

УДК 621.73.043

А.В.Маткова, Д.А.Гусачук, І.О.Парфентьева
Луцький національний технічний університет

МОРФОЛОГІЯ ТА ХАРАКТЕР РОЗПОДІЛЕННЯ МІДИСТИХ ВКЛЮЧЕНЬ У ЛЕГОВАНИХ МІДІЮ СІРИХ ЧАВУНАХ

В роботі показано, що при легуванні сірих чавунів міддю можна суттєво змінити флуктуаційну ситуацію в рідких розчинах заліза. Керуючи дисипативним станом рідких розчинів досягнуто ефекту біфуркації та самоорганізації металічної системи. Результатом процесу самоорганізації є отримання литих композитних матеріалів мікрогетерогенного стану, з присутністю в структурі виливків додаткової трибофази – ϵ -фази. Вивчено природу, морфологію та механізм формування ϵ -фази.

Ключові слова: чавун, литий композитний матеріал, флуктуація, структура, морфологія, біфуркація, самоорганізація, високоміди́ста фаза, бронза

Багато фахівців в області матеріалознавства віддають особливу увагу розробці принципово нових підходів до формування функціональних властивостей матеріалів. У їх числі яскраво виділяється напрям, пов'язаний з підвищенням ступеня гетерогенності металевих систем [1-5]. Такий напрям дозволяє достатньою мірою реалізувати сучасні положення нерівноважної термодинаміки і синергетики [6, 7]. При цьому, вдається в комплексі вирішувати проблеми, пов'язані з поліпшенням не тільки експлуатаційних, але і технологічних властивостей конструкційних матеріалів.

Використання ідей синергетики спостерігається до все більшого числа деколи достатньо вивчених і традиційних процесів в різних галузях науки і техніки. Стосовно металевих систем особливий інтерес викликають дослідження, пов'язані із структуроутворенням простих і легованих чавунів як основи для створення сплавів з широкою гаммою функціональних властивостей [1]. Увагу фахівців привертає простота створення для чавунів нерівноважних станів і, як наслідок, пов'язана з цим нестабільність системи і утворення динамічних (дисипативних) структур. Це дозволяє в процесі синтезу сплаву створити безліч інформаційних об'єктів, що сприятиме дисипації енергії і впорядкуванню усередині системи при різних зовнішніх діях [5].

Легування чавунів міддю в кількостях, що перевищують розчинність її як в твердих, так і в рідких розчинах заліза (6...12 % мас. Cu), створює можливість не тільки виникнення, але і підвищення частоти нерівноважних станів, основою яких є флуктуації. Про перспективність використання даних матеріалів свідчать результати досліджень, приведені в роботах [8-14].

Структурний стан виливків з Cu-чавунів характеризується яскраво вираженою гетерогенністю металеві системи, що пов'язано з появою нової мідистої фази, відомої в літературі як ϵ -фаза [8-11]. В зв'язку з цим, розроблені сплави віднесені до литих композитних матеріалів (ЛКМ). Присутність включень мідистої фази в сірих чавунах сприяє значному підвищенню їх зносостійкості [13].

У теоретичних і прикладних аспектах розробки таких ЛКМ певний успіх досягнуто при використанні як основи для їх створення сірих чавунів з кулястим графітом. Особливий інтерес викликає морфологія та розподіл в структурі виливків включень на основі міді. Разом із звичайними дрібними включеннями мідистої фази, в таких чавунах спостерігається утворення оболонки навколо первинних кристалітів графіту. Такий структурний стан Cu-чавунів обумовлює якісну зміну як експлуатаційних, так і технологічних властивостей ЛКМ [13,14].

У даній роботі приведені результати досліджень морфології, структури і характеру розподілу мідистих включень в легованих міддю сірих чавунах з компактним графітом з метою встановити їх фізико-механічну природу і причини утворення різних за морфологією включень на основі міді.

Дослідження проводили на випробуваних сплавах, в яких вміст міді, у виливках, знаходився в межах 6...12 % мас. При цьому вміст традиційних елементів чавунів був наступним: C – 2,8...3,1 %; Si – 2,7...3,2 %; Mn – 0,2...0,4 %; S, P \leq 0,02 %. Основним завданням експерименту було виявлення структурного стану різних за своєю формою включень ϵ -фази. Дослідження

виконували за допомогою оптичних мікроскопів МБС-10, МИМ-10М, електронного мікроскопа ЭМ125К і рентгенівського мікроаналізатора РЭММА-102.

