

УДК 669.017.03

**ВЛИЯНИЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ЗАКАЛКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ
ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ
ВЫСОКОХРОМИСТЫХ ЧУГУНОВ**

В.З. Куцова, А.В. Кравченко, М.А. Ковзель

Национальная металлургическая академия Украины

Украина – это промышленный центр, производящий валки для внутреннего и внешнего рынка. При росте объема выпуска повышается давление на валки, которые выходят из строя по причине износа поверхности. Увеличить срок службы этих изделий можно за счет формирования структуры матрицы, обладающей более высокой способностью аккомодировать энергию микроудара, но без значительной пластической деформации. Как показали исследования Х. Бгадешиа, Ю.Н. Тарана, В.И. Большакова такой структурной составляющей является бейнит. Также при производстве материала рабочего слоя необходимо использовать дорогостоящие и дефицитные легирующие элементы. Однако проблема экономии ресурсов и энергосбережения стоит в Украине очень остро. Поэтому разработка нового экономнолегированного материала для прокатных валков, который обеспечит высокие механические свойства и износостойкость, является чрезвычайно актуальной задачей, потому что это приведет к удешевлению изделий и повышению срока их службы.

В работе исследовали высокохромистый чугун для композитных прокатных валков с 21,0–21,4% Cr, полученных методом электрошлаковой наплавки, а также экономнолегированный чугун 280X19ГНМ. Химический состав исследуемых чугунов приведен в таблице 1.

Распределение легирующих элементов между фазами и структурными составляющими чугунов изучали с помощью электронного микроскопа JSM-840 с системой микроанализа “Link-860/500” (фирма “Link Analytical”, Англия).

Карбидный анализ осуществляли электролитическим методом в электролите из 7,5 KCl, растворе 0,5% лимонной кислоты в воде, который используется для углеродистых, малоуглеродистых, перлитных и мартенситных сталей. Режим электролиза следующий: $i = 0,02–0,05 \text{ A/cm}^2$, $t = \text{от } -5 \text{ до } 0^\circ\text{C}$ [1; 2].

Идентификацию фаз в исследованных чугунах проводили методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3М в FeK_α излучении.

Испытания на ударно-абразивное изнашивание высокохромистых чугунов в литом и термообработанном состоянии проводили при комнатной и повышенной (200°C) температурах на специально сконструированной установке в среде чугунной и стальной дроби [3].

Значения микронапряжений в ОЦК решетке феррита устанавливались с помощью соотношения:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{1}{4} \beta_2 (n_2) \times \text{ctg} \theta_2, \quad (1)$$

где θ – угол отражения анализируемой интерференции (обычное условие – $2\theta_2 > 90^\circ$);

Таблица 1

Химический состав исследованных чугунов

Наименование чугуна	Содержание легирующих элементов, в % по массе						
	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	
Чугун, полученный методом ЭШН	3,0-3,4	21,0-21,4	0,8-1,2	1,2-1,6	0,5-0,9	0,6-1,0	
Экономнолегируемый чугун 280Х19ГНМ	2,6-3,0	19,0-19,4	0,7-1,1	0,7-1,1	0,8-1,2	0,45-0,85	

β_2 – физическое уширение интерференции или ее доли n_2 , определяемое высоким уровнем значений $\Delta a/a$.

Плотность дислокаций ρ в феррите рассчитывали по известной формуле, выведенной из теоретических построений М.А. Кривоглаза [4; 5]:

$$\rho = \frac{4}{5} \times \frac{\beta_2^2}{\text{tg}^2 \theta_2 \times b^2}, \quad (2)$$

где b – модуль вектора Бюргерса.

Режимы термической обработки для исследуемого чугуна подбирали в соответствии с режимами, разработанными ранее для высокохромистых чугунов и С-образной диаграммой (табл. 2) [6].

