

Особенности кристаллизации эвтектических сплавов с фазами невысокого уровня метастабильности.

Л.Ю.Ионова, доцент каф. Материаловедения НМетАУ

Сравнительный анализ сплавов систем Fe-C, Al-Ge и Fe-C-Cr показал общие черты в их кристаллизации, связанные с образованием фаз невысокого уровня метастабильности. Макроструктура этих сплавов может характеризоваться зональным распределением эвтектик разного уровня стабильности, а в микроструктуре могут сосуществовать стабильные и метастабильные фазы как в половинчатых чугунах.

Порівняльний аналіз сплавів систем Fe-C, Al-Ge та Fe-C-Cr показав загальні риси в їх кристалізації, пов'язані з утворенням фаз невысокого рівня метастабільності. Макроструктура цих сплавів може характеризуватися зональним розподілом евтектик різного рівня стабільності, а у микроструктурі можуть співіснувати стабільні та метастабільні фази, як у половинчастих чавунах.

The comparative analysis of in the Fe-C, Al-Ge and Fe-C-Cr systems showed common features in their crystallization which are connected with the formation of phases with low level of metastability. The macrostructure of this alloys can be characterized with the zone distribution of eutectics with different level of stability and metastable phases can coexist in the microstructure as they are in the mottled cast irons.

Все традиционные изменения, вызываемые быстрым охлаждением, происходят и с эвтектическими сплавами. К таким общим изменениям в структуре относятся: измельчение зернистой структуры, изменение ликвационной микронеоднородности и формоизменения макро- и микроморфологии кристаллов [1]. В интервале скоростей затвердевания, способствующих кооперативному росту, ускорение охлаждения приводит к развитию ячеистой субструктуры, изменяется форма колоний, расширяется область граничных твердых растворов.

Но наиболее интересным эффектом, вызванным ускорением эвтектического затвердевания, является кристаллизация метастабильных промежуточных фаз. Поскольку метастабильные промежуточные фазы определяют облик колонии, их вклад в формирование свойств сплавов всегда более значителен.

В монографии [2] приводится формальное, но очень наглядное деление метастабильных промежуточных фаз на новые метастабильные фазы и фазы с

ограниченной метастабильностью. Новые метастабильные фазы не присутствуют на стабильной диаграмме состояния и являются метастабильными во всей температурно-концентрационной области данной диаграммы. Фазы с ограниченной метастабильностью присутствуют на диаграмме стабильного равновесия, но из-за ускорения охлаждения расширяют область своего существования, оказываясь метастабильными именно в этих увеличенных пределах.

Метастабильные фазы являются относительно устойчивыми и с течением времени претерпевают самораспад, происходящий с разной скоростью. Величина (уровень) метастабильности у этих фаз различная и характеризуется разностью между свободными энергиями образования метастабильной фазы и смеси стабильных фаз того же состава [2].

До сих пор в литературе бытует мнение, что "в обычных условиях кристаллизации металлических сплавов метастабильные фазы возникают редко" [2]. Однако с течением времени становится очевидным, что метастабильная кристаллизация в разных системах очень часто имеет место при традиционных методах производства изделий в виде отливок.

Количество эвтектических систем, в которых метастабильные фазы можно получить действительно быстрым охлаждением, намного больше числа систем, в которых метастабильные фазы образуются при малом переохлаждении. Но по объему применения в промышленности они вполне сопоставимы.

Однако метастабильных фаз в системе может быть несколько. Если одна из них будет обладать невысоким уровнем метастабильности, то соответственно между стабильным и метастабильным эвтектическими равновесиями будет небольшой температурный интервал. В этом случае при небольшой скорости охлаждения в макро- и микроструктуре смогут сосуществовать не находящиеся в равновесии стабильные и метастабильные эвтектические фазы. Самым ярким примером подобного рода является наиболее важная для промышленности система железо-углерод. В ней структуры такого типа давно известны и подробно изучены [3].

