

УДК 669.018.58.017

МИКРОРЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ВЫСОКОПРОЧНЫХ ИНВАРНЫХ СПЛАВАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РАЗЛИЧНЫХ ВАРИАНТОВ РАСКИСЛЕНИЯ

Копцева Н.В.¹, Ефимова Ю.Ю.¹, Чукин Д.М.¹, Голубчик Э.М.¹, Дабала М.²¹ Магнитогорский государственный технический университет им Г.И. Носова, Россия² Департамент индустриальной инженерии Университета г. Падуа, Италия

Аннотация. Представлены результаты исследований микроструктуры методами световой и растровой электронной микроскопии (РЭМ) и микрорентгеноспектрального анализа неметаллических включений в высокопрочных инварных сплавах, раскисленных по различным вариантам. Предложен наиболее пригодный химический состав раскисляющей смеси.

Ключевые слова: высокопрочные инвары, раскисление, неметаллические включения, микрорентгеноспектральный анализ.

Введение

Передовой мировой опыт развития техники и технологий показывает, что одним из приоритетных направлений в настоящее время является разработка и внедрение новых наукоемких технологий и материалов, в том числе высокопрочных сплавов, обладающих комплексом уникальных свойств, а также создание изделий на их основе. Примером подобных материалов могут служить высокопрочные железоникелевые инварные сплавы, потребность в которых в последнее время повышается. Значительную долю рынка таких сплавов занимают инвары с заданной низкой величиной температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР). Однако низкие механические свойства затрудняют их использование в высоконагруженных или крупногабаритных конструкциях.

Для исследуемого типа сплавов одной из вредных примесей является кислород, который попадает в материал в процессе выплавки [1]. Он присутствует в металле как в растворенном виде, так и в виде оксидных неметаллических включений и снижает некоторые, необходимые конечному изделию, свойства [2]. В связи с этим большое значение приобретает операция раскисления и выбор эффективного варианта раскислителя, без которого невозможно достигнуть заданных высоких значений механических свойств конечного продукта. Получение готового сплава с минимальным содержанием кислорода является основной задачей раскисления.

В отечественной и зарубежной литературе достаточно подробно изучены физико-химические основы процессов раскисления железоникелевых сплавов [1–4]. Однако этих данных оказалось недостаточно для выбора вариан-

та раскислителя для экспериментальных плавов высокопрочных инварных сплавов с более сложным химическим составом [5, 6].

Целью данного исследования является выбор варианта раскисления на основе изучения неметаллических включений в микроструктуре инварных высокопрочных сплавов, раскисленных при выплавке по различным вариантам.

Материал и методика исследования

Химический состав исследуемых сплавов представлен в **таблице**.

Химический состав прутков экспериментальных плавов на основе систем Fe-Ni-Co-C, Fe-Ni-V-C, Fe-Ni-V-Mo-C

Номер плавки	Маркировка сплава	Массовая доля элементов, %					
		Fe	Ni	Co	V	C	Mo
A-4484	30НУК	ост	30,5	5,0	–	0,6	–
17219	32НУФК	ост	32,1	4,5	1,2	0,5	–
31536	32НУМ	ост	33,2	–	–	0,60	3,40
31538	34НУФМ	ост	34,7	–	1,0	0,40	2,30

Опытные плавки были выплавлены в вакуумной индукционной печи. Исходя из химического состава экспериментальных плавов, литературных данных о процессе раскисления железоникелевых сплавов и опыта изготовления инварных сплавов, были выбраны следующие варианты раскисляющих составов:

- 1) 0,1% Al, 0,2% Si и 0,1% Mn;
- 2) 0,2% Mn и 0,5% Ti;
- 3) 0,2% Si, 0,2% Mn и 0,2% SiCa;
- 4) 0,1%Al, 0,2%Si, 0,1%Mn и 0,35%NiMg (0,15%Mg);
- 5) 0,15% Mn_{граф}, 0,35% NiMg (0,15% Mg), 0,1%

$\text{Si}_{\text{кр}}$, 0,1% SiCa, 0,06% Al и 0,07÷0,1% $\text{Ti}_{\text{губка}}$.

Для анализа микроструктуры сплавов были изготовлены шлифы, которые исследовались методом световой микроскопии на микроскопе Meiji Techno и растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JSM 6490 LV. Для идентификации химических элементов, входящих в состав структурных составляющих сплавов, был проведен микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) с использованием специальной приставки к сканирующему микроскопу – системы INCA Energy.