Таблица 2

Режимы термической обработки исследуемого высокохромистого чугуна

№ режима	Термическая обработка
1	Тауст=950°C, тауст=1ч; Тизот=350°C, тауст=1 ч 30 мин
2	Тауст=950°C, тауст=1ч; Тизот=350°C, тауст=3 ч
3	Тауст=1050°C, тауст=1ч; Тизот=350°C, тауст=1 ч 30 мин
4	Тауст=1050°C, тауст=1 ч; Тизот=350°C, тауст=3 ч

На основании огромного массива данных по распределению легирующих элементов между фазами и структурными составляющими на всех этапах термической обработки было установлено оптимальное процентное соотношение хрома и молибдена для данного чугуна: при уменьшении содержания хрома до 19%, содержание молибдена можно уменьшать до 0,9% с сохранением высоких значений твердости. Это позволило определить состав экономнолегированного чугуна (табл. 1) [7].

Условия эксплуатации прокатных валков включают воздействие высоких температур. В связи с этим принципиально важным является изучение влияния повторного нагрева на структуру и свойства исследуемого чугуна.

Повторные нагревы вызывают развитие коррозионных поражений в виде темных областей, располагающихся на границе раздела эвтектический карбид – продукты распада аустенита. По мере развития коррозионных процессов поражения распространяются в глубь карбида и продуктов распада аустенита.

По результатам локального рентгеноспектрального анализа в образцах в литом состоянии после повторного нагрева выявлены включения с повышенным содержанием молибдена (35–43%) и марганца (18–41%) [8]. Для уточнения наличия карбидов и интерметаллидов, содержащих Мо и Мп, проведен карбидный анализ.

Полученный карбидный осадок анализировали рентгеноструктурно. На рисунке 1 приведены участки дифрактограмм карбидного осадка образцов чугуна с содержанием хрома 21,0–21,4% в литом состоянии после повторного

нагрева. На дифрактограмме образцов, прошедших повторный нагрев при $T=680^{\circ}\text{C}$ (рис. 1а), присутствуют интерференции карбидов $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$, Fe_3C и небольшое количество $(\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$. Анализ дифрактограммы образцов, прошедших повторный нагрев при $T=480^{\circ}\text{C}$, выявляет в их структуре наряду с карбидами $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$, Fe_3C и Cr_{23}C_6 карбид Mo_2C (рис. 1б). Также в обоих случаях были обнаружены интерметаллиды типа FeCr и Fe-Cr-Mo . Интерметаллиды (σ -фаза) и карбиды Mo_2C , обнаруженные в структуре чугунов после повторного нагрева, играют роль зародышей коррозионных повреждений при повторных нагревах. В то же время σ -фаза, обладающая высокой хрупкостью, играет роль концентраторов напряжения и способствует зарождению трещин в процессе эксплуатации валков.

Несмотря на то, что локальный рентгеноспектральный анализ в термообработанных образцах также обнаружил скопления атомов Fe , Cr , Mo , Mn и Ni , карбидный анализ не выявил их интерференций на дифрактограммах. Вероятно, отсутствие дополнительных фаз в структуре термообработанных чугунов является еще одним фактором повышения жаростойкости в сравнении с литым состоянием.

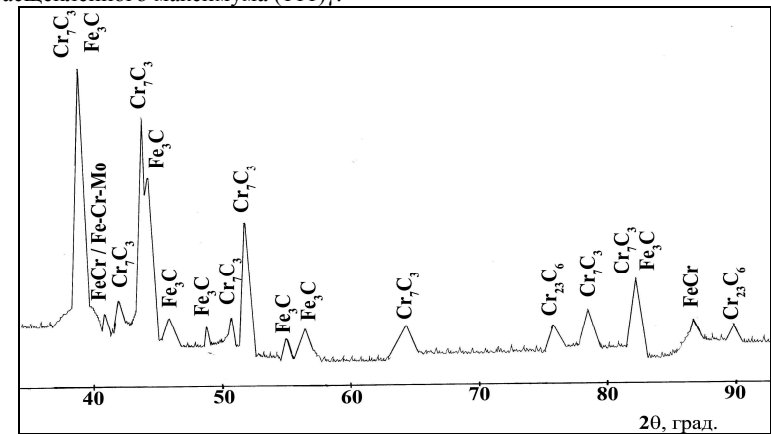
Максимально приближая исследования к реальным условиям работы прокатных валков, мы посчитали целесообразным провести испытания на ударно-абразивное изнашивание для уточнения показателей свойств и оптимального режима термической обработки.

