

# ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ТОНКАЯ СТРУКТУРА ЛИТОЙ СТАЛИ P18 ЭЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПЕРЕПЛАВА

Ю.П. Хараев, О.А. Власова, А.М. Гурьев, Н.А. Попова, Э.В. Козлов

## ВВЕДЕНИЕ

Сталь P18 относится к быстрорежущим сталям вольфрамового класса, уникальные свойства которых (высокая теплостойкость или красностойкость при наличии высокой твердости и износостойкости) достигаются посредством специального легирования и сложной термической обработки, обеспечивающих определенный фазовый состав [1-3]. Основными легирующими элементами быстрорежущих сталей являются углерод, вольфрам, молибден, ванадий и хром. Данные элементы в определенных температурно-временных условиях формируют в стали частицы карбидной фазы, которые являются упрочняющей фазой материала. Как правило, в быстрорежущих сталях основной карбидной фазой является сложнолегированный карбид состава  $(Fe,M)_6C$ , где «М» - элементы, образующие металлическую основу карбида (W,Cr,Mo,V). По температурному интервалу образования карбидные частицы делят на а) первичные, образующиеся при кристаллизации стали из расплава; б) вторичные, выделяющиеся при кристаллизации из аустенита и в) третичные, образующиеся при распаде мартенсита. Объемная доля карбидов довольно большая и может достигать в быстрорежущих сталях, согласно [2-3], до 30%.

В настоящее время ни у кого не вызывает сомнения, что технологические характеристики быстрорежущих сталей непосредственно определяются особенностями ее микроструктуры. Поэтому исследование тонкой структуры стали является весьма важной задачей. Основными методами исследования, используемые ранее [1-3], являлись оптическая микроскопия при малых увеличениях (до 500 крат) и рентгеноструктурный анализ. Нередко основным способом выявления и диагностики карбидной фазы являлось химическое растворение и последующее исследование осадка методом рентгеноструктурного анализа.

Цель настоящей работы – исследование фазового состава и тонкой структуры быстрорежущей стали P18 с использованием современных методов изучения структуры металлов и сплавов. То есть наряду с методом рентгеноструктурного анализа решено было использовать метод просвечивающей дифракционной электронной микроскопии и метод растровой электронной микроскопии. Такого рода исследования проводились нами на стали P6M5 [4]. Необходимо отметить, что при исследовании тонкой структуры быстрорежущей стали возникают большие проблемы при определении объемной доли вторичных фаз, так как эти фазы присутствуют в стали на различных по масштабу структурных уровнях. Для успешного решения этой проблемы и были применены в сочетании методы растровой и просвечивающей электронной микроскопии, что позволило при высоком разрешении изучать структуру стали при увеличениях от 500 до 50000 крат.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исследуемого материала использовалась сталь P18 в исходном (состояние поставки) состоянии, химический состав которой приведен в таблице 1. Было применено три метода исследования: 1) метод просвечивающей электронной микроскопии на тонких фольгах (ПЭМ); 2) метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) и 3) метод рентгеноструктурного анализа (РСА). Использовались следующие приборы: просвечивающий электронный микроскоп ЭМ-125 при рабочих увеличениях 14000 - 52000 крат, сканирующий электронный микроскоп Tesla BS-301 при рабочих увеличениях 500 и 5000 крат и ДРОН-3. Рентгеновские съемки на ДРОН-3 проводились на  $Cu - K_{\beta}$  излучении в интервале углов 10-150 град. Регистрация выполнялась с помощью сцинтилляционного счетчика.

