

Т. М. Миронова /д. т. н./

Национальная металлургическая академия
Украины, г. Днепро, Украина
e-mail: t.myronova.myh@gmail.com

А. В. Давидюк

Днепропетровский колледж ракетно-
космического машиностроения ДНУ
им. О. Гончара, г. Днепро, Украина

Особенности формирования карбидной составляющей в белых чугунах, легированных хромом

Т. М. Mironova /Dr. Sci. (Tech.)/

National Metallurgical Academy of Ukraine, Dnipro,
Ukraine

e-mail: t.myronova.myh@gmail.com

A. V. Davydyuk

Dnipropetrovsk College of Rocket and Space
Engineering of DNO named after O. Gonchar

Peculiarities of formation of carbide composition in white chromages, legated with chrome

Цель. Изучение структурообразования и фазовых превращений в эвтектической составляющей хромистых чугунов для улучшения комплекса механических свойств.

Методика. Для исследований формирования структуры применяли экспериментальную установку «стоп-закалки», микроструктурный, рентгеноструктурный и микрорентгеноспектральный анализ.

Результаты. Легирование ванадием хромистых (4,5...9,5 % Cr) чугунов способствует увеличению количества эвтектики $M_7C_3+\gamma$ и выделению карбидов типа MC в эвтектическом цементите в процессе отжига.

Научная новизна. Изучены закономерности фазовых превращений и кинетика перераспределения карбидной составляющей в хромо-ванадиевых чугунах в процессе кристаллизации и отжига.

Практическая значимость. Установлено, что при нагреве выше 950 °С происходит увеличение объемной доли карбидной составляющей за счет перекристаллизации карбида M_7C_3 в цементит, что приводит к снижению ударной стойкости и пластичности. (Ил. 6. Табл. 2. Библиогр.: 6 назв.)

Ключевые слова: белый чугун, легирование, хром, ванадий, кристаллизация, эвтектика, перитектическая реакция, карбидные превращения.

В работе представлены результаты исследований формирования структуры в хромистых чугунах, легированных ванадием. В сплавах систем Fe-C-Cr и Fe-C-Cr-V существует перитектико-эвтектическое равновесие $J+M_7C_3(MC)+\gamma+M_3C$, а при кристаллизации реализуется эвтектико-перитектическое превращение. Суть такого превращения состоит в замене эвтектик на базе спецкарбидов ледебуритом. Однако в зависимости от содержания легирующих элементов и скорости охлаждения эта эвтектико-перитектическая реакция может иметь определенную степень незавершённости, что оказывает влияние на формирование структуры при нагреве в твердом состоянии. Изучена кинетика перераспределения карбидной составляющей в процессе отжига выше 800 °С. Установлено, что при нагреве выше 950 °С происходит увеличение объемной доли карбидной составляющей

за счет перекристаллизации карбида M_7C_3 в цементит, что приводит к снижению ударной стойкости и пластичности.

Введение. Износостойкие белые чугуны являются гетерофазными сплавами с большой долей карбидной составляющей. Преобладающая часть спектра их свойств зависит от природы, морфологии и расположения эвтектики. В свою очередь, существенное влияние на эвтектическую составляющую оказывает легирование и модифицирование, а также термомеханическая обработка [1; 2]. Оптимизирование легирования и способов производства требует углубленного исследования процессов структурообразования в белых чугунах, легированных хромом и ванадием.

Формирование структуры в сплавах Fe-C-Cr и Fe-C-Cr-V исследовали под руководством Ю. Н. Тарана [1; 3]. В сплавах этих систем суще-

Химический состав экспериментальных чугунов

№ сплава	Содержание элементов, % по массе (остальное - Fe)					
	C	Cr	V	Si	S	P
1	2,84	4,56	-	0,34	0,04	0,03
2	2,70	4,52	0,54	0,34	0,03	0,03
3	2,98	7,05	-	0,33	0,03	0,04
4	3,51	9,51	-	0,35	0,02	0,04
5	3,48	9,53	0,50	0,24	0,03	0,04
6	3,39	9,49	0,98	0,30	0,02	0,03
7	3,45	4,51	1,52	0,25	0,025	0,02
8	2,99	4,40	1,48	0,59	0,04	0,08
9	2,68	4,51	0,55	0,35	0,05	0,05
10	3,01	0,96	2,81	0,45	0,04	0,06