Рентгеноструктурный анализ позволил выявить ряд существенных особенностей формирования структуры чугуна с содержанием хрома 21,0–21,4% после термической обработки, а также ударно-абразивного изнашивания.

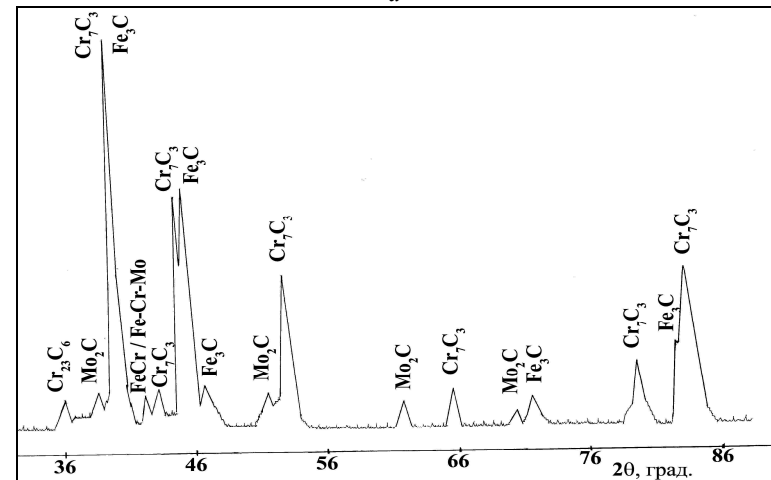
Анализ дифрактограмм образцов, подвергавшихся изотермической закалке в бейнитной области при температуре 350°C , выявил наличие двух дифракционных максимумов в области $2\theta \approx 51^{\circ}$, соответствующих линии $(111)\gamma$ (рис. 2). Этот факт свидетельствует о наличии в структуре матрицы, сформировавшейся в течение реализации вышеуказанного температурно-временного интервала, аустенита разного генезиса, отличающегося по параметру решетки и, соответственно, содержанию углерода и легирующих элементов.

Представляется логичным предположить, что первый максимум соответствует аустениту, насыщенному углеродом в результате $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения. А второй максимум, расположенный на больших углах ($\sim 51,5^{\circ}\text{C}$), соответствует аустениту, незатронутому превращением, с концентрацией углерода близкой к исходной. Этот вывод удовлетворительно коррелирует с результатами металлографических исследований, выявившими наличие участков аустенита, не затронутого превращением, в структуре матрицы [9]. Обнаруженный экспериментальный факт хорошо согласуется с работой Бгадешиа [10], в которой автор моделирует кинетику бейнитной реакции с учетом неоднородности аустенита по углероду в низкоуглеродистых конструкционных сталях. На начальном этапе развития первой стадии превращения аустенит с повышенным содержанием углерода

расположен между субъячейками α -фазы бейнита и в виде прослоек между пластинами ферритного бейнита. Не затронутый преобразованием аустенит, обогащенный легирующими элементами и с исходной концентрацией углерода, расположен между бейнитными агрегатами, по периферии дендритов аустенита и в эвтектике (рис. 3). С развитием реакции в глубь аустенита изменяется количественное соотношение аустенита, обогащенного и обедненного углеродом, о чем свидетельствует изменение интенсивности расщепленного максимума (111)у.



a



б

Рис. 1. Участки дифрактограмм карбидного осадка образцов чугуна с содержанием хрома 21,0–21,4% в литом состоянии после повторного нагрева при: а – $T=680^\circ\text{C}$; б – $T=480^\circ\text{C}$.