Таблица 1

Химический состав стали P18

	C	W	Cr	Mo	V	Fe
Вес. %	0,7-0,8	17,0-18,5	3,8-4,4	1,0	1,0-1,4	73,9-76,5
Ат. %	3,6-4,1	5,7-6,2	4,5-5,2	0,6	1,2-1,7	82,0-84,4

Резка исходных образцов была проведена на электроискровом станке в мягком режиме. Такая резка не вносит в материал искажений и дополнительных дефектов. Образцы нарезались на электроискровом станке на тонкие (~250-300 мкм) пластинки. Подготовка образцов после резки для всех последующих исследований включала электролитическую полировку в пересыщенном растворе ортофосфорной кислоты хромовым ангидридом. Травление поверхности образцов для исследования их в сканирующем микроскопе проводилось в пене электролита, указанного выше, при начальном напряжении 50 В. Фольги для изучения в просвечивающем электронном микроскопе готовились путем электролитического утонения и последующей полировки в растворе 22 % хлорной кислоты + 78 % уксусной кислоты. Режимы электрополировки (напряжение и температура электролита) в каждом конкретном случае подбирались таким образом, чтобы проходила полировка как матрицы материала, так и карбидной фазы, т.е. не происходило выпадания карбидной фазы.

Средние размеры зерен, карбидных прослоек и отдельно отстоящих друг от друга частиц и их плотности распределения определялись по фотографиям, полученным разными методами исследования, а именно, методами РЭМ и ПЭМ. Скалярная плотность дислокаций измерялись по соответствующим микрофотографиям по стандартным методикам. Полученные данные обрабатывались статистически. Фазовый анализ проводился двумя методами: 1) методом РСА и 2) методом ПЭМ из расшифровки соответствующих микроэлектронограмм, из наблюдений в светлых и темных полях.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Фазовый состав.** Основной фазой матрицы стали является  $\alpha$ -фаза (феррит), имеющая ОЦК кристаллическую решетку. Параметр кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы оказался равным  $0,2867 \pm 0,00005$  нм. Отметим, что для чистого железа  $a = 0,2866 \pm 0,00005$  нм. Такое сопоставление показывает, что в  $\alpha$ -фазе стали Р18 присутствует некоторое количество легирующих элементов (особенно хрома и ванадия). Скалярная плотность дислокаций в  $\alpha$ -фазе составляет величину  $3,7 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ .

Вторая фаза по объемной доле в составе стали Р18 – это карбид  $(\text{Fe}, \text{M})_6\text{C}$ , обладающий сложной ГЦК кристаллической решеткой. От-

метим, что в этой стали карбид  $\text{M}_6\text{C}$  является сложным карбидом вольфрама почти без молибдена. Состав его может быть записан в виде:  $(\text{W}, \text{Mo}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{V})_6\text{C}$ . Параметр его кристаллической решетки, определенный методом РСА, оказался равным  $1,1000 \pm 0,00005$  нм. По данным параметра кристаллической решетки карбида ( $a = 1,1063$  нм [5]) совершенно очевидно, что карбид имеет дефицит по углероду и вольфраму. Вследствие этого количество карбида  $(\text{Fe}, \text{M})_6\text{C}$  в исследуемой стали должно быть несколько больше ожидаемой величины.

**Размеры и строение карбидных.** Размеры карбидных частиц и способы их наблюдения, согласно таблицы структурных и масштабных уровней [6,7], позволяют классифицировать два структурных уровня карбида  $(\text{Fe}, \text{M})_6\text{C}$ . Во-первых, это крупномасштабный структурный уровень (уровень «Зерно»), который формируется первичным карбидом эвтектического происхождения, образовавшимся при затвердевании. Частицы этого карбида формируют «скелетную» систему стали, представляя собой прослойки в  $\alpha$ -фазе. На рис. 1 представлена картина расположения карбидной фазы в исследуемой стали, полученная при малых (500 крат) увеличениях методом РЭМ. Как видно из представленного рисунка, частицы первичного карбида  $(\text{Fe}, \text{M})_6\text{C}$  имеют анизотропную форму. Нередко они вытянуты в одном направлении параллельно друг другу, поэтому их можно характеризовать длиной, шириной и расстоянием между ними. Проведенные измерения показали, что средняя длина прослоек составляет  $60 \pm 5$  мкм, ширина –  $6 \pm 1$  мкм, а расстояние между прослойками соответствует в среднем  $33 \pm 5$  мкм.

