

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МЕДИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА
ВЫСОКОХРОМИСТЫХ ЧУГУНОВ****Т. С. Скобло, В. М. Власовец, О. Ю. Ключко, *С. Н. Попов,
*В. Я. Погорелов, *Ю. Б. Чебаненко***Харьковский национальный технический университет
сельского хозяйства им. П. Василенко, г. Харьков*** Лутугинский государственный научно-производственный
валковый комбинат, г. Лутугино, Луганская обл.*

Введение. Высокохромистые чугуны – материал, отличающийся высокими эксплуатационными свойствами, часто используемый для изготовления деталей машиностроения и металлургического оборудования. Это сложные многокомпонентные сплавы, поэтому необходимо учитывать целый ряд особенностей влияния легирующих элементов на природу образующихся в таких сплавах фаз, а также процессы, протекающие как при кристаллизации, так и при термической обработке. Одним из существенных недостатков такого материала является наличие большой доли остаточного аустенита. Его выделения зависят не только от условий кристаллизации отливки, но и от химического состава [1], влияния легирующих добавок. Ввод дополнительных карбидообразующих элементов в небольших количествах обеспечивает образование карбидов и уменьшает долю остаточного аустенита уже в литом состоянии [2]. Влияние меди, графитизирующего и аустенитизирующего элемента, на структуру и свойства чугунов рассмотрено в литературе [3–6]. Комплексное легирование аустенита белых износостойких чугунов сильными карбидообразующими элементами (Cr, Mo, W) и элементами, расширяющими γ -область (Cu, Mn), в наибольшей степени затрудняет диффузию углерода и самодиффузию железа, активно тормозя распад аустенита в перлитной области [3]. В некоторых работах [4; 5] сообщается, что присутствие меди способствует формированию микроструктуры, состоящей из раздробленных карбидов. Однако исследований относительно влияния графитизирующих добавок, в частности меди, на уменьшение доли остаточного аустенита и повышение технологичности высокохромистых чугунов при производстве и эксплуатации массивных отливок практически нет.

Методика проведения исследований. Поскольку валки из высокохромистого чугуна подвергаются термической обработке, методический подход основан на сопоставлении литого состояния металла и термообработанного. При проведении исследований использовали современные методы: микроструктурный и микрорентгеноспектральный анализы, измерение микротвердости.

Целью данной работы является рассмотрение проблемы уменьшения доли остаточного аустенита путем оптимизации химического состава, дополнительного легирования химическими элементами, термической обработкой, обеспечивающих дестабилизацию аустенита при производстве изделий.

Для изучения факторов, влияющих на формирование структуры высокохромистых массивных отливок, исследовали пробы плавов следующего химического состава (мас. %): 2,62–2,97 С, 0,91–1,07 Si, 0,80–0,86 Mn, 0,052–0,092 P, 0,018–0,034 S, 15,9–17,1 Cr, 1,32–1,51 Ni, 1,15–1,24 Mo, 0,21–0,38 Cu, 0,20–0,37 V, 0,03–0,035 Mg. При этом медь и магний вводили в ковш в виде Cu–Mg лигатуры. В исследованиях особое внимание было уделено влиянию меди и никеля на структуру и свойства высокохромистых чугунов.

Задача исследований. Изучение влияния графитизирующих и аустенитизирующих элементов (меди, никеля) на структурообразование чугуна, его физико-механические и эксплуатационные свойства при комплексном легировании в литом и термообработанном состояниях

Результаты исследований. Наиболее полный распад остаточного аустенита на дисперсную ферритокарбидную смесь будет способствовать повышению твердости, формированию однородной структуры и уменьшению склонности к трещинообразованию. Распад остаточного аустенита определяется уровнем его стабильности, которая зависит от степени легированности сплава [1]. Важно оценить количество легирующих элементов, растворившихся в аустените, выделившихся в избыточных фазах. С помощью этой информации можно наметить пути управления формированием более однородной структуры применением термообработки.