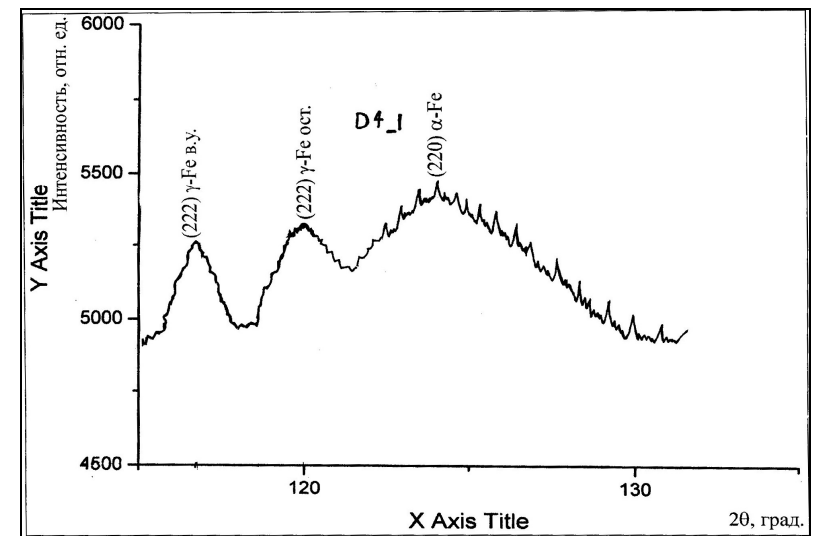
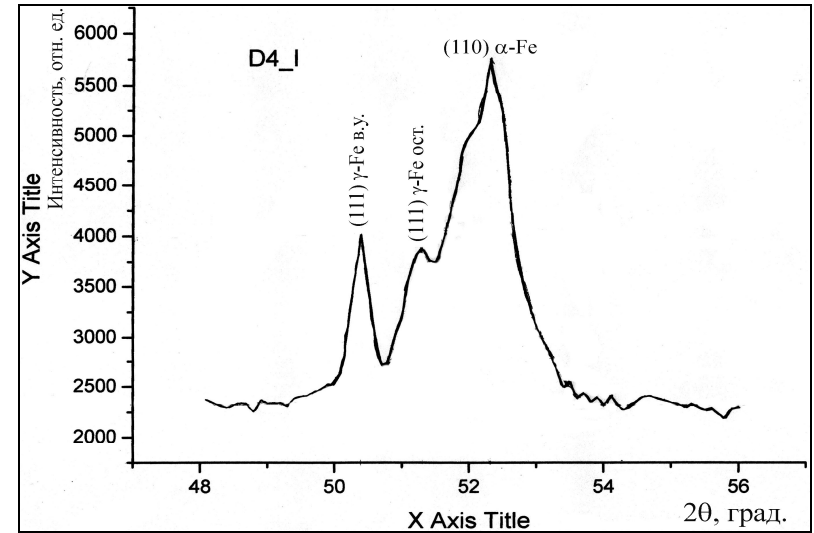


Рис. 2. Участки дифрактограмм чугуна с содержанием хрома 21,0–21,4%, изотермически закаленного на бейнит.

Возможность существования двух типов аустенита в структуре сталей и в матрице высокопрочного чугуна, изотермически закаленного на бейнит, достаточно широко обсуждается в литературе [10–12]. Что касается высокохромистых белых чугунов, то информация о существовании двух

типов аустенита в матрице этих чугунов в доступной нам литературе отсутствует. Полученные в работе результаты являются прямым экспериментальным подтверждением расслоения аустенита в процессе бейнитного превращения.

