

ФОРМИРОВАНИЕ УПРОЧНЕННОГО ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ЭВТЕКТИКИ В ВЫСОКОХРОМИСТЫХ СПЛАВАХ

Л.Ю. ИОНОВА, М.А. КОГУТ

Национальная металлургическая академия Украины

Высокое качество отливок их высокохромистых чугунов и сплавов для металлургии и машиностроения подразумевает их высокую прочность и износостойкость. Из двух основных элементов структуры – карбидов и металлической основы – высокие износостойкость и прочность чугунов определяются характеристиками главного структурного элемента – карбидной фазы. В то время как количество карбидов определяется в первую очередь содержанием углерода, от условий кристаллизации зависят не только размеры карбидов, но и их тип, а, значит, морфология и микротвердость.

Тот факт, что большинство белых износостойких чугунов содержит более 10÷12 % Сг объясняется резким улучшением свойств при кристаллизации эвтектик отличного от ледобурита типа. Обусловлено это тем, что в высокохромистых чугунах могут быть получены различные по строению и микротвердости карбиды: тригональный (гексагональный) карбид M_7C_3 и кубический гранцентрированный карбид $M_{23}C_6$, ранее обозначившийся как M_4C . Хотя оба они кардинально отличаются от цементита, различия между ними также весьма велики, что, однако, далеко не всегда учитывается.

Базовый кристалл карбида $M_{23}C_6$ имеет форму куба, а эвтектика на его базе – скелетное, иногда даже сотовое строение. Микротвердость составляет 1225-2280 Н₅₀. У карбида M_7C_3 форма шестигранной призмы, сильно вытянутой вдоль оси с. Анизотропия этого карбида выражена сильнее, чем кубического. Микротвердость M_7C_3 более высокая и находится в пределах 1370-2440 Н₅₀. В случае роста оси с перпендикулярно рабочей поверхности микротвердость тригонального карбида будет максимальной. Соответственно более высокой будет и износостойкость. Поперечное сечение эвтектической колонии на базе карбида M_7C_3 имеет форму розетки, т.е. более выгодно, чем у кубического карбида.

Давно замечено, что тип карбидной фазы зависит от соотношения Сг/С. Если Сг/С > 15, то образуется эвтектика на базе кубического карбида $M_{23}C_6$, если Сг/С < 15 – то на базе тригонального карбида M_7C_3 . Иногда даже приводят «положение поверхности ликвидуса вблизи железного угла», согласно которому слева от линии эвтектики выделяется карбид $M_{23}C_6$, а справа – карбид M_7C_3 .

Однако такое изображение можно рассматривать лишь как структурную диаграмму, но не как диаграмму фазового равновесия. По равновесным условиям по обе стороны эвтектического тальвега должен образоваться только один тип карбида. Множество имеющихся в литературе вариантов тройной диаграммы Fe-C-Cr можно разделить на стабильные и метастабильные. Тогда необходимо признать, что слева от тальвега твердый раствор – карбид располагается стабильная эвтектика на базе карбида $M_{23}C_6$, а справа – метастабильная на базе карбида M_7C_3 .

Из-за наличия стабильного и метастабильного вариантов диаграммы в некоторых сплавах можно предположить зональное распределение стабильной и метастабильной

эвтектик, подобное существующему в нелегированных чугунах и зависящее от скорости охлаждения при кристаллизации.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА. Исследованы два ряда модельных высокохромистых сплавов: а) с возрастающим содержанием хрома (50÷75 %) и б) с постоянным содержанием хрома (30÷31 %).

Сплавы выплавлялись из порошкового технически чистого железа, спектрально чистого графита и электролитического хрома в печи Таммана. Во избежание ликвации по удельному весу расплав тщательно перемешивали, после чего охлаждали несколькими способами. Различные скорости охлаждения получали, используя формы разной толщины и материала.

I вариант. Разливка осуществлялась в кварцевые стаканчики диаметром 20 мм. Между стаканчиком и внешним тиглем находилась огнеупорная засыпка. Охлаждение производилось на воздухе.

II вариант. Такие же кварцевые стаканчики нагревались в муфельной печи до 900⁰С, куда и помещались снова после разливки для получения возможно более медленного охлаждения. Затем они остывали вместе с печью.

III вариант. Для увеличения скорости охлаждения производили разливку в кокиль цилиндрической формы.