Дослідження показали, що в отриманих Cu-чавунах присутні три типи включень ϵ -фази: дрібні краплеподібні виділення; ліквацийні включення довільної форми; потовщена оболонка навколо первинних кристалітів графіту з наявністю дрібних включень неметалевої природи (графіт, сульфід, оксиди). Останній тип включень має порівняно великі розміри та форму близьку до кулястої. Макроаналізом встановлено (рис. 1), що отримані із застосуванням термочасової обробки високомідисті чавуни характеризуються рівномірним розподіленням подібних включень у структурі виливків.

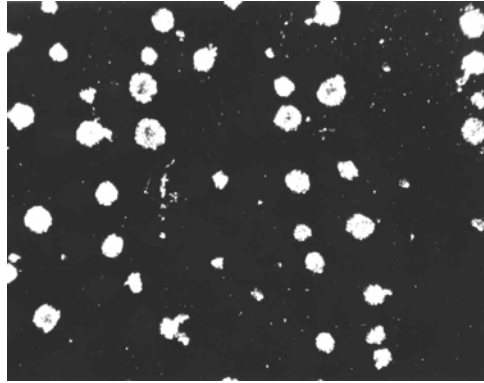


Рис. 1. Макроструктура виливок високомідистого чавуну (8...10 % Cu), x20.

На появу дрібних краплеподібних включень ϵ -фази в Fe-C сплавах вказують автори багатьох робіт [4, 8-12]. За даними Лемба [9] виділенню крапель ϵ -фази сприяє магній, знижуючи розчинність міді в чавуні як в рідкому, так і твердому станах. У роботі [11] вказується на можливе розшарування в залізовуглецевій рідині з надлишком міді, особливо у присутності домішок ($>0,03$ % Si). На появу дрібних кулястих включень ϵ -фази вказує, також, Г.І.Сільман [10], що спостерігається вже при 1,5 % Cu в чавунах з високим вуглецевим еквівалентом ($>3,0$ % Si).

У мідистих сталях мідь ліквує із збагаченням міждендритного простору первинного твердого розчину. У досліджуваних сплавах включення ϵ -фази ліквацийного походження присутні у всіх дослідних зразках. Проте слід зазначити, що у виливках, в яких з'являється оболонка ϵ -фази навколо первинного графіту (Cu $>8,0$ % мас.), ліквацийних включень стає менше. Слід припустити, що утворення потовщеної мідистої оболонки викликає значне збіднення рідкого розплаву міддю. Це зменшує вірогідність розвитку зональної ліквациї міді. З подальшим підвищенням змісту міді в Cu-чавунах (Cu $>12,0$ % мас.) кількість ліквацийних включень ϵ -фази знов збільшується.

Найбільший інтерес викликає поява оболонки ϵ -фази навколо первинних кристалітів графіту. Така морфологічна особливість високомідистої фази вносить значні зміни до загальних уявлень про структурний стан сірих чавунів. По суті, в структурі Cu-чавуна присутні нові кулясті включення "графіт + ϵ -фаза" ($\Gamma + \epsilon$), природа яких істотно відрізняється від металевої матриці, графіту та окремих включень мідистої фази. При цьому спостерігається стрибкоподібне підвищення зносостійкості Cu-чавунів в умовах тертя ковзання [13]. Вивчаючи непротравлену поверхню шліфів, виявили численні мікровиділення графіту в мідистій оболонці. Крім того, тут присутні сульфідні та оксидні включення. Розміри кулястих включень $\Gamma + \epsilon$ коливаються в межах 150...200 мкм, що встановлено послідовним зішліфовуванням поверхні шліфа.

Подальші дослідження ϵ -фази проводили після її травлення. При цьому складнощі виявлення її структури при світловій мікроскопії, вимагали пошуку спеціальної методики, яка полягала, перш за все, в різних способах дії на включення ϵ -фази. Дослідження проводили на краплеподібних і ліквацийних включеннях мідистої фази, без наявності різного роду неметалевих включень, що спрощувало виявлення її будови.

При травленні ϵ -фази випробовували різні травники, проте якнайкращі результати були отримані при використанні реактиву Грарда [14]. Дія такого травника на структурно вільні включення ϵ -фази показана на рис. 2. Як видно з представлених фотографій краплеподібні включення ϵ -фази не характеризуються полікристалічною будовою, що підтверджується

використанням інших травильників для вивчення міді та її сплавів. Це дозволяє припустити, що структурно вільні включення мідистої фази в Cu -чавунах кристалізуються з одного центру і є монокристалічними. На користь такого припущення говорять результати травлення ϵ -фази тим же реактивом після відпалу литих зразків (рис. 3), а також пластичної деформації. У ϵ -фазі нормалізованих зразків з'являються межі зерен. Це викликано структурною релаксацією, що пов'язана з розвитком процесів дифузії та переміщенням дислокаційних дефектів за температур аустенізації. Такий процес особливо посилюється при пластичній деформації ϵ -фази (мал. 3, б), що викликано фрагментацією монокристала, характерною для процесів рекристалізаційного відпалу.

