

Т.М. Миронова, Т.Р. Донская

ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБИДНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В БЕЛЫХ ЧУГУНАХ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Анотация. Белые чугуны и легированные стали карбидного класса широко используются в современном машиностроении и металлургии. Благодаря наличию в их структуре большого количества эвтектических карбидов, они обладают высокой твердостью, теплостойкостью, износостойкостью. Однако технологическая пластичность этих сплавов имеет низкий уровень, что ограничивает применение обработки давлением. Изучение закономерностей фазовых превращений в метастабильных карбидах, комплексно легированных эвтектоидных сталях и доэвтектических белых чугунах позволяет управлять их структурой и свойствами. В данной работе представлены результаты комплексных исследований карбидных превращений в эвтектической составляющей этих сплавов, которые получены методами световой и электронной микроскопии, подтвержденные рентгеноструктурным и микрорентгеноспектральным анализом.

Ключевые слова: эвтектика, легирование, электронная микроскопия, метастабильные карбиды фазовые превращения, дисперсные фазы

Постановка задачи исследований. Сплавы карбидного класса широко используются в качестве материалов с повышенной износостойкостью. К ним относятся белые чугуны легированные хромом, молибденом, вольфрамом, ванадием и другими карбидообразующими элементами. В промышленности в основном используются сплавы доэвтектических составов. В литом состоянии структура таких сплавов состоит из первичных кристаллов твердого раствора и сетки эвтектической составляющей. Технологические и эксплуатационные свойства сплавов данного класса обусловлены, прежде всего, наличием эвтектик, у которых базовой является хрупкая карбидная фаза. В структуре этих сплавов образуются эвтектики на базе метастабильных карбидов сложного состава M_7C_3 , M_6C , M_2C , M_3C , MC . При последующих

нагревах и в ходе обработки давлением в эвтектиках белых чугунов и происходят фазовые и структурные превращения, оказывающие существенное влияние на их свойства. В метастабильных карбидах при тепловом воздействии происходят фазовые превращения, направленные на переход в более стабильное состояние.

При этом структура может существенно изменяться вплоть до полного разделения эвтектической сетки на изолированные карбидные включения. Изучение закономерностей карбидных превращений в эвтектической составляющей, представляет огромный научный и практический интерес, так как позволяет управлять структурообразованием и свойствами белых чугунов.

Однако эвтектические карбиды, образующиеся при кристаллизации железоуглеродистых сплавов, легированных карбидообразующимися элементами, а также фазы, которые образуются при их трансформации, обладают большим разнообразием. Целью настоящей работы является исследовать структурные и фазовые изменения, происходящие в эвтектиках доэвтектических белых чугунов, легированных карбидообразующими элементами: хромом, молибденом, вольфрамом, ванадием в количестве от 0,5 до 12% масс.

Материал и методика. В работе изучали структурообразование в чугунах, составы которых представлены в табл.1. Содержание серы, фосфора и других примесей не превышало значений, регламентированных ГОСТом 19265-73. Образцы получали в лабораторных условиях в печи ЛВП-3, при этом использовали промышленные ферросплавы, доменный чугун и сталь 10.

Микроструктурные исследования проводили с помощью оптических микроскопов "VERTIVAL", "AXIOVERT 200 MAT", "AXIO OBSERVER AL" фирмы "CarlZeiss", "AXIOMAT" фирмы "OPTON" (Германия), а также на растровых электронных микроскопах "JSM-35" фирмы "JEOL"(Япония), "AMREY 3600-C ECO-SEM" фирмы "AMREY"(США), "САМЕВАС" фирмы "САМЕСА"(Франция) при увеличении до 10000х.

Микроструктуру выявляли путем различных видов травления: теплового, химического, электролитического, ионного.

