

Електронно-мікроскопічні дослідження хромової карбідосталі

О. М. Шевченко, Г. О. Максимова

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН
України, Київ, e-mail: omshev@ukr.net

Одержано хромову карбідосталь синтезом карбідів в ході гарячого пресування. Проведені електронно-мікроскопічні дослідження карбідосталі показали наявність в її структурі двох різновидів карбідів: первинні — більші за розміром, округлої форми, що переважно мають склад Cr_3C_2 ; а також колонії вторинних, евтектоїдних тонкопластинчастих карбідів Cr_7C_3 . Показано, що для отримання більш врівноваженої структури, а також підвищення властивостей матеріалу необхідна додаткова термообробка, режими якої потребують подальших досліджень.

Ключові слова: карбідосталь, карбіди хрому.

В ряді робіт проводились дослідження по створенню карбідосталі на основі нержавіючих сталей з добавками карбіду хрому [1, 2]. В результаті спікання пресовок із суміші порошків нержавіючих сталей та Cr_3C_2 в вакуумі або водні при $T = 1200\text{—}1240$ °С з витримкою 2 год в структурі одержаного матеріалу виявлено складні карбіди типу $(Cr, Fe)_7C_3$ з досить високим вмістом заліза.

Нами запропоновано спосіб одержання хромової карбідосталі гарячим пресуванням з використанням в якості вихідних матеріалів порошків феросплаву Х30 та графіту. Це дозволяє синтезувати карбіди безпосередньо при компактуванні. Таким чином можна поліпшити взаємозв'язок карбідів з основою, дисперсність структури та, як наслідок, механічні властивості одержаного матеріалу. Проте дані про механізми взаємодії карбідів хрому з металічною матрицею є доволі суперечливими і потребують уточнень. Постає також задача дослідити процеси синтезу карбідів, їх морфологічні особливості та карбідний склад одержаної карбідосталі, щоб мати можливість впливати на неї температурно-часовими факторами.

З суміші порошків Х30 та графіту гарячим пресуванням при температурі $1200\text{—}1250$ °С і витримці 10—20 хв отримано зразки карбідосталі. Контроль структури після гарячого пресування, а також термообробки здійснювали за допомогою рентгенофазового аналізу. Вже при температурі гарячого пресування 1200 °С та витримці 10 хв завдяки дифузії вуглецю у залізохромовій матриці, що має об'ємноцентровану гратку, утворюється γ -фаза та карбід хрому Cr_3C_2 , про що свідчить поява відповідних ліній на рентгенограмі. При підвищенні температури і витримки (1200 °С, 20 хв та 1250 °С, 10 хв) також з'являються і стають інтенсивнішими лінії карбіду хрому Cr_7C_3 . А після додаткового дифузійного відпалу інтенсивність ліній карбідів на рентгенограмі ще збільшується, що можна пояснити виділенням вторинних карбідів.

Одержаний матеріал має склад, близький до евтектичного. Плавлення його починається вже при температурах 1200—1225 °С. Тому гаряче пресування порошкової суміші ферохрому та графіту при температурах 1200—1250 °С протікає у присутності невеликої кількості рідкої фази, що безперервно з'являється та зникає у місцях контакту частинок впродовж витримки внаслідок дифузії, синтезу карбідів та утворення евтектики.

Результати досліджень показали, що мікроструктура карбідосталі складається переважно з ділянок карбідної евтектики. Крім пластинчастих та зернистих карбідів хрому, присутня α -фаза у вигляді прошарків хромистого фериту карбідної евтектики і невеликих ділянок мартенситу, а також високовуглецевий аустеніт з дисперсними виділеннями вторинних карбідів та залишки графіту.

Особливістю мікроструктури є наявність дисперсних вторинних карбідів (розміром менше 1 мкм) у ділянках аустеніту, збагачених вуглецем, що виділяються з пересиченого твердого розчину і рівномірно розподілені у металевій матриці, які можна виявити тільки методами електронної мікроскопії. Склад частинок карбідів можна визначити за допомогою мікрозондового аналізу, якщо їх розміри не менше ніж у 1,5 рази перевищуватимуть діаметр зонду. В нашому випадку вони підвищують мікротвердість металевої фази, а потрапляючи у пляму мікрозонду, завищують результати вимірів кількості хрому, заліза та вуглецю в ній. Таким чином, виділення вторинних карбідів мікронного розміру в структурі хромової карбідосталі проявляється у вигляді ефекту дисперсійного зміцнення металевої основи.