Небольшая величина метастабильности у одной из эвтектических фаз наблюдается и в других системах, таких как Al-Ge, Fe-C-Cr (при высоком содержании хрома), Al-Si и некоторых других. Так, в системе Al-Ge разность температур между стабильным и метастабильным эвтектическим равновесием с участием интерметаллида AlGe составляет всего 4 °C. При дальнейшем ускорении охлаждения в этой системе происходит образование интерметаллидов Al_2Ge_3 и Al_2Ge [4] с более высоким уровнем метастабильности и этот температурный интервал увеличивается. В системе Fe-C разность температур между стабильным и метастабильным эвтектическими

равновесиями составляет 6 °С. В системе Fe-C-Cr этот температурный интервал также невелик при малом соотношении Cr/C, но не менее Cr/C=15, так как при меньших значениях этого соотношения будет кристаллизоваться только один тип карбида – гексагональный M_7C_3 .

Сравнительный анализ сплавов этих систем показывает, что в их кристаллизации наблюдаются общие черты: в их макроструктуре могут сочетаться стабильные и метастабильные фазы подобно тому, что наблюдается в системе Fe-C в половинчатых чугунах.

Путем изменения условий охлаждения в таких сплавах из расплава одного и того же состава можно получить отливку со структурой стабильной эвтектики или с полностью метастабильной структурой или же получить макроструктуру, в которой будут сочетаться участки стабильной и метастабильной эвтектик. Из-за различия условий кристаллизации в объеме отливки могут быть получены 3 структурные зоны, подобные наблюдаемым в отбеленных отливках из нелегированного чугуна. Такая картина возможна как в двойных системах, так и в тройной системе Fe-C-Cr, хотя в последней сферолиты стабильной эвтектики могут образовываться в результате четырехфазной перитектико-эвтектической реакции [5]. Наблюдавшиеся в заэвтектических сплавах сферолиты состояли из стабильной эвтектики и первичных метастабильных кристаллов. Стабильной эвтектической фазой в этой системе является кубический карбид $M_{23}C_6$ (аналог графита в системе Fe-C), а метастабильной – гексагональный карбид M_7C_3 (аналог цементита). Такое же распределение стабильной и метастабильной эвтектик наблюдалось в системе Al-Ge [4].

Варьируя скорость охлаждения расплава и его состав в сравниваемых системах можно получить разнообразные микроструктуры, подобные половинчатым в нелегированных чугунах.

Образование в эвтектических системах двух фаз различного уровня стабильности наблюдается довольно часто при охлаждении со скоростями, близкими к промышленным. Так, например, расшифровка структурообразования быстрорежущих сталей была сильно затруднена появлением большого количества метастабильных фаз и эвтектик на их базе при скоростях охлаждения 1,0 – 4,0 К/с, что явно ниже современных представлений о средних скоростях охлаждения.

Пример половинчатых чугунов показывает, что наибольший интерес вызвало изучение таких структур в сплавах, наиболее распространённых в практике, т. е. в доэвтектических чугунах. Поэтому только в системе Fe-C такие неравновесные структуры имеют собственное название, соответственно далее во всех других системах будем называть их структурами типа половинчатых.

Теоретически при образовании одной метастабильной фазы (новой или ограниченно метастабильной) возможно формирование 7 разновидностей неравновесных структур типа половинчатых. Конкретно реализуемые при литье варианты зависят от соотношений между Δt_n (температурный интервал между стабильным и метастабильным ликвидусами первичных фаз) и Δt_{Σ} (температурный интервал между стабильной и метастабильной эвтектическими горизонталями).

В свою очередь, эти интервалы при постоянном составе сплава зависят от угла наклона метастабильного ликвидуса ведущей фазы : чем более пологим оказывается метастабильный ликвидус (а это более ожидаемо у новой метастабильной фазы), тем вероятнее получение метастабильной эвтектики, как в системе Fe-C. Чем он круче, как у фаз с ограниченной метастабильностью, тем выше вероятность формирования стабильной эвтектики, что наблюдается, например, в системе Fe-C-Cr при высоком содержании хрома [6].