Содержание легирующих элементов и эвтектической составляющей в экспериментальных сплавах

№	Содержание легирующих элементов, % масс.					Доля эвтектической составляющей, %				
	С	W	Mo	V	Cr	Пластиночная	Стержневая	Скелетная	Ванад. карбидн.	Ледебурит
1	3,21	-	-	-	0,78	-	-	-	-	100
2	1,98	-	-	1,55	0,65	-	-	-	5	95
3	2,67	-	-	3,54	0,76	-	-	-	30	70

Результаты исследований. В данной работе исследовали закономерности структурообразования в ледебуритных белых чугунах, содержащих 1,98...3,21% С и 1,55...3,54% V. Данные микроструктурного и рентгеноструктурного анализа позволили установить, что в цементите этих сплавов происходит превращение:

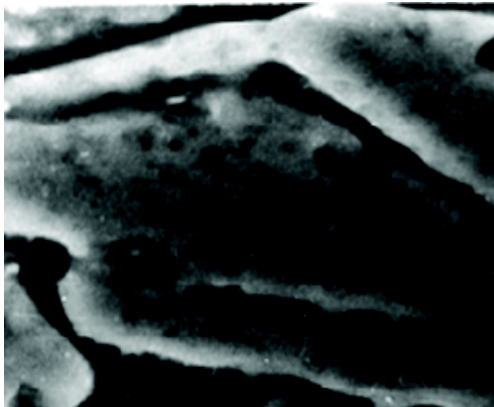


Первоначально при нагреве наблюдается расслоение, которое выявляется при использовании как оптической (Рис.1а,б), так и электронной микроскопии (Рис.1в-е).

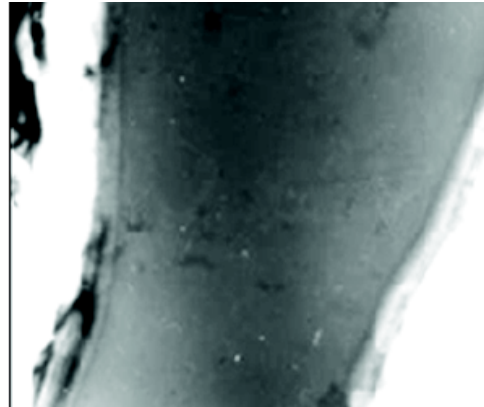
Использование режима фазового контраста в растровом электронном микроскопе JSM-35 фирмы «JEOL» (Рис.1в) позволило доказать, что в зонах, которые на (Рис.1а,б) выглядят более светлыми, содержится больше ванадия, а в темных участках больше железа, а ванадия меньше.

В работе удалось также провести исследования чугунных тонких фольг в колонне просвечивающего электронного микроскопа JEM-1000-9. Фольги из белого ледебуритного чугуна получали следующим образом. Образцы утоняли механически до 0,05-0,10 мм. Затем электродуговым методом вырезали шайбочки диаметром 3 мм и проводили процесс электрополировки. В качестве электролита использовали реактив Мориса. Напряжение, силу тока и температуру подбирали экспериментально так, чтобы получить приблизительно одинаковый растрав, как карбидной фазы, так и твердого раствора. При получении фольги применяли метод «ячейки», используя пинцет из нержавеющей стали с отверстиями диаметром от 1,5 до 3 мм. В результате растрова «дырочку» получали в середине шайбы. С появлением «ок-

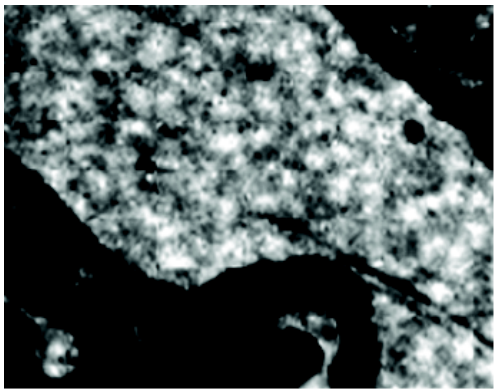
на» полировку прекращали и дотравливание в открытом пинцете не проводили. Образцы нагревали до 900 °С.



