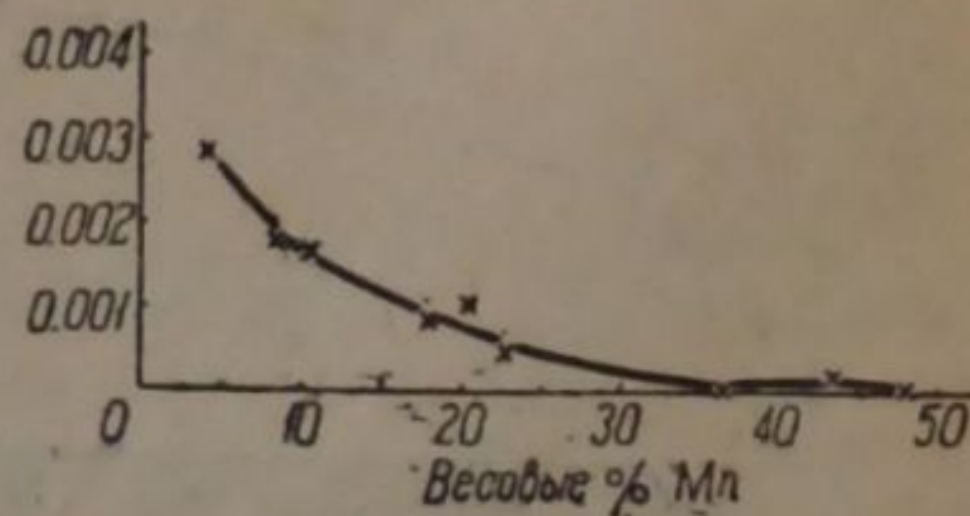


Рис. 14.

В табл. 4 и на диаграммах рис. 13 и 14 приведены результаты исследования удельного электросопротивления отожженных сплавов при 25 и 100° (ρ_{25} и ρ_{100}) и температурного коэффициента электросопротивления α_{25-100} .

Микроструктура отожженных сплавов приведена на рис. 15—20.

Структура сплава с 3.75% Mn и 0.41% C (рис. 15) может быть названа трооститомартенситовой; наряду с более светлыми участками структуры, напоминающими игольчатый мартенсит, имеющиеся темные участки больше похожи на троостит. Сплав с 8.38% Mn и 0.52% C (рис. 16) обладает уже резко выраженной чисто мартенситной структурой. Следующий сплав, с 14.54% Mn и 0.46% C (рис. 17), обладает также мартенситовой структурой с весьма своеобразными полосами, повидимому двойникового характера. Сплав с 17.86% Mn и 0.62% C (рис. 18) относится уже к другой области диаграммы, так как представляет собою совершенно однородный твердый раствор γ . Дальнейшее увеличение содержания марганца вызывает появление на аустенитовом поле новой составляющей — карбидов. На рис. 19, относящемся к сплаву с 20.25% Mn и 0.65% C, карбидов сравнительно немного; на рис. 20 сплава с 28.42% Mn и 0.65% C количество карбидов значительно больше. Сопоставляя результаты исследования железо-марганцовых сплавов с содержанием около 0.6% углерода с результатами исследования тех же сплавов без углерода, следует прийти к выводу, что и при наличии углерода наблюдаются две резко разграниченные области: область с небольшим содержанием марганца (до 17%), в которой наблюдается значительная твердость сплавов и мартенситовая структура, и область с содержанием марганца большим чем 17%, характеризующаяся аустенитовой и аустенитово-карбидной структурой с меньшими значениями твердости. Граница между обеими областями ясно указывается микроструктурой, исключительно резко отмечается на кривой твердости и несколько слабее выражена на кривых электросопротивления и его температурного коэффициента.

Сплавы железа с марганцем и 1.5% углерода

Приготовление и исследование сплавов этой группы производилось теми же методами, как и двух ранее описанных групп. Результаты исследования твердости приведены в табл. 5 и на диаграмме (рис. 2).

В табл. 6 и на диаграммах рис. 22 и 23 приведены результаты определения удельного электросопротивления отожженных сплавов при 25 и 100° (ρ_{25} и ρ_{100}) и температурного коэффициента электросопротивления α_{25-100} .

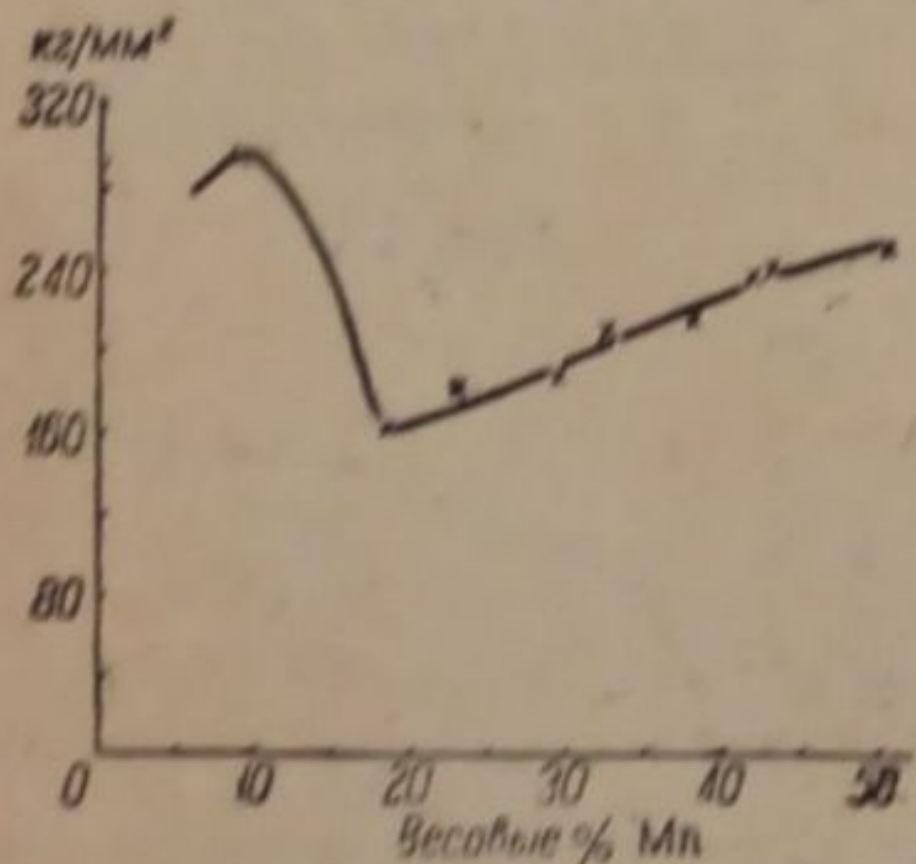


Рис. 21.

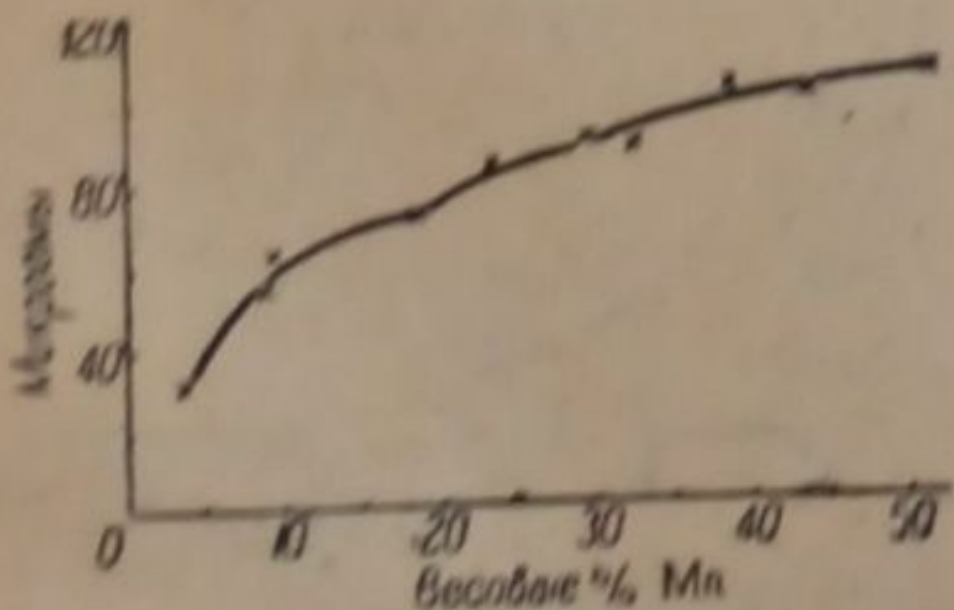


Рис. 22.

ТАБЛИЦА 5

Весов. %		Твердость по Бринеллю
Mn	C	
3.80	1.25	261
8.85	1.45	297.5
9.10	1.35	300
18.45	1.50	169
23.10	1.40	183
29.45	1.43	185
32.90	1.40	206
38.65	1.40	206
42.73	1.40	222
43.80	1.35	225
51.25	1.35	229



Рис. 24. $\times 114$; литой, 3.80% Mn и 1.25% С.



Рис. 25. $\times 114$; отожженный, 3.80% Mn и 1.25% С.



Рис. 26. $\times 114$; литой, 8.85% Mn и 1.45% С.



Рис. 27. $\times 114$; отожженный, 8.85% Mn и 1.45% С.