В структуре металла центробежнолитых валков из высокохромистого чугуна было выявлено появление фазы темного цвета. Ее можно идентифицировать и на нетравленных шлифах (имеет черный или темно-серый цвет и похожа на графит). Статистическим анализом установлено, что это фаза мягкая с изменяющейся микротвердостью от Н–50–108 до Н–50–158. Характерным является то, что она кристаллизуется в осях дендритов. Это свидетельствует о выделении такой фазы в процессе первичной кристаллизации и она располагается на части зерен аустенита или полностью соответствует ему. Поскольку эта фаза мягкая и ее количество довольно значительное (от 5 до 20 % в поле зрения шлифа), то понятно, что ее влияние является существенным на уровень свойств уже литого сплава является существенным. Учитывая это, провели микрорентгеноспектральный анализ сплава рабочего слоя валка (химический состав: (мас.%): 2,77 С, 0,91 Si, 0,86 Mn, 0,064 P, 0,034 S, 17,1 Cr, 1,24 Ni, 1,17 Mo, 0,33 Cu, 0,26 V, 0,03 Mg) в литом состоянии. Исследовали химический состав по сечению зерен с однородной структурой по центру и с черными и темно-серыми участками. Дополнительно был проведен анализ зоны у границ зерен, где отсутствовали какие-либо выделения.

В зерне, где произошло дисперсное твердение, представляющее собой феррит + дисперсные карбиды (рис. 1, измерение 01) количество углерода составляет 6,46 %; хрома – 13,11 %; марганца – 0,75 %; никеля – 1,34 % и меди – 0,97 %. Известно, что предел растворимости меди в α -Fe не превышает 0,35 %. Из этого следует, что большая часть меди (0,62 %) находится в свободном виде. Такое предположение подтверждается тем, что при подготовке шлифов к изучению в микроскопе не обеспечивается

идентификация ее выделений из-за грязи, которая покрывает мягкие включения меди.

Для установления однородности распада остаточного аустенита провели еще два измерения по зерну с одинаковой структурой (измерения 02 и 03). Несмотря на однородное строение этого зерна, выявлены существенные колебания в распределении компонентов. Так, в области 03 концентрация углерода снижается ~ в 2 раза до 3,61 %, появляется кремний. Его доля в этой зоне составляет 1,01 %. Концентрации хрома, никеля и марганца мало изменились и находятся в пределах 12,75–13,11 %; 1,30–1,34 % соответственно. К границе зерна несколько снизилось содержание меди с 0,97 % до 0,62 % при общей ее доли в металле – 0,33 % (данные плавочного анализа). В этих зонах уровень микротвердости не превышает Н–50–207.

У границы зерна, где травление не выявляет структуру (измерение 04), сохраняется остаточный аустенит с микротвердостью Н–50–227–296 и Н–50–405–440, что подтверждается высоким содержанием углерода (до 7,15 %). Такое существенное отличие связано с колебаниями в содержании растворенных в нем основных и легирующих компонентов. Так, в зонах, непосредственно примыкающих к границам зерен ~ в 1,5–2,0 раза по сравнению с центром зерна, снижена концентрация хрома (с 13,11 до 7,51 %), марганца (с 0,75 до 0,58 %) и меди (с 0,97 до 0,5 %). Содержание никеля практически одинаковое по сечению зерна (1,30–1,45 %).

На черных и серых участках, расположенных внутри зерен, (см. рис. 1,б), как показал микрорентгеноспектральный анализ, углерод отсутствует. Поэтому такие фазы могут быть отнесены к интерметаллидам, которые формируются при расслоении аустенита и отличаются низкой микротвердостью.

В зоне черного цвета (измерение 07) содержится 49,73 % Cr; 2,44 % Mn; 2,78 % Cu и 3,81 % Mo; Ni – отсутствует. В зоне серого цвета (измерение 06) содержится 28,68 % Cr; 1,60 % Mn; 1,63 % Cu и 1,27 % Ni; Mo – отсутствует. Учитывая тот факт, что в обоих случаях имеет место наибольшее повышение концентрации меди, величина которой в 5–9 раз превышает среднее содержание ее в металле можно предположить, что в высокохромистом сплаве именно этот компонент наиболее ответственный за степень расслоения аустенита, увеличение его неоднородности при кристаллизации рабочего слоя.