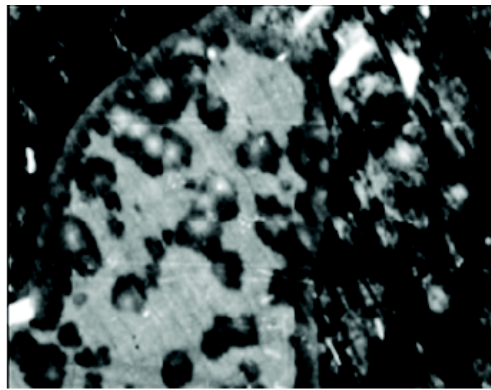
а



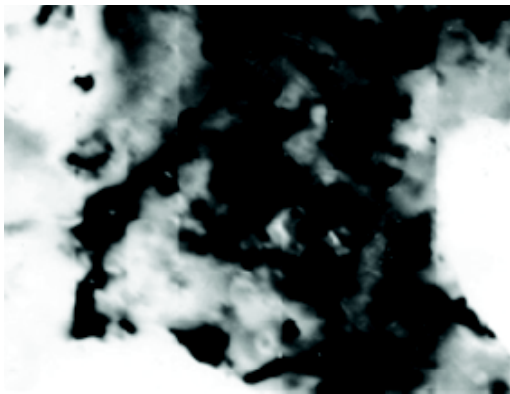
б



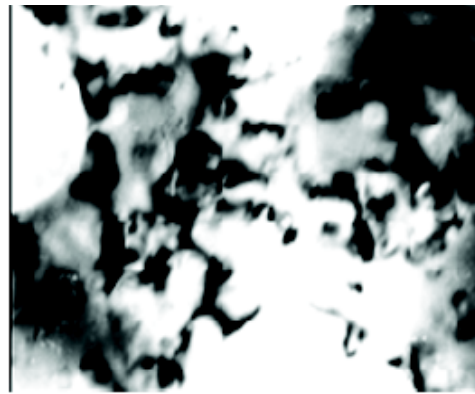
в



г



д



е

Рисунок 1 – Неоднородность в эвтектическом цементите, легированном ванадием: а,б - световая микроскопия, а – травление в кипящем растворе NaOH, б – тепловое травление, ×1500;
в – режим фазового контраста, ×2600;
г, д,е – просвечивающая электронная микроскопия, Ч7500

Наблюдение осуществляли при увеличении 12000х - 25000х удалось проследить в динамике стадии распада легированного вана-

дием эвтектического цементита. При температуре около 400...500 °С начинается расслоение цементита, выявляются темные и светлые участки (Рис.1д), по мере увеличения времени выдержки модулированная структура грубеет (Рис.1е) Превращение развивается с высокой скоростью. Потеря когерентности проявляется в резком потемнении межфазных границ.

Применение растровой электронной микроскопии позволило получить дополнительные сведения о и промежуточной стадии карбидного превращения в легированной ванадием цементите. Использование режима формирования изображения в вторичных электронах (электронах образца, генерируемых первичными электронами зонда) обеспечивает высокое разрешение прибора - до 70 Å при ускоряющей напряжении 25 кВ. Кроме того, из-за сравнительно небольшой энергии вторичных электронов траектории их движения к счетчику искривляются полем коллектора, что делает возможны просмотр деталей, не лежащих в поле прямой видимости от детектора. Это позволяет уловить тонкие нюансы структурных и фазовых изменений в сплавах.

Для этого использовали блок усилителя, спомощью которого усиливалась только определенная (заранее выбранная) полоса видеосигнала. В случае, когда в пределах одного поля зрения встречались более или менее контрастные детали, применяли блок δ -контроля, ослабляющей контраст контрастных и повышающий контраст слабо-различимых структурных составляющих.

Для проведения фрактографических исследований предварительно проводили отслоение окисной пленки, образовавшейся при ускоренном охлаждении образцов с высоких температур после разрушения при горячем кручении.