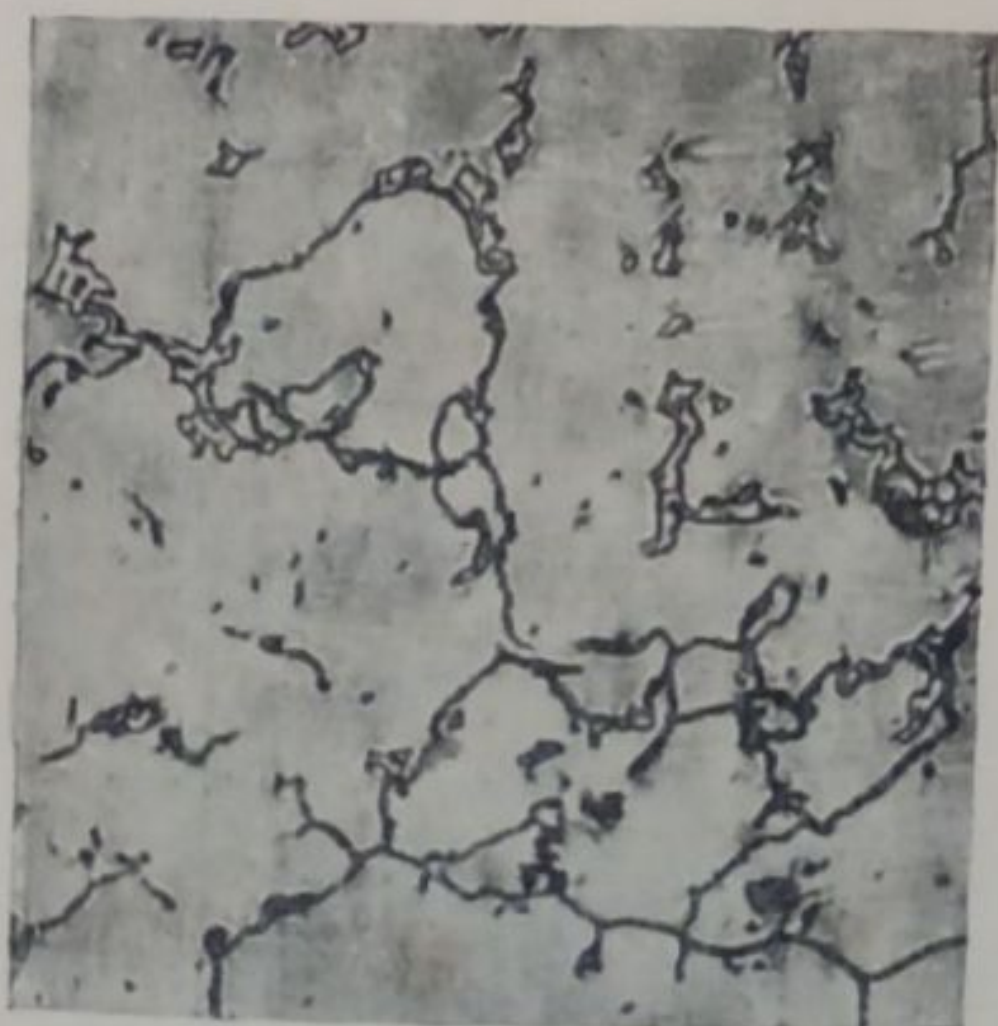


Рис. 28. $\times 114$; литой, 18.45% Mn, и 1.50% С.



Рис. 29. $\times 114$; отожженный, 18.45% Mn и 1.50% С.

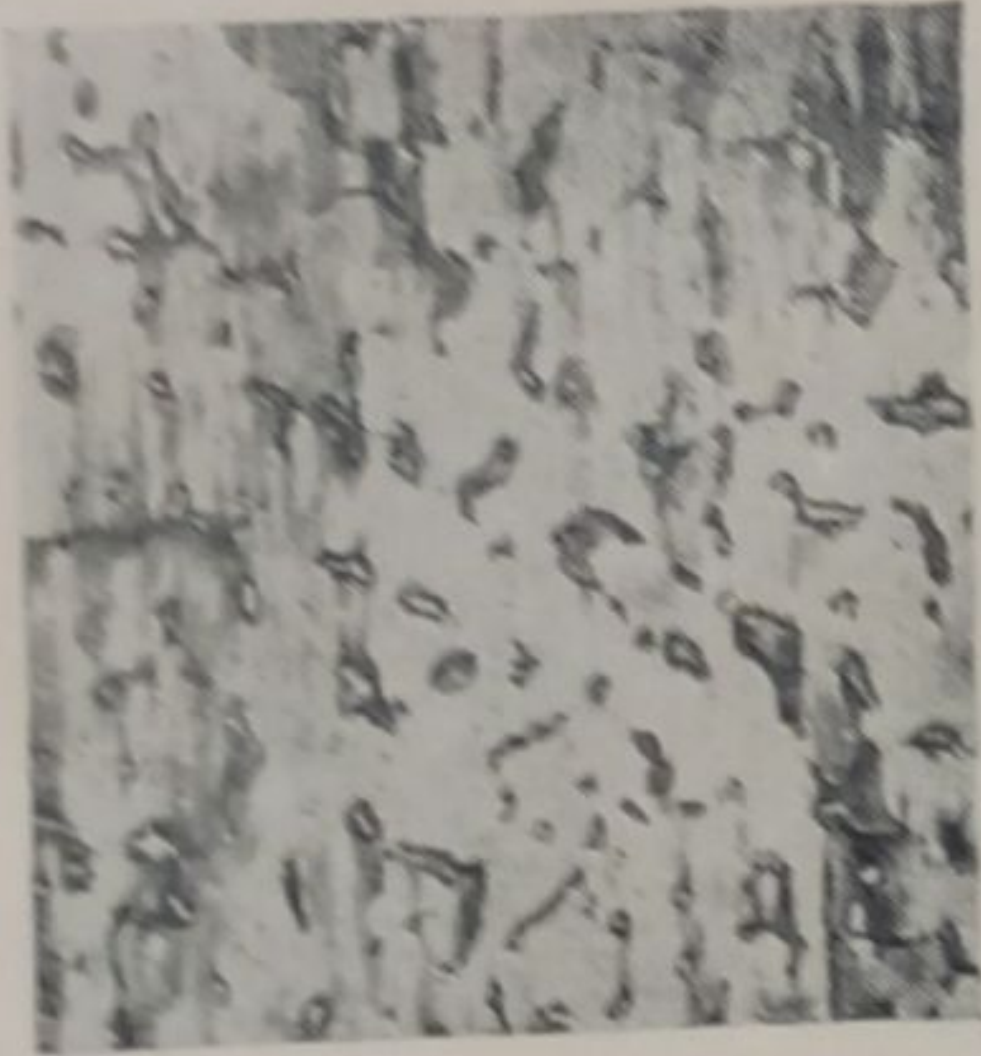


Рис. 30. $\times 114$; литой, 23.10% Mn и 1.40% С.

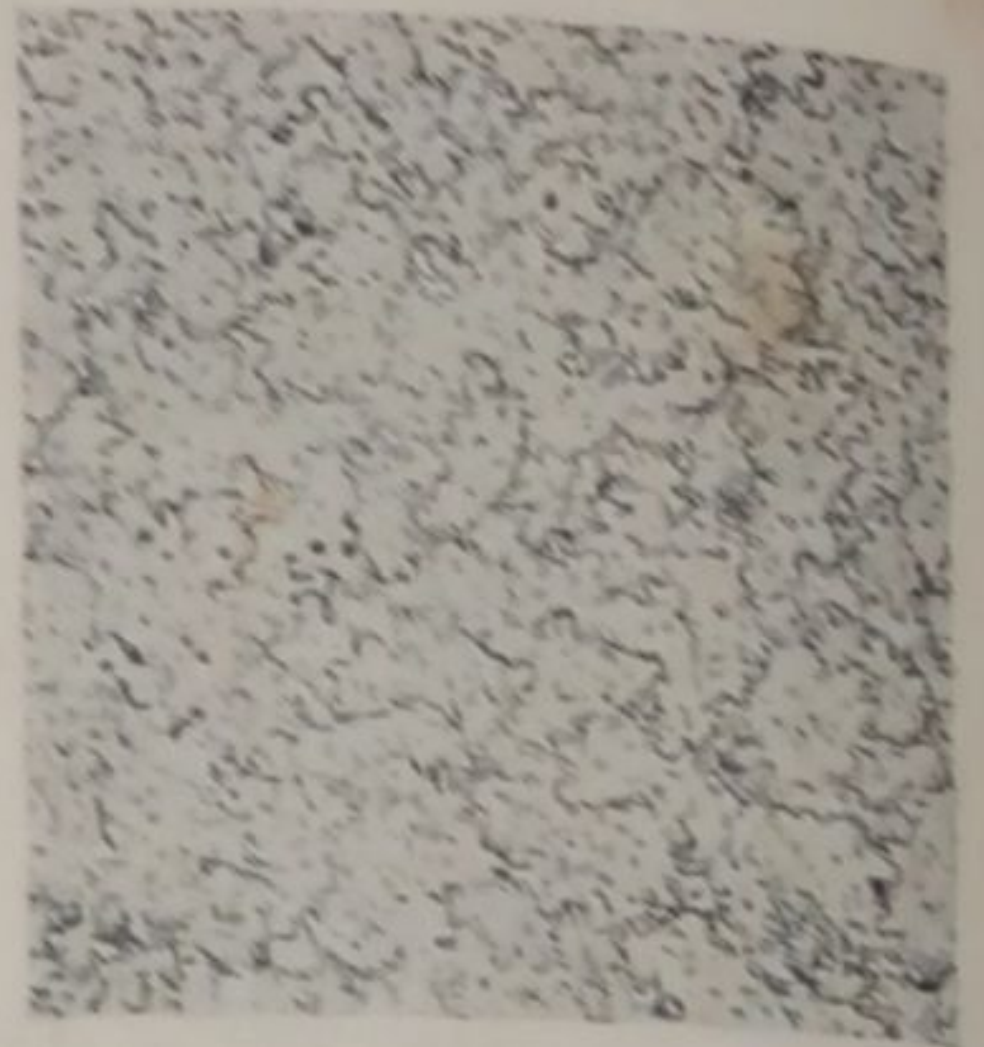


Рис. 31. $\times 114$; отожженный, 23.10% Mn и 1.40% С.