Результаты и их обсуждение

Структура всех исследованных сплавов представляла собой матрицу с включениями различных размеров и типов (рис. 1). Результаты МРСА показали, что в спектрах, полученных от металлической основы (матрицы) образцов, во всех сплавах обнаруживаются пики Fe, Ni, и C, а также Co – в сплавах 30НУК и 32НУФК, незначительное количество Mo – в сплавах 32НУМ и

34НУФМ и V – в сплавах 32НУФК и 34НУФМ (рис. 2). Это позволяет идентифицировать матрицу сплавов как твердый раствор, содержащий указанные элементы. В сплавах на основе системы Fe-Ni-C такой твердый раствор является γ -твердым раствором с ГЦК-решеткой [7].

В спектрах, полученных с темных частиц преимущественно глобулярной формы, которые наблюдались во всех сплавах, обнаруживается наличие ряда элементов, характерных для неметаллических включений металлургического происхождения, а их округлая форма подтверждает, что они выделились из расплава.

В спектрах, снятых с темных включений, подобных указанному на рис. 3, а, присутствуют пики Mn и S (рис. 3, б). Это свидетельствует, что марганец, входящий во все раскисляющие составы, связывает серу и присутствует в структуре сплавов в виде сульфидов, количество которых во всех исследованных сплавах невелико (см., например, рис. 1).

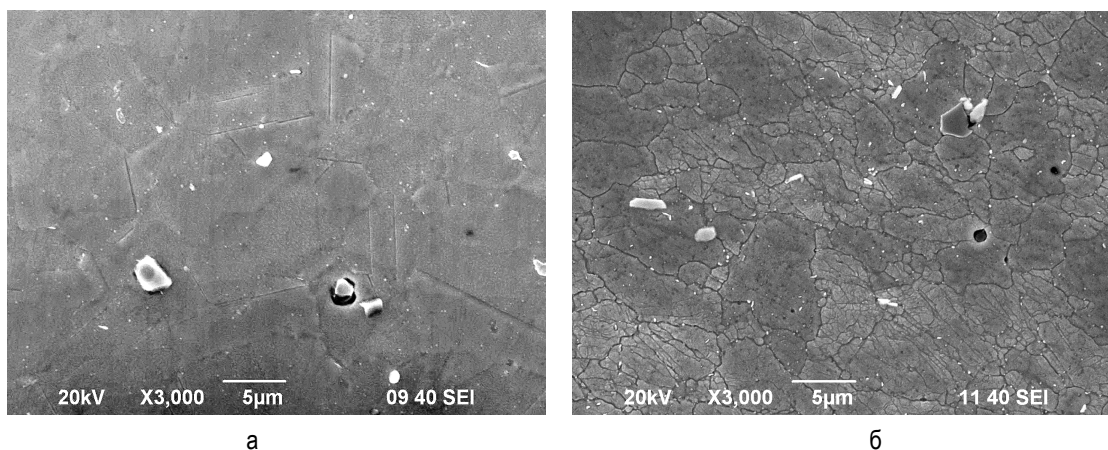


Рис. 1. Типичный вид микроструктуры исследованных сплавов: а – легированных кобальтом (30НУК); б – легированных молибденом (32НУМ)