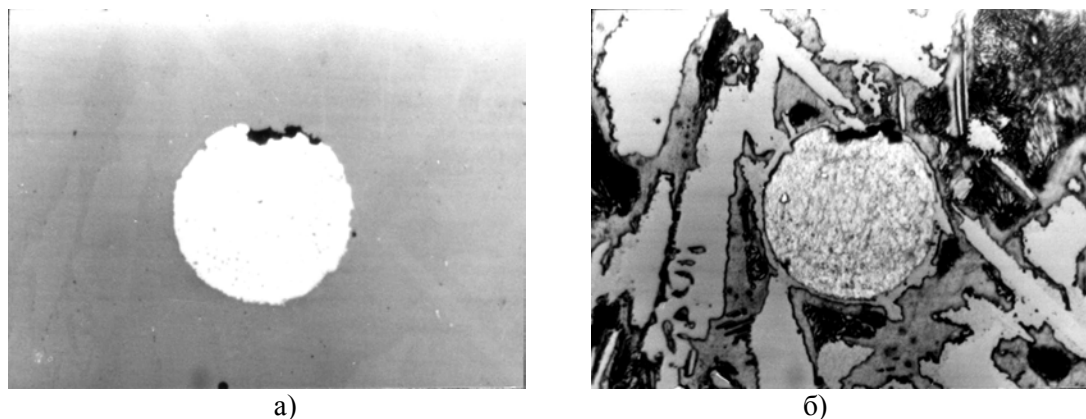


Рис. 2. Морфологія структурно вільних мідистих включень у виливках високомідистих чавунів. $\times 950$. а – до травлення, б – після травлення.

Аналіз цих та отриманих раніше результатів дозволяє наблизитись до істинних причин утворення різних за формою включень ϵ -фази у високомідистих чавунах.

Першою умовою є наявність флуктуацій в рідкому розплаві Cu -чавунів, які пов'язані із збагаченням деяких об'ємів Fe-C рідини міддю. Розвиток такої флуктуаційної ситуації приводить до переходу металеві системи в нерівноважний стан і подальшого локального мікророзшарування, тобто до утворення емульсії. Це обумовлює появу крапель мідистої рідини в розплаві розроблених ЛКМ з вмістом міді понад 6 % мас. Велику роль, при цьому, відіграють кінетичні умови кристалізації, що у свою чергу впливає на можливі розміри крапель і кінцеві результати диференціювання системи. При вивченні структури загартованих з розплаву проб чавунів встановлено, що останні характеризуються, практично, монодисперсністю емульсії. такий стан емульсії властивий чавунам з вмістом міді 6...10 % мас. Стійкість емульсійного стану і усунення можливих причин ліквідації та седиментації міді є наслідком ефекту борботації розплаву при модифікуванні магнієвими лігатурами, а також виплавка ЛКМ в індукційних печах, де забезпечується інтенсивне перемішування розплаву.

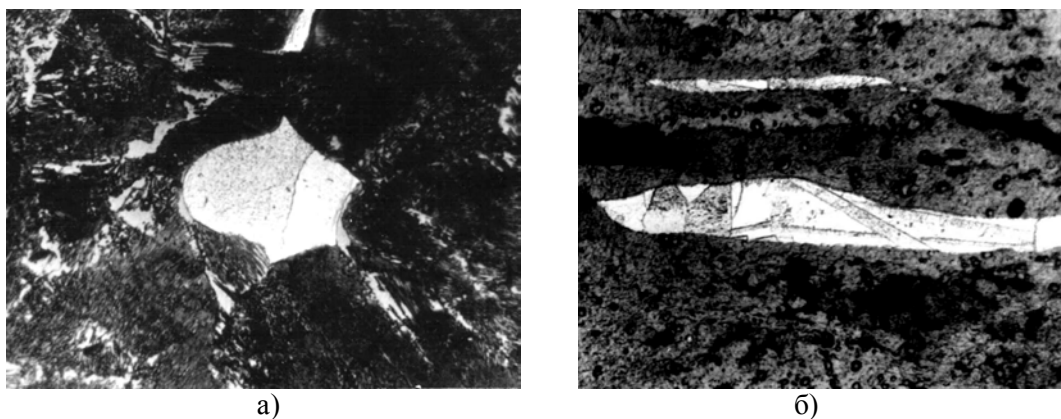


Рис. 3. Структурно вільні включення ϵ -фази нормалізованого (а) та пластично деформованого чавуну після рекристалізаційного відпалу (б). $\times 950$.