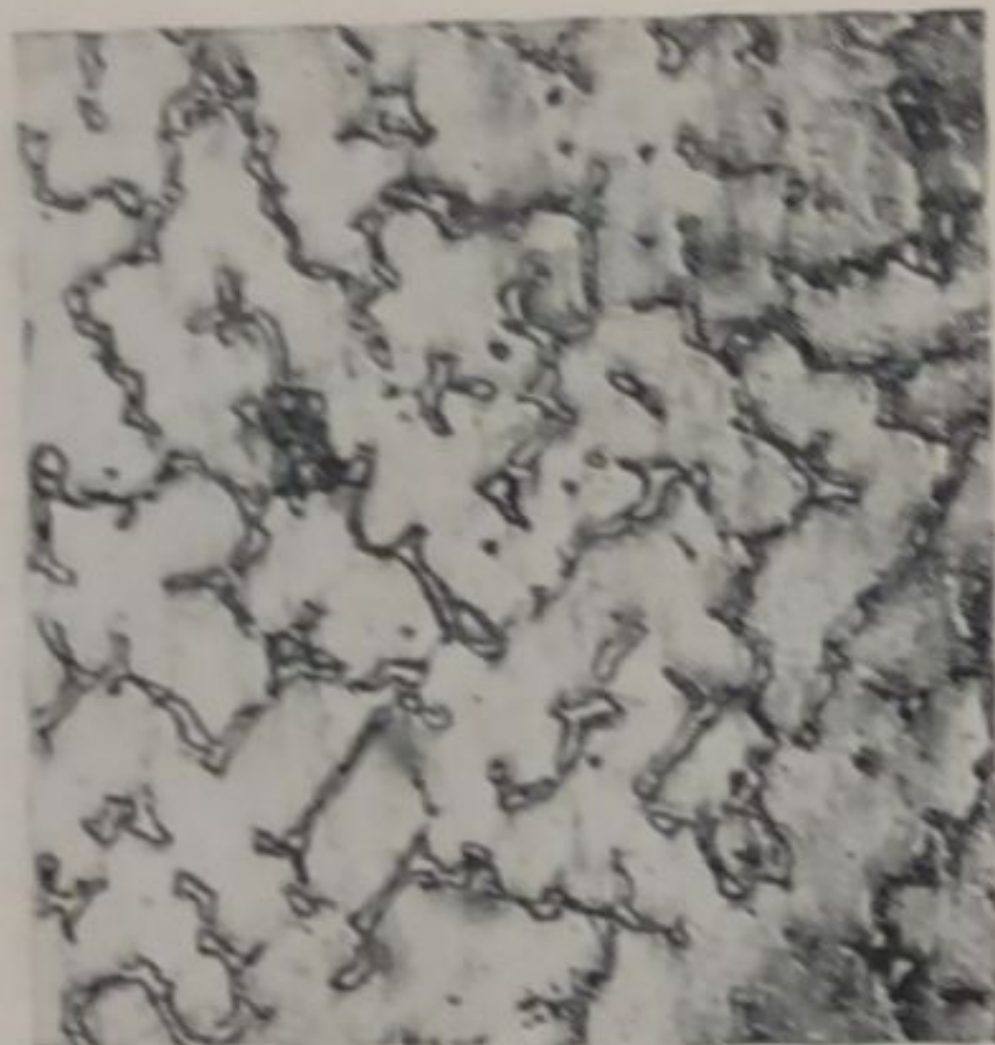


Рис. 32. $\times 114$; литой, 32.90% Mn и 1.40% С.



Рис. 33. $\times 114$; отожженный, 32.90% Mn и 1.40% С.



Рис. 34. $\times 114$; литой, 42.73% Mn и 1.40% С.



Рис. 35. $\times 114$; отожженный, 42.73% Mn и 1.40% С.

Микроструктура литых и отожженных сплавов приведена на рис. 24—35. Отливка сплавов производилась в стальную горизонтальную изложницу, поэтому литые сплавы можно рассматривать, как подвергшиеся нерезкой закалке.

Литой сплав, содержащий 3.8% Mn (рис. 24), обладает троостито-мартенситовой структурой, которая напоминает структуру отожженного сплава с 3.75% Mn и 0.41% C (рис. 15). Тот же сплав после отжига имеет карбидо-трооститовую структуру (рис. 25), где на темном поле троостита видны светлые включения карбидов.

Сплав с 8.85% Mn и 1.45% C в литом состоянии (рис. 26) представляет сплошное поле замысловатой формы кристаллов аустенита с мелкими включениями карбидов. Резко меняется структура этого сплава после отжига (рис. 27), превращаясь в мартенсит, густо усеянный зернами карбидов.

Сплав с 18.45% Mn и 1.5% C литой (рис. 28) так же, как и предыдущий,

ТАБЛИЦА 6

Весов. %		ρ ₂₅	ρ ₁₀₀	α ₂₅₋₁₀₀
Mn	C			
3.80	1.25	31.25	39.37	0.003794
8.85	1.45	55.77	62.17	0.001592
9.10	1.35	62.64	69.80	0.001584
18.45	1.50	73.12	81.47	0.001582
23.10	1.40	85.30	89.56	0.0006781
29.45	1.43	92.23	94.84	0.0003809
32.90	1.40	88.77	88.77	0
38.65	1.40	107.32	107.32	0
43.80	1.35	106.59	108.39	0.000226
51.25	1.35	112.87	116.67	0.000454

Резко меняется структура этого сплава после отжига (рис. 27), превращаясь в мартенсит, густо усеянный зернами карбидов.

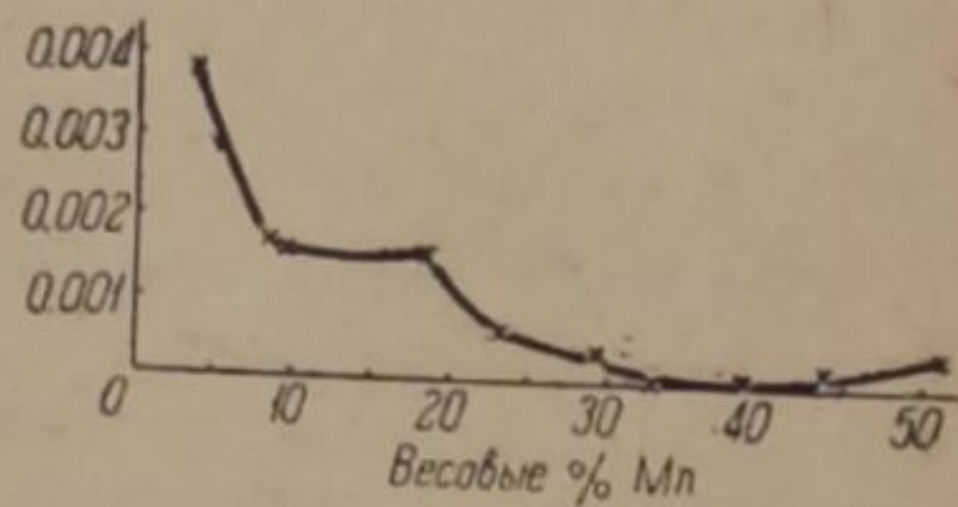


Рис. 23.

представляет собою аустенит с карбидами; после отжига он не меняет характера структуры, оставаясь тем же аустенитом, только несколько более правильной кристаллической формы с значительными выделениями карбидов (рис. 29).

Дальнейшее увеличение содержания марганца не изменяет характера структуры сплавов; сплав с содержанием 23.10% Mn и 1.4% C в литом (рис. 30) и отожженном (рис. 31) состояниях, сплав с 32.90% Mn и 1.4% C литой (рис. 32) и отожженный (рис. 33), сплав с 42.73% Mn и 1.40% C литой (рис. 34) и отожженный (рис. 35) — все обладают структурой аустенита с вкрапленным бóльшим или меньшим количеством карбидов.

В группе сплавов с 1.5% углерода наблюдается то же разграничение на две группы, первая с троостито-мартенситной структурой в отожженном состоянии и вторая с аустенито-карбидной структурой. Эти группы так же, как и в сплавах без углерода и с 0.5% углерода, резко разграничиваются на диаграмме твердости, которая сначала быстро возрастает при прибавлении марганца к железу, затем падает к 17—18% Mn, затем, мало изменяясь, медленно растет по мере увеличения содержания марганца. Падение твердости и указывает на переход к сплавам с аустенитовой структурой и сравнительно незначительной твердостью. Эта граница значительно слабее отмечается на кривой температурного коэффициента и совсем слабо на кривой электросопротивления. Следует отметить, что, так как вследствие значительной твердости и вязкости сплавов образцы для изучения электросопротивления изготовлялись путем обработки отлитых образцов на строгальном или шлифовальном станке, внутренние газовые пузыри могли остаться необнаруженными и влиять на величину электросопротивления. Температурный коэффициент электросопротивления не зависит от формы образца, поэтому дефекты образца, как внутренние пузыри и пр., не влияют на истинную величину температурного коэффициента электросопротивления.

Сопоставление результатов исследования отожженных сплавов железа с марганцем, как безуглеродистых, так и содержащих углерод в количестве 0.5 и 1.5%, приводит к заключению, что в безуглеродистых сплавах, в пределах от 0 до 50% марганца, наблюдаются три области: область α -раствора, доходящая приблизительно до 3% марганца, что совпадает с данными Ishiwara,⁹ область $\alpha + \gamma$ -фазы, простирающейся от 3 до 25% марганца, и область однородного γ -раствора — сплавы, содержащие марганца больше 25%.