IV вариант. Расплав методом вакуумной экстракции затыгивали в кварцевые трубки с внутренним диаметром 5,5 мм, где он и кристаллизовался. В этом случае однородность по химическому составу была самой высокой и гарантировала подавление ликвационных процессов при кристаллизации.

Металлографический анализ проводили с помощью микроскопа «Neophot-21». Образцы изучались после двойного травления: химического + теплового. После реактива Гросбека, применявшегося без подогрева, карбид $M_{23}C_6$ окрашивался в голубой цвет, а карбид M_7C_3 оставался белым. Дополнительное травление позволяло визуально отделить окрашенную в желто-красный цвет матрицу от карбидов.

Измерение микротвердости проводилось с помощью приставки mhp-160 на микроскопе NU-2.

С целью определения химического состава фаз по стандартной методике осуществлялся рентгеноспектральный микроанализ осуществлялся на приборе МС-46 фирмы КАМЕКА (Франция).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Сплавы № 1, 2 и 3 с содержанием хрома от 50 до 75 % приходятся на область выделения первичного карбида $M_{23}C_6$, именуемую по данным различных авторов разной протяженностью. В зависимости от того, касается ли она области первичного аустенита, следует ожидать образования либо стабильной эвтектики на базе карбида $M_{23}C_6$, либо, если эти области не соприкасаются – появления метастабильной эвтектики на базе M_7C_3 .

После охлаждения по второму варианту, т.е. наиболее медленно, структура этих сплавов состояла из двукарбидных перитектических образований и скелетной эвтектики, разница была лишь в количестве фаз. В сплаве № 1 первичная фаза представлена обоими карбидами, но непрореагировавшие остатки первоначально выделившегося из жидкости карбида M_7C_3 весьма незначительны. В сплаве № 2 наблюдается качественно сходная микроструктура, однако количество карбида M_7C_3 , метастабильного в данной области, заметно увеличилось.

Была измерена микротвердость карбидов и матрицы, данные приведены в таблице 1.

Кроме того, исследовалось межфазное распределение хрома, результаты которого представлены в таблице 2.

Таблица 1.

Химический состав и микротвердость высокохромистых сплавов.

№ сп.	Химический состав, % масс.		Микротвердость, МПа		
	C	Cr	M ₇ C ₃	M ₂₃ C ₆	матрица
1	3,1	50	16500-18900	11450-14500	2500
2	3,45	55	14500-18900	11450-12800	2700
3	3,7	75	16500-18900	11450	3200

Таблица 2.

Количественный рентгеновский спектральный микроанализ хрома и железа в сплавах 1, 2 и 3.

Номер сплава	Фазовый состав сплавов	Химический состав фаз, %	
		Fe	Cr
1	Матрица	80,2	19,7
	Карбид M ₇ C ₃	19,2	73,0
	Карбид M ₂₃ C ₆	36,8	59,2
2	Матрица	64,6	35,3
	Карбид M ₇ C ₃	10,8	80,5
	Карбид M ₂₃ C ₆	27,6	66,9
3	Матрица	47,4	52,5
	Карбид M ₇ C ₃	6,1	86,3
	Карбид M ₂₃ C ₆	17,7	76,2

Коэффициент распределения хрома между карбидами M₇C₃ и M₂₃C₆ невелик и составил 1,1...1,2.

Данные микрорентгеновского анализа и измерения микротвердости подтверждают результаты травления. В качестве первичных фаз вначале выделяются карбиды M₇C₃, а вокруг них по перитектической реакции образуются карбиды M₇C₃. Завершается кристаллизация образованием эвтектики феррит - кубический карбид.

Поэтому ошибочным можно считать утверждение некоторых авторов о перитектической реакции $Z + M_{23}C_6 \rightarrow M_7C_3$ в сплавах с таким содержанием хрома. Неправильная трактовка структурообразования может быть вызвана отсутствием учета содержания железа и углерода (по остатку) в фазах при проведении локального рентгеновского анализа.

Сплав с максимальным (из исследованных) содержанием хрома (№ 3) охлаждался также и по варианту 4. Увеличение скорости охлаждения привело к

образованию поверхностного слоя стабильной эвтектики (на базе $M_{23}C_6$), в сердцевине же отливки в качестве первичного и эвтектического образовался исключительно метастабильный карбид M_7C_3 . Формирование микроструктуры, содержащей метастабильный карбид в области первичной кристаллизации стабильного карбида $M_{23}C_6$, показывает, что существование такой области отражает лишь затруднения в получении метастабильного карбида, устраняемые повышением скорости затвердевания.