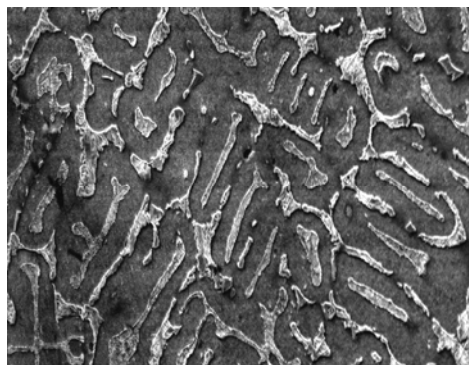
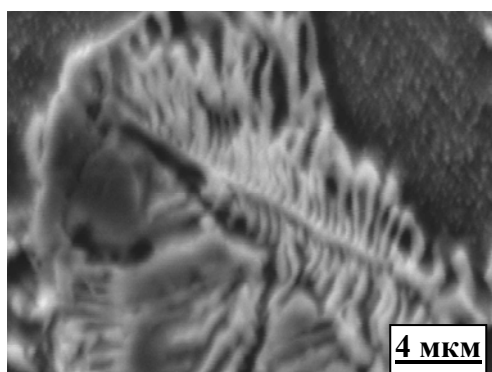


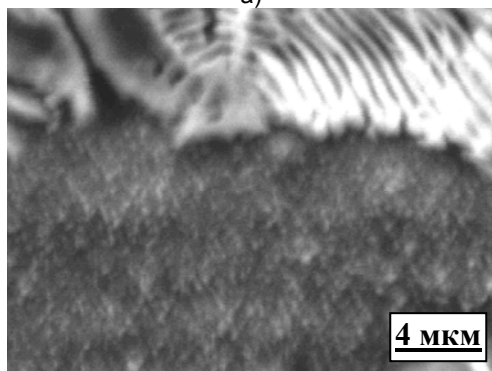
Рис. 1. Изображение литой стали Р18 на структурном уровне «Зерно», полученное методом РЭМ. Видны продолговатые частицы первичного карбида  $\text{M}_6\text{C}$

## ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ТОНКАЯ СТРУКТУРА ЛИТОЙ СТАЛИ P18 ЭЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПЕРЕПЛАВА

Для анализа тонкой структуры первичных карбидов необходимо их рассмотреть при большем увеличении. Если на рис.1 они были представлены при увеличении 500 крат, то на рис.2 они представлены при увеличении 5000 крат, т.е. в 10 раз больше. При более высоком разрешении видна вторичная «скелетная» структура первичных карбидов. При этих увеличениях мы имеем дело уже со структурным подуровнем «Ламели» структурного уровня «Микроуровень», т.е. структурного уровня, более мелкого по масштабу, чем структурный уровень «Зерно» [6,7]. Совершенно очевидно, что на этом структурном уровне типичной является квазиламельная структура. Термин «квази» использован потому, что ламельная структура здесь имеет существенные нарушения. На рис. 2а хорошо видна тонкая структура прослоек. Они полностью состоят из ламелей. Ламели расположены пачками. Каждая пачка содержит до нескольких десятков ламелей. Ширина отдельной ламели в среднем составляет величину  $\sim 0,5 \pm 0,1$  мкм, длина ламели -  $\sim 6,5 \pm 0,5$  мкм, расстояние между отдельными ламелями в среднем соответствует  $0,2 \pm 0,1$  мкм.



а)



б)

Рис. 2. Изображение прослоек первичных карбидов  $M_6C$  на структурном уровне «Мезоуровень» (структурный подуровень «Ламели»), полученное методом ПЭМ

Уже при малом увеличении (500 крат), т.е. на структурном уровне «Зерно» (рис.1), видно, что пространство между ламелями заполняется вторичными карбидами. Они достаточно мелкие и поэтому для их анализа необходимо перейти к большому увеличению.