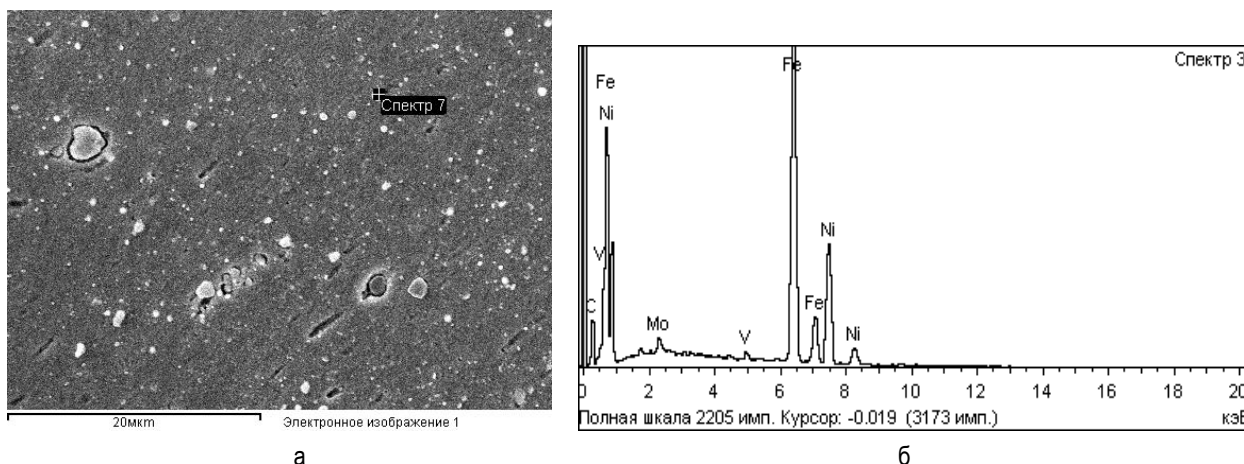


Рис. 2. Электронное изображение структуры сплава 34НУФМ (а) и микрорентгеновский спектр, снятый с матрицы (б)

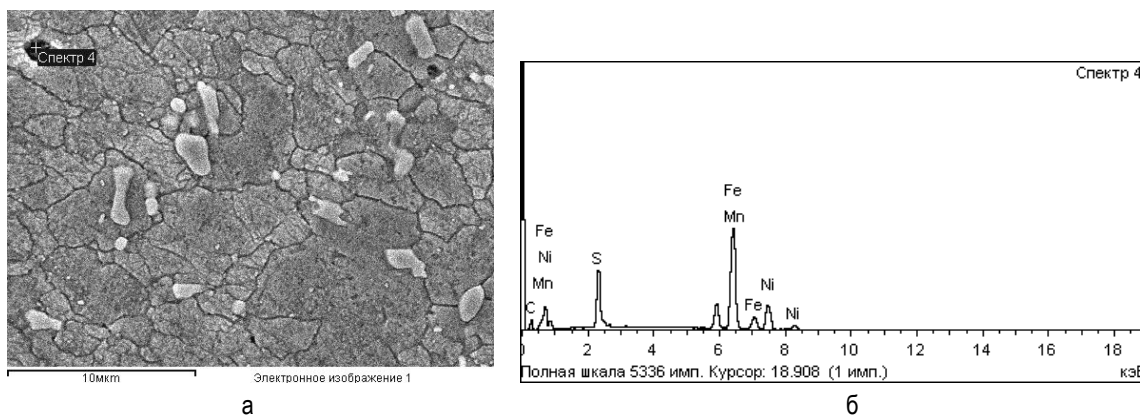


Рис. 3. Электронное изображение исследуемого участка структуры сплава 32НУМ (а), раскисленного по варианту 2, и микрорентгеновский спектр (б), снятый с указанной частицы

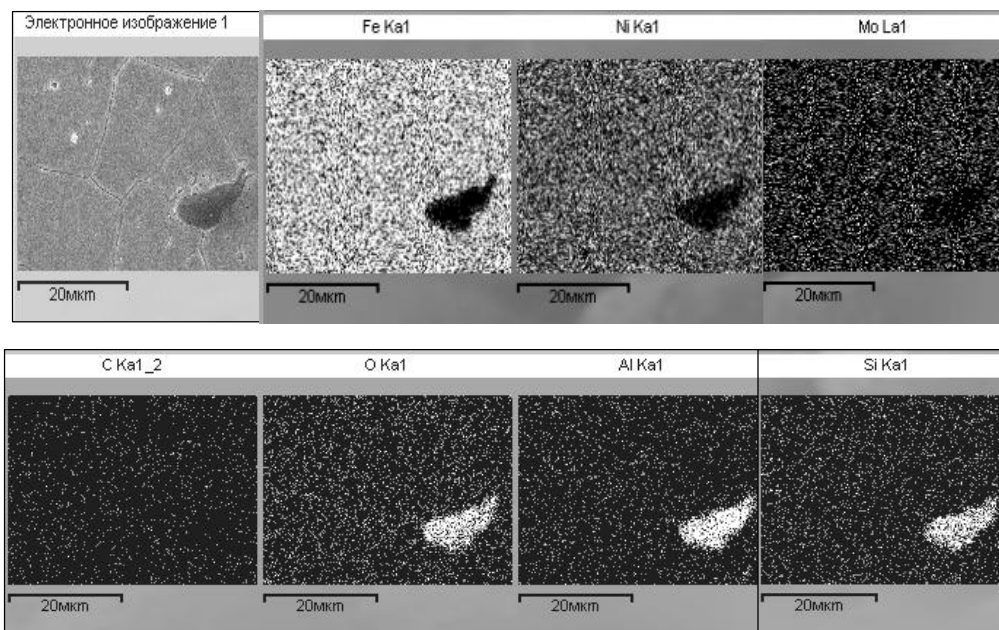


Рис. 4. Электронное изображение неметаллических включений в микроструктуре сплава 34НУФМ, раскисленного по варианту 4, и картины распределения Fe, Ni, Mo, C, O, Al и Si

