

УДК 621.74: 669.13

Структура та розподіл елементів між фазами високохромистих чавунів

В. Г. Єфременко, доктор технічних наук, професор
О. В. Лосьшаків, Ю. Г. Пензенська

Приазовський державний технічний університет, Маріуполь

Представлено результати досліджень розподілу вуглецю, хрому та марганцю між складовими структури білих чавунів (2,24 – 2,59 % С, 9,65 – 28,39 % Cr, 2,07 – 3,13 % Mn). Проаналізовано зміну фазово-структурного стану чавунів при термічній обробці в залежності від вмісту хрому, зокрема, кількості евтектичних карбідів, а також типу та морфології вторинних карбідів, що формуються під час аустенізації перед гартуванням.

Високохромисті білі чавуни широко використовуються як матеріали тріботехнічного призначення [1, 2]. Вони є природним композиційним матеріалом з різко вираженою гетерогенністю будови, що проявляється в поєднанні карбідної евтектики, вторинних карбідів і металевої матриці [3]. Питання структуроутворення у високохромистих чавунах висвітлені в багатьох роботах вітчизняних і зарубіжних авторів [1 – 5]. Недостатньо вивченим залишається розподіл хімічних елементів між фазовими складовими чавунів, який суттєво впливає на мікроструктуру, механічні та експлуатаційні властивості чавунів. Також існують суперечливі дані [3, 4] щодо типу і форми вторинних карбідів, що виділяються з аустеніту при проведенні термічної обробки чавунів.

Метою даної роботи було дослідження мікроструктури та розподілу хімічних елементів між фазовими складовими хромо-марганцевих чавунів. Матеріалом дослідження слугували чавуни лабораторної виплавки з вмістом хрому від 9,65 до 28,39 %; концентрацію вуглецю підтримували в межах 2,24 – 2,59 %, марганцю – 2,07 – 3,13 % (таблиця). Фазовий склад визначали на дифрактометрі ДРОН-3, мікроструктуру і хімічний склад фазових складових – за допомогою мікроскопу «Neophot» та автоемісійного скануючого мікроскопу «Ultra 55».

Хімічний склад досліджених чавунів

Чавун	Вміст хімічних елементів, % (мас. частка)						
	C	Mn	Si	Cr	Ti	S	P
1	2,59	2,55	0,91	9,65	0,33	0,025	0,049
2	2,47	2,32	0,8	12,6	0,25	0,021	0,045
3	2,36	2,07	0,78	17,21	0,28	0,016	0,042
4	2,24	2,47	1,19	20,09	0,24	0,018	0,046
5	2,27	2,41	0,92	23,63	0,23	0,015	0,042
6	2,24	3,13	1,26	28,39	0,26	0,014	0,028

Досліджувані чавуни являли собою доевтектичні сплави з інвертованим типом карбідної евтектики. У литому стані їх мікроструктура складається з дендритів

Структура і фізико-механічні властивості

аустеніту і карбідної евтектики; у чавуні з 9,65 % Cr разом з аустенітом був присутній в невеликій кількості троостит. Евтектичні колонії мали в поперечному перетині розеткову форму, в поздовжньому – вигляд витягнутих паралельно стрижнів з аустенітними прошарками. Кількість евтектичних карбідів (ЕК) і площу, зайняту евтектикою, підраховували точковим методом, використовуючи комп'ютерну обробку цифрових зображень мікроструктури, отриманих зі збільшенням 500 разів. Аналіз результатів показав, що частка ЕК і карбідної евтектики (Е), варіюються в досліджених чавунах від 27,6 до 29,8 % та від 40 до 54,5 %, відповідно. Обидві характеристики зростають відповідно збільшенню вмісту вуглецю і хрому, що описується регресійним виразом:

$EK = 10,40[C] + 0,35[Cr] - 2,75$, $E = 17,41[C] + 1,12[Cr] - 16,9$,
де [C], [Cr] – концентрація вуглецю і хрому, % (мас. частка).