В зернах, где выявляются описанные зоны, существуют и участки с продуктами распада остаточного аустенита. Сопоставления по химическому составу таких зон с зернами близкими по структуре (см. рис. 1,а,б), которые характеризуются наиболее полным распадом аустенита на феррит + дисперсные карбиды (измерения 01, 02, 03 и 08), показали практически одинаковое содержание компонентов. В измерении 08 содержится 3,33 % C; 0,98 % Si; 13,56 % Cr; 0,81 % Mn; 1,32 % Ni; 0,60 % Cu. Причем последнего компонента в 2 раза больше, чем его растворимость в α -Fe, т. е. и эта зона имеет ее выделения в структурно свободном виде.

Анализ карбидной фазы (эвтектические карбиды) показал, что она соответствует специальным карбидам (измерения 05 и 09), у которых

содержание хрома изменяется в пределах 44,29–47,56 %, углерода 14,17–15,05 %. Кроме того, такие карбиды содержат 0,96–0,98 % V; 0,62–0,88 % Mn; 1,08–2,01 % Mo. Доля железа в таких карбидах не превышает 36,8 %. Судя по концентрации компонентов, это карбиды типа $Me_{23}C_6$ и Me_7C_3 . Их микротвердость находится в пределах H–50–797–840.

Известно, что наибольшая твердость высокохромистых чугунов может быть достигнута при формировании мартенситной структуры, однако из-за высокой степени легированности аустенита, его стабилизации такую структуру при медленном охлаждении массивных отливок получить практически невозможно. Максимально, что можно обеспечить термической обработкой, помимо формирования дисперсных выделений при вторичном твердении (микротвердость H–50–289–362), – более полный распад аустенита и формирование крупных карбидов [7]. Для этого следует определить параметры термообработки, обеспечивающие их дополнительное выделение и коагуляцию. Это повысит твердость и износостойкость валков. Мартенситная структура может быть получена только при закалке такого чугуна с нагрева до 1160–1200 °C. При этой температуре можно обеспечить растворение вторичных карбидов в γ -Fe и при последующей закалке достичь формирования мартенсита. Однако технология дестабилизационной высокотемпературной обработки не приемлема для массивных двухслойных отливок с разнородным материалом (рабочий слой – высокохромистый чугун, а сердцевина – серый или высокопрочный).

Трещины в процессе термической обработки возникают, главным образом, под воздействием напряжений, формируемых во время распада остаточного аустенита и значительного градиента температур внутри массивных отливок. Поэтому назначение термообработки, помимо снятия внутренних напряжений, заключается в возможно более полном постепенном во времени превращении остаточного аустенита.

Была проведена термическая обработка образцов высокохромистого чугуна, которая показала, что распад остаточного аустенита происходит в интервале температур 550–800 °C на феррит и специальные карбиды. Частично такой распад происходит уже при кристаллизации отливок. Это связано с тем, что при ускоренном охлаждении в форме не успевают пройти диффузионные процессы и отдельные зоны зерен аустенита оказываются пересыщенными углеродом и хромом. Кроме того, при стабилизирующем действии на аустенит таких компонентов как молибден, никель и медь при условии ускоренного охлаждения выделяется его большое количество.

На основании предварительно проведенных исследований установлено, что наиболее эффективной и менее опасной, с позиций трещинообразования, упрочняющей обработкой для рабочего слоя массивных отливок является циклическая обработка при температуре 450 °C. При такой обработке имеет место эффект вторичного твердения (наиболее полный распад остаточного аустенита с выпадением специальных карбидов Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$, легированного цементита и α -Fe).