Для уточнення складу карбідів, механізмів їх утворення виконано електронно-мікроскопічні дослідження (рис. 1, 2). Раніше у зв'язку зі

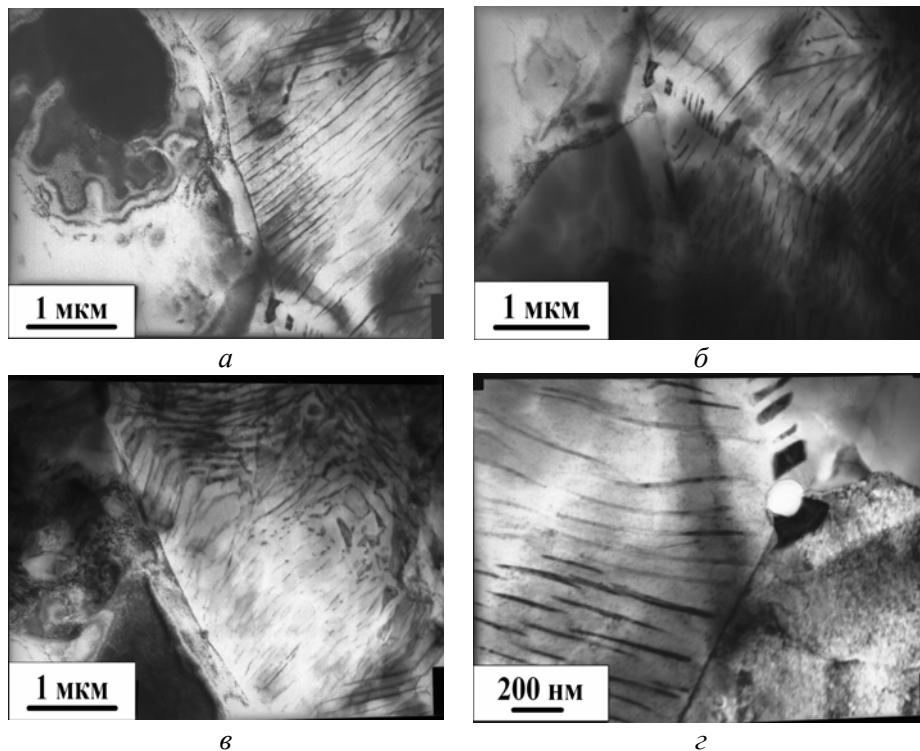


Рис. 1. Панорамне світлопольне зображення стику зерен в хромовій карбідосталі.

складністю приготування зразків з карбідосталі подібні дослідження не проводились. Нами застосовано комбіновану техніку, що складалася з електрополірування та іонного травлення.

На рис. 1 наведено структуру карбідосталі навколо стику зерен, зняту у світлому полі, а на рис. 2 — темнопольні зображення в рефлексах карбідів з відповідними електронограмами. Треба відзначити присутність в структурі двох різновидів карбідів— більш крупних овальної форми з досить чіткою огранкою та у вигляді тонких евтектоїдних пластин, котрі утворюють колонії. Окремі карбідні частинки знаходяться як на границі, так і в середині зерна, а пластини ростуть переважно від границь зерен або проростають крізь великі карбідні частинки, виходячи з їх кутів чи відповідних граней. При зйомці в темному полі видно, що великі частинки карбідів являють собою Cr_3C_2 , але з фрагментованою та частково перетвореною на Cr_7C_3 структурою (рис. 2, *д*). Тонкі пластини складаються з фрагментів переважно Cr_7C_3 і рештків Cr_3C_2 (рис. 2, *а*, *в*). На електронограмах відповідні їм рефлекси мають тяжі. Із застосуванням спеціальної програми обробки зображень структур визначено розміри