Величина интервала Δt_n изменяется в зависимости от состава сплава: у новых метастабильных фаз он возрастает по мере удаления от эвтектической точки, у фаз с ограниченной метастабильностью – уменьшается. Условием сосуществования стабильных и метастабильных фаз служит температурно-концентрационная близость эвтектических точек стабильной и метастабильной эвтектик.

В то же время теоретический анализ четырехфазных реакций II класса [7] в которых им предшествовала двухфазная эвтектическая кристаллизация показывает, что возможные варианты их структурообразования будут зависеть от того, в какую твердофазную область они попадут после завершения затвердевания и от полноты протекания этой перитектико-эвтектической реакции.

Стабильные двойные карбидные эвтектики, попадающие в зону медленно протекающих перитектико-эвтектических реакций, по формуле которых образуется новый тип карбида, оказываются метастабильными ниже плоскости равновесия при условии большой степени незавершенности реакции. Границы существования этих метастабильных эвтектик могут быть выявлены путем экстраполяции стабильных фазовых границ трехфазной эвтектической области в расположенные ниже подсолидусные области. При этом метастабильные области такого типа не отражаются в метастабильных диаграммах и не распространяются целиком на весь объем нижележащих стабильных областей. После неполного протекания реакции метастабильные (нерастворившиеся) эвтектики сосуществуют со стабильными в этих же экстраполированных границах.

В случае большой степени незавершенности четырехфазной реакции во всех сплавах, попадающих после затвердевания в трехфазную область, эвтектика, выделившаяся

ранее по двухфазной реакции, будет ограниченно метастабильной, а в сплавах, попадающих в двухфазную область – полностью метастабильной. Структуры такого типа наблюдаются в высокохромистых сплавах в системе Fe-C-Cr.

Чтобы равновесие, например, метастабильное, было достигнуто, такая реакция должна пройти до конца. В то же время из практики известно, что в обычных условиях перитектико-эвтектические реакции, как часто называют в отечественной литературе реакции II рода, склонны к незавершенности даже при малых скоростях охлаждения. Такая незавершенность ведет к тому, что ниже плоскости четырехфазного равновесия фазы, не успевшие прореагировать с жидкостью, оказываются ограниченно метастабильными, т. к. расширяют область своего существования. Степень незавершенности четырехфазной реакции может различаться от частичной, когда не вся выделившаяся ранее двухфазная эвтектика успела взаимодействовать с жидкостью, до полной незавершенности, при которой взаимодействия с жидкостью практически не было. Помимо степени подавления перитектико-эвтектической реакции на возможные варианты структурообразования оказывает влияние то, в какую из нижележащих областей (двух- или трехфазную) попадет сплав после четырехфазной реакции.

Примером может служить тройная система Fe-C-Cr, в стабильном варианте диаграммы которой имеются перитектико-эвтектические равновесия. Согласно одной из таких реакций, а именно $J + M_7C_3 \rightarrow A + M_3C$ (1) с жидкостью реагирует эвтектика на базе гексагонального карбида M_7C_3 , ранее выделившаяся в результате двухфазного затвердевания. Ниже плоскости четырехфазного равновесия этот карбид оказывается либо полностью, либо ограниченно метастабильным по отношению к эвтектическому цементиту в зависимости от того, сохранится ли его избыток в двухфазной области $A + M_3C$. Именно такая картина и наблюдается из-за присущей реакции незавершенности [8]. Соответственно, стабильная реакция (1), отделяющая область высокохромистых чугунов от области существования чугунов с ледебуритом, также служит источником образования структур типа половинчатых. В результате её незавершенности в доэвтектических сплавах формируется микроструктура, которая содержит карбиды различного уровня метастабильности, т. е. подобная половинчатой. Разница с нелегированными половинчатыми чугунами будет заключаться в том, что при содержаниях хрома, обеспечивающих переход к кристаллизации специального эвтектического карбида (M_7C_3), аналогом цементита будет метастабильный гексагональный карбид, а аналогом графита – стабильный цементит.