Дальнейшее уменьшение содержания хрома, сопровождающееся снижением начала температуры затвердевания, приводит к формированию карбида M_7C_3 , не переходящего в стабильный в пограничных областях при последующем охлаждении. Термическая обработка при подсолидных температурах, тем не менее, приводит к трансформации такого карбида в стабильный первичный карбид. При этом наследуется форма метастабильного карбида.

Относительно кристаллизации первичных карбидов M_7C_3 в области их ограниченной метастабильности (т.е. выделяющихся вместо первичных $M_{23}C_6$ следует отметить такую картину: при примерно одном и том же общем количестве первичной фазы наблюдается переход от кристаллизации стабильного карбида к кристаллизации метастабильного по мере уменьшения содержания хрома. Аналогичным образом в сплаве одного и того же состава при увеличении скорости охлаждения уменьшается количество первичного стабильного карбида за счет возрастания доли метастабильного при неизменном общем содержании первичной фазы.

Рассмотренные сплавы имеют различную температуру ликвидуса и различный температурный интервал пребывания в твердо-жидком состоянии. Следовательно, при одинаковой температуре нагрева и стандартных условиях разлива они имеют разную температуру перегрева, также по-разному они переохлаждаются. Поэтому, правильно было бы увязать возрастающую склонность к образованию метастабильных фаз либо с теплотехническими факторами (перегрев), либо с кристаллизационными параметрами (переохлаждение).

Известно, что отбеливанию отливок из нелегированного чугуна способствует не только увеличение скорости охлаждения и изменение химического состава, но и повышение температуры перегрева. Видимо, аналогичным образом перегрев влияет на получение метастабильного хромистого карбида: разность между температурами ликвидус для сплавов № 1 и № 3, например, составляет примерно $130^{\circ}C$, соответственно перегрев, при одинаковой температуре нагрева, увеличивается на эту величину.

Чтобы проверить возможность зонального распределения стабильной и метастабильной эвтектик в сплавах с более низким содержанием хрома, были исследованы сплавы № 4, 5 и 6 с примерно одинаковым (около 31 %) содержанием хрома и различным содержанием углерода: 1 % C; 1,85 % C и 2,35 % C. Их составы приходятся на область наиболее широко распространенных марок высокохромистых чугунов. Охлаждение сплавов проводили по первому, второму и третьему вариантам.

Все три сплава были доэвтектическими, однако, тип карбидов был разным. Охлаждение на воздухе привело к послонному расположению эвтектик в образцах № 4 и 5. В них поверхностный слой содержал эвтектику на базе кубического карбида, причем в сплаве № 4 этот слой был толще. Сердцевина закристаллизовалась с образованием метастабильной эвтектики на базе карбида M_7C_3 . Противоположная картина наблюдалась при затвердевании в кокиле. Литая структура цилиндрических отливок была двухслойной, но с поверхности располагалась зона с метастабильной эвтектикой, в

середине – со стабильной. В сплаве № 6 была обнаружена только метастабильная эвтектика при обоих вариантах охлаждения.

Самое медленное охлаждение (вариант 2) не выявило качественных различий в микроструктуре сплавов. Она состояла из дендритов первичного твердого раствора и эвтектики на базе карбида $M_{23}C_6$. Различались сплавы лишь степенью эвтектичности.

Характер распределения стабильной и метастабильной хромистых эвтектик в объеме цилиндрических образцов № 4 и 5 при отливке в кокиль позволяет сравнить их с отбеленными нелегированными чугунами. В случае охлаждения на воздухе в этих сплавах формируется структура, подобная структуре нелегированных чугунов с внутренним (обратным) отбелом. С поверхности при этом формируется слой серого чугуна, а в середине – половинчатый или белый чугун. Это явление объясняется более сильным переохлаждением расплава во внутреннем слое отливки.

ВЫВОДЫ.

1. В настоящем исследовании зафиксировано зональное распределение стабильной и метастабильной эвтектик в ряде высокохромистых сплавов. Закономерный характер в распределении зон различного уровня стабильности возможен в сплавах расположенных выше трехфазной области $A + M_7C_3 + M_{23}C_6$. Реализация этой возможности зависит от условий теплоотвода.
2. Необходимо избегать образование корки стабильной хромистой эвтектики с поверхности отливок при кристаллизации. В случае отливки в кокиль ускоренно охлаждаются наружные слои, что позволяет получить их более прочными по сравнению с более мягкой сердцевиной