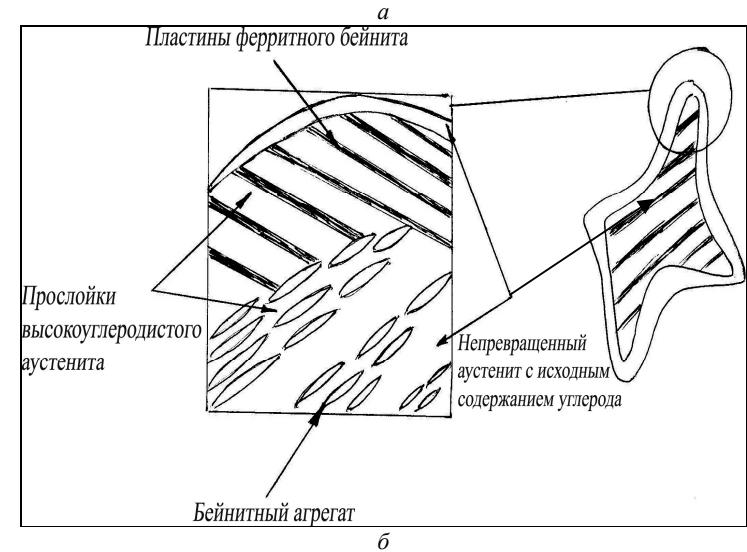
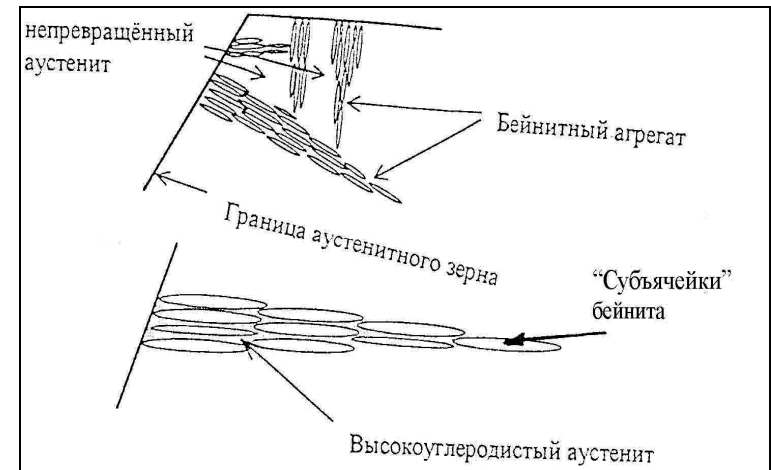


Рис. 3. Схемы расположения остаточного аустенита в бейнитной структуре: а – в легированных сталях [10]; б – в высокохромистом чугуне.

Также было проведено сопоставление межплоскостных расстояний (d), полученных от карбидного осадка и аустенита в интервале углов $2\theta=40-50^\circ$, из чего следует, что d аустенита ни в одном случае не совпадает с d карбида (табл. 3, 4), что является убедительным доказательством наличия высоко- и низкоуглеродистого аустенита в структуре чугуна.

Таблица 3
Значения относительных интенсивностей и межплоскостных расстояний карбидного осадка высокохромистого чугуна

Номер интерференции в интервале углов $2\theta=40-50^\circ$ (CuK α)	Фаза	I/I $_1$, %	d_{HKL} , Å	HKL
1	σ -FeCr	14,5	2,2012	410
2	Cr $_7$ C $_3$	18,2	2,1609	202
3	Cr $_7$ C $_3$	81,8	2,0688	421
4	Fe $_3$ C	60,0	2,049	022; 103
5	Fe $_3$ C	12,7	1,989	211
6	Fe $_3$ C	9,1	1,879	122

Таблица 4
Значения d_{111} высокоуглеродистого аустенита после термической обработки по различным режимам

Состояние	d_{111} , Å
Режим термообработки - 1	2,110
Режим термообработки - 2	2,102
Режим термообработки - 3	2,110
Режим термообработки - 4	2,111