Ещё одна реакция стабильной тройной диаграммы: $J + M_{23}C_6 \rightarrow A + M_7C_3$ (2) не протекает даже при малых скоростях охлаждения. Тем не менее, тот факт, что в стабильном варианте тройной диаграммы она всё же имеет место, а в правой и левой частях реакции участвуют различные типы карбидов, приводит к формированию

специфической разновидности "половинчатых" структур. В ней возможны сочетания стабильных и метастабильных элементов структуры в скрытой форме, при наличии карбидов одного типа и кажущейся на первый взгляд очевидной трактовке структуры как имеющей одинаковый уровень метастабильности.

Одним из следствий того, что в условиях стабильного равновесия реакция (2) должна иметь место, является существование ниже соответствующей четырехфазной плоскости трехфазной области $A + M_{23}C_6 + M_7C_3$. Поэтому сплавы, затвердевшие с образованием эвтектики исключительно на базе карбида M_7C_3 при высокотемпературной выдержке претерпевают трансформацию части этого карбида в стабильный карбид $M_{23}C_6$. Количество метастабильного карбида, подлежащего переходу в стабильный карбид при подсолидусных температурах, может быть подсчитано для каждого сплава из этой области по правилу рычага с помощью соответствующих изотермических сечений. Оставшаяся не трансформированная часть карбида M_7C_3 и не была метастабильной, а значит, полученную в результате затвердевания структуру можно считать половинчатой, хотя и в скрытой форме.

Такой тип половинчатых структур может наблюдаться в тройных системах, в которых при других условиях возможно стабильное равновесие между теми же фазами. Другими сплавами, это возможно в областях ограниченной метастабильности одной из промежуточных фаз. Такие области можно сравнить со стабильно-половинчатыми областями [9] под которыми традиционно понимают области стабильного равновесия между графитом и цементитом в системах Fe-C-X, где X- легирующий элемент, снижающий активность углерода. Именно в областях такого типа двухфазная эвтектика окажется половинчатой в скрытой форме, т. к. какая-то часть промежуточной фазы (в системе Fe-C-Cr это карбид M_7C_3) будет присутствовать в большем количестве, чем положено по стабильному равновесию.

Метастабильные фазы, в частности карбид M_7C_3 , который в тройной системе метастабилен по отношению к двум карбидам - $M_{23}C_6$ и M_3C , могут самопроизвольно трансформироваться в стабильные еще в процессе охлаждения после затвердевания. В тех случаях когда степень трансформации значительна, половинчатая структура не имеет столь четкого и однозначного деления на стабильные и метастабильные фазы, как в нелегированных чугунах, и микроструктурная картина получается как бы "размытой".

Так, в системе Fe-C-Cr при зональном распределении эвтектик в высокохромистых чугунах и сплавах вокруг участков стабильной эвтектики на базе карбида $M_{23}C_6$ наблюдается пограничная зона (кайма), в которой осуществляется самопроизвольный твердофазный переход в стабильное состояние. Об этом свидетельствуют результаты специального травления, подтвержденные данными микрорентгеноспектрального

анализа и дающие возможность идентифицировать промежуточную фазу в кайме как стабильный карбид $M_{23}C_6$ [5]. В то же время морфология эвтектики указывает на её метастабильное происхождение при кристаллизации, т. к. соответствует колониям на базе карбида M_7C_3 . Вероятно, переход метастабильной фазы в стабильную идёт по перитектоидной реакции $M_7C_3 + A \rightarrow M_{23}C_6$.

Хотя кайма наблюдается в высокохромистых сплавах различной степени эвтектичности, полное превращение метастабильных фаз в стабильное состояние при охлаждении после затвердевания наблюдается не везде. В заэвтектических сплавах превращение не успевает пройти до конца, а охватывает только участки межфазной поверхности раздела как эвтектических, так и первичных карбидов. Собственно, с этих участков межфазной поверхности раздела переход в стабильное состояние промежуточной фазы M_7C_3 всегда и начинается. Необходимо отметить также, что независимо от степени эвтектичности, в кайме на границе с метастабильной эвтектикой всегда есть участки, в которых твердофазный переход успел пройти только с межфазной поверхности раздела. Но в заэвтектических сплавах это явление наблюдается по всей ширине каймы. Лишь в некоторых, наиболее тонких эвтектических карбидах, переход в стабильное состояние осуществляется полностью в процессе охлаждения. Термообработка же при достаточной длительности выдержки (порядка нескольких часов) позволяет осуществить это карбидное превращение полностью даже в самых крупных первичных карбидных кристаллах [10].

