

ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБИДНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Аннотация. Работа посвящена изучению закономерностей фазовых превращений в метастабильных эвтектических карбидах сталей карбидного класса типа Р6М5 и белых чугунах. Результаты комплексных исследований методами световой и электронной микроскопии, рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализа позволили установить последовательность карбидных превращений в эвтектической составляющей для управления структурой и свойствами этих сплавов.

Ключевые слова: быстрорежущие стали, белые чугуны, эвтектика, метастабильные карбиды, электронная микроскопия, фазовые превращения, дисперсные фазы.

В статті наведено результати комплексних досліджень вольфрамомолібденових швидкорізальних сталей та білих ледебуритних чавунів, що леговані ванадієм. Застосування спеціальних методів травлення зразків дозволило використати растрову електронну мікроскопію для вивчення закономірностей фазових перетворень в метастабільних евтектичних карбідах. У роботі вдалось виявити мілко дисперсні кристали карбідів МС при дослідженні вугільних реплік, що були зняті з поверхні зразків сталі Р6М5, які піддавались електролітичному травленню, а також спостерігати стадії розпаду легованого ванадієм цементиту за допомогою растрової електронної мікроскопії.

Швидкорізальні сталі, білі чавуни, евтектика, метастабільні карбіди, електронна мікроскопія, фазові перетворення, дисперсні фази.

Results of complex researches of rapid tool tungsten-molybdenum steel and vanadium white ledeburite cast-irons are in this article. The sequence of the phase transformations into metastable eutectic carbides was studied due to the special methods of etch of standards and raster electronic microscopy. Dispersible crystals carbides MC were discovered at research of coal replicas. These replicas were taken off from the surface of standards Р6М5 became an electrolytic method. The stages of disintegration of cementite, that contained vanadium, were certain by means of stereoscopic scanning electronic microscopy.

Rapid tool steels, white cast-irons, eutectic, metastable carbides, electronic microscopy, phase transformations, dispersible phases.

Постановка проблемы. Стали и сплавы карбидного класса широко используются в качестве материалов с повышенной износостойкостью. К ним относятся белые чугуны и инструментальные стали, 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 . 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 и сталей карбидного класса.

Анализ последних исследований. Белые чугуны и стали карбидного класса являются структурными аналогами. Эвтектическая составляющая вольфрамо-молибденовых сталей весьма разнообразна. Наиболее часто в структуре сталей типа Р6М5 встречается пластинчатая эвтектика. Она же является наименее желательной с точки зрения пластичности стали [1-3]. В то же время использование карбидных превращений в ледебурите может существенно повысить пластичность белых чугунов [4]. Поэтому особенно важны превращения, изменяющие структуру этих составляющих.

Формулировка цели статьи. Целью настоящей работы является исследование структурных и фазовых изменений в эвтектиках высокоуглеродистых сталей и доэвтектических белых чугунов, легированных карбидообразующими элементами: хромом, молибденом, вольфрамом, ванадием в количестве от 0,5 до 12% масс.

Материал и методика. В работе изучали фазовые превращения в сталях и чугунах, структурные характеристики которых представлены в табл.1. Содержание серы, фосфора и других примесей не превышало значений, регламентированных ГОСТом 19265-73. Образцы сталей №1-5 получали из промышленных слитков различных плавок, а сплавы 6-7 выплавляли в лабораторных условиях в печи ЛВП-3, при этом использовали промышленные ферросплавы, доменный чугун и сталь 10.

Таблица 1

Содержание легирующих элементов и эвтектической составляющей в экспериментальных сплавах

№	Содержание легирующих элементов, % масс.					Доля эвтектической составляющей, %				
	С	W	Mo	V	Cr	Пластинчатая	Стержневая	Скелетная	Ванад./карбидн.	Ледебурит
1	0,83	5,81	5,31	3,34	3,91	55	30	5	10	
2	0,74	6,29	5,11	2,11	3,86	60	20	10	10	
3	0,97	6,12	5,21	2,06	4,21	60	25	5	10	
4	1,25	6,01	5,25	1,87	4,07	70	20	10	-	
5	1,15	6,08	5,20	2,34	4,11	85	5	5	5	100
6	3,21	-	-	-	0,78	-	-	-	-	100
7	1,98	-	-	1,55	0,65	-	-	-	5	95
8	2,67	-	-	3,54	0,76	-	-	-	30	70

Микроструктурные исследования проводили с помощью оптических микроскопов "VERTIVAL", "AXIOVERT 200 MAT", "AXIO OBSERVER AL"

фирмы "CarlZeiss" , "АХІОМАТ" фирмы "OPTON" (Германия), а также на растровых электронных микроскопах "JSM-35" фирмы "JEOL"(Япония), "AMREY 3600–С ECO-SEM" фирмы "AMREY"(США). Микроструктуру выявляли путем различных видов травления: теплового, химического, электролитического, ионного.