Как показали проведенные исследования методом ПЭМ, вторичными карбидами являются также карбиды типа  $(Fe,M)_6C$  (рис. 3а). Доказательством этого могут служить микродифракционные картины, полученные с таких участков структуры (рис. 3б). Наблюдаются вторичные карбиды в участках, свободных от прослоек первичных карбидов. Иными словами, они локализованы в  $\alpha$ -фазе. Общая картина их расположения уже хорошо видна при увеличении 5000 крат (рис. 2б), однако при этом увеличении тонкая структура карбидов не может быть окончательно идентифицирована. Установлено, что эти карбиды расположены более или менее регулярными рядами, расстояние между которыми  $\sim 0,4 \pm 0,1$  мкм.

В некоторых случаях регулярность частично нарушается. Квазирегулярные ряды вторичных карбидов частично воспроизводят параметры ламельной структуры. Однако полного воспроизводства ни по направлению, ни по расстоянию между частицами нет.

Форма карбидных частиц вторичного происхождения, как видно из рис. 3, - это «размытые» прямоугольные или квадратные частицы слегка закругленной формы. Средний размер частиц -  $0,25 \pm 0,05$  мкм.

**Проблема объемной доли карбидной фазы.** Сравнение рис. 1 и рис. 2 наглядно демонстрирует основную проблему быстрорежущей стали.

При ее исследовании необходимо точно учитывать структуру основного карбида  $(Fe,M)_6C$  как кристаллическую, так и морфологическую. Как отмечалось выше, карбид  $(Fe,M)_6C$  оказался сильно обедненным по вольфраму и углероду. Если состав стали соответствует табличному, то карбидов должно быть значительно больше, чем 30%, что и указано выше. Оценки, проведенные при малых увеличениях (500 крат) по картинкам типа рис. 1, дают объемную долю первичных карбидов, равную 30%. Ясно, что эта цифра слишком большая даже с учетом обедненного состава карбида. Учет тонкой структуры карбидов типа рис. 2а уменьшает это количество до 22%. И даже это количество является большим, а ведь еще присутствуют в материале и вторичные карбиды.

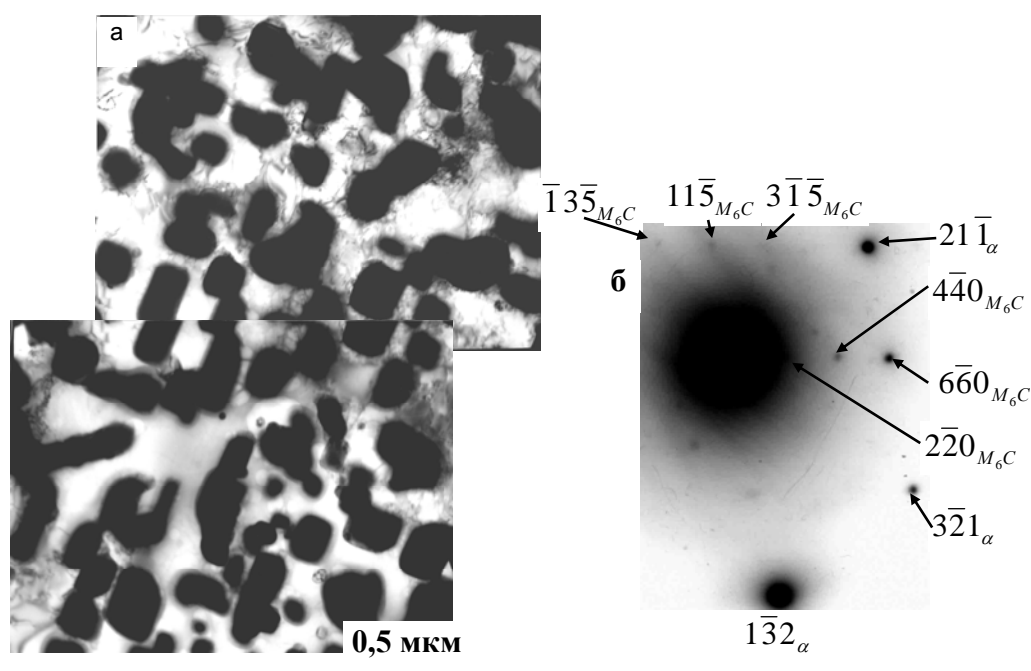


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение тонкой структуры (а) и микродифракционная картина (б) стали Р18. Присутствуют частицы вторичного карбида  $M_6C$  различной формы