Также, как и затруднение в получении стабильного карбида, по мере уменьшения соотношения Cr/C , неполная трансформация метастабильных карбидов в кайме заэвтектических сплавов свидетельствует о том, что происходит уменьшение уровня метастабильности карбида M_7C_3 , приводящее к повышению его термической устойчивости.

Небольшая термическая устойчивость метастабильной фазы обеспечивает полный переход её в стабильное состояние в пограничной зоне еще в процессе охлаждения после кристаллизации. Такое явление наблюдается в доэвтектических и эвтектических высокохромистых сплавах, в системе Al-Ge. Несколько большая термическая устойчивость метастабильной фазы приводит к тому, что в кайме переход в стабильное состояние успевает осуществиться только на межфазной поверхности раздела, примером чего могут служить заэвтектические высокохромистые сплавы. Гораздо большая термическая устойчивость сводит возможность образования пограничной зоны практически к нулю.

При осуществлении самопроизвольной твердофазной трансформации в стабильное состояние переходят обе эвтектические составляющие: метастабильный карбид и

метастабильный твердый раствор. Объемные доли карбидных фаз в стабильной и метастабильной эвтектиках несколько отличаются и карбид $M_{23}C_6$ "расширяет" свою территорию не только за счет метастабильного карбида, но и за счет аустенита (феррита). Карбид $M_{23}C_6$, занимая место карбида M_7C_3 , сохраняет в общих чертах его морфологию, но с таким соотношением фаз в эвтектической паре, как у стабильного карбида. В итоге химический состав эвтектических партнеров соответствует стабильному, а морфология сохраняет основные черты метастабильной эвтектики, т.е. наблюдается псевдоморфоза, благодаря которой вклад метастабильной эвтектики в свойства сохраняется после её превращения. Псевдоморфоза стабильной высокохромистой эвтектики по метастабильной может иметь место во всех сплавах, расположенных выше области $A + M_7C_3 + M_{23}C_6$.

Библиографический список

- [1] Таран Ю.Н., Мазур В.И. Структура эвтектических сплавов. - М.: Металлургия, 1928.-312 с.
- [2] Мирошниченко И.С., Закалка из жидкого состояния. - М.: Металлургия, 1982. - 168 с.
- [3] Бунин К.П., Малиночка Я.Н., Таран Ю.Н. Основы металлографии чугуна. - М.: Металлургия, 1969.- 415 с.
- [4] Шмырева Т.П., Береза Е.Ю. Быстроохлажденные эвтектические сплавы. - К.: Техника, 1990.- 144 с.
- [5] Ионова Л.Ю. Особенности первичной структуры высокохромистых чугуновых отливок. // Металл и литье Украины. - 1999. - N 11-12. - с46-49.
- [6] Ионова Л.Ю. Структури типу половинчатих у високохромистих чавунах. //Металознавство та обробка металів. - 2001.- N 1-2. - с 45-52.
- [7] Райнз Ф. Диаграммы фазового равновесия в металлургии. - М.: Металлургиздат.,1960.- 376 с.
- [8] Таран Ю.Н., Снаговский Л.М., Василев Э.Я, Механизм перитектико-эвтектической реакции системы Fe-C-Cr // Известия вузов. Черная металлургия. - 1985. - N7. - с.159 -160.
- [9] Жуков А.А. Геометрическая термодинамика сплавов железа. - М.: Металлургия, 1979.- 232 с.
- [10] Ионова Л.Ю. Рівновага високохромистих карбідів з твердими розчинами при кристалізації та термічній обробці //Металознавство та обробка металів. - 1999. - N3.- с50-52.