Результаты исследований. В структуре исследуемых сталей, эвтектическая составляющая представлена в основном четырьмя типами: ванадиевокарбидной, на базе карбида MC , скелетной на базе карбида M_6C , пластиночной и стержневой, базовым карбидом которых является метастабильный карбид M_2C [1,2].

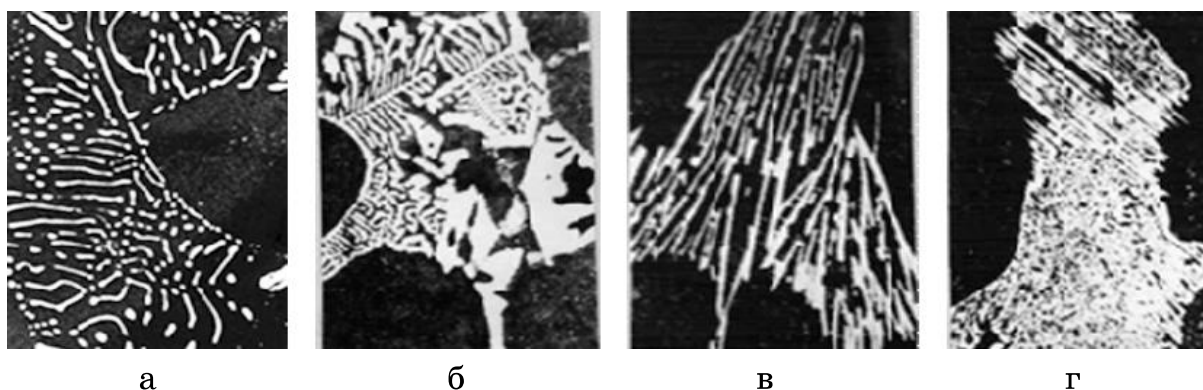


Рисунок 1. - Типы эвтектик в быстрорежущих сталях типа P6M5:
а - ванадиевокарбидная; б- скелетная; в- пластиночная; г- стержневая

Базовый карбид пластиночной и стержневой эвтектик M_2C во всех исследуемых сталях при высокотемпературном отжиге распадается с образованием карбидов M_6C и MC . Анализируя составы фаз, это превращение можно записать как следующую реакцию[1,2]:



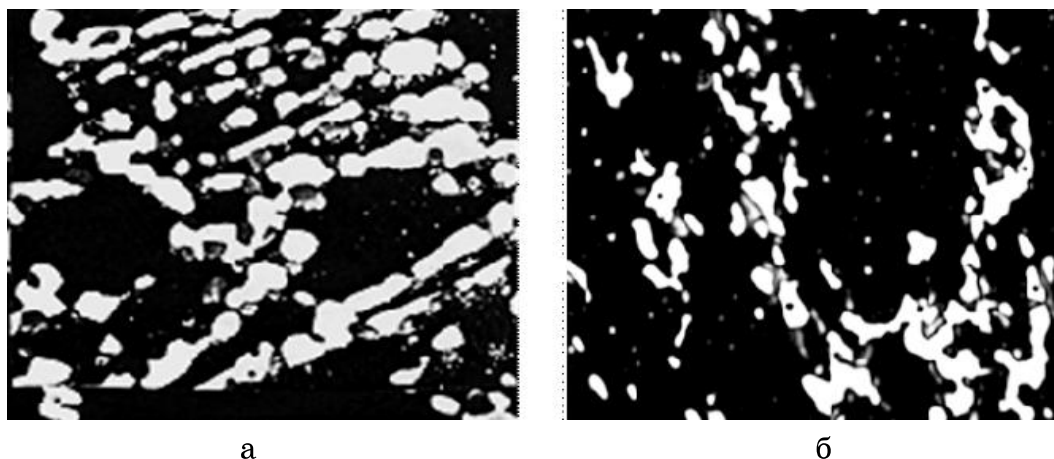
а.....б

Рисунок 2. - Карбидное превращение в эвтектическом карбиде M_2C стали P6M5 после выдержке 30 мин при 1220°C:
а-световая микроскопия, 1000; б- РЭМ, 3000

Превращение начинается зарождением карбидов M_6C на поверхности карбида M_2C с аустенитом и постепенно продвигается к центру пластины. При этом на границе исходного карбида и вновь образовавшегося выделяются кристаллы VC . Послойную перекристаллизацию M_2C в M_6C можно зафиксировать с помощью световой микроскопии (рис.2 а).