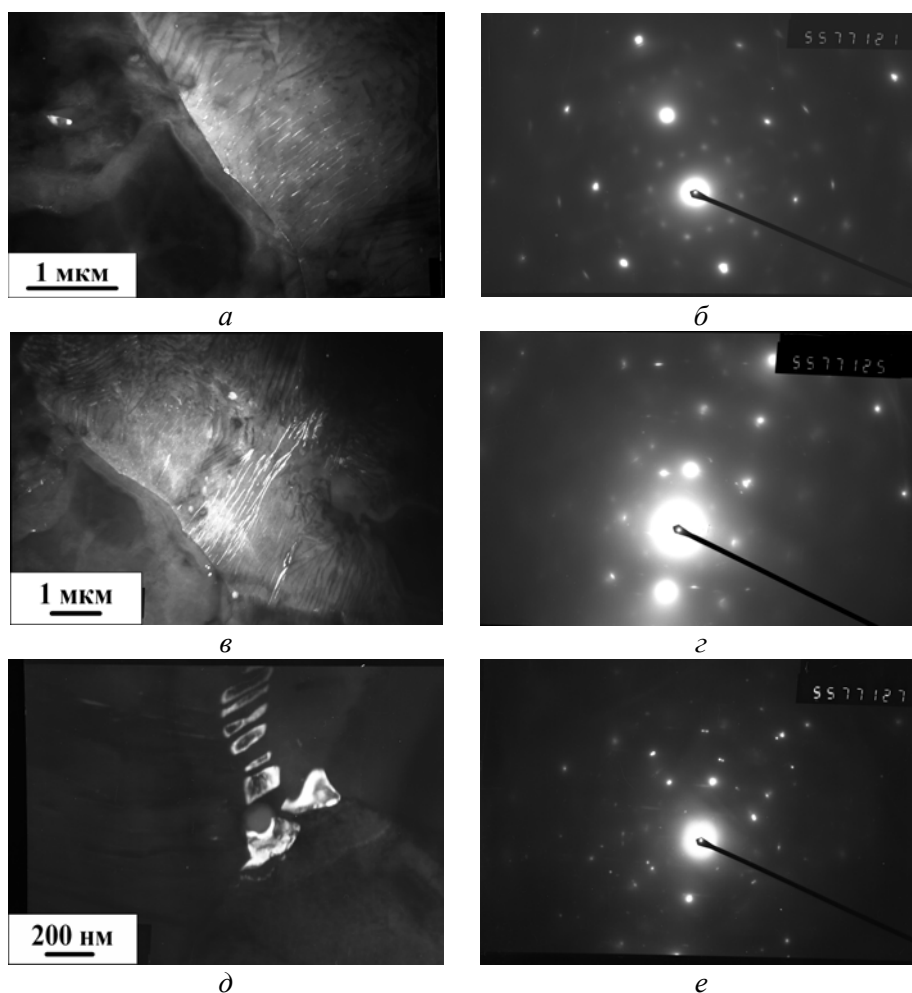


Рис. 2. Темнопольні зображення (*а*, *в*, *д*), зняті у карбідних рефлексах та відповідні їм електронограми (*б*, *з*, *е*): *а* — (104) від Cr_3C_2 ; *в* — (421) від Cr_7C_3 ; *д* — (012) від Cr_3C_2 .

карбідів: більші (~0,5 мкм) овальної форми; товщина пластин — ~25 нм, а середня відстань між ними у колоніях — 50—60 нм.

Розміри первинних карбідів хрому, що утворилися в процесі одержання матеріалу, під час відпалу збільшуються за рахунок часткової перекристалізації вищого карбіду хрому Cr_3C_2 у Cr_7C_3 та розчинення атомів заліза в останньому і утворення складного карбіду $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$. Стадії карбідних перетворень в ході дифузійного відпалу можна представити наступним чином: $\text{Cr}_3\text{C}_2 \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow (\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$. Мікротвердість первинних карбідів при цьому змінюється від 20 до 15 ГПа в залежності від їх складу, зокрема від співвідношення хрому та заліза.

При зйомці зразків на растровому електронному мікроаналізаторі в режимі СОМРО в Cr-, Fe- та C-випромінюваннях, а також при рентгеноспектральному аналізі різних ділянок мікроструктури (рис. 3) виявлено, що майже весь вуглець зв'язаний з хромом у карбіди. Мікротвердість високохромистих ділянок після відпалу досягала 17 ГПа, а ділянок з низьким вмістом хрому — 8—10 ГПа. В структурі можна також побачити невелику кількість мікроскопічних пор та графітних залишків (рис. 3, а, б).