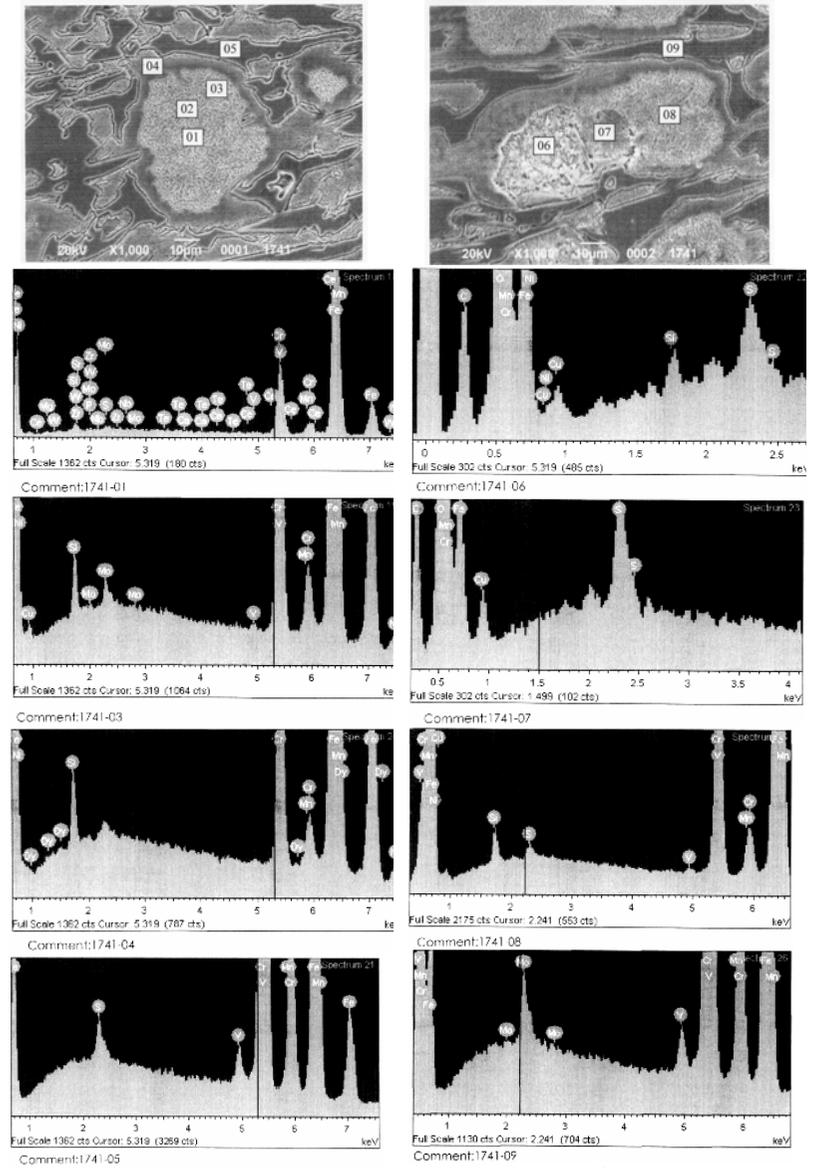


Рис. 1. Структура образца и места оценки распределения компонентов методом микрорентгеноструктурного анализа (01–09 – локальные зоны оценки компонентов сплава. Измеренная область соответствует 1 мкм)

Микрорентгеноспектральным анализом сплава рабочего слоя исследуемого чугуна после циклической термообработки при 450 °С изучили влияние этой обработки на карбидную фазу, аустенит и продукты его распада.

В зерне, где произошло дисперсное твердение (рис. 2), представляющее собой феррит + дисперсные карбиды (измерение 01) количество углерода составляет 13,52 % (повысилось в 2 раза); хрома – 11,28 % (понижилось на 14 %); никеля – 0,89 %. Медь и марганец отсутствуют.