На фотографии видно, что слой от слоя карбидов M_6C отделен карбидами VC . Однако с помощью растровой электронной микроскопии глубокоотравленных образцов, в которых часть карбида M_6C удалена и оголен каркас из карбида ванадия, удалось установить непрерывность фазы MC (рис.2б).

При увеличении длительности высокотемпературной выдержки происходит деление карбидных агрегатов, сфероидизация и коалесценция продуктов распада (рис.3а). Завершение карбидного превращения приводит к уменьшению монолитности эвтектической сетки, что способствует повышению пластичности стали (рис.3б).



а

б

Рисунок 3. - Изменение структуры пластинчатой эвтектики стали Р6М5, при завершении карбидного превращения:
а-после выдержки при 1220°С, 10час;
б- после горячей деформации отожженных образцов,1200

Электронно - микроскопические исследования угольных реплик, снятых с поверхности электролитически растравленных образцов позволили установить особенности структурообразования в изучаемой эвтектике при относительно низких температурах (рис.4). При нагреве ниже 900°С образование новых фаз обнаружено не было (рис.4а). При 900-950°С на угольных репликах обнаруживаются дисперсные выделения, которые равномерно распределяются по всему сечению исходных карбидов. Размер выделений составляет 0,1...0,2 мкм (рис.4б, в). С увеличением длительности выдержки и повышением температуры структура грубеет, а рельеф становится более отчетливым (рис.4,г). С помощью рентгеноструктурного анализа было доказано, что эта мелкодисперсная фаза представляет собой карбиды ванадия MC .

Подобное выделение мелкодисперсных карбидов наблюдается и в эвтектическом цементите белых чугунов, легированном карбидообразующими элементами. Хром, молибден, вольфрам и ванадий образуют с карбидом железа твердые растворы. При тепловом воздействии в карбиде M_3C наблюдаются превращения, квалифицируемые как различные этапы выделения избыточных фаз из пересыщенных твердых растворов.

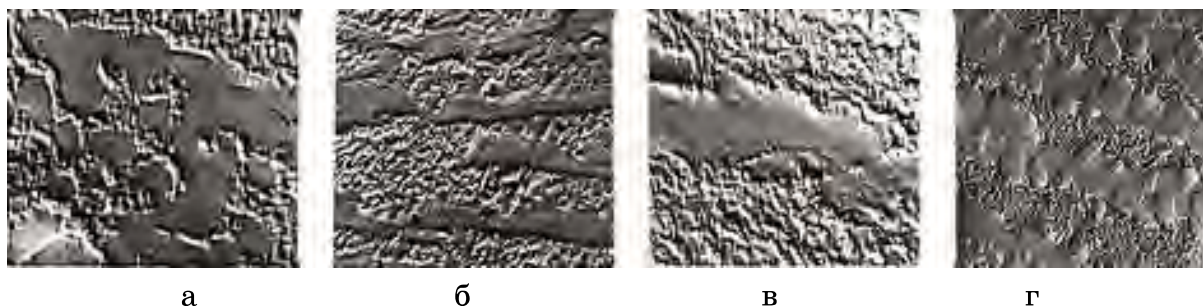


Рисунок 4. – Структура эвтектических карбидов M_2C после высокотемпературной выдержки, ПЭМ, Ч10 000:

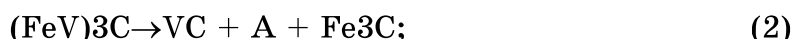
а- при $850^{\circ}C$ 5 час.; б- при $900^{\circ}C$ 5 час ;

в- при $900^{\circ}C$ 10час; г- при $950^{\circ}C$ 10час

Эти превращения имеют свои особенности в каждом отдельном случае [2,4].