Таким чином, стадії фазових та карбідних перетворень в процесі отримання карбідосталі можна представити у наступній послідовності. Через низьку розчинність вуглецю в α -фазі його дифузія не могла б бути

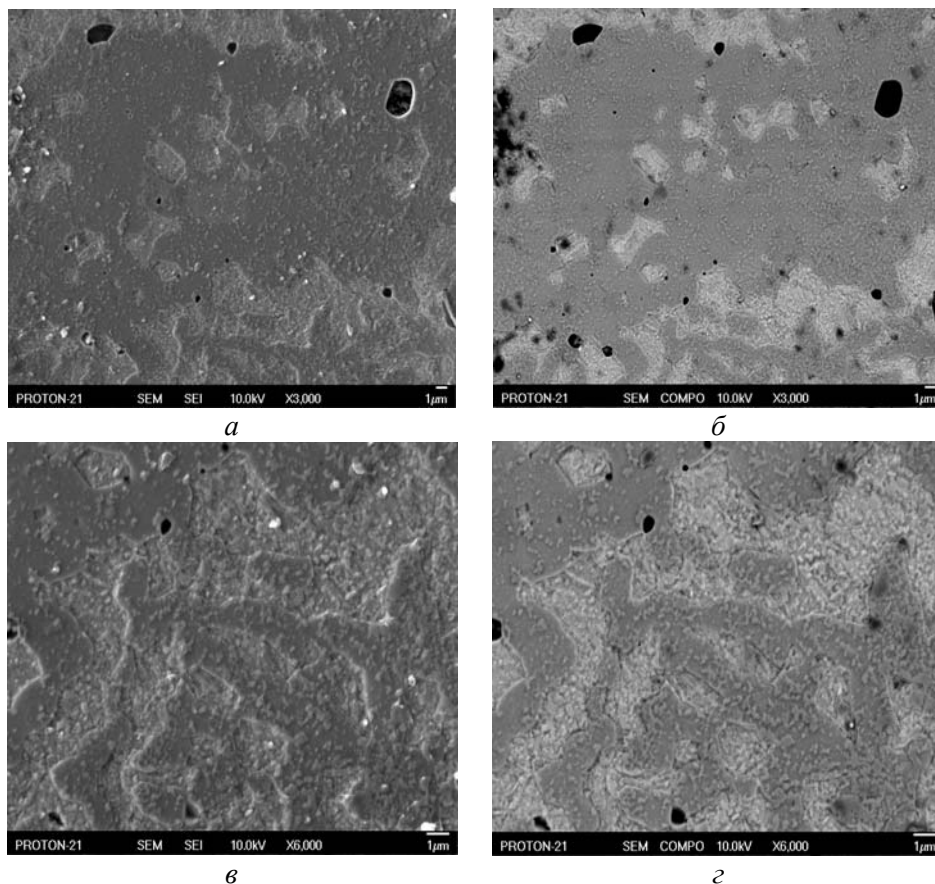


Рис. 3. Растрове електронно-мікроскопічне зображення, зняте у звичайному режимі (а, в) та режимі СОМРО (б, г), при різному збільшенні.