Очистка от окалины производилась следующим образом: Первоначально образец погружали в 5%-ный раствор HCl на 7 - 10 сек, после чего переносили в 33%-ную перекись водорода, подогреваемую до 70 °С на водяной бане.

В течение 10-15 мин. происходило удаление окисляемого слоя. На рисунке 2 показаны участки излома частично очищенного от окалины (рис.2 а,б) и при полном ее удалении (рис.2в,г). Работа в режиме вторичных электронов требует большой рельефности поверхности образца, что достигалось глубоким растравливанием белых чугунов в кипящем щелочном растворе.

Глубокое травление цементита образцов подвергнутым различным тепловым обработкам позволило выявить и изучить с помощью растрового электронного микроскопа «JSM»- 35 фирмы «Джеол» структуру возникающего в карбиде $(Fe,V)_3C$ расслоения при увеличении 4000 и более (Рис. 3). В кристалле легированного цементита формируются стержневые образования, имеющие когерентную границу с основной фазой. Расположение этих образований носит закономерный периодический характер и напоминает модулированную структуру, которая формируется, на первых этапах старения твердых растворов.

При исследовании структурных изменений в низколегированных (менее 0,5% вес хрома или ванадия) чугунах, в цементите которых никаких фазовых превращений не обнаружено, все же в некоторых случаях после термомеханического воздействия выявлялась неоднородность, напоминающая расслоение в легированном цементите (Рис. 4), хотя весьма слабого контраста. Легирующие элементы могут усиливать или скорее структурировать в той или иной мере возникающее в цементите расслоение.

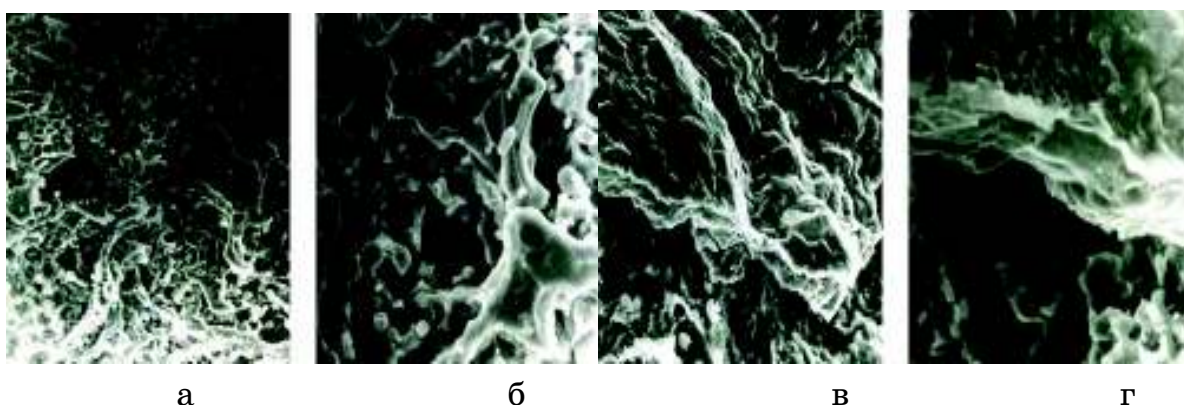


Рисунок 2 – Исследование изломов разрушенных при горячем кручении образцов с помощью РЭМ: а, в – Ч500; б, г – Ч100

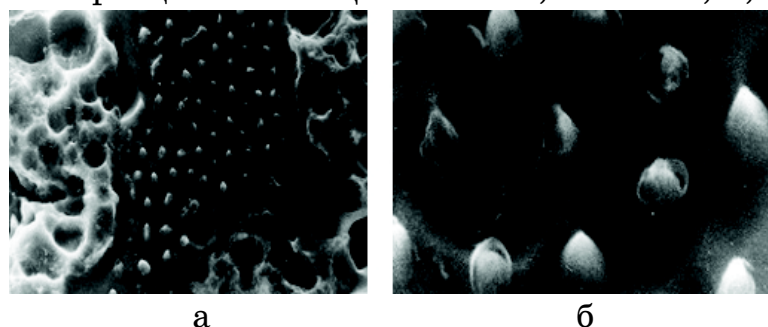


Рисунок 3 - Неоднородность в эвтектическом цементите, легированном ванадием - растровая электронная микроскопия:
а - Ч4000; б - Ч8000