В литому стані твердість чавунів складала 38 – 42 HRC. Після гартування від температури 800 – 1150 °С (з витримкою 2 год) вона значно зросла. Для всіх чавунів, за винятком сплаву з 9,65 % Cr, максимальна твердість забезпечувалась гартуванням від 900 – 950 °С (рис. 1). Чавуни, що містять 9,65 – 17,21 % Cr включно, мали твердість понад 60 HRC; за більшої концентрації хрому максимальні значення твердості становили 57,5 – 60,0 HRC. Після гартування від 900 – 950 °С мікроструктура чавунів складалася з евтектики і вторинних карбідів (ВК), розподілених в мартенситно-аустенітній матриці. Оскільки ВК виділяються з аустеніту і при цьому відбувається підвищення мартенситної точки, їх кількість корелює з твердістю гартованого чавуну. У чавунах з 9,65 – 12,60 % Cr кількість ВК була настільки великою, що при збільшенні в 500 разів їх металева матриця мала однорідний темний колір. Зростання вмісту хрому призводить до зменшення числа ВК.

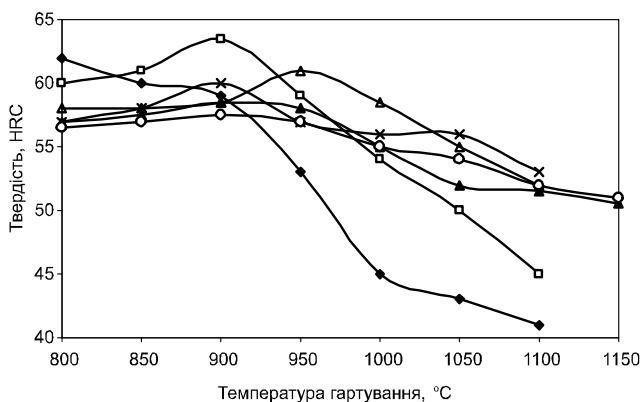


Рис. 1. Вплив температури гартування на твердість досліджених чавунів. Вміст хрому в зразках чавуну (%): ◆ 9,65, ◻ 12,60, ▲ 17,21, × 20,09, ▴ 23,63, ○ 28,39.

Було встановлено, що в чавуні з 9,65 % Cr ВК мають зернисту форму з поперечником 0,2 – 1,5 мкм (рис. 2 а). Ще дрібніші карбіди присутні між ЕК всередині евтектичних колоній. У чавуні з 12,60 % Cr виявлено зернисті ВК та компактні ВК чотиригранної форми. Крім того, в цьому чавуні присутні голчасті ВК завдовжки до 2 мкм з поперечником приблизно вдсятеро меншим (рис. 2 б); голчасті карбіди розташовані в безпосередній близькості від ЕК.

Зі збільшенням концентрації хрому до 17,21 – 20,09 % кількість голчатих карбідів зростає, вони спостерігаються і всередині евтектичних колоній. В окремих місцях паралельні пакети коротких голчатих карбідів ростуть безпосередньо від ЕК.