Области $\alpha + \gamma$ и γ резко разграничиваются и по данным микроструктуры и на кривых свойств.

В сплавах, содержащих углерод, чистой α -фазы нет, и сплавы распадаются на две области — $\alpha + \gamma$ и $\gamma +$ карбиды. Граница между этими областями в сплавах, содержащих углерод, по сравнению с безуглеродистыми, сдвинута в сторону меньшего содержания марганца, приблизительно к 17% марганца.

Области $\alpha + \gamma$ и $\gamma +$ карбиды резко отличны и по микроструктуре и по кривым свойств.

Следует отметить исключительную чувствительность метода твердости по Бринеллю. Диаграммы твердости всех трех разрезов с исключительной резкостью отмечают границы областей.

Выводы

Методами твердости, микроструктуры, электросопротивления и его температурного коэффициента произведено исследование сплавов железа с марганцем (от 0 до 50% Mn) и тех же сплавов с содержанием углерода 0.5% и 1.5%. Исследованием установлено, что в отожженном состоянии в безуглеродистых сплавах наблюдаются три области: область α -раствора, доходящая приблизительно до 3% марганца, область $\alpha + \gamma$ -фазы, простирающаяся от 3 до 25% марганца, и область однородного γ -раствора — сплавы, содержащие марганца больше 25%. Области $\alpha + \gamma$ и γ отчетливо разграничиваются и по данным микроструктуры, когда мартенситовая структура сразу переходит в структуру однородного твердого раствора, и на кривых свойств. Особенно резко отмечается эта граница на кривой твердости, которая быстро возрастает при прибавлении марганца к железу, затем падает к 25% марганца, после чего в области однородной γ -фазы изменяется очень мало.

В сплавах, содержащих углерод, чистой α -фазы нет, и сплавы распадаются на две области — $\alpha + \gamma$ и $\gamma +$ карбиды. Граница между этими областями в сплавах, содержащих углерод, по сравнению с безуглеродистыми сплавами, сдвинута в сторону меньшего содержания марганца, приблизительно к 17% марганца. Области $\alpha + \gamma$ и $\gamma +$ карбиды также отчетливо разграничены и по микроструктуре и по кривым свойств, в особенности по твердости.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Barret. Proc. Roy. Soc. (London), 69, 480—85 (1902).—2. M. Levin u. G. Tammann. Z. an. Ch., 47, 141 (1905).—3. Rümelin u. Fick. Ferrum, 12, 41 (1914—1915).—4. P. Dejean. C. r., 171, 791 (1920).—5. Esser u. Oberhoffer. Phys. Ber., 7, 106 (1926).—6. R. Hatfield. Iron a. Steel. Inst., 115, № 1, 297 (1927).—7. W. Schmidt. Arch. f. das Eisenhüttenwesen. H. 4. Okt. 293 (1926).—8. A. Osawa. Sc. rep. Tôhoku Imp. Univ., XIX, 247 (1930).—9. T. Ishiwara. Sc. rep. Tôhoku Imp. Univ., XIX, 499 (1930).—10. E. Öhmann. Z. Phys. Ch., 8, 81 (1930).—11. V. N. Krivobok. Heat Treating and Forging, 17, № 2, 153 (1931).—12. H. Scott. Techn. Publ. № 435 of the Am. Inst. of Min. and Metall. Eng. (1931).—13. E. Bain, E. Davenport a. W. Waring. Techn. Publ. № 461, Am. Inst. of Min. a. Metall. Eng.—14. F. Walters. Trans. Am. Soc. for Steel Treating, XIX, № 7, 577 (1932); F. Walters a. C. Wells. то же, 590; M. Gensamer, J. Eckel a. F. Walters, то же, 599; F. Walters a. M. Gensamer, то же, 608; V. N. Krivobok a. C. Wells. Trans. Am. Soc. f. Steel Treating, XXI, No. 9, 807 (1933); F. Walters, то же, 820; C. Wells a. F. Walters, то же, 820; J. Eckel a. V. Krivobok, то же, 846; F. Walters

Trans. Am. Soc. f. steel Treating, XXI, № 11, 1002 (1933); F. Walters a. J. Eckel, то же, 1016; F. Walters a. C. Wells, то же, 1021; M. Gensamer, то же, 1028; F. Walters a. C. Wells. Trans. Am. Soc. of Steel Treating, XXIII, 727; C. Wells a. F. Walters, то же, 751. — 15. F. Walters a. C. Wells. Trans. Am. Soc. f. Steel Treating, June, 359 (1936).

Поступило в Редакцию
17 ноября 1938 г.

LES ALLIAGES DU FER AVEC LE MANGANÈSE ET LE CARBONE

V. A. Nemilov et M. M. Poucykina

Les méthodes de dureté, de microstructure, de résistance électrique et de son coefficient de température ont servi à étudier les alliages de fer avec le manganèse (de 0 à 50% de Mn) et les mêmes alliages à teneur en carbone de 0.5 et de 1.5%. L'étude a établi qu'on observe dans les alliages exempts de carbone, en état recuit, trois régions: la région de la solution qui atteint 3% de manganèse environ, la région de la phase $\alpha + \gamma$ qui comprend de 3% jusqu'à 25% de manganèse, et la région de la solution homogène γ , — des alliages à teneur en manganèse au-dessus de 25%. Les régions $\alpha + \gamma$ et γ sont distinctement délimitées d'après les données de la microstructure (quand la structure de martensite se transforme tout d'un coup en structure d'une solution solide homogène), ainsi que sur les courbes des propriétés. Cette limite est surtout nettement démarquée sur la courbe de dureté qui croît vite avec l'addition du manganèse au fer, pour tomber ensuite jusqu'à 25% de manganèse, après quoi elle change très peu dans la région de la phase homogène γ .

Dans les alliages à teneur en carbone il n'y a pas de phase α pure, et les alliages se divisent en deux régions: $\alpha + \gamma$ et $\gamma +$ carbides. La limite entre ces régions dans les alliages à teneur en carbone, en comparaison avec les alliages exempts de carbone, est déplacée du côté de la teneur moins grande en manganèse, — vers 17% de manganèse environ. Les régions $\alpha + \gamma$ et $\gamma +$ carbides sont aussi distinctement délimitées d'après la microstructure aussi que d'après les courbes de propriétés, principalement d'après la dureté.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА
С МАРГАНЦЕМ И УГЛЕРОДОМ до 50% МАРГАНЦА И 1.5% УГЛЕРОДА

В. Г. Кузнецов и Н. Н. Евсеева

Институт общей и неорганической химии Академии Наук СССР, Москва

Введение

Важное практическое значение марганцевых сталей явилось причиной интенсивного исследования сплавов железа с марганцем и углеродом за последние 10 лет.

Предыдущие рентгенографические исследования Шмидта,¹ Омэна,² Осава,³ М. Гейлера,⁴ Гензамера, Ебеля и Волтерса,⁵ Волтерса и Веллса⁶ касались исключительно двойных сплавов железа с марганцем; тройные сплавы изучались преимущественно другими методами.^{7, 8, 9} Рентгенографически изучался только ряд образцов марганцевых сталей типа Гатфильда С. В. Сергеевым,^{10, 15} Ф. Горьяновым и С. Т. Конобеевским.¹¹

Все авторы согласны в том, что в двойных сплавах железа с марганцем до 50% Mn образуются следующие фазы в твердом состоянии: 1) твердый раствор α -железа, имеющий структуру центрированного куба, 2) твердый раствор γ -железа — куб с центрированными гранями, 3) твердый раствор — δ -железа с решеткой, аналогичной α -железу при высокой температуре, 4) твердый раствор — ϵ -фаза с гексагональной плотной упаковкой атомов.

Все авторы также указывают на рост параметров решетки α -, γ -железа и ϵ -фазы с увеличением марганца в твердом растворе.

По вопросу же о границах растворимости марганца в α -железе, об условиях образования и природе ϵ -фазы имеются разноречивые мнения.

Омен² дает растворимость не больше 1% при 500—600°; Волтерс и Велс⁶ получили кривую непрерывного роста параметра решетки α -железа, а значит, и растворимости до 13% марганца. При этом, как закаленные от 1300°, так и отожженные при 550 и 500° сплавы дали очень близкие величины параметров. Образование ϵ -фазы Омен связывает с мартенситоподобным превращением γ -фазы в α , происходящим только при закалке от температур выше 700°, и трактует, таким образом, ϵ -фазу как переходную. Осава,³ наоборот, отмечает, что ϵ -фаза образуется лучше при медленном охлаждении, чем при закалке. В согласии с Ишиварой¹² он приписывает ей формулу Fe_5Mn и связывает ее образование с перитектоидной реакцией.

Волтерс и Велс⁶ на основании dilatометрического исследования доказывают, что ϵ -фаза образуется вследствие превращения γ -твердого раствора в области от 10 до 30% марганца. При охлаждении температура превращения γ в ϵ колеблется около 170°, а при нагреве около 200° ϵ снова превращается в γ -фазу. При этом эти авторы отметили, что превращение γ в ϵ неполное, но путем холодной обработки сплава резцом или давлением можно полностью произвести превращение сплавов с 16 и 20% марганца в ϵ -фазу.

С. В. Сергеев¹⁰ подтвердил эти результаты Волтерса и Веллса на сталях типа Гатфильда.

Указанные расхождения данных о двойных сплавах и отсутствие рентгенографических исследований тройных, послужили причиной изучения структуры и границ фаз в двойных и тройных сплавах железа с марганцем и углеродом. Этому особенно благоприятствовало параллельное исследование этих сплавов В. А. Немиловым и М. М. Пудыкиной (см. выше) методами микроструктуры, твердости и электросопротивления. Таким образом работу можно было проводить на одних и тех же образцах сплавов.