ствуется перитектико-эвтектическое равновесие $J+M_7C_3(MC)+\gamma+M_3C$. В основе перитектико-эвтектической реакции лежит перитектическое превращение $J+M_7C_3(MC)+\gamma \rightarrow M_3C+\gamma$, таким образом результат перитектико-эвтектической реакции состоит в замене эвтектик на базе спецкарбидов ледебуритом. Однако в зависимости от содержания легирующих элементов и скорости охлаждения перитектико-эвтектическая реакция может иметь определенную степень незавершенности, что оказывает влияние на структурные изменения при нагреве в твердом состоянии.

Цель исследований - изучить влияние хрома и ванадия на структурообразование и фазовые превращения в эвтектической составляющей белых чугунов, установить закономерности карбидных превращений и формирования структуры для возможного улучшения их механических свойств, в том числе и повышения пластичности.

Методика. Химический состав исследуемых сплавов приведен в табл. 1. При выплавке экспериментальных образцов моделировались промышленные скорости охлаждения при кристаллизации - 1°/с.

Последовательность формирования структуры при кристаллизации исследовали с помощью экспериментальной установки «стоп-закалки», созданной под руководством Е. П. Калинушкина [4], которая представляет собой вакуумную печь горизонтального типа с закалочной емкостью, а также с помощью дифференциального термического анализа (ДТА).

Химический состав фаз в чугунах определяли с помощью микроспектрального анализатора СМЕВАС (табл. 2).

Результаты исследований. Исследования показали, что в сплавах № 1-9 (табл. 1) первоначально из жидкости образуются дендриты первичного аустенита. На втором этапе появляются участки хромистокарбидной эвтектики $\gamma+M_7C_3$, количество которых увеличивается с понижением температуры. На третьем этапе происходит образование ледебурита вслед за подплавлением эвтектики $\gamma+M_7C_3$. Конечной структурой хромистых чугунов, не содержащих ванадий, является первичный аустенит и колонии ледебурита.

Добавка ванадия приводит к тому, что в литой структуре появляются участки эвтектики на базе хромистого карбида M_7C_3 (рис. 1а). Это объясняется тем, что ванадий, замещая часть хрома в карбиде M_7C_3 , значительно снижает скорость его растворения, повышая тем самым степень незавершенности эвтектико-перитектической реакции, и способствует перемещению

Таблица 2

Химический состав фаз исследуемых сплавов в литом и отожженном состоянии

№ сплава	Вид обработки	Фаза	Содержание элементов, %			
			Fe	V	Cr	Si
4	Без обработки	Цементит	75,6	-	17,7	-
		Твердый раствор	92,5	-	5,8	0,1
4	Отжиг 1050 °С, 5 ч	Цементит	75,5	-	18,0	-
		Твердый раствор	94,6	-	3,7	0,2
5	Без обработки	Хромистый карбид	60,2	8,7	29,9	-
		Цементит	75,3	0,5	17,5	-
		Твердый раствор	94,2	0,05	4,1	0,2
5	Отжиг 1050 °С, 5 ч	Хромистый карбид	66,0	7,5	16,2	-
		Цементит	79,4	2,4	13,1	-
		Твердый раствор	95,0	0,7	3,6	0,2
6	Без обработки	Хромистый карбид	60,4	8,5	28,7	-
		Цементит	76,0	1,5	16,9	-
		Твердый раствор	92,3	0,1	5,8	0,2
6	Отжиг 1050 °С, 5 ч	Хромистый карбид	65,5	7,3	16,5	-
		Цементит	79,0	4,5	12,9	-
		Твердый раствор	95,2	0,5	2,5	0,3