Сопоставляя полученные в работе результаты микроструктурных исследований с анализом весьма дискуссионных литературных сведений о разнообразии и структурной близости карбидов железа [1,2], имеющих различный химический состав и соответственно различную стехиометрию, можно интерпретировать наблюдаемые модулированные структуры в цементите, как расслоение по углероду, которое влечет за собой некоторые отклонения от закономерного расположения в решетке цементита атомов, и как следствие формирования в этих объемах иной кристаллической структуры, присущей одному из описанных более высокоуглеродистых карбидов.

Введение карбидообразующих элементов в решетку Fe_3C может способствовать этой перестройке в том или ином направлении, то есть атомы замещения ванадия, хрома, молибдена, вольфрама, усиливая неоднородность, могут способствовать образованию различных фаз предвыделения (Е, Х и так далее) в зависимости от своей специфики и природы.

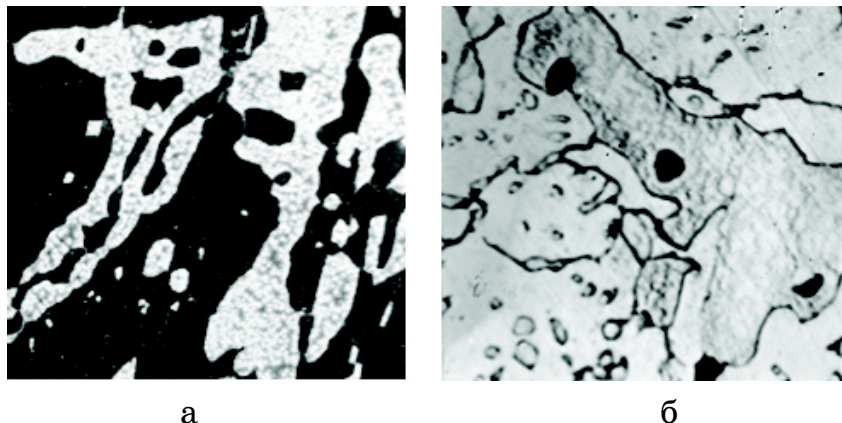


Рисунок 4 - Неоднородность в цементите низколегированных (до 0,5% Cr) чугунов после деформации и отжига: а – тепловое травление, 480°C ; б – травление в NaOH . 1200°C (темные включения - FeS)

Известно, что в системе С-V в области низких содержаний углерода стабильным является карбид V_2C . Тогда понятно, что термодинамически оправдано образование фазы $(\text{Fe},\text{V})_2\text{C}$. Кроме того, ванадий имеет меньший эффективный радиус, чем железо, за счет чего снижается объемный эффект превращения $\text{M}_3\text{C} \rightarrow \text{M}_2\text{C}$. На следующем этапе происходит образование кристаллов VC в объемах $(\text{Fe},\text{V})_2\text{C}$, граничащих с матричной цементитной фазой. Исследования глубоко-травленных образцов свидетельствуют о том, что эти кристаллы име-

ют некогерентную границу раздела как с M_2C , та и с M_3C . При подготовке рельефных объектов к изучению на растровом электронном микроскопе происходит интенсивноерастравливание по межфазовой границе монокарбида ванадия с окружающими карбидами [3,4]. При этом дисперсные кристаллы VC выпадают, и по образующимся порам можно судить об их расположении и размерах (Рис.5). Выделяющиеся из цементита карбиды ванадия имеют существенный дефицит по углероду, который восполняется доставкой атомов углерода из прилегающего к ним карбида $(Fe,V)_3C$. Так как выравнивание химического состава в цементите осуществляется весьма медленно, то обедняющийся углеродом цементит с течением времени перестраивается в аустенит, образующий оболочки и прослойки вокруг карбидов ванадия.