Методы исследования

Рентгенографическому изучению были подвергнуты двойные сплавы железа с марганцем (до 50 вес. % Mn) и два разреза тройных сплавов, содержащих приблизительно постоянное количество углерода, а именно: 0.5 и 1.5% и марганца

до 50%. Исследование проводилось параллельно с изучением микроструктуры, твердости и электропроводности (см. выше) на образцах сплавов после определения микроструктуры и твердости.

Приготовление сплавов, их гомогенизация и химический состав описаны в статье В. А. Немилова и Пудыкиной. Здесь мы опишем дополнительную обработку образцов для рентгенографического исследования. Эта обработка проводилась различно в зависимости от метода получения рентгенограмм. С двойных сплавов железа с марганцем получались рентгенограммы Дебая с мелко измельченного порошка и со шлифов. При изучении тройных сплавов рентгенограммы получались только со шлифов.

Порошки готовились напильником. Для наиболее твердых сплавов с 12.98, 19.47 и 24.40% Mn после приготовления порошков и их отжига от 600° в вакууме, делался анализ, чтобы убедиться, как меняется состав сплава в результате приготовления порошка напильником и отжига. Анализы показали незначительные отклонения состава порошков от состава слитков. Для сплавов с содержанием марганца 44.25% и выше, частички напильника можно было удалять магнитом, так как порошок был немагнитным. Здесь мы убедились, что в порошок попадают только следы железа от напильника. Поэтому в табл. 2 приводится состав сплавов, идентичный с составом, приведенным в работе В. А. Немилова и М. М. Пудыкиной.

Рентгенограммы порошков получались с наклепанного, отожженного и закаленного состояния. Мелкий порошок сплава ровным слоем наносился с помощью эфирного раствора коллодия на стеклянный капилляр из лидденмановского стекла. Диаметр образцов при этом колебался от 0.2—0.3 мм. В камерах конструкции Ивенсена с диаметром 57.3 мм, с пленкой, заложеной по способу Страуманиса, проводилась съемка железными лучами без фильтра, с помощью трубки Гаддинга. Для отожженных сплавов таким путем удавалось получать рентгенограммы с отчетливо расщепленным дуплетом $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ для линии с индексами (022) α -железа и (222) γ -железа. Порошки, снятые без дополнительного отжига после их приготовления, давали эффект наклепа, выражающийся в известном размытии линий рентгенограммы.

Рентгенограммы со шлифов получались в аналогичных камерах с диаметром 56.0 мм. Шлиф укреплялся на столике камеры с помощью пластилина, затем он центрировался так, чтобы шлифованная поверхность, совпадающая с направлением пучка лучей через диафрагму, закрывала приблизительно половину ширины щели. Ширина всей щели была равна 0.3—0.4 мм.

При экспонировании в течение 0.5—1 мин. эта половина щели давала отпечаток на пленке. После этого шлиф вместе со столиком поворачивался и устанавливался под углом 30° к направлению пучка лучей. Рентгенограммы, таким образом, получались односторонними.

Первые опыты при такой съемке показали, что отожженные при 1100—1300°, в зависимости от содержания марганца, и медленно охлажденные в течение 5—6 сут. образцы двойных сплавов железа с марганцем имеют очень крупные зерна, которые на рентгенограммах давали отдельные размытые пятна. Для устранения этого поверхность шлифа снималась с помощью наждачного круга или напильника и снова готовился шлиф. Такое механическое измельчение зерна на поверхности шлифа дало вполне удовлетворительные результаты. Линии рентгенограмм, полученных после такой обработки, были нормальными и лишь несколько размытыми в результате наклепа.

Для разреза тройных сплавов с 0.50% углерода можно было получать сравнительно удовлетворительные рентгенограммы без указанной дополнительной обработки отожженных шлифов. Здесь получались на сплошных линиях рентгенограммы неравномерные распределения интенсивности линий. Для разреза тройных сплавов с 1.50% углерода пришлось провести вышеуказанную механическую обработку отожженных шлифов, чтобы получить удовлетворительные снимки.

Отжиг шлифов для снятия наклепа проводился так же, как и отжиг порошков. Поверхность шлифов при этом слегка окислялась. Окисная пленка легко удалялась полированием.

При расшифровке рентгенограмм в первую очередь устанавливалось наличие линий тех или иных фаз путем сравнения их с рентгенограммами соответствующих чистых фаз, а затем проводилось индентирование линий и вычисление параметров решетки для каждой фазы.

При расчетах параметров по способу Страуманиса окончательное значение параметров решетки получалось путем экстраполяции значений параметров на $\cos^2 \vartheta = 0.13$ а при расчете параметров по снимкам со шлифов, путем экстраполяции на $\operatorname{ctg} \vartheta$ при $\vartheta = 90^\circ$.¹⁴ Достижимая при этом точность определения параметра по способу Страуманиса выражалась величиной $\pm 0.0005 \text{ \AA}$. При снимках со шлифов постоянным оставался только второй десятичный знак.

Полученные результаты

А. Двойные сплавы железа с марганцем до 50% марганца

В табл. 1 (стр. 410—411) проведены результаты вычислений изменений параметров решеток с составом и в табл. 2 — относительные интенсивности нап-

более интенсивных линий различных фаз. Из них видно, какие фазы присутствуют в сплавах при различных условиях термической и механической обработки.

Из этих данных следует, что рентгенограммы с порошков и шлифов существенным образом отличаются друг от друга. Отожженные порошки указывают на наличие в сплавах только двух фаз: твердого раствора α -железа и твердого раствора γ -железа. Таблицы показывают, что до 6.73% марганца имеется твердый раствор марганца в α -железе. Параметр решетки при этом увеличивается от 2.859 до 2.8684 Å. От 6.73 до 25.42% марганца твердый раствор α существует совместно с твердым раствором марганца в γ -железе. Параметры решеток в этом промежутке для обеих фаз практически постоянны.

При содержании марганца свыше 25.42% остается один твердый раствор γ -железа. Параметр решетки при этом растет по мере увеличения марганца в твердом растворе от 3.594 до 3.617 Å.

Когда наклеп с порошков не снимался путем отжига, твердый раствор α -железа отсутствовал на рентгенограммах уже при 19.47% марганца. Отжиг порошков в течение 22 час. при 600° с

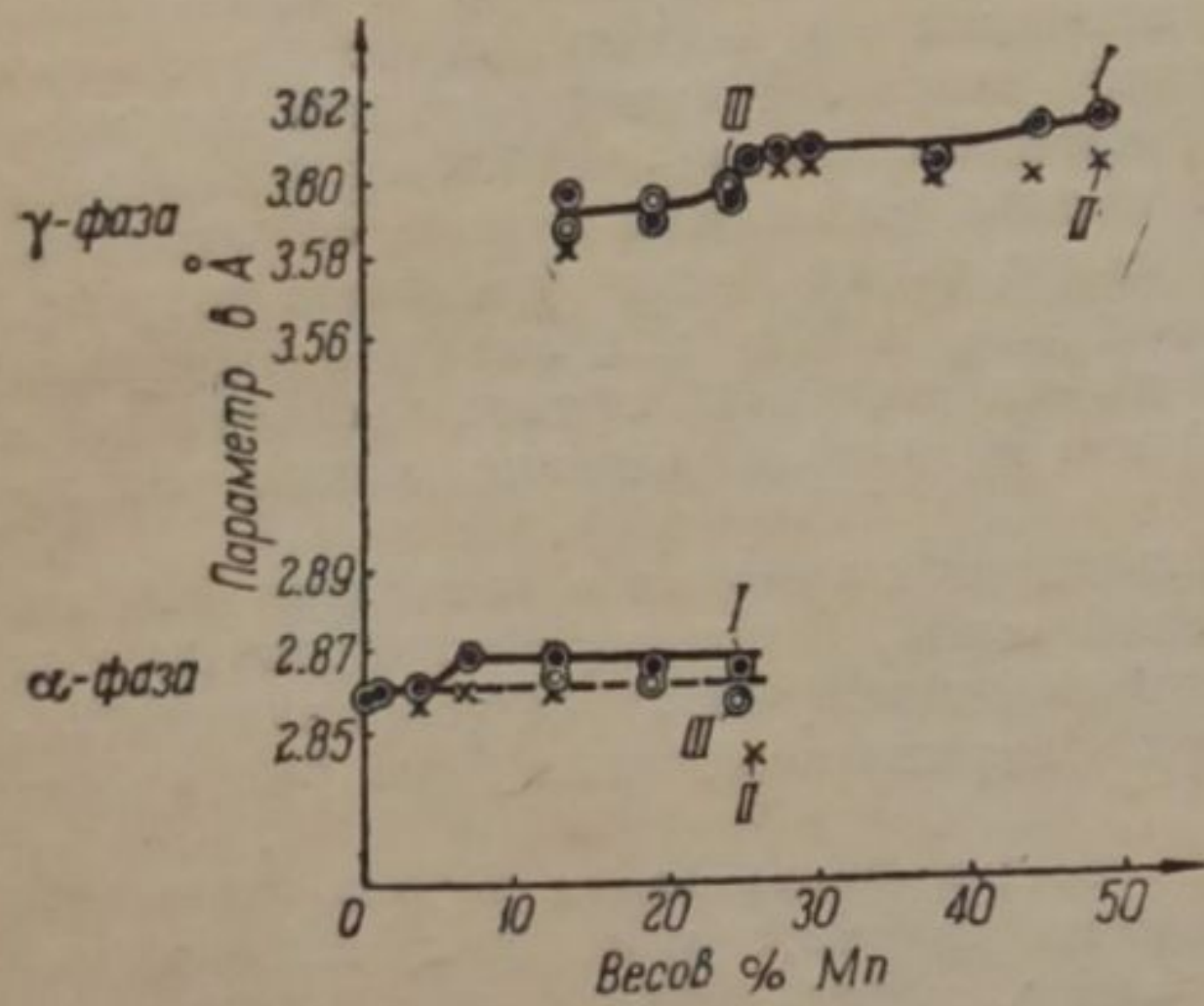


Рис. 1. Изменение параметров фаз Fe—Mn с составом.