В сплавах, которые были раскислены раскислителем состава 0,1–0,2% Mn и $\leq 0,1\%$ Al (вариант 1), раскислителем состава 0,2% Si, 0,2% Mn и 0,2% SiCa (вариант 3) и раскислителем состава 0,1% Al, 0,2% Si, 0,1% Mn и 0,35% NiMg (0,15% Mg) (вариант 4), обнаруживается большое количество частиц неметаллических включений. МРСА выявил наличие в их составе кислорода, а карты распределения химических элементов показали, что в этих частицах помимо кислорода присутствуют такие элементы, как Si и Al (в зависимости от состава раскислителя) и практически отсутствуют C, Fe, Ni, Mo, V, Co, Ti и Mn (рис. 4). Это свидетельствует о том, что при раскислении указанными составами раскислителей в исследуемых сплавах имеется большое количество оксидных неметаллических включений, размеры которых составляют от 1 до 20 мкм. Особенно много оксидных включений при этом было обнару-

жено в сплаве 30НУК, которые в некоторых случаях располагаются в виде крупных включений и сетки по границам зерен (рис. 5).

Полученные данные свидетельствуют о недостаточно эффективном раскислении исследуемых сплавов при использовании раскисляющих составов по вариантам 1, 3 и 4.

В сплавах, раскисленных по варианту 5 (0,15% Mn_{раф}, 0,35% NiMg (0,15% Mg), 0,1% Si_{кр}, 0,1% SiCa, 0,06% Al и 0,07–0,1% Ti_{губка}), обнаруживаются неметаллические включения глобулярной формы, в составе которых, как показал МРСА, присутствуют Ti, Mg, Al и O (рис. 6). Это позволяет отнести подобные частицы к сложным окислам – шпинелям. Однако размеры этих частиц, в отличие от частиц, обнаруженных при раскислении другими составами, преимущественно не превышают 1,5 мкм.

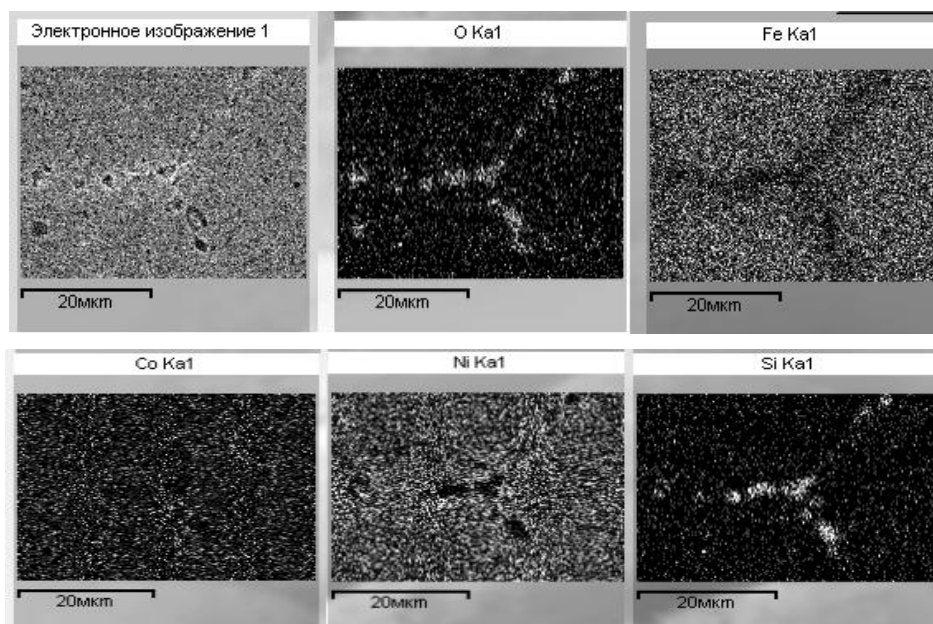


Рис. 5. Электронное изображение сетки неметаллических включений в микроструктуре сплава 30НУК, раскисленного по варианту 3 (а), и картины распределения O, Fe, Co, Ni и Si (б)