достатньо активною, якби не дефекти кристалічної ґратки, що виникають в ході деформації. Внаслідок цього суттєве перенасичення приводить до утворення вищого карбіду хрому Cr_3C_2 з орторомбічною ґраткою, що зароджується на дефектах ОЦК ґратки металеві основи. При подальшій дифузії і відповідній температурі відбувається перебудова ґратки матриці у γ -фазу, розчинність вуглецю в якій значно вище. Оскільки Cr_3C_2 є термодинамічно нестійким, створюються умови його переходу у нижчий, більш стійкий карбід хрому Cr_7C_3 , що має гексагональну ґратку і когерентний зв'язок з ГЦК ґраткою аустеніту. На цій стадії в системі починає утворюватись евтектика $\text{Cr}_7\text{C}_3 + \gamma\text{-Fe}$ з температурою плавлення 1200—1225 °С [3]. Але Cr_7C_3 в чистому вигляді за наявності в системі заліза не існує. Залізо розчиняється в ньому, заміщуючи частину атомів хрому, що призводить до зниження твердості. В отриманій карбідосталі за досить короткочасної ізотермічної витримки при гарячому пресуванні в карбідній фазі, крім Cr_7C_3 , залишається також вищий метастабільний карбід Cr_3C_2 , який не провзаємодіє з основою. Карбід Cr_3C_2 не має області гомогенності і практично не розчиняє в собі заліза. Тому карбідна складова одержаного композита в результаті представляє собою суміш вищого карбіду Cr_3C_2 та $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$, в якому до 60% атомів Cr можуть бути заміщені атомами Fe [4, 5]. Крім того, при температурах вище 1200 °С, а також за досить довгої витримки окремі карбіди $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ в оточенні залізної матриці можуть перетворюватись у карбід більш низького порядку $(\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$.

Найбільш оптимальним режимом одержання хромової карбідосталі є гаряче пресування при температурі 1200 °С з витримкою 15—20 хв, оскільки при більш високих температурах можлива поява великої кількості рідкої фази. Проте вказана температура та витримка не забезпечують в процесі отримання врівноваженого стану матеріалу, про що свідчать структурні дослідження. Тому для даного матеріалу необхідний дифузійний відпал, режим якого (температура і час) потребує уточнення та додаткових досліджень, так само як і кінцева зміцнююча термообробка — гартування з відпуском.

1. *Маслюк В. А.* Стойкие к износу и коррозии материалы типа карбидосталей с различными матрицами / В. А. Маслюк, С. Г. Напара-Волгина // Порошковая металлургия. — 1999. — № 9/10. — С. 108—114.
2. *Маслюк В. А.* Горячештампованные износостойкие порошковые материалы на основе нержавеющей сталей аустенитного класса / [В. А. Маслюк, С. Г. Напара-Волгина, Л. Н. Орлова и др.] // Там же. — 2006. — № 1/2. — С. 26—35.
3. *Шевченко О. М.* Створення хромової карбідосталі з підвищеною зносостійкістю / [О. М. Шевченко, О. І. Буженець, Г. О. Максимова, Г. М. Молчановська] // Современные проблемы физического материаловедения. — К. : Ин-т пробл. материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины. — 2012. — Вып. 21. — С. 200—210.
4. *Власюк Р. З.* Растворение карбида Cr_3C_2 в железной матрице / [Р. З. Власюк, В. Б. Деймонтович, А. А. Мамонова, И. Д. Радомысельский] // Порошковая металлургия. — 1981. — № 10. — С. 26—30.
5. *Яковенко Р. В.* Растворение карбида хрома Cr_3C_2 в стали X17H2 при спекании / [Р. В. Яковенко, В. А. Маслюк, А. Н. Грипачевский, В. Б. Деймонтович] // Там же. — 2011. — № 3/4. — С. 75—83.

Электронно-микроскопические исследования хромовой карбидостали

О. М. Шевченко, Г. А. Максимова

Получена хромовая карбидосталь синтезом карбидов в ходе горячего прессования. Проведенные электронно-микроскопические исследования хромовой карбидостали показали присутствие в ее структуре двух типов карбидов: первичных — больших по размеру, округлой формы, которые преимущественно имеют состав Cr_3C_2 , а также колоний вторичных, эвтектоидных тонкопластинчатых карбидов Cr_7C_3 . Показано, что для получения более равновесной структуры, а также повышения свойств материалу необходима дополнительная термообработка, режимы которой требуют дальнейших исследований.

Ключевые слова: карбидосталь, карбиды хрома.

The electron microscopy investigation of the chromium carbide steel

O. M. Shevchenko, G. A. Maksimova

The chromium carbide steel has been obtained by carbides synthesis on hot-pressing. The electron microscope study of the chromium carbide steel showed the presence of two types of carbides: larger with oval shape — Cr_3C_2 and eutectic thin plate carbides Cr_7C_3 . It was showed that the more stable structure to be formed so as the properties to be increased the obtained material needs heat treatment with further studing.

Keywords: carbide steel, chromium carbides.