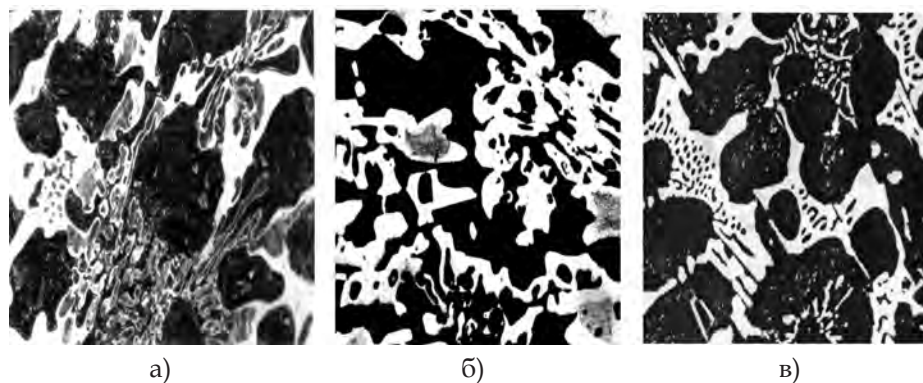


Рис. 1. Микроструктура экспериментальных чугунов (табл. 1) в литом состоянии, $\times 400$:
а – сплав № 4; б – сплав № 5; в – сплав № 6; г – сплав № 10

линии перитектико-эвтектического равновесия в область меньших концентраций хрома. Повышение содержания ванадия в сплавах № 4–6 приводит к увеличению количества хромисто-карбидной эвтектики. При снижении содержания хрома до 4,5 % (сплав № 8, табл. 1), при легировании ванадием свыше 1 % образуются эвтектические колонии, наследующие строение аустенито-хромистой эвтектики (рис. 1б). Однако их карбидный каркас неоднороден – внутренние области образованы карбидом M_7C_3 , а внешние – M_3C . При специальном травлении выявляется специфическая темная окраска для M_7C_3 и светлая для M_3C (рис. 1а, 1б). При повышении содержания ванадия и уменьшении содержания хрома до 1 % (сплав № 10) в структуре наряду с колониями ледебурита (рис. 1в) появляются колонии тонкоразветвленной эвтектики на базе карбида ванадия.

После затвердевания проводили отжиги в интервале температур 860...1100 °С, а также тер-

моциклирование (20 °С \leftrightarrow 950 °С) и предварительную деформацию осаждением при 1050 °С. В процессе отжигов легирование хромом не приводит к карбидным превращениям, напоминающим распад пересыщенного ванадием цементита на специальные карбиды и аустенит [5]. Однако при температурах 860...950 °С в цементите наблюдается расслоение, при глубоком травлении проявляющееся как «модулированные структуры», для которых характерно закономерное пространственное расположение когерентных выделений на определенном расстоянии друг от друга (рис. 2а). В образцах, отожженных при 1050 С, происходит диффузионное перераспределение атомов хрома, подобно образованию зон Гинье-Престона при старении (рис. 2б, 2в). В отличие от концентрационных флуктуаций, которые могут непрерывно возникать и размываться, наблюдаемые зоны устойчивы. С увеличением продолжительности отжига размер их возрастает, причем более крупные