I — отожженные, II — шлифы отожженные, III — закаленные от 600°.

последующими исследователями.²⁻⁶ Гексагональная структура этой фазы с плотной упаковкой атомов подтверждается и нашими исследованиями. Ее поведение в зависимости от обработки шлифа представляется интересным. Как видно из табл. 2, в отожженных сплавах ϵ -фаза появляется при 12.98% марганца, где она существует вместе с α - и γ -фазами. От 19.47 до 29.41% марганца ϵ -фаза существует совместно только с γ -железом. При 29.41% марганца линии ϵ -фазы уже очень слабые. Эта точка, видимо, близка к границе существования ϵ -фазы для указанной обработки сплавов.

Если же отожженные шлифы обработать напильником или резцом, или наждачным кругом и приготовить снова шлиф, то в сплаве с 12.98% марганца ϵ -фаза существует совместно с α , а при 19.47 и 24.4% марганца ϵ -фаза получается в чистом виде. Здесь произошло дополнительное превращение γ в ϵ в поверхностном слое.¹⁵

Последующий нагрев холодно обработанных образцов при 400° в течение 20 час. и 600° в течение 5 час. и закалка в воду от этих температур вызывают резкие изменения рентгенограмм. При закалке от 400°, в сплаве с 12.98% марганца исчезает γ -фаза, а интенсивность линий ϵ -фазы уменьшается; в сплаве с 19.47% марганца исчезает α -фаза, несколько уменьшается интенсивность линий ϵ -фазы и очень сильными становятся линии γ -фазы; в сплаве с 24.4% марганца ϵ -фаза исчезает, усиливаются линии γ .

При закалке от 600° в сплаве с 12.98% марганца увеличивается интенсивность γ и остаются только следы ϵ -фазы; в сплаве с 19.47% марганца, так же, как и при закалке от 400°, α -фаза исчезает, а γ усиливается, ϵ -фаза сохраняется в таком

же количестве; в сплаве 24.4% марганца так же, как и при 400°, исчезает ϵ -фаза, и остаются очень сильные линии γ при средней интенсивности α -фазы.

Таким образом при закалке от 400 до 600° ϵ -фаза сохраняется почти в неизменном количестве только в сплаве с 10.47% марганца. В сплавах с 12.98% марганца ее количество уменьшается и при 24.4% марганца совершенно исчезает.

Следовательно, рентгенограммы со шлифов подтверждают благоприятный эффект холодной обработки на образование ϵ -фазы, отмеченный Волтерсом и Веллсом⁶ и С. В. Сергеевым.^{10, 15}

Следовало ожидать, что и такая сильная холодная обработка, как при изготовлении порошка, должна приводить к образованию ϵ -фазы. В действительности же получалось образование γ -фазы даже без заметных признаков линий α для сплавов состава: 19.47 и 24.4% марганца, т. е. когда условия концентрации⁶ наиболее благоприятствуют образованию ϵ -фазы, а на рентгенограммах отожженных порошков еще интенсивно выявляются линии α -фазы.

Такое поведение ϵ -фазы не вяжется с выводом Ишивара¹² и Осава³ о том, что ϵ -фаза представляет интерметаллическое соединение состава Fe_5Mn , образующееся при перитектоидной реакции. Сомнительны также соображения Омэна,² что ϵ -фаза образуется лучше при закалке, как промежуточная фаза, подобно мартенситу. В согласии с данными Волтерса и Веллса⁶ отжиг при 400 и 600° неблагоприятно отражается на образовании ϵ -фазы (см. табл. 2).

Отжиг порошков при 1000° в течение часа с последующей закалкой в воду для сплавов состава 6.73, 12.98, 19.47, 24.4 и 27.52% марганца также не привел к образованию ϵ -фазы. По данным Омэна,² такая обработка должна была дать интенсивные линии ϵ -фазы; у нас же получилась γ -фаза и для сплава с 6.73% марганца α -фаза; после тщательного растирания закаленных от 1000° порошков в агатовой ступке появились слабые линии ϵ -фазы с γ для сплавов состава 24.40 и 19.47% марганца. Для остальных составов рентгенограмма не изменилась.

Таким образом ϵ -фаза образуется из γ и только в нее может превращаться. Так же, как Волтерс и Веллс,⁶ превращения ϵ - в α -фазу мы не наблюдали.

Отсутствие ϵ -фазы в наклепанных порошках, вероятно, объясняется тем, что такая сильная деформация, как приготовление порошка напильником, придает сплаву дополнительный запас потенциальной энергии, что и способствует образованию γ -фазы. Сдавливание образца так же, как обработка резцом или напильником или растирание закаленного порошка в ступке, способствуют образованию гексагональной решетки ϵ -фазы из γ -фазы, благодаря тому, что все указанные обработки связаны с увеличением внешнего давления. ϵ -фаза образуется из γ с уменьшением объема,⁶ и, следовательно, действие внешних сил, направленных к уменьшению объема, должно ускорять процесс превращения γ в ϵ .

Что касается изменения величин параметров решеток α - и γ -фаз, полученных по рентгенограммам отожженных шлифов, то можно считать, что они аналогичны полученным на порошках, но для всех шлифов параметры имеют несколько меньшее значение (табл. 2 и рис. 1). Шлифы, закаленные от 400 и 600°, дали не вполне согласный результат. Это, вероятно, объясняется отсутствием равновесного состояния, связанного с превращениями ϵ -фазы.

Параметры a и c ϵ -фазы для отожженных сплавов растут с увеличением марганца. Это согласуется с данными предыдущих исследователей. С повышением температуры закалки для сплава, содержащего 19.47% марганца, a растет от 2.527 до 2.543 Å, а c уменьшается с 4.075 до 4.045 Å; соответственно уменьшается и отношение c/a .

Для наклепанных шлифов получается тоже рост параметра a , но c уменьшается с увеличением марганца в сплавах.

Б. Тройные сплавы железа с марганцем и углеродом Разрез (углерода ~ 0.5%, марганца до 50%)

В табл. 3 сведены результаты вычислений параметров с составом сплавов и указанием наличия различных фаз. На рис. 2 эти результаты изменений пара-

№ спла- вов	Весовые %		Снимки с порошков							Параметры				
			деформиро- ванные после отжига (с наклепом)		отожженные		закаленные от 600°		с наклепом					
	Mn	Si	α	γ	α	γ	α	γ	α	ε			γ	
										α	ε	$\frac{\epsilon}{\alpha}$		
1/1	0.42	0.30	—	—	2.8593	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	3.83	0.11	—	—	2.8603	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	6.73	0.09	—	—	2.8624	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	12.98	0.05	2.8704	—	2.8690	3.5970	2.8699	3.5864	2.869	2.496	4.183	1.675	—	—
4	19.47	0.16	—	3.5949	2.8666	3.5892	2.8609	3.5920	—	2.535	4.085	1.611	—	—
5	24.40	—	—	3.5970	2.8577	3.5941	2.8550	3.5960	—	2.535	4.085	1.611	—	—
6	25.42	0.07	—	—	2.8652	3.6032	—	—	—	—	—	—	—	—
6/1	27.52	0.08	—	—	—	3.6059	—	—	—	2.548	4.060	1.593	—	—
7/1	29.41	0.26	—	—	—	3.6060	—	—	—	—	—	—	—	—
7	35.50	0.42	—	—	—	3.5923	—	—	—	—	—	—	—	—
8	38.09	1.20	—	—	—	3.6030	—	—	—	—	—	—	—	—
9/1	44.25	—	—	—	—	3.6130	—	—	—	—	—	—	—	—
10	48.30	1.47	—	—	—	3.6170	—	—	—	—	—	—	—	—

Распределение интенсивности

№ спла- вов	Состав сплавов		Снимки с порошков								
	Весовых %		отожженные и де- формированные с наклепом			отожженные			закаленные от 600°		
	Mn	Si	α	ε	γ	α	ε	γ	α	ε	γ
1/1	0.42	0.30	О. С.	—	—	О. С.	—	—	—	—	—
1	3.83	0.11	О. С.	—	—	О. С.	—	—	—	—	—
2	6.73	0.09	О. С.	—	—	О. С.	—	—	—	—	—
3	12.98	0.05	О. С.	—	Сл.	О. С.	—	Сл.	Ср.	—	С.
4	19.47	0.16	—	—	О. С.	Ср.	—	С.	Сл.	—	О. С.
5	24.40	—	—	—	О. С.	С.	—	О. С.	Сл.	—	О. С.
6	25.42	0.07	—	—	—	О. Сл.	—	С.	—	—	—
6/1	27.52	0.08	—	—	—	—	—	О. С.	—	—	—
7/1	29.41	0.26	—	—	—	—	—	О. С.	—	—	—
8	38.09	1.20	—	—	—	—	—	О. С.	—	—	—
9/1	44.25	—	—	—	—	—	—	О. С.	—	—	—
10	49.30	1.47	—	—	—	—	—	О. С.	—	—	—

Сокращения: О. С. Очень сильная
 С. Сильная
 Ср. Средняя
 Сл. Слабая
 О. Сл. Очень слабая
 О. О. Сл. Очень, очень слабая