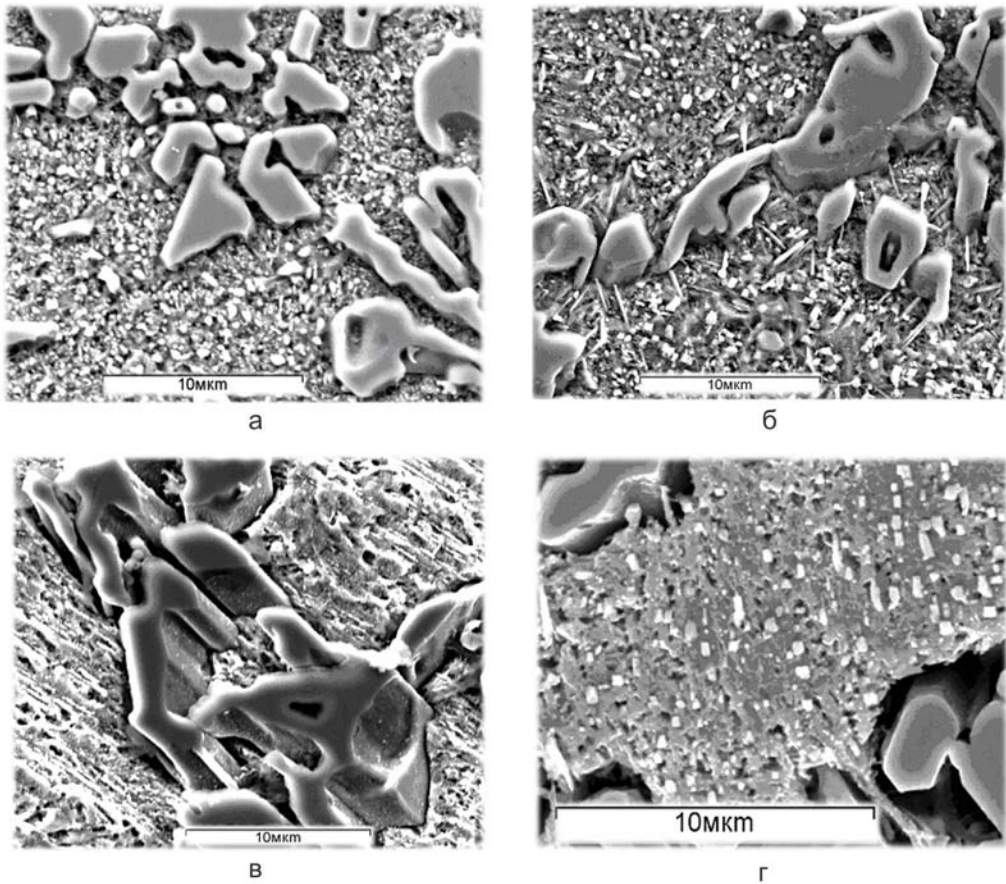


Рис. 2. Мікроструктура чавунів з різним вмістом хрому: а – 9,65 %, б – 12,60 %, в – 28,39 % вздовж та поперек (г) напрямку росту евтектичних колоній.

У чавунах з 23,63 – 28,39 % Сг такі пакети мають довжину 6 – 7 мкм. Вивчення матричних ділянок цих чавунів в різних перетинах показало, що більшість ВК розташовано паралельно довгій осі евтектичних колоній (рис. 2 в). У перпендикулярному перетині вони мають вигляд неправильних чотирикутників з довжиною сторони від 0,1 до 1,0 мкм (рис. 2 г).

Гартування від 1100 – 1150 °С призводить до різкого зменшення числа ВК у всіх досліджених чавунах. Вторинні карбіди, що залишилися, збільшені в розмірах; голчасті карбіди частково коагульовані. Насичення матриці вуглецем і легуючими елементами при розчиненні ВК призводить до зниження твердості чавунів при гартуванні від 900 – 950 °С.

У чавунах хром концентрується, в основному, у карбідній фазі [4]. Сканування ЕК виявило істотне їх збагачення хромом і підвищену (щодо тіла дендриту) концентрацію вуглецю і марганцю; кремній, навпаки, практично повністю був зосереджений в дендритах. ЕК виявилися неоднорідні за вмістом хрому, на що вказували значні стрибки (до ± 5 %) на кривій розподілу елемента в межах сканованої ділянки карбіду. Розподіл хрому і вуглецю в дендритах також характеризувався значною нерівномірністю відповідно до залягання вторинних карбідів.

Встановлено, що середня концентрація хрому в ЕК зростає пропорційно до його вмісту в сплаві: від 34,2 % у чавуні з 9,65 % Сг до 64,6 % – в чавуні з 28,39 % Сг

(рис. 3 а). У дендритах вміст хрому також збільшується: від 8,51 % у чавуні з 9,65 % Сг до 20,51 % у чавуні з 28,39 % Сг. У чавунах з 9,65 – 12,60 % Сг співвідношення концентрації хрому в ЕК і дендритах є значно вищим, ніж у високохромистих чавунах. Починаючи від 17 % Сг, металева матриця істотніше збагачується хромом, що призводить до гальмування процесів виділення ВК, збільшення кількості залишкового аустеніту, і, як наслідок, до зниження твердості в гартованому стані.