В данной работе исследовали закономерности структурообразования в ледебуритных белых чугунах, содержащих

$1,98...3,21\%C$ и $1,55...3,54\% V$. Данные микроструктурного и рентгеноструктурного анализа позволили установить, что в цементите этих сплавов происходит превращение:

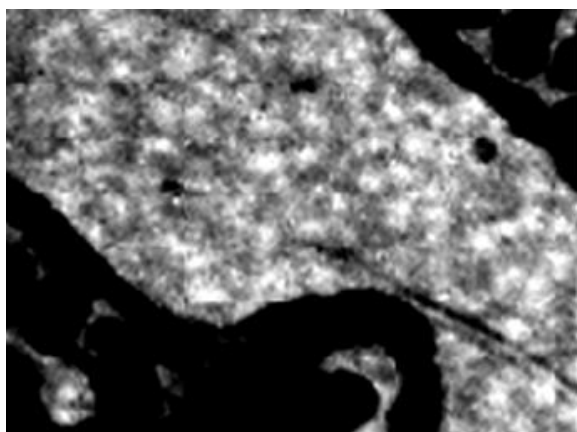


Первоначально при нагреве наблюдается расслоение, которое выявляется при использовании как оптической (рис.5а, б), так и электронной микроскопии (рис.5в-е). Использование режима фазового контраста в растровом электронном микроскопе JSM-35 фирмы «JEOL» (рис. 5,в) позволило доказать, что зоны карбида, которые на (рис. 5а, б) выглядят более светлыми, обогащены ванадием.

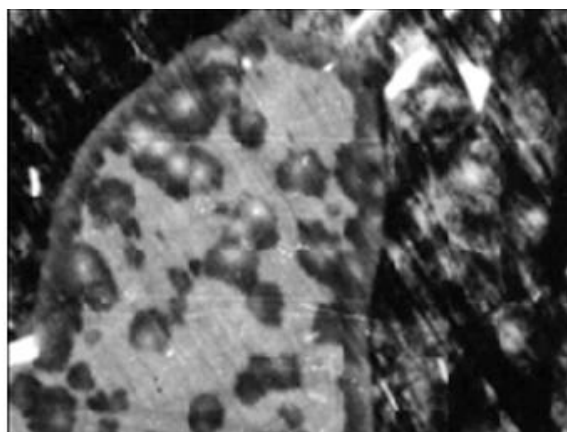
В работе удалось также провести исследования чугунных тонких фольг в колонне просвечивающего электронного микроскопа JEM -1000-9» (рис. 5,г,д,е).

Работа в режиме вторичных электронов требует большой рельефности поверхности образца. Глубокое травление цементита образцов подвергнутым различным тепловым обработкам позволило выявить и изучить структуру возникающего в карбиде $(Fe,V)_3C$ расслоения при увеличении 4000 и более (рис. 6). В кристалле легированного цементита формируются стержневые образования, имеющие когерентную границу с основной фазой. Расположение этих образований носит закономерный

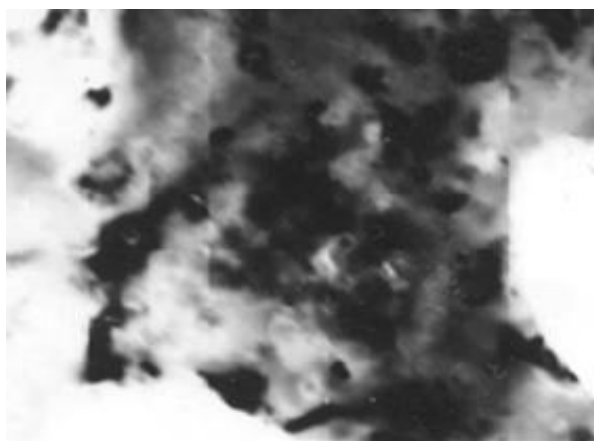
периодический характер и напоминает модулированную структуру, которая формируется на первых этапах старения твердых растворов.