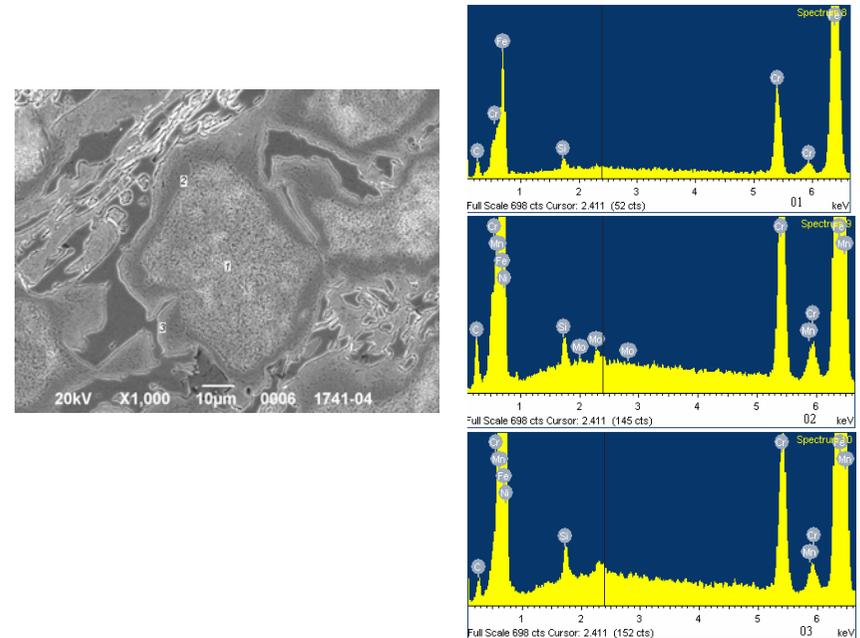


Рис. 2. Микроструктура распавшегося аустенитного зерна во вторичных электронах

Для установления однородности распада остаточного аустенита провели также измерение по зерну с одинаковой структурой (измерение 02) и у края в не распавшейся области (измерение 03). Как и для литого состояния, выявлены существенные колебания в распределении компонентов. Так, в области 3 (ближе к границе зерна) концентрация углерода снижается на 35,9 %. Концентрация хрома к краю зерна падает с 11,28 % до 7,98 %, никеля повышается с 0,89 до 1,40 % и марганца до 0,85 %. К границе зерна содержание меди повышается до 0,51 % при её отсутствии в точках 01 и 02. Такое изменение концентрации хрома свидетельствует о возможности выпадения карбидов только цементитного типа, поскольку в специальных (Cr_7C_3) концентрация хрома достигает 43–45 % (см. рис. 3). Одновременно зоны с ферритом насыщаются медью, и предел её растворимости в этой фазе повышается до 0,5% благодаря наличию никеля до 1,6 %.

У границы зерна, где травление не выявляет структуру сохраняется остаточный аустенит с содержанием углерода (до 8,66 %) и хрома (до 7,98 %).

О неоднородности распределения легирующих элементов по телу зерна свидетельствуют светлые участки, хорошо просматриваемые во вторичных электронах (рис. 3) и представляющие собой ферритокарбидную смесь. Исследование микроструктуры в отраженных электронах позволило установить, что по атомному номеру эти участки не отличаются, при различной степени травимости.

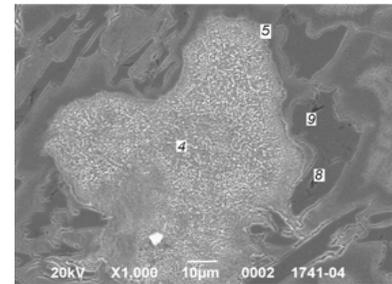
При кристаллизации и охлаждении рабочего слоя высокохромистого чугуна в осях дендритов формируются темнотравящиеся зоны (рис. 3, 4) с пониженной микротвердостью от Н–50–108 до Н–50–158. Общее количество темнотравящейся фазы после термической обработки сохраняется и составляет 5–20 %, хотя состав её несколько изменился. Четырехступенчатая циклическая обработка способствовала диффузии углерода в зоны с повышенным содержанием меди, в результате чего выявлено наличие в этих зонах дисперсных карбидов цементитного типа (судили по концентрации хрома). Таким образом, такая обработка, помимо наиболее полного распада аустенита, коагуляции карбидов, сформировавшихся при дисперсионном твердении, способствовала появлению карбидов и в зонах темного цвета. В этих зонах феррит сохраняет насыщенность медью, но концентрация этого компонента в общем снизилась с 1,63 до 0,76 %.

Карбиды, вновь выделенные при циклической обработке, более мелкие, чем сформированные при кристаллизации, поскольку последние подверглись коагуляции. Термическая обработка способствует фрагментации структуры (см.рис. 3, б), при этом фрагменты разориентированы относительно друг друга на угол в несколько десятков градусов.