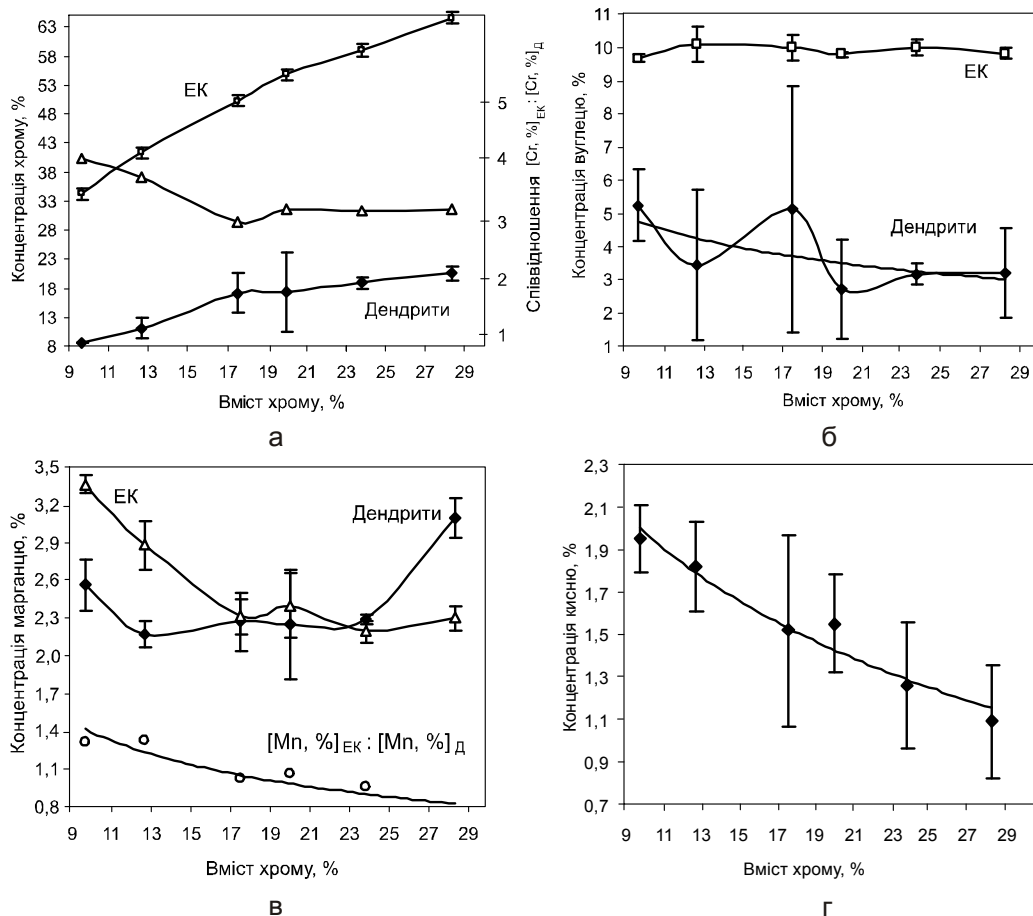


Рис. 3. Концентрація хрому (а), вуглецю (б), марганцю (в) в дендритах та евтектичних карбідах та концентрація кисню на поверхні дендритів (г) в залежності від загального вмісту хрому в чавуні (гартування від 900 – 950 °С).

Представлені дані (рис. 3 а) щодо вмісту хрому в дендритах носять наближений характер, оскільки у зв'язку з великою кількістю ВК не було можливості визначити точний хімічний склад дендритів. При діаметрі рентгенівського пучка в 1 мкм відстань між ВК складала 0,1 – 0,5 мкм, отже пучок «захоплював» карбіди, і тому аналіз давав завищені значення вмісту хрому і вуглецю, підвищуючи при цьому розкид результатів окремих вимірів. Підтвердженням цього є дані, отримані для чавуна з 17,20 % Сг, гартованого від 1100 °С. Значне зменшення числа ВК при збільшенні відстані між ними дозволило визначити хімічний склад безпосередньо матриці. Встановлено, що вміст хрому в матриці становить $7,94 \pm 0,43$ %; в той же час після гартування від 950 °С в чавуні отримано $17,17 \pm 3,52$ % Сг, тобто коефіцієнт завищення становив 2,16. Є підстави вважати, що цей коефіцієнт істотно зменшується із зростанням

вмісту хрому в чавуні, оскільки при цьому в структурі знижується кількість ВК, тобто їх присутність у меншій мірі впливає на точність аналізу.