ИЦА 1
Системы Fe—Mn

и со шлифов

отожженные					закаленные от 400°					закаленные от 600°				
α	ε			γ	α	ε			γ	α	ε			γ
	a	c	$\frac{c}{a}$			a	c	$\frac{c}{a}$			a	c	$\frac{c}{a}$	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2.858	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2.858	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2.859	2.525	4.063	1.609	3.582	2.8650	—	—	—	3.5970	2.8537	—	—	—	3.5678
—	2.527	4.075	1.612	3.584	2.8776	2.532	4.046	1.598	3.5840	2.8680	2.543	4.045	1.591	3.6040
—	2.528	4.078	1.613	3.592	2.8804	—	—	—	—	2.8674	—	—	—	3.5720
—	—	—	—	3.607	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	3.599	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	3.599	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	3.600	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	3.604	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

ИЦА 2

линий фаз сплавов Fe—Mn

Снимки со шлифов

с наклепом			отожженные			закаленные от 400°			закаленные от 600°		
α	ε	γ	α	ε	γ	α	ε	γ	α	ε	γ
—	—	—	О. С.	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	О. С.	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	О. С.	—	О. Сл.	—	—	—	—	—	—
С.	Ср.	—	О. С.	Ср.	О. Сл.	О. С.	О. О. Сл.	—	О. С.	О. О. Сл.	С.
—	О. С.	—	—	С.	Ср.	—	Ср.	О. С.	Ср.	С.	О. С.
—	О. С.	—	—	Ср.	С.	Сл.	—	О. С.	Ср.	—	О. С.
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	Сл.	С.	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	О. Сл.	С.	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	О. С.	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	О. С.	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	О. С.	—	—	—	—	—	—

метров α- и γ-фаз представлены графически. Исследовались только отожженные сплавы.

Как видно из приведенных данных, линии α и γ можно легко отобразить ε-фаза здесь выявляется только в виде одной-двух слабых линий, что указывает на незначительное количество образующейся ε-фазы. В сплаве с 8.38% марганца

она существует вместе с α , в сплавах с 14.54% и 17.86% марганца — вместе с α , γ и ϵ . В остальных сплавах с еще большим содержанием марганца линии α -железа исчезают, появляются карбиды железа и марганца, и с определенностью констатировать наличие ϵ -фазы не удалось.

Таким образом границы распространения α - и ϵ -фаз в присутствии 0.5% углерода смещаются в сторону меньших концентраций марганца по сравнению с двойными сплавами. Для отожженных сплавов эта граница находится между 18 и 20% марганца.

Кривые изменения параметров α - и γ -фаз (рис. 2) показывают аналогичный двойным сплавам рост с увеличением марганца в сплаве. Граница α -области находится около 4% марганца. Параметры ϵ -фазы не вычислялись в виду ненадежности вычислений по одной или двум далеко отстоящим друг от друга линиям.

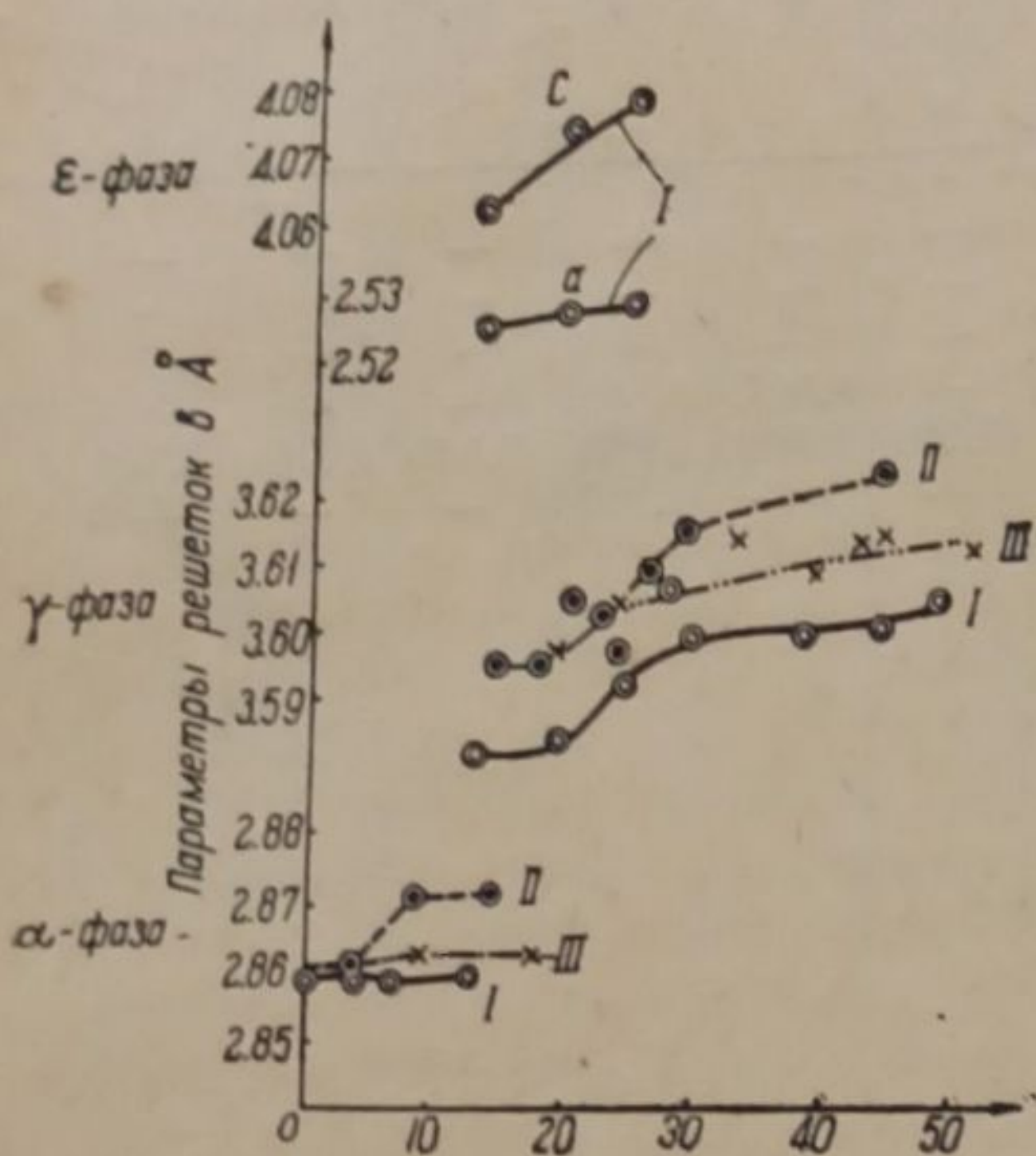


Рис. 2. Изменение параметров фаз Fe—Mn—C с составом.
I — C = 0%, II — C ~ 0.5%, III — C ~ 1.5%.

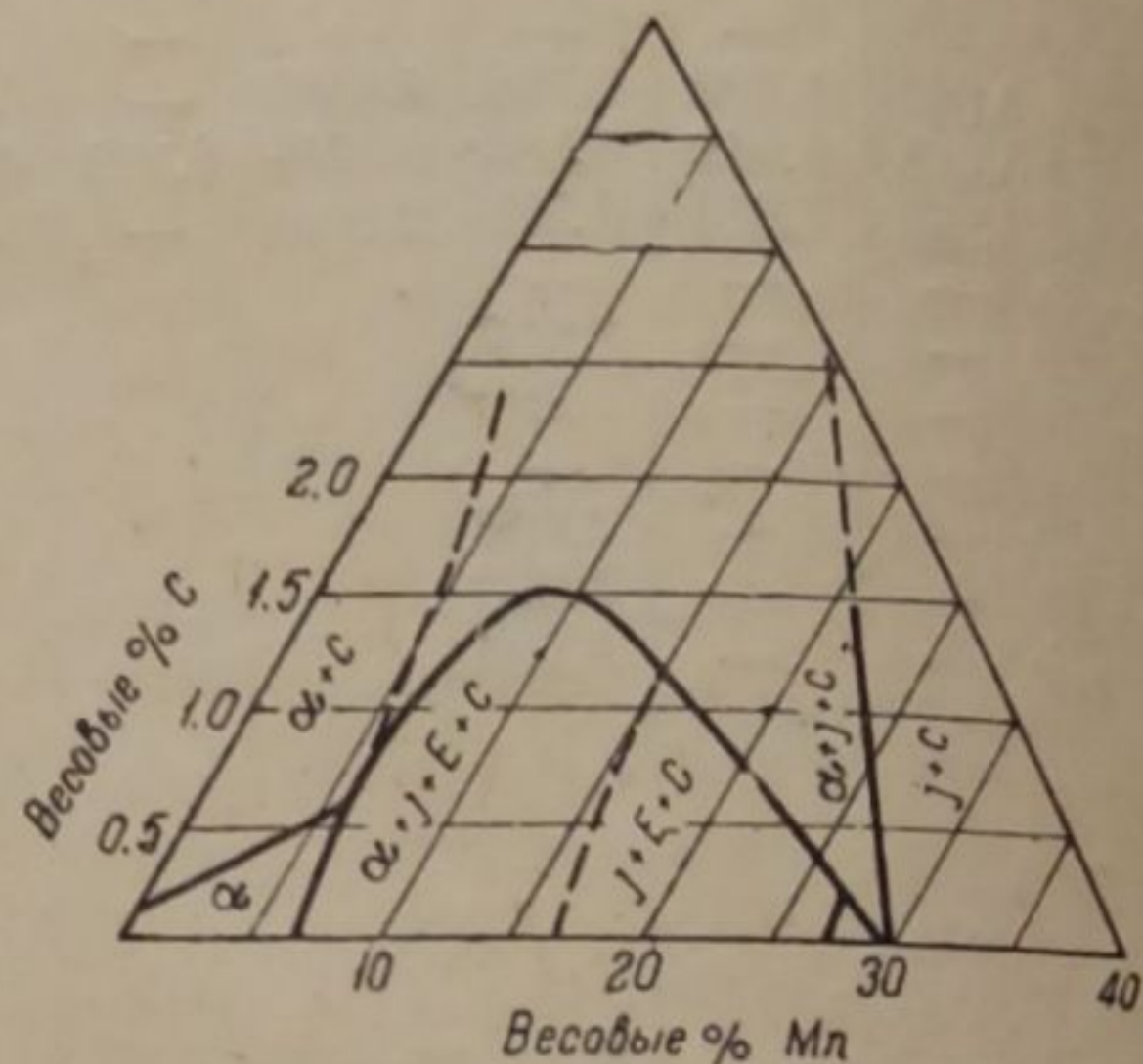


Рис. 3. Распределение структур отожженных сплавов.