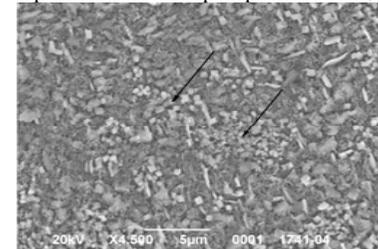
Коагуляция карбидов, по сравнению с литым состоянием, обеспечивает повышение твердости и сопровождается уменьшением концентрации хрома на 37,3 %, марганца на 26,9 %, меди – на 52,8 %. Вместе с тем, увеличилось содержание кремния на 96 %, никеля – на 4 %, молибдена – на 1,63 %.

Оценка однородности распределения компонентов по зерну показала, что ликвация хрома и молибдена практически отсутствует. В то же время происходит снижение концентрации к краю зерна кремния, ванадия, марганца. Определяющая роль в формировании таких зон при кристаллизации, вероятно, принадлежит совместно влиянию меди, хрома и углерода. Так, концентрация меди по телу зерна составляет 0,77–0,99 %, а в зоне, где распад не выявлен, медь не обнаружена. В то же время для нераспавшейся зоны характерна пониженная концентрация хрома до 8 % (на 55 % меньше по сравнению с центром зерна, углерода на 22,7 %).

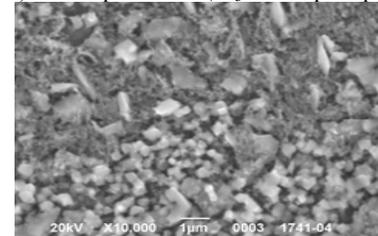
Анализ эвтектических карбидов после термообработки показал, что по сравнению с литым состоянием их состав несколько изменился (измерения 8 и 9) – содержание хрома снизилось до 43,12–45,55 % (в литом 44,29–47,56 %), а углерода повысилось до 16,85–17,88 % (в литом 14,17–15,05 %). Кроме того, такие карбиды содержат 1,08–1,27 % V; 0,97–1,0 % Mn; 1,49–1,69 % Mo. Доля железа в таких карбидах не превышает 35,37 %.



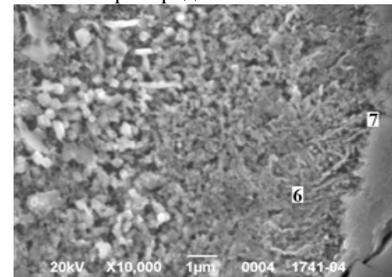
а) общий вид зерна темного цвета, образовавшегося при кристаллизации



б) спецкарбиды Me_7C_3 в центре зерна



в) карбиды цементитного типа ближе к краю рядом с точкой б



г) край зерна

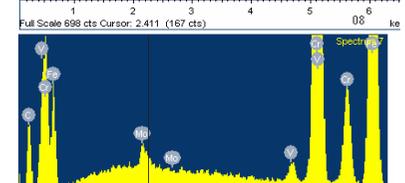
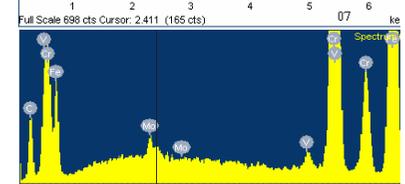
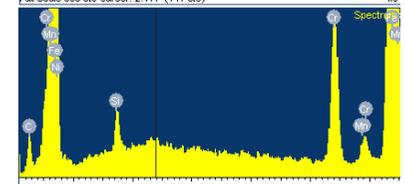
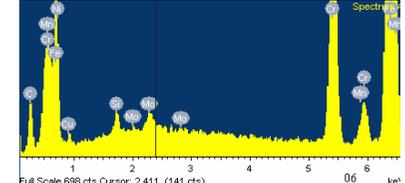
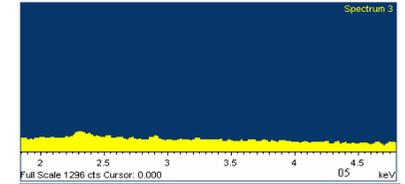
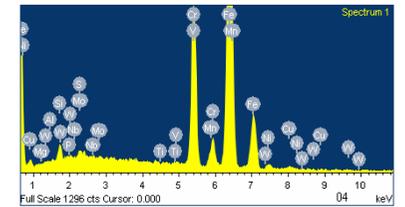