Наявність дисперсних ВК в тілі дендритів стала причиною дещо завищених значень вмісту вуглецю (рис. 3 б). Якщо в чавунах з 20,09 – 28,39 % Сг середні значення концентрації вуглецю в дендритах наближаються до загальної, то при 9,65 – 17,20 % Сг в дендритах фіксували до 9 % вуглецю. Це пояснюється зменшенням кількості і розмірів ВК у високохромистих чавунах. На відміну від дендритів, середня концентрація вуглецю в ЕК для всіх складів чавунів коливалась у вузьких межах: від 9,78 до 10,10 %.

На відміну від хрому, марганець більш рівномірно розподілений між фазовими складовими (рис. 3 в). У чавунах з 9,65 – 12,60 % Сг концентрація марганцю в ЕК є лише в 1,31 – 1,33 раз вищою, ніж в тілі дендритів. У чавунах з 17,21 – 23,63 % Сг розподіл марганцю залежить від температури гартування: при гартуванні від 900 – 950 °С марганець порівну розподілений між карбідами і матрицею, при вищих температурах він більшою мірою сконцентрований в карбідах при співвідношенні $[Mn, \%]_{EK} : [Mn, \%]_D = 1,16$. У чавуні з 29,39 % Сг марганець знаходиться переважно в металевій матриці: $[Mn, \%]_{EK} : [Mn, \%]_D = 0,76$, що за рахунок підвищення кількості залишкового аустеніту є додатковим чинником зниженої твердості цього чавуну. В ЕК всіх чавунів присутнє залізо: його середня кількість змінюється від 52,46 % у чавуні з 9,65 % Сг до 22,95 % – у чавуні з 28,39 % Сг.

Крім вказаних елементів, на поверхні дендритів виявлено кисень. Згідно рис. 3 г спостерігається чітка тенденція зниження концентрації кисню в поверхневих шарах металевої матриці при підвищенні загального вмісту хрому в чавунах. Можна вважати, що вона відображає згасання процесів хемосорбції атмосферного кисню внаслідок збільшення корозійної стійкості сплавів.

Для встановлення типу карбідів чавуни, гартовані на максимальну твердість, були досліджені рентгеноструктурним аналізом. Результати показали, що в чавунах з 9,65 – 17,21 % Сг в структурі присутній карбід Me_7C_3 . Крім того, для цих чавунів зафіксовано ряд дифракційних максимумів, які можуть бути віднесені до однієї з фаз: Me_7C_3 , Me_3C , CrO_3 , що не дозволяє дати їм однозначну інтерпретацію. Дифракційних максимумів, які б повністю відносилися до Me_3C , зафіксовано не було. Для чавунів з вищим вмістом хрому виявлено присутність ліній карбіду Me_7C_3 і оксидів CrO_3 , Cr_2O_3 ; у чавуні з 28,39 % Сг додатково до цього – слабкий максимум карбіду $Me_{23}C_6$. Наявність ліній оксидів хрому добре узгоджується з результатами мікро-рентгеноспектрального аналізу, який виявив кисень на поверхні дендритів. Також на дифрактограмах всіх чавунів знайдено сильні лінії α - і γ -фаз, що характеризують мартенситно-аустенітну структуру матриці.

Як було вказано вище, ЕК у всіх досліджених чавунах містили від 9,78 до 10,10 % вуглецю, що близько до теоретичного вмісту вуглецю (9,00 %) в тригональному карбіді хрому. Це підтверджує той факт, що евтектика всіх чавунів була сформована на базі карбіду Me_7C_3 . Присутність у чавуні з 28,3 % Сг карбідів $Me_{23}C_6$, очевидно, пов'язана з виділенням цієї фази у вигляді ВК.