Разрез II (углерода ~ 1.5%, марганца до 50%)

В табл. 3 сведены результаты вычисления параметров решеток α - и γ -фаз которые на рис. 2 представлены графически. Изучались только отожженные сплавы. Рентгенограммы указывают на значительное количество карбидов железа и марганца в сплавах этого разреза. Наиболее интенсивные линии ϵ -фазы на рентгенограммах не удалось с достоверностью установить в связи с совпадением, их с линиями карбидов. Параметры решеток α - и γ -фаз здесь также показывают рост с увеличением марганца. Граница α -фазы находится здесь уже приблизительно при 3% марганца, так как на рентгенограмме сплавов с 3.8% марганца появляются наиболее интенсивные линии γ - на ряду с α -фазой.

Сопоставляя изменения параметров решеток α , γ для двойных сплавов с разрезами тройных (рис. 2), видно, что углерод входит в состав твердых растворов и дополнительно увеличивает параметры α - и γ -фаз, как это указывалось и другими исследователями.

Наибольшие значения параметров α - и γ -фаз имеют сплавы разреза с содержанием углерода приблизительно 0.5%. Параметры для сплавов разреза с 1.5% углерода занимают промежуточные положения. Этот факт мы объясняем влиянием дополнительной холодной и термической обработки двойных и тройных сплавов разреза с 1.5% углерода. Вследствие этого распад аустенита произошел полнее в сплавах с 1.5% углерода, чем в сплавах 0.5% углерода, не подвергавшихся дополнительной обработке. Поэтому и увеличение параметров в сплавах с 1.5% углерода получились меньше, чем в сплавах с 0.5% углерода.

ТАБЛИЦА 3
Изменение параметров сплавов Fe—Mn—C с составом углерода

№№ сплавов	Соотв. в вес. %			Параметры в Å	
	Fe	Mn	C	α	γ

Разрез I (углерода ~ 0.5%)

11	95.85	3.75	0.41	2.861	—
12	91.10	8.38	0.52	2.871	—
13	85.00	14.54	0.46	2.871	3.495
14	81.52	17.86	0.62	2.854	3.595
15	79.10	20.25	0.65	—	3.605
16	75.02	24.80	0.68	—	3.596
17	72.79	26.56	0.65	—	3.609
18	70.93	28.42	0.65	—	3.615
19	61.89	37.56	0.55	—	—
20	54.79	44.56	0.65	—	3.623

Разрез 2 (углерода ~ 1.5%)

33	94.95	3.80	1.25	2.859	—
34	89.70	8.85	1.45	2.862	3.570
35	89.55	9.10	1.35	2.862	3.576
36	70.50	18.45	1.50	2.862	3.595
37	75.50	23.10	1.40	—	3.603
38	69.12	29.45	1.43	—	3.600
39	66.70	32.90	1.40	—	3.613
40	59.95	38.65	1.40	—	3.608
41	55.87	42.73	1.40	—	3.612
42	54.85	43.80	1.35	—	3.614
43	47.40	51.25	1.35	—	3.611

На рис. 3 изображено приблизительное распределение структур отожженных сплавов на концентрационном треугольнике тройной системы железо — марганец — углерод. Видно, что область существования ϵ -фазы в смеси с другими фазами имеется и в тройной системе, суживаясь по мере увеличения углерода. Совместное существование ϵ -фазы с α - и γ -фазами в двойных сплавах железа с марганцем, и с α , γ и карбидами в тройных сплавах указывает на неравновесное состояние. Достижение равновесного состояния в этой системе является, повидимому, весьма затруднительным.

Выводы

В результате проведенных рентгенографических исследований отмечена значительная разница в поведении сплавов железа с марганцем в зависимости от предварительной химической обработки. Условия равновесия изменяются под влиянием механического воздействия и различной степени деформации.

Небольшие степени деформации (приготовление шлифа) и последующий отжиг с медленным охлаждением дали картину распределения фаз в двойной и тройной системе, как это представлено на рис. 3. Область существования фаз $\alpha + \gamma + \epsilon +$ карбиды находится в неравновесном состоянии, так как, согласно правилу фаз, здесь может существовать одновременно не больше трех фаз.

При той же степени деформации без отжига (шлифы с наклепом) в двойных сплавах железа с 19.47 и 24.4% марганца образуется однородная

ϵ -фаза при исчезновении γ . Отжиг и закалка этих сплавов от 600° сопровождаются снова образованием γ -фазы за счет уменьшения ϵ .

Большие степени деформации (приготовление порошка) с последующим отжигом сплавов железа с марганцем приводят к полному исчезновению ϵ -фазы, образование которой не наблюдается также и в закаленных от 400 , 600 и 1000° порошках этих сплавов. В этом случае при закалке от 600 и 1000° увеличивается только количество γ -фазы. При растирании закаленного от 1000° порошка часть γ -фазы превращается в ϵ .

Как показало исследование С. В. Сергеева,¹⁵ аналогичное явление можно наблюдать и в марганцевых сталях. Область существования ϵ -фазы уменьшается, и образование ее затрудняется с увеличением концентрации углерода. Параметры решеток α -, γ - и ϵ -фаз растут с увеличением содержания марганца в твердом растворе. Наличие в сплавах примесей кремния до 1% уменьшает скорость роста параметров с составом по сравнению с чистыми сплавами.

В тройных сплавах железо—марганец—углерод параметры решеток α -, γ -фаз показывают аналогичный рост, как и в двойных сплавах, но наличие углерода в твердом растворе дополнительно увеличивает параметры решеток.

ϵ -фаза имеет гексагональную решетку с параметрами для двойного сплава состава 19.47% марганца: $a = 2.527 \text{ \AA}$, $c = 4.075 \text{ \AA}$, $c/a = 1.612$. Эта фаза образуется из γ при охлаждении и снова переходит в нее при нагреве, являясь, по видимому, устойчивой в определенной области концентраций и температуры.

Количество образующейся ϵ -фазы сильно зависит от степени деформации и термической обработки сплавов. Детальное выяснение этой зависимости представляет значительный интерес, так как максимум твердости в двойных и тройных сплавах приходится на область существования ϵ -фазы.

Авторы выражают благодарность доктору химии Н. В. Агееву за весьма ценные указания при выполнении настоящей работы и профессору В. А. Немилкову за предоставление сплавов для рентгенографического исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schmidt. Archiv für das Eisenhüttenwesen, 3, 293 (1929).—2. Ohman. Z. Phys. Ch., 8, 81 (1930).—3. Osawa. The Science Reports Tôhoku University, 19, 247 (1930).—4. M. Gayler. J. Iron and Steel Inst., 128, 293 (1933).—5. Gensamer, Eckel and Walters. Trans. Am. Soc. for Metals, 19, 599 (1932).—6. Walters and Wells. Trans. Am. Soc. for Metals, 23, 727 (1935).—7. Walters and Wells. Trans. Am. Soc. for Metals, 24, 359 (1936).—8. E. C. Bain, Davenport a. Waring. Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. Inst. Iron a. Steel Div., 100, 228 (1932).—9. Hadfield. J. Iron and Steel Inst., 115, 297 (1927).—10. С. В. Сергеев. Рентгенография в применении к исследованию материалов. ОНТИ, 234 (1936).—11. Ф. Горьнов и С. Т. Конобеевский. Рентгенография в применении к исследованию материалов. ОНТИ, 227 (1936).—12. Ischiwara. Science Reports Tôhoku University, 19, 499 (1930).—13. A. Bradlay und A. Yau. Proc. Phys. Soc., 44, 563 (1932).—14. Л. С. Палатини. Журн. техн. физики, 5, 8 1853 (1935).—15. С. В. Сергеев. Рентгенография в применении к исследованию материалов. ОНТИ, 384 (1936).

Поступило в Редакцию
9 января 1939 г.

L'ÉTUDE RADIOGRAPHIQUE DES ALLIAGES DE FER AVEC LE MANGANÈSE ET LE CARBONE JUSQU'À 50% DE MANGANÈSE ET 1.5% DE CARBONE

V. G. Kuznecov et N. N. Evsejeva

On a étudié d'après la méthode de Debay les alliages binaires de fer avec le manganèse jusqu'à 50% (par poids) de manganèse, ainsi que deux sections d'alliages ternaires à teneur constante en carbone de 0.5% et de 1.5% (par poids) environ, jusqu'à 50% de manganèse. Les alliages binaires furent étudiés en états recuit, déformé et trempé. On a établi limite de la solubilité du manganèse dans l' α -fer pour les alliages recuit et trempés à partir de 600° . L'effet positif du traitement à froid de la surface de l'alliage sur l' ϵ -phase hexagonale fut confirmé.