Рис. 3. Микроструктура темнотравящейся ферритокарбидной зоны во вторичных электронах. Цифрами указаны анализируемые точки, стрелками – участки фрагментации

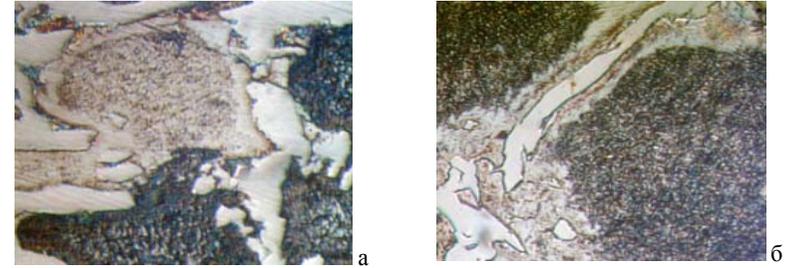


Рис. 4. Микроструктура темнотравящейся ферритокарбидной зоны рабочего слоя отливки на глубине 5 мм, $\times 1000$: а – до термической обработки; б – после термической обработки

Рентгеноструктурный анализ образцов после термообработки показал, что в процессе термической обработки происходит дополнительный распад остаточного аустенита (доля не превышает 2–4 %). Карбидная фаза, выделяющаяся при кристаллизации в процессе термообработки, близка не только морфологически, но и по типу кристаллической решетки и соответствует карбидам типа Cr_7C_3 и Cr_{23}C_6 .

ВЫВОДЫ

1. Комплексное легирование высокохромистого чугуна существенно изменяет структуру металла и твердость.
2. Повышение концентрации графитизирующих элементов способствует измельчению структурных составляющих карбидной эвтектики и металлической основы высокохромистого чугуна.
3. Анализ массивных отливок из высокохромистого чугуна комплекснолегированных с добавлением графитизирующих элементов Cu, Ni, показывает некоторую неоднородность (разброс) твердости как до, так и после циклической термической обработки при 450°C . Наблюдаемое связано с ликвацией компонентов, что было показано локальным спектральным микроанализом, а также вызванной этим неоднородностью структуры. При этом никель не влияет на распад остаточного аустенита, тогда как медь при высокой концентрации хрома способствует расслоению остаточного аустенита с формированием зон, не содержащих углерод, и кристаллизацией структурно свободной меди (выпотеванием), что создает большую структурную неоднородность, существенно снижает твердость сплавов. Такая неоднородная структура формируется при кристаллизации рабочего слоя и не поддается трансформации даже высокотемпературными режимами термической обработки.
4. Вместе с тем имеет место положительное влияние добавок меди на технологические свойства высокохромистых чугунов, поскольку медь в таких чугунах, в отсутствие графита, играет роль смазки и компенсатора литейных, термических напряжений, что способствует снижению склонности такого чугуна к трещинообразованию.

Литература

1. Скобло Т. С., Воронцов Н. М., Рудюк С. И., Будагьянц Н. А., Воронина В. А. Прокатные валки из высокоуглеродистых сплавов. – М. : Metallurgy, 1994, с. 168.
2. Скобло Т. С., Власовец В. М., Клочко О. Ю. Влияние добавок вольфрама на структуру и свойства высокохромистого чугуна.// Технічний сервіс АПК, техніка та технологія у сільськогосподарському машинобудуванні: Вісник ХНТУСГ, вип. 81 – Харків. – 2009. – С.114–124.
3. Цыпин И. И. Белые износостойкие чугуны. Структура и свойства. – М. : Metallurgy, 1983. – 176 с.
4. T. Srinipasan, A. K. Patwardhan and M. L. Mehta: AFS Int'l Cast Metals J., March, (1977), 57.
5. A. S. Sudan, M. L. Mehta and A. K. Patwardhan: AFS Int'l Cast Metals J., March, (1970), 42.
6. Пивоварский Е. Высококачественный чугун. – М. : Metallurgy, 1965.
7. Jin Won Choi, Sam Kyu Chang. Effects of Molybdenum and Copper Additions on Microstructure of High Chromium Cast Iron Rolls. ISIJ Int'l, Vol. 32 (1992), № 11, pp. 1170–1176.