Третій тип високомістих включень ϵ -фази пов'язаний з існуванням в розплавах сірих чавунів графітної фази чи мікровключень неметалевої природи з високою температурою плавлення. Формування потовщеної оболонки ϵ -фази навколо первинних кристалітів графіту (рис. 4), при затвердінні виливків, скоріше за все, є результатом перитектичної реакції. За структурним станом ці включення істотно відрізняються від двох перших. Високомідиста оболонка навколо графіту, як показують результати металографічних досліджень, містить у собі численні дрібні включення графіту, рівномірно розподілені в її об'ємі. Результатом виділення тут дисперсних графітних кристалітів може бути значна насиченість атомами вуглецю аустенітної оболонки, що охоплювала раніше кулястий графіт. У результаті нерозчинності вуглецю в міді при перитектичній реакції створюються умови для рівномірного виділення дрібнодисперсних включень графіту в ϵ -фазі. Таким чином, навколо первинних кристалітів графіту кулястої форми утворюється потовщена оболонка, що складається із суміші фаз: $\epsilon + \Gamma$. Основу такої оболонки, що визначає більшість властивостей останньої, складає високомідиста ϵ -фаза.

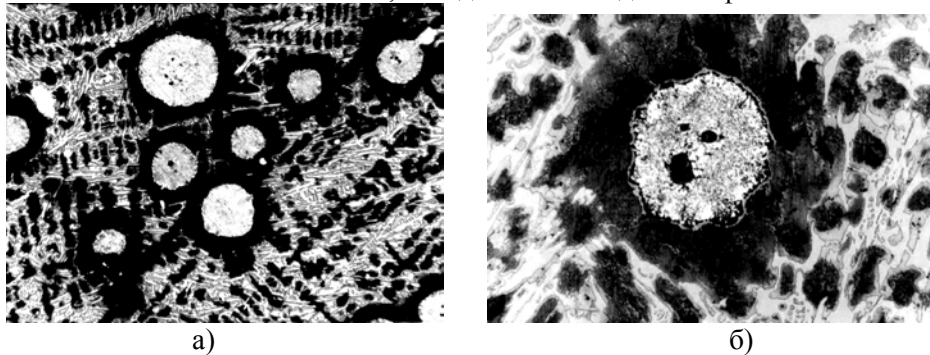


Рис. 4. Структурно вільні включення ϵ -фази нормалізованого (а) та пластично деформованого чавуну після рекристалізаційного відпалу (б). $\times 950$.

При кристалізації навколо оболонки аустеніту, що охоплює графіт, підтримується постійний градієнт концентрацій. Розплав, що контактує з аустенітною оболонкою, збагачений атомами вуглецю, внаслідок їхньої інтенсивної дифузії до графітного включення через аустеніт. Це сприяє надходженню до границі "аустеніт – розплав" атомів міді з утворенням тут мідистої рідини. Таким чином, графітне включення з аустенітом додатково охоплюється оболонкою рідкої міді. Оскільки дифузія вуглецю через мідну оболонку неможлива, подальший процес кристалізації супроводжується виродженням росту кулястого графіту в центрі такої "конструкції". При цьому створюються умови для розвитку перитектичної реакції: $A + \text{Ж}_\epsilon = \epsilon$. З огляду на добре відомі [15] особливості механізму перитектичного перетворення, слід вважати, що, в подальшому, така фаза буде насичена атомами заліза. Дослідження виливків ЛКМ підтверджують це: мікрорентгеноаналізом встановлена присутність в оболонці високомідистої ϵ -фази заліза на рівні 4...6 % мас (табл. 1). Подальший ріст кулястого графіту вироджується в наслідок окупації первинного графітного кристаліту міддю. Але кристалізація графітної фази в місцях утворення комплексів $\Gamma + \epsilon$ продовжується за механізмом формування графітної евтектики. Це пояснює досить великі розміри оболонки мідистої фази навколо кристалітів графіту, а також порівняно рівномірне розподілення включень $\Gamma + \epsilon$ у структурі виливків.