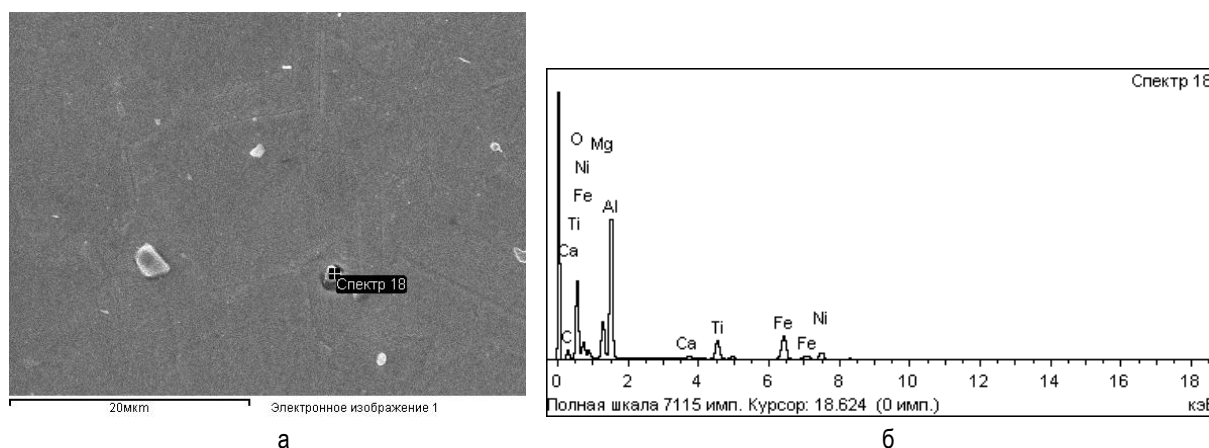


Рис. 6. Электронное изображение исследуемого участка структуры сплава 32НУК (а), раскисленного по варианту 2, и микрорентгеновский спектр (б), снятый с указанной частицы

В сплавах, раскисленных по вариантам 2 и 5, в неметаллических частицах также обнаруживается Ti, который входит в состав раскисляющих смесей (см., например, рис. 6), причем содержание Ti в этих включениях незначительно и не превышает 3%. Следует отметить, что Ti, являясь сильным карбидообразующим элементом, кроме того, участвует в карбидообразовании, присутствуя в карбидных частицах в количестве до 17–35% в комплексе с V и/или Mo в зависимости от состава сплава. Это, как известно, существенно улучшает морфологию и распределения карбидной фазы и снижает ее склонность к коагуляции при высоких температурах [8], а следовательно, может играть важную роль в формировании свойств высокопрочных инваров [9]. Однако при

большем содержании титана в составе раскислителя возможно увеличение количества крупных карбидных частиц, что нежелательно.

Заключение

Таким образом, на основании анализа результатов электронно-микроскопического и микрорентгеновского исследования можно сделать заключение, что с позиций формирования удовлетворительного фазового состава и количества неметаллических включений наиболее пригодной является раскисляющая смесь состава (вариант 5): 0,15% Mn_{раф}, 0,35% NiMg (0,15% Mg), 0,1% Si_{кр}, 0,1% SiCa, 0,06% Al и 0,07–0,1% Ti_{тубка}.

Работа проведена в рамках реализации комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства, выполняемого с участием российского высшего учебного заведения (договор № 02.G25.31.0040) и государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации № 11.1525.2014.

Список литературы

1. Куликов И.С. Раскисление сплавов. М.: Металлургия, 1975. 504 с.
2. Самарин А.М. Физико-химические основы раскисления стали. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 152 с.
3. Steelmaking Data Sourcebook. N.Y. Tokyo: Gordon & Breach Science Publ. 1988. 325 p.
4. Прецизионные сплавы: справочник / под ред. Б.В. Молотилова. М.: Металлургия, 1983. 438 с.