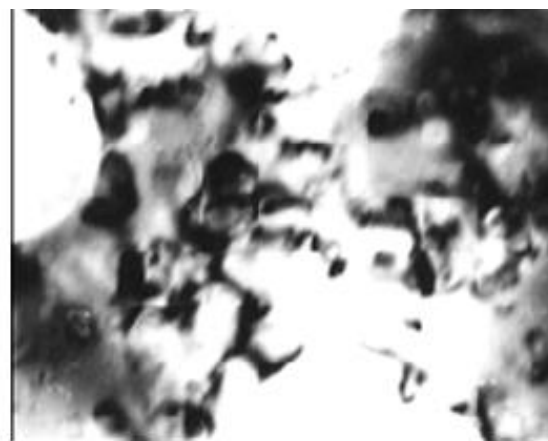
а



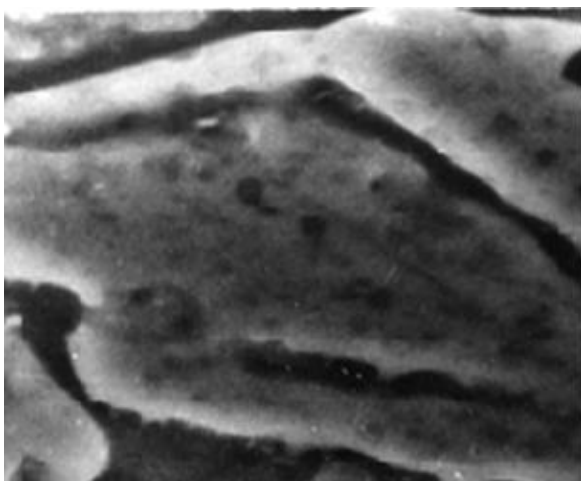
б



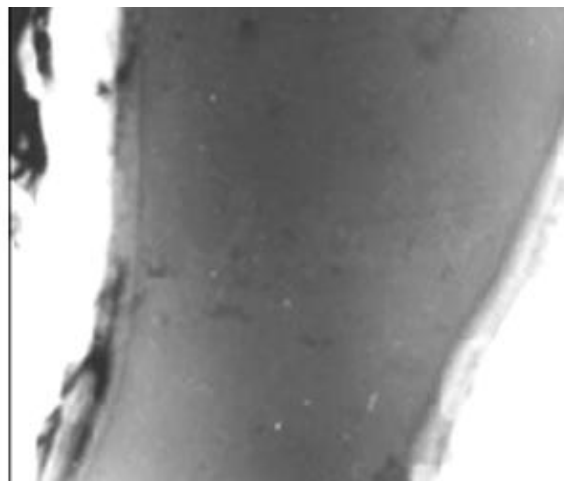
б



в



д



е

Рисунок 5. – Неоднородность в эвтектическом цементите, легированном ванадием: а,б – световая микроскопия, а – травление в кипящем растворе NaOH, б – тепловое травление, $\times 1500$; в – режим фазового контраста, $\times 2600$; г, д, е – просвечивающая электронная микроскопия, 7500

При исследовании структурных изменений в низколегированных (менее 0,5% вес хрома или ванадия) чугунах, в цементите выявлялась неоднородность, напоминающая расслоение в легированном цементите (рис.7), хотя весьма слабого контраста.

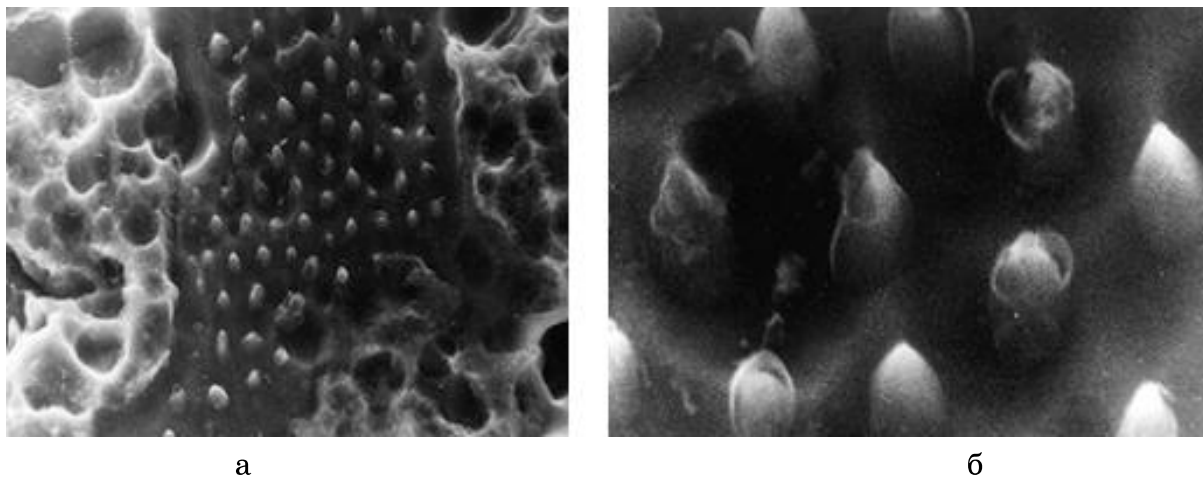


Рисунок 6. - Неоднородность в эвтектическом цементите, легированном ванадием - растровая электронная микроскопия:
а – 4000; б – 8000