Таблиця 1

Вміст елементів в структурі ЛКМ

Назва елементу	Вміст елементів за фазами, % мас.		
	оболонка ϵ -фази	ϵ -фаза у вигляді крапель та ліквідаційних включень	металева матриця
Fe	4,475	1,598	89,318
Cu	94,633	94,347	7,825
Si	0,462	0,180	1,478
Mn	0,162	0,668	0,460
S	-	2,344	0,001
P	0,101	0,100	0,015

Таким чином, в розроблених ЛКМ можна виділити два різних за механізмом утворення, типи включень ε -фази: структурно вільні включення (краплі мідистої фази або ліквати) і оболонка ε -фази навколо первинних кристалітів графіту (сфероїди $\Gamma + \varepsilon$). Відмінності в механізмі утворення обумовлює різний фізико-хімічний стан таких включень, що можна оцінити за даними таблиці 1. Формування оболонки високомідистої фази як результат монотектичної реакції приводить до більшої розчинності в ній заліза, що підвищує твердість останньої. Всі типи включень мідистої фази, за хімічним складом, можна віднести до добре відомих триботехнічних сплавів - бронз. Крім того, сфероїди $\Gamma + \varepsilon$ за структурою є складними утвореннями, що являють собою механічну суміш " $\Gamma + \varepsilon +$ неметалеві включення".

Важливу роль при кристалізації високомідистих чавунів грає один з основних компонентів - вуглець. Регулюючи його форму прояву можна кардинально міняти механізм виділення високомідистої фази. Зокрема, одним з науково обґрунтованих принципів може бути введення нерівноважних станів, пов'язаних з появою великого числа первинних кристалітів графіту. При цьому створюються умови, що підсилюють біфуркаційну картину в легованих міддю сірих чавунах і, зрештою, відкривають можливість для створення нового класу литих композиційних матеріалів ендегенного походження на основі сірих чавунів.

1. Бобро А.Ю., Бобро Ю.Г. Сьогодення і майбутнє чавунів як ливарних композитних матеріалів.// Ідея.- № 4-5.- 1996/1997.- С.263-277.
2. Бобро Ю.Г., Бобро А.Ю., Тихонович В.И., Виноградова О.И. Деякі аспекти синергетики в трибології чавунів (огляд).// МОМ.- 1997.- № 1.- С.3-8.
3. Кириевский Б.А., Изюмова Т.К. Хромистый чугун оптимизация состава и структуры.// МЛУ.- 1994.- № 4-5.- С.19-27.
4. Ильченко В.Д., Марковский Е.А., Хоружий В.Я. Особенности структурного состояния антифрикционных сплавов на базе системы железо-медь, легированных серой и фосфором.// Процессы литья.- 2000.- № 2.- С.69-75.
5. Христенко В.В., Кириевский Б.Л. Расчёт параметров уравнений равновесия между жидкими фазами в системах с областью несмешиваемости в жидком состоянии.// Процессы литья.- 1999.- № 4.- С. 3-11.
6. Пригожин И. От существующего к возникающему. Пер. с англ. Под ред. Ю.Л.Климонтовича.- М.: Наука, 1985.- 327 с.
7. Полак Л.С., Михайлов А.С. Самоорганизация в неравновесных системах.- М.: Наука, 1983.- 287 с.
8. Lorig C.H., Adams R.R. Copper as an alloying element in steel and cast iron, New York, 1948.
9. Лемб Р.М. Влияние меди на свойства магниевого чугуна. Пер. с франц./ Congres intenational of castings, Paris, 1953.
10. Сильман Г.И., Тейх В.А., Сосновская Г.С. Медь в отливках из чугуна с пластинчатым и шаровидным графитом.// Литейн. пр-во.- 1975.- №10.- С.8-9.
11. Репина Н.И., Лев И.Е., Яценко А.И. Особенности фазовых переходов и ликвация меди в сплавах Fe-C-Cu/ Структура и свойства чугуна и стали.- М.: Металлургия, 1967.- т.26.- С.62-70.
12. Бобро Ю.Г., Платонова Л.А. Некоторые особенности микроструктуры высокопрочных чугунов, легированных медью.// Сб. Новое в металлографии чугуна. Киев: ИПЛ, 1981.- С.94-99.
13. Бобро Ю.Г., Дмитриук Н.В., Гусачук Д.А. Особенности структуры и свойств высокомедистых чугунов с шаровидным графитом.// Литейное пр-во.- 1997.- №10.- С.10-12.
14. Справочник по металлографическому травлению. Беккерт М., Клемм Х. Пер. с нем.- М.: Металлургия, 1979.- 336 с.
15. Калінушкін Є.П., Доморацький В.А., Балакін О.А. Розвиток уявлень про перитектичну кристалізацію сплавів на основі заліза.// Металознавство та обробка металів. - 2001, № 3. - С.23-30.