5. Разработка композиций многофункциональных сплавов инварного класса с расширенными эксплуатационными характеристиками / Чукин М.В., Голубчик Э.М., Кузнецова А.С., Родионов Ю.Л., Кормс И.А., Касаткин А.В., Подузов Д.П. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2013. № 3 (43). С. 62–66.
6. Исследование физико-механических свойств и структуры высокопрочных многофункциональных сплавов инварного класса нового поколения / Чукин М.В., Голубчик Э.М., Гун Г.С., Копцева Н.В., Ефимова Ю.Ю., Чукин Д.М., Матушкин А.Н. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2014. № 1 (45). С. 43–47.
7. Захаров А.И. Физика прецизионных сплавов с особыми тепловыми свойствами. М.: Металлургия, 1986. 97 с.
8. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды: пер. с англ. М.: Атомиздат, 1970. 304 с.
9. Исследование режимов термической обработки при производстве высокопрочных инварных сплавов нового поколения / Чукин М.В., Копцева Н.В., Голубчик Э.М., Чукин Д.М., Медведева Е.М. // Металлург. 2014. № 4. С. 97–101.

INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

ELECTRON MICROPROBE ANALYSIS OF NONMETALLIC INCLUSIONS IN HIGH-STRENGTH INVAR ALLOYS OBTAINED USING VARIOUS EMBODIMENTS OF DEOXIDIZATION

Koptseva Natalia Vasilyevna – D.Sc. (Eng.), Professor, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Russia.

Efimova Yuliya Yuryevna – Ph.D. (Eng.), Associate Professor, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Russia.

Chukin Dmitriy Mikhailovich – Postgraduate Student, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Russia.

Golubchik Eduard Mikhailovich – Ph.D. (Eng.), Associate Professor, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Russia. E-mail: golub66@mail.ru.

Dabala Manuele – Professor at the Department of Industrial Engineering of Padova University, Italy.

Abstract. The results of the microstructure examination by light and scanning electron microscopy (SEM) and electron microprobe analysis of nonmetallic inclusions in high-strength invar alloys, deoxidized on various embodiments, are presented. The most suitable chemical composition of deoxidizing mixture is proposed.

Keywords: invar alloys, deoxidization, nonmetallic inclusions, electron microprobe analysis.

References

1. Kulikov I.S. *Raskislenie splavov* [Alloys deoxidation]. Moscow: Metallurgiya, 1975. 504 p.
2. Samarina A.M. *Fiziko-khimicheskie osnovy raskisleniya stali* [Physical-chemical basis of steel deoxidation]. Moscow: AN USSR, 1956, 152 p.
3. Steelmaking Data Sourcebook. N.Y. Tokyo: Gordon & Breach Science Publ. 1988. 325 p.
4. *Pretsizionnye splavy: Spravochnik; pod red. B.V. Molotilova* [Precision Alloys. Handbook edited by B.V. Molotilov]. Moscow: Metallurgiya, 1983, 438 p.

5. Chukin M.V., Golubchik E.M., Kuznetsova A.S., Rodionov Yu.L., Korms I.A., Kasatkin A.V., Poduzov D.P. *Razrabotka kompozitsii mnogofunktsionalnykh splavov invarnogo klassa s rasshirennyimi ekspluatatsionnymi kharakteristikami. Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2013, no. 3(43), pp. 62-66.
6. Chukin M.V., Golubchik E.M., Gun G.S., Koptseva N.V., Efimova Yu.Yu., Chukin D.M., Matushkin A.N. *Issledovanie fiziko-mekhanicheskikh svoystv i struktury vysokoprochnykh mnogofunktsionalnykh splavov invarnogo klassa novogo pokoleniya. Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2014, no. 1(45), pp. 43-47.
7. Zakharov A.I. *Fizika pretsizionnykh splavov s osobymi teplovymi svoystvami* [Physics of precision alloys with special thermal properties]. Moscow: Metallurgiya. 1986. 97 p.
8. Storms E. *Tugoplavkie karbidy* [Refractory carbides]. Translated from English. Moscow: Atomizdat, 1970. 304 p.
9. Chukin M.V., Koptseva N.V., Golubchik E.M., Chukin D.M., Medvedeva E.M. *Issledovanie rezhimov termicheskoy obrabotki pri proizvodstve vysokoprochnykh invarnykh splavov novogo pokoleniya* [Investigation of heat treatment conditions in the production of high-strength invar alloys of a new generation]. *Metalurg* [Metallurgist]. 2014, no. 4, pp.97-101.