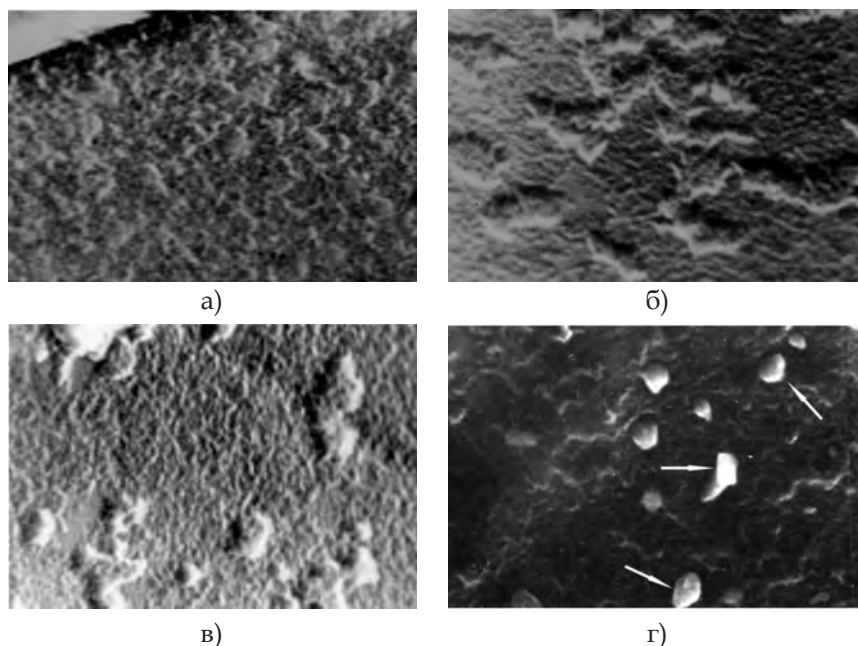


Рис. 2. Последовательные стадии формирования когерентных образований в легированном хромом цементите, РЭМ, $\times 10000$: а, б, в – сплав № 4, г – сплав № 7

зоны растут за счет растворения более мелких (рис. 2б, 2в). При дополнительном легировании хромистого чугуна ванадием в процессе отжига при температуре выше 900 °С в цементите наблюдается выделение мелкодисперсных частиц в карбидах типа M_7C_3 (рис. 2г).

Первичная структура сплавов № 5–9 (рис. 3) характеризуется наличием в эвтектическом цементите остатков карбидов M_7C_3 (участки темного цвета).

По мере повышения температуры и длительности отжига происходят изменения в количественном соотношении фаз (рис. 4): твердого раствора карбидов M_7C_3 и M_3C .

Хромистый карбид постепенно перекристаллизуется в карбид M_3C , и при определенных количественных соотношениях карбидов, соответствующих стабильному состоянию, этот переход приостанавливается. Эти соотношения зависят от содержания хрома и ванадия.

Механизм превращения карбида M_7C_3 в M_3C можно объяснить особенностями их строения (рис. 5). Межатомная связь в цементите носит

комплексный (гетеродесмический) ковалентно-металлический характер [1], что согласуется с геометрией призматического структурного элемента цементита.

Подобно цементиту для гексагонального карбида хрома характерно наличие гетеродесмической (металлическо-ковалентной) связи. Наличие более сильной ковалентной составляющей затрудняет перестройку этой решетки в решетку цементита. Хотя, как и в карбиде железа, структурным элементом хромистого карбида можно представить тригональную призму (рис. 5в), образованную, как и у цементита, шестью атомами металла и атомом углерода, находящимся в центре [1; 6]. Не успевшие раствориться при эвтектико-перитектической реакции карбиды M_7C_3 пересыщаются железом (табл. 2). Поэтому происходит перераспределение химических элементов. Атомы железа мигрируют в сторону межфазной границы с карбидом M_3C . При наличии подобных структурных элементов в кристаллическом строении может образоваться промежуточная, то есть переходная зона

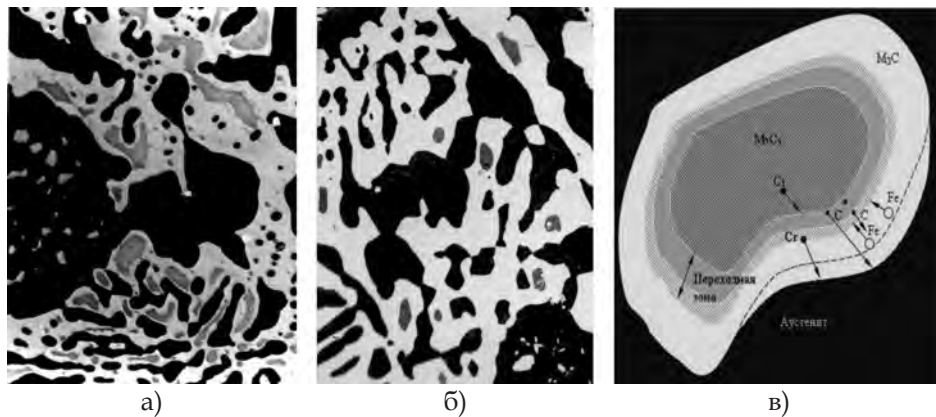


Рис. 3. Перекристаллизация карбидов M_7C_3 в M_3C , $\times 1000$: а – в литом состоянии; б – после отжига 10 ч при 1050 °С; в – схема перераспределения компонентов при твердофазном переходе карбида M_7C_3 в M_3C