**Дефектная структура карбидной фазы.** Рентгеноструктурный анализ позволяет определить еще один параметр – размер областей когерентного рассеяния. Исследование областей когерентного рассеяния позволяет оценить плотность линейных дефектов в карбидной фазе. Она оказалась равной  $\sim 2 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$ . Эта высокая плотность дефектов вносит дополнительные нарушения в структуру карбидов. Совершенно очевидно, что она связана с нестехиометрическим составом карбида  $(Fe,M)_6C$ . Следствием этого является дальнейшее уменьшение фактической объемной доли карбидов. Дело в том, что ядра дислокаций представляют собой свободный объем внутри карбидного объема, т.е. пустой объем.

Таким образом, карбид  $(Fe,M)_6C$  реализуется на различных структурных уровнях и имеет сложную дефектную структуру. Поскольку свойства стали в значительной степени определяются карбидом  $(Fe,M)_6C$ , необходимо рассмотреть детали его строения более глубоко. Во-первых, на структурном уровне «Зерно» хорошо просматривается «изъеденная» или «дырчатая» структура карбидных прослоек (первичных карбидов  $(Fe,M)_6C$ ). Поры или пустоты в карбидных прослойках могут достигать значительной части объема карбидов. Во-вторых, карбид  $(Fe,M)_6C$  имеет нарушения внутренней струк-

туры на «Микроуровне». К ним относятся: 1) повышенная концентрация вакансий (это узлы, не занятые атомами вольфрама); 2) повышенная концентрация междоузлий, которые не заняты атомами углерода.

Учитывая все, сказанное выше, объемная доля первичных карбидов составляет 20%, вторичных карбидов – 14%. Таким образом, суммарное количество карбидов в стали Р18 в исходном состоянии – 34%.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые выполнено количественное исследование тонкой структуры быстрорежущей стали Р18 и ее карбидной фазы. Исследования проведены методами ПЭМ, РЭМ и РСА. Это позволяет утверждать, во-первых, что полное описание структуры и процессов фазовых превращений невозможно на одном структурном уровне. И именно поэтому в ходе исследования стали Р18 факты, относящиеся к различным структурным уровням, необходимо рассматривать и учитывать. Во-вторых, установлена связь между обеднением карбидной фазы по углероду и вольфраму и увеличением, в связи с этим, ее объемной доли в материале.

Установлено, что структура основного карбида  $M_6C$  является дефектной. Дефектность структуры заключается в следующем: 1) недостаток углерода и легирующих эле-

## ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ТОНКАЯ СТРУКТУРА ЛИТОЙ СТАЛИ Р18 ЭЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПЕРЕПЛАВА

ментов, т.е. структура карбида представляет собой твердый раствор вычитания; 2) дефекты lamellarной структуры.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Самсонов Г.В., Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения. - М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
2. Геллер Ю.А. Инструментальные стали. - М.: Металлургия, 1983. - 527с.
3. Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. Специальные стали. - М.: Металлургия, 1985. - 408 с.
4. Козлов Э.В., Иванов Ю.Ф., Симонов П.С. и др. Фазовый состав и тонкая структура стали Р6М5 // Ползуновский альманах. - 2004. - №4. - С.47-51.
5. Гольшмидт Х.Д. Сплавы внедрения. - Т.1. М.: Мир, 1971. – 424 с.
6. Теплякова Л.А., Игнатенко Л.Н., Попова Н.А. и др. Структурные уровни и пластичность деформированной стали // Дефекты и физико-механические свойства металлов и сплавов. - Барнаул: Изд-во АлтПИ, 1987. - С.95-102.
7. Козлов Э.В., Попова Н.А., Жулейкин С.Г. и др. Градиентные структуры неравновесного перлита в деформируемой стали // Физическая мезомеханика. - 2003. - Т.6. - №5. - С.73-79.