Из анализа таблиц 5 и 6 видно, что после ударно-абразивного износа параметры тонкой структуры феррита ($\Delta a/a$ – микронапряжения, ρ – плотность дислокаций, см $^{-2}$) возрастают. Максимальные значения микронапряжений и плотности дислокаций в структуре чугуна с содержанием хрома 21,0–21,4% наблюдаются после термообработки по режиму $T_{\text{ауст}}=950^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{ауст}}=1$ ч, $T_{\text{изот}}=350^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{изот}}=1$ ч 30 мин, в экономнолегированном чугуне 280X19ГНМ – по режиму $T_{\text{ауст}}=1050^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{ауст}}=1$ ч, $T_{\text{изот}}=350^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{изот}}=1$ ч 30 мин.

Бейнитная матрица, сформировавшаяся в результате изотермической обработки, максимально прочно удерживает карбиды в условиях ударных нагрузок или нагружения абразивными частицами, обеспечивает минимальные деформации, не допуская растрескивания и выкрашивания карбидов.

Таблица 5
 Параметры кристаллической решетки аустенита и тонкой структуры феррита в образцах чугуна с содержанием хрома 21,0–21,4%

Состояние	a_γ по (111) $_\gamma$		Параметры тонкой структуры			
	высокоуглеродистый аустенит	непревращенный аустенит	$\Delta a/a \times 10^{-3}$	до износа	после износа	$\rho \times 10^{11}, \text{см}^{-2}$
Литое состояние						
$T_{\text{ауст}}=950^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{ауст}}=1 \text{ ч}$, $T_{\text{феррит}}=350^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{феррит}}=1 \text{ ч}$ 30 мин	3,655 3,667	3,601 3,601	2,03 3,47	2,60 9,68	3,21 7,31	5,27 9,39
$T_{\text{ауст}}=1050^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{ауст}}=1 \text{ ч}$, $T_{\text{феррит}}=350^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{феррит}}=1 \text{ ч}$ 30 мин	-	3,601	2,13	5,41	0,35	2,28

Таблица 6
 Параметры кристаллической решетки аустенита и тонкой структуры феррита в образцах экономнолегированного чугуна 280Х19ГНМ

Состояние	a_γ по (111) $_\gamma$		Параметры тонкой структуры			
	высокоуглеродистый аустенит	непревращенный аустенит	$\Delta a/a \times 10^{-3}$	до износа	после износа	$\rho \times 10^{11}, \text{см}^{-2}$
Литое состояние						
$T_{\text{ауст}}=950^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{ауст}}=1 \text{ ч}$, $T_{\text{феррит}}=350^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{феррит}}=1 \text{ ч}$ 30 мин	3,638 3,648	- 3,585	2,10 7,78	- 12,47	0,34 4,72	0,29 12,13
$T_{\text{ауст}}=950^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{ауст}}=1 \text{ ч}$, $T_{\text{феррит}}=350^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{феррит}}=3 \text{ ч}$	3,641	3,588	6,80	9,57	3,61	7,14
$T_{\text{ауст}}=1050^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{ауст}}=1 \text{ ч}$, $T_{\text{феррит}}=350^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{феррит}}=1 \text{ ч}$ 30 мин	3,645	-	6,22	12,82	3,02	12,82
$T_{\text{ауст}}=1050^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{ауст}}=1 \text{ ч}$, $T_{\text{феррит}}=350^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{феррит}}=3 \text{ ч}$	3,656	-	7,72	9,39	4,65	6,88

ВЫВОДЫ

1. Впервые установлена зависимость уровня твердости высокохромистых чугунов от структурных параметров и продолжительности изотермической выдержки. Это позволило целенаправленно установить оптимальный состав легированного сплава 280Х19ГНМ (2,6–3,0% С, 19,0–19,4% Cr, 0,7–1,1% Ni, 0,7–1,1% Mo, 0,8–1,2% Mn, 0,5–0,9% Si) с сохранением высоких значений механических свойств и износостойкости.