Легирующие элементы могут усиливать или скорее структурировать в той или иной мере возникающее в цементите расслоение. Сопоставляя полученные в работе результаты микроструктурных исследований с анализом литературных сведений о разнообразии и структурной близости карбидов железа [3,4], 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 в зависимости от своей специфики и природы. способствовать образованию различных фаз предвыделения.

То есть, атомы замещения, внося искажения в решетку цементита, влияют на его стабильность и соответственно равновесное содержание углерода, увеличивая вероятность спинодального распада цементита как твердого раствора вычитания (то есть происходит перераспределение в расположении атомов углерода). Далее такое упорядочение влечет за собой и перераспределение примесных атомов, которые могут в свою очередь

накапливаться в тех или иных зонах моделированной структуры, усиливая её, стабилизируя или наоборот разрушая. Например, хром, имея высокую по сравнению с другими карбидообразующими элементами растворимость в цементите, способен перераспределяться и образовывать на базе своих концентрационных флуктуаций зон Гинье-Престона, нивелирующие создания модулированных по углероду структур.

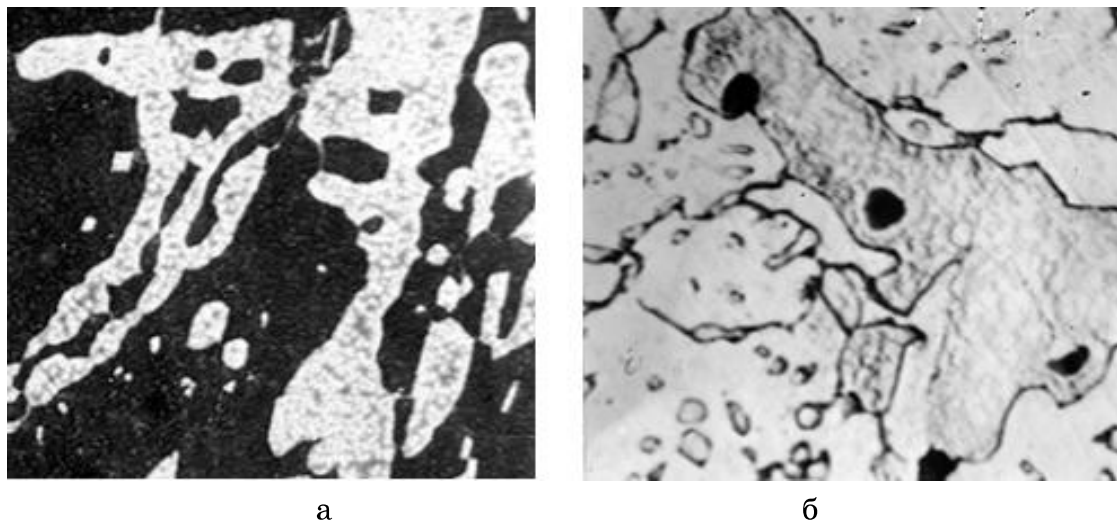


Рисунок 7. - Неоднородность в цементите низколегированных (до 0,5% Cr) чугунов после деформации и отжига:
а – тепловое травление,
* 800б – травление в NaOH.*1200 (темные включения - FeS)

При легировании ванадием замещение железа в решетке микрообъемов формирующихся при перераспределении атомов углерода повышает их устойчивость и способствует переходу в структуру характерную для карбида Хэгга Fe_5C_2 и Fe_2C . Известно, что в системе C-V в области низких содержаний углерода стабильным является карбид V_2C . Следовательно, термодинамически оправдано образование фазы $(Fe,V)_2C$. Кроме того, ванадий имеет меньший эффективный радиус, чем железо, за счет чего снижается объемный эффект превращения $M_3C \rightarrow M_2C$. На следующем этапе происходит образование кристаллов VC в объемах $(Fe,V)_2C$, граничащих с матричной цементитной фазой. Исследования глубокоотравленных образцов свидетельствуют о том, что эти кристаллы имеют некогерентную границу раздела как с M_2C , та и с M_3C . При подготовке рельефных объектов к изучению на растровом электронном микроскопе происходит интенсивноэрастворивание по межфазовой границе монокарбида ванадия с окружающими карбидами [5,6]. При этом дисперсные кристаллы VC выпадают, и по образующимся порам можно судить об их расположении и размерах (рис.8).