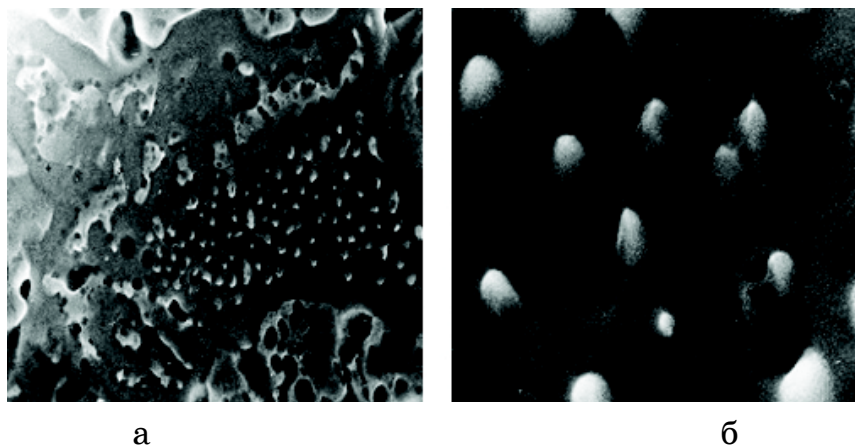


Рисунок 5 - Растровая электронная микроскопия глубокорастравленных образцов. Следы выделения карбидов VC при расслоении в легированном цементите: а – Ч4000; б – Ч10000

Термоциклическая обработка, вызывающая повышением дефектности цементита (увеличивает концентрацию вакансий) способствует более интенсивному выделению карбидов ванадия. В этом случае рост большинства частиц VC в цементитных кристаллах происходит без образования аустенитного ободка, характерного при превращениях в процессе длительных высокотемпературных выдержек. В этом же направлении на ход превращения влияет их предварительная пластическая деформация, а так же многоступенчатые отжиги с фазовой перекристаллизацией, которая вызывает фазовый наклеп и соответственно повышает дефектности цементита.

Выводы.

1. С помощью растровой и просвещающей электронной микроскопии удалось установить стадии предвыделения при распаде пересыщенного карбидообразующими элементами цементита, однако эти превращения нельзя однозначно квалифицировать как процесс старения пересыщенного твердого раствора.

2. Фазовые превращения, происходящие в карбиде $(Fe,V)_3C$ следует квалифицировать как переход к более стабильным карбидным формам, причем главной движущей силой является не степень легированности цементита как таковая, а повышение его метастабильности в том числе и за счет пересыщения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карбидное превращение в литой стали Р6М5 при высокотемпературной обработке/ Ю.Н.Таран, П.Ф.Нижниковская, О.Н.Гришина, Г.Ф. Демченко.- МиТОМ, 1976, №II, с.37-40.
2. Миронова Т.М., Нижниковская П.Ф., Таран Ю.Н. Карбидное превращение в ледебурите Fe –C-V сплавов.- В кн.: Вопросы формирования метастабильных структур сплавов Днепропетровск, 181, с.132 – 137. (Труды/ Днепропетровский государственный университет).
3. Структурные изменения в эвтектиках стали Р6М5 или горячей пластической деформации / Таран Ю.Н., Нижниковская П.Ф., Миронова Т.М. и др., - Известия вузов. Черная металлургия, 1961, № 5, с.109-113.
4. К вопросу о составе и строении метастабильного карбида Me_2C в быстрорежущих сляках/ Ю.Н.Таран, П.Ф.Нижниковская, С.В.Вукелич, А.М.Нестеренко.- В кн.: Вопросы формирования метастабильной структуры сплавов. Днепропетровск, 1982, с.76-81. (Межвузовский сборник научных трудов).