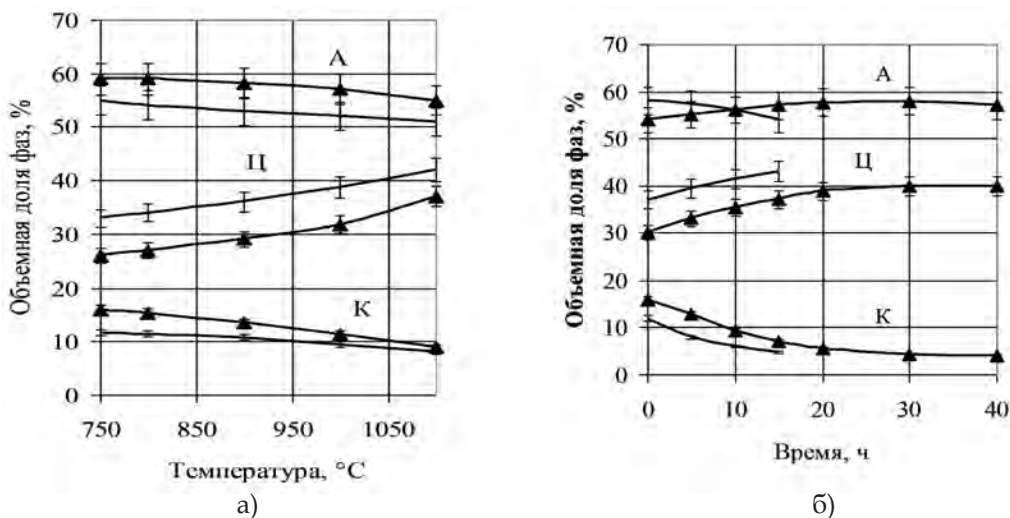


Рис. 4. Зависимость объемной доли фаз в чугунах (— № 5) и (—▲— № 8) от режимов отжига: А – аустенит; Ц – цементит; К – M_7C_3

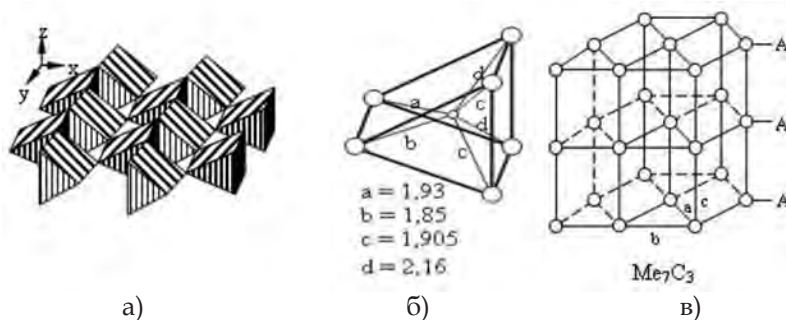


Рис. 5. Структурные элементы цементита и карбида хрома [1; 6]:

а, б – схема слоя трехгранных призм; в – тригональная призма в гексагональной решетке Cr_7C_3

с сильно искаженной решеткой, которая когерентна и карбиду M_7C_3 , и цементиту.

Тогда атомы углерода в этих областях, состав которых соответствует первоначально более углеродистому карбиду хрома, начинают диффундировать к границе $\Pi_{\text{эвт}}/A$, где, взаимодействуя с атомами железа, способствуют образованию цементита из твердого раствора (рис. 3в). Возникает концентрационный градиент по хрому, и при высокотемпературной длительной выдержке это приводит к выравниванию состава по объему карбидов, то есть из центральных участков хромистого карбида атомы хрома диффундируют к зонам, перекристаллизующимся в карбид железа. В то же время в легированном хромом цементите атомы хрома также перераспределяются, стремясь к вновь образуемому карбиду M_3C на границе $A/\text{цементит}$. В результате наблюдается уменьшение концентрации хрома, как в остатках кристаллов хромистого карбида, так и в целом по сечению цементитных участков (табл. 2). При этом суммарное количество карбидной фазы увеличивается, причем огрубление колоний является отрицательным фактором с точки зрения ударной стойкости и пластичности чугуна.