2. Впервые экспериментально выявлено, что в процессе бейнитной реакции в высокохромистых чугунах в структуре металлической матрицы формируется два типа аустенита, которые отличаются по параметру решетки, содержанию углерода и легирующих элементов. Первый высокоуглеродистый аустенит формируется вследствие $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения, второй – метастабильный, распад которого обеспечивает поверхностное упрочнение изделий в процессе эксплуатации. Это позволило подтвердить существующие представления о наличии "верхнего" безкарбидного бейнита, который обеспечивает высокие показатели ударной вязкости и износостойкости.

3. Впервые показано, что изотермическая обработка на бейнит обеспечивает минимизацию ликвации в исследуемом высокохромистом чугуне, развитие микронапряжений и увеличение плотности дислокаций в α -фазе бейнита.

Литература

1. Лев И.Е. Карбидный анализ чугуна / И.Е. Лев. – Х.: Metallurgizdat, 1962. – 180 с.
2. Физико-химический фазовый анализ сталей и сплавов / Лашко Н.Ф., Заславская Л.В., Козлова М.Н. и др. – [2-е изд.]. – М.: Metallurgiya, 1978. – 336 с.
3. Закономерности формирования структуры и свойств высокохромистого чугуна в процессе ударно-абразивного износа / В.З. Куцова, М.А. Ковзель, А.В. Кравченко и др. // Строительство, материаловедение, машиностроение. – 2008. – Вып. 42. – Ч.2. – С. 101–111.
4. Горелик С.С. Рентгенографический и электронографический анализ металлов / Горелик С.С., Расторгуев А.Н., Скаков Ю.А. – М.: Metallurgiya, 1963. – 218 с.
5. Металловедение и термическая обработка стали: справочник в 3 т. / Под ред. М.Л. Бернштейна, А.Г. Рахштадта. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Metallurgiya, 1991. Т.1: Методы испытаний и исследований: в 2 кн., кн. 1 / Б.А.Клыпин и др. – 1991. – 303 с.
6. Структура, фазовый состав и свойства высокохромистого чугуна для композитных валков после изотермической выдержки / В.З. Куцова, А.Ю. Куцов, М.А. Ковзель и др. // Education – Investments – Research & Development: AFES2006 Davos Forum July 4-10, 2006: proceedings. – Davos (Switzerland), 2006. – P. 82-92.

7. Features of structure formation and kinetics of bainite transformation in high chromium cast irons / V.Z. Kutsova, M.A. Kovzel', A.V. Kravchenko та ін. // *Advances in Metallurgical Processes and Materials: International Conference*. May 27-30. 2007: proceedings. – Dnipropetrovs'k (Ukraine), 2007. – Vol. 2. – P. 150–160.

8. Куцова В.З. Влияние повторного нагрева на распределение легирующих элементов в высокохромистом чугуна / В.З. Куцова, М.А. Ковзель, А.В. Кравченко // VIII Уральская школа-семинар металловедов – молодых ученых, 26–30 ноября 2007 г.: тезисы докл. – Екатеринбург (Россия), 2007. – С. 55–58.

9. Bhadeshia H.K.D.H. Kinetics of bainite / H.K.D.H. Bhadeshia // *Metallurgical Transactions*. – 2003. – P. 260.

10. ASTM – 8 Tentative Specifications for ADI, 1986.

11. Gundlach R. ADI Combines Strength with Toughness and Ductility / R. Gundlach, J. Janowak // *Metal Progress*. – July 1985. – P. 19.

12. Schissler J.M. SEM Study of the Influence of Intercellular Segregation on the ADI Structure / J.M. Schissler, J.P. Chobaut // 22 International Metallurgy Congress, 17–19 May 1988. – Bologna, Italy, 1988.