Підвищення температури гартування, що призводить до укрупнення ВК, дозволяє проводити прямі виміри їх хімічного складу. При дослідженні чавуну з 17,21 % Сг, гартованого від 1100 °С, встановлено, що у крупних вторинних карбідах міститься 14,00 – 14,51 % С при зниженій концентрації хрому (37,12 % проти 46,00 – 50,73 % у евтектичних карбідах). Це дозволяє припустити, що включення є карбідами Me_3C_2 – аналогами карбіду Cr_3C_2 , теоретичний вміст вуглецю в якому складає 13,34 %.

Отримані результати показують, що ЕК в чавунах з 2,2 – 2,5 % С і 9,65 – 28,39 % Сг, є легованими карбідами на базі карбіду хрому Me_7C_3 . При гартуванні

виділяються ВК, форма яких змінюється по мірі збільшення вмісту хрому від зернистої до голчатої. Вторинні карбіди в чавунах з 20,09 – 28,39 % Cr є карбідами типу Me_7C_3 ; разом з ними в чавуні з 28,39 % Cr присутні карбіди $Me_{23}C_6$. У чавунах, що містять 9,65 - 17,21 % Cr, вторинні карбіди можуть бути двох типів – Me_7C_3 і Me_3C . Також встановлено, що разом з перерахованими карбідами, в чавунах ймовірна присутність карбідів типу Me_3C_2 в ділянках аустеніту зі зниженою концентрацією хрому.

Таким чином встановлено, що середній вміст хрому в евтектичних карбідах типу Me_7C_3 змінюється від 34,2 % до 64,6 % залежно від вмісту його у складі досліджуваних чавунів. Вміст марганцю при збільшенні загальної концентрації хрому у сплаві знижується в карбідах і зростає в матриці.

В процесі аустенізації виділяються вторинні карбіди типу Me_7C_3 і Me_3C у чавунах з вмістом хрому до 17 %, а при підвищеному його вмісті – карбіди типу $Me_{23}C_6$ і Me_3C_2 .

Форма карбідів відповідно змінюється від зернистої до голчатої і тонковолокнистої.

Література

1. Поддубный А.Н., Романов Л.М. Износостойкие отливки из белых чугунов для металлургии и машиностроения. – Брянск: Придесенье, 1999. – 120 с.
2. Комаров О.С., Урбанович Н.И., Комаров Д.О. Высокохромистый чугун как материал для быстроизнашиваемых деталей машин. // Литейн. пр-во. – 2008. – С. 2 – 4.
3. Цыпин И.И. Белые износостойкие чугуны. Структура и свойства. – М.: Металлургия, 1983. – 176 с.
4. Laird G. II. Microstructures of Ni-Hard I, Ni-Hard IV and High-Cr White Cast Irons. // AFS Transactions. – 1993. – 91, 55. – P. 339 – 357.
5. Куцова В.З., Швець О.В., Куцов А.Ю. Закономірності структуроутворення та кінетики фазових перетворень в чавуні ИЧХ16НМФТ. // Металознавство та обробка металів. – 2002. – № 1 – 2. – С. 10 – 17.

Одержано 16.12.09

В. Г. Ефременко, А. В. Лоншаков, Ю. Г. Пензенская Структура и распределение элементов между фазами высокохромистых чугунов Резюме

Представлены результаты исследований распределения углерода, хрома и марганца между составляющими структуры белых чугунов (2,24 – 2,59 % C, 9,65 – 28,39 % Cr, 2,07 – 3,13 % Mn). Проанализировано изменение фазово-структурного состояния чугунов при термической обработке в зависимости от содержания хрома, в частности, количества эвтектических карбидов, а также типа и морфологии вторичных карбидов, формирующихся во время аустенитизации перед закалкой.

V. G. Efremenko, A. V. Lonshakov, Yu. G. Penzenskaya Structure condition and distribution of elements between phases of high-chromium cast irons Summary

The results of the studies of the distribution of carbon, chromium and manganese between phases in white cast iron, containing 2,24 – 2,59 % C, 9,65 – 28,39 % Cr, 2,07 – 3,13 % Mn are given. The changes of microstructure condition of cast irons under heat treatment depending of chromium contents, in particular, the amount of eutectic carbides, as well as type and morphology of secondary carbides, forming during austenitization before hardening are analyzed.