Термоциклирование и предварительная деформация значительно ускоряют процесс

перекристаллизации карбидных фаз при дальнейшей высокотемпературной выдержке. Это объясняется тем, что при этих обработках повышается концентрация вакансий, которые связываются в комплексы с атомами растворенных компонентов хрома и железа, и более интенсивное превращение M_7C_3 в M_3C обеспечивается миграцией этих комплексов. Приблизившись к приграничной переходной зоне, комплекс диссоциирует на вакансию и атом металла, который присоединяется к этой зоне. Повышение концентрации свободных вакансий у границы зоны способствует их взаимодействию с дислокациями, которые также накапливаются в этих местах повышенных напряжений, вызванных искажениями решетки. Взаимодействие дефектов в переходной зоне и их упорядочение в конечном итоге при высокотемпературном воздействии проявляется в формировании некогерентной границы между оставшимися карбидами M_7C_3 и вновь образовавшимися участками карбидов M_3C (рис. 6а, 6б).

Легирование ванадием (до 1,5 %) практически не влияет на твердофазную перекристаллизацию последнего в цементит, и появления его карбидов в карбидах хрома не наблюдается. Однако в процессе отжига после термоциклирования и особенно после предварительного

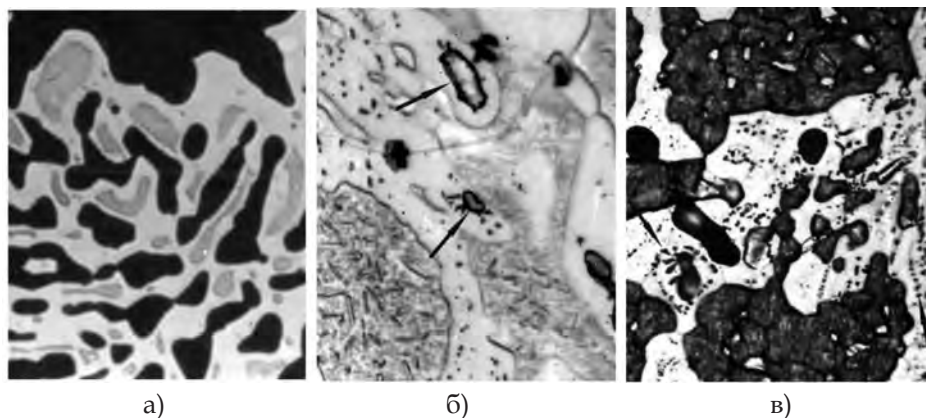


Рис. 6. Влияние термоциклирования и деформации на карбидные превращения в хромванадиевых сплавах, $\times 2000$: а – исходная структура; б – после термоциклирования и отжига; в – после деформации и отжига

деформирования происходит образование мелкокристаллических карбидов типа МС. Выделения типа МС декорируют места расположения ранее существующей когерентной границы между карбидами M_7C_3 и M_3C (рис. 6в).

Выводы

1. В доэвтектических белых чугунах, содержащих 2,7...3,5 % С и до 9,5 % Cr кристаллизация происходит в три этапа: первоначально из жидкости образуются дендриты первичного аустенита, затем появляются участки хромистокарбидной эвтектики $\gamma+M_7C_3$, а на третьем этапе происходит образование ледебурита вслед за подплавлением эвтектики $\gamma+M_7C_3$, а повышение содержания хрома и ванадия приводит к незавершенности третьего этапа кристаллизации, и в структуре сохраняются участки эвтектики $\gamma+M_7C_3$.

2. Хром, растворяясь в цементите до 20 %, способствует расслоению и образованию зон, подобных зонам Гинье-Престона, которые склонны к коалесценции при высокотемпературных выдержках. Выделения хромистых карбидов в цементите не наблюдается. При дополнительном легировании ванадием (не менее 1,5 %) в цементите хромистых чугунов образуются карбиды типа МС.