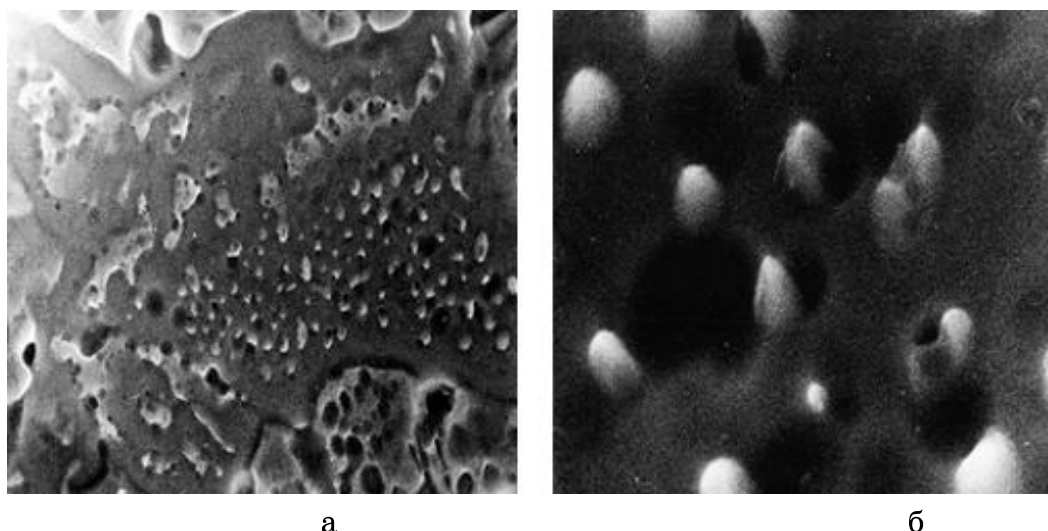


Рисунок 8. - Растровая электронная микроскопия
глубокоэлектронных образцов. Следы выделения карбидов VC
при расслоении в легированном цементите: а –4000; б –10000

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.

Выводы

1. Применение электронной микроскопии позволило определить закономерности фазовых превращений в эвтектических карбидах пластинчатой эвтектики стали Р6М5: при выдержках выше $1150^{\circ}C$ происходит послойная перекристаллизация карбида M_2C в M_6C и MC . При низкотемпературных выдержках в интервале $900-950^{\circ}C$ обнаружены дисперсные выделения MC , которые равномерно распределяются по всему сечению исходных карбидов.

2. 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.

3. 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. Нижниковская П.Ф., Современные представления о структурообразовании быстрорежущих сталей./ П.Ф. Нижниковская, Ю.Н. Таран - В кн.: Общегосударственные дни термической обработки: Международная конференция. Брно, 1984., С 52-54.

2. Нижниковская П.Ф. Карбидное превращение в эвктиках железоуглеродистых сплавов. /Известия АН СССР.- Металлы, 1982, №6, с.105-110
3. Карбидное превращение в литой стали Р6М5 при высокотемпературной обработке / Ю.Н.Таран, П.Ф. Нижниковская, О.Н. Гришина, Г.Ф. Демченко.- МиТОМ, 1976, №2, с.37-40.
4. Миронова Т. М. Структура и свойства деформируемых чугунов / Т.М.Миронова, В.З. Куцова. – Днепропетровск: Дриант, 2009. -190 с.
5. Структурные изменения в эвктиках стали Р6М5 или горячей пластической деформации / Таран Ю.Н., Нижниковская П.Ф., Миронова Т.М. и др.- Известия вузов.Черная металлургия,1981, № 5, с.109-113.
6. К вопросу о составе и строении метастабильного карбида Me_2C в быстрорежущих сталях/ 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).