3. В процессе отжига происходит увеличение объемной доли карбидной составляющей за счет перекристаллизации карбида M_7C_3 в цементит, при этом эвтектические колонии огрубляются. Такие изменения структуры приводят к снижению ударной стойкости и пластичности. Рекомендуется при термической обработке литых чугунных деталей использовать нагрев ниже 950 °С

Библиографический список / References

1. Бунин К. П. Основы металлографии чугуна / К. П. Бунин, Я. Н. Малиночка, Ю. Н. Таран. – М.: Металлургия, 1969. – 415 с.
 Bunin K. P., Malinochka Ya. N., Taran Yu. N. *Osnovy metallografii chuguna*. Moscow, Metallurgiya, 1969, 415 p.

2. Миронова Т. М. Структура и свойства деформируемых чугунов / Т. М. Миронова, В. З. Куцова. – Днепропетровск: Дриант, 2009. – 190 с.
 Mironova T. M., Kutsova V. Z. *Struktura i svoystva deformiruemyykh chugunov*. Dnepropetrovsk, Driant, 2009, 190 p.

3. Таран Ю. Н. Механизм перитектико-эвтектической реакции в системе Fe-C-Cr / Ю. Н. Таран, Л. М. Снаговский, Э. Я. Василев // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. – 1985. – № 7. – С. 159-160.
 Taran Yu. N., Snagovskiy L. M., Vasilev E. Ya. *Mekhanizm peritektiko-evtekticheskoy reaktsii v sisteme*

Fe-C-Cr. Izv. VUZov. Chernaya metallurgiya. 1985, no. 7, pp. 159-160.

4. Калинушкин Е. П. Применение метода закалки из полужидкого состояния для изучения процесса кристаллизации быстрорежущих сталей / Е. П. Калинушкин, Э. Я. Васильев // Закономерности формирования структуры сплавов эвтектического типа: тез. докл. – 1982. – С. 193-198.

Kalinushkin E. P., Vasil'ev E. Ya. *Primenenie metoda zakalki iz poluzhidkogo sostoyaniya dlya izucheniya protsessy kristallizatsii bystrorezhushchikh staley*. Zakonomernosti formirovaniya struktury splavov evtekticheskogo tipa. 1982, pp. 193-198.

5. Куцова В. З. Влияние карбидных превращений на технологическую пластичность сталей карбидного класса и белых чугунов / В. З. Куцова, Т. М. Миронова // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2012. – № 7. – С. 251-254.

Kutsova V. Z., Mironova T. M. *Vliyanie karbidnykh prevrashcheniy na tekhnologicheskuyu plastichnost' staley karbidnogo klassa i belykh chugunov*. Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost'. 2012, no. 7, pp. 251-254.

6. Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз / Н. В. Белов. – М.: Изд-во АН СССР, 1947. – 236 с.

Belov N. V. *Struktura ionnykh kristallov i metallicheskih faz*. Moscow, Izd-vo AN SSSR. 1947, 236 p.

Purpose. Study of the structure formation and phase transformations in the eutectic component of chromium iron to improve the complex of mechanical properties.

Methodology. To study the formation of the structure, an experimental «stop-quenching», microstructural, X-ray diffraction and micro-X-ray spectral analysis were used.

Findings. The alloying of vanadium chromium (4,5...9,5 % Cr) cast irons, contributes to an increase in the amount of eutectic $M_7C_3+\gamma$ and the liberation of carbides of the MS type in eutectic cementite during annealing.

Originality. The regularities of phase transformations and the kinetics of the redistribution of the carbide component in chromium-vanadium irons during crystallization and annealing are studied.

Practical value. It is established that when the heating is higher than 950 °С, the volume fraction of the carbide component increases due to the recrystallization of M_7C_3 carbide into cementite, which leads to a decrease in impact resistance and plasticity.

Key words: white cast iron, alloying, chromium, vanadium, crystallization, eutectic, peritectic reaction, carbide transformations.

**Рекомендована к публикации
 д. т. н. В. З. Куцовой
 Поступила 23.05.2017**