

СТРУКТУРИ ТИПУ ПОЛОВИНЧАТИХ У ВИСОКОХРОМИСТИХ ЧАВУНАХ

При аналізі структуроутворення евтектичних сплавів нерідко виявляється, що число фаз перевищує припустимі значення, що впливають із правила фаз [1]. Відбувається це у випадках, коли після твердіння в мікроструктурі співіснують стабільні і метастабільні фази, що не знаходяться в рівновазі одна з одною, подібно до того, що спостерігається в нелегованих половинчатих чавунах, що мають і графіт і цементит після твердіння. Таке співіснування можливе не тільки у випадку утворення нових метастабільних фаз, як у половинчатих чавунах, але і при утворенні обмежено метастабільних фаз. Оскільки узвичаєного терміна для позначення такого виду нерівноважних структур не існує, надалі будемо іменувати їх структурами типу половинчатих. Кристалізація їх носить декілька більш складний характер, ніж той, що можна спостерігати при затвердінні фаз одного рівня стабільності для даного складу.

З літературних даних очевидно, що багато аспектів формування структур типу половинчатих не вивчені, або вивчені недостатньо. Зокрема, не розглядалося скільки усього різновидів структур типу половинчатих може бути утворено тільки при появі однієї метастабільної фази, які термодинамічні чинники обумовлюють вибір конкретно реалізованих при литті “половинчатих” варіантів, як цей вибір залежить від ступеня евтектичності і від того, чи є метастабільна фаза новою або тільки розширює область свого існування, тобто являється обмежено метастабільною фазою[1].

На прикладі половинчатих структур, що утворюються при твердінні нелегованих чавунів, очевидно, що вивченню підлягали тільки ті варіанти, що реалізуються на практиці, у той час як теоретично можливо більше число варіантів сполучень стабільних і метастабільних фаз при утворенні усього лише однієї метастабільної фази. Відомо, що “формування половинчатих структур визначається співвідношенням термодинамічних стимулів утворення стабільних і метастабільних фаз і кінетикою їхнього росту” [2,3]. Для аналізу впливу чисто термодинамічних чинників при заданих кінетичних параметрах і незмінному швидкісному режимі твердіння розглянемо всі можливі варіанти структуроутворення заевтектичного сплаву, в якому первинна фаза може кристалізуватися як в стабільній (β), так і в метастабільній (γ) формі (евтектика в ньому також може бути як стабільною ($\alpha+\beta$), так і метастабільною ($\alpha+\gamma$). Навіть без урахування послідовності утворення первинних і евтектичних фаз різноманітного рівня стабільності усього можливо 9 їхніх сполучень:

1. перв. β + евт. $(\alpha+\beta)$
2. перв. γ + евт $(\alpha+\beta)$

3. перв. γ + евт ($\alpha+\gamma$)
4. перв. β + перв. γ + евт. ($\alpha+\beta$)
5. перв. β +перв. γ + евт. ($\alpha+\gamma$)
6. перв. β +перв. γ + евт ($\alpha+\beta$) + евт. ($\alpha+\gamma$)
7. перв. β +евт. ($\alpha+\gamma$)
8. перв. γ +евт. ($\alpha+\beta$) +евт. ($\alpha+\gamma$).
9. перв. β + евт. ($\alpha+\beta$) + евт. ($\alpha+\gamma$)

З них № 1 подає стабільну рівноважну структуру, № 3 - метастабільну рівноважну структуру, 7, що залишилися, - варіанти нерівноважної структури типу половинчатої. При твердінні з традиційними в ливарному виробництві швидкостями можлива реалізація лише деяких із цих семи варіантів.

Аналізуючи причини, що призводять до формування тих або інших типів структур, подібних до половинчатих, доречно почати розгляд із звичайних чавунів, у яких подібна ситуація - схильність до кристалізації метастабільної карбідної фази у виді первинної й у виді евтектичної - докладно досліджена.

Вплив компонента X сплавів Fe - C - X на температуру евтектичного перетворення вивчався різними дослідниками. Вперше кристалізацію аустенітно-графітної евтектики в чавуні за допомогою рівняння, заснованого на тому, що схильність сплаву до утворення цієї евтектики визначається фактичним температурним інтервалом між стабільним і метастабільним евтектичними перетвореннями, описав Н.Г.Гіршович. Чим ширше цей інтервал Δt , тим сильніше схильність до утворення аустенітно-графітної евтектики [4]. Потім А.А.Жуков зв'язав вплив легуючих елементів на відбілюваність чавуна зі зміною інтервалу Δt між аустенітно-графітним і аустенітно-цементитним евтектичними перетвореннями. У залежності від впливу на інтервал Δt легуючі елементи були розділені на сильні і слабкі графітизатори і сильні і слабкі відбілювачі [5].

Проте класифікація елементів тільки по їхньому впливі на інтервал між стабільним і метастабільним евтектичними перетвореннями не відбивала всіх особливостей відбілювання. Автор [5] зіткнувся з тим фактом, що той же самий елемент міг по-різному впливати на виділення стабільної фази у виді первинної й у виді евтектичної. Наприклад, сірка, що є одним із найбільше сильно діючих елементів, відбілює лише евтектику, у той же час сильно сприяє виділенню графіту в заевтектичних чавунах у виді грубих пластин. Цей парадокс вдалося пояснити з огляду одночасно на два чинники, що впливають на відбілюваність: інтервал Δt між евтектичними перетвореннями різного рівня стабільності і різниця розчинностей первинних графіту і цементиту в розплаві (в ізотермічних умовах). З'ясувалося, що легуючий елемент може бути графітизатором стосовно одного з цих чинників і відбілювачем стосовно другого.

Аналогічний підхід може бути застосований до розгляду будь-яких сплавів, у котрих можливо утворення структур типу половинчатих. При цьому для визначення схильності до кристалізації первинної фази в стабільній або метастабільній формі більш інформативним здається аналіз політермічних перетинів. Виходячи з викладеного, роздивимося таке положення: вибір конкретно реалізованих “половинчатих” варіантів (при фіксованих швидкостях твердіння і кінетичних параметрах) обумовлений різноманітними температурними інтервалами Δt_n - між стабільним і метастабільним ліквідусами первинних ведучих фаз і Δt_e - між стабільною і метастабільною евтектичними горизонталями.

Для ілюстрації цієї тези звернемося спочатку до визначення залежності схильності до кристалізації первинної фази в метастабільній формі від інтервалу Δt_n .

Вставка - рисунок 1.

З рис.1 очевидно, що чим більше збігаються розміри кутів нахилу ліквідусів стабільної фази β і метастабільної фази γ (припускається, що ліквідусні гілки апроксимовані у виді прямих), тим менше інтервал Δt_n при постійному складі сплаву. Є пряма залежність між положенням метастабільного ліквідусу і стабільністю фази, що утворюється: чим вона більш стабільна, тим вище розташований метастабільний ліквідус, тим менші переохолодження потрібні для зародження в розплаві метастабільної фази [1]. Чим ближче розташований метастабільний ліквідус до стабільного ($0-2^1$ ближче $0-1^1$, а $0-1^1$ ближче $0-3^1$), тим більше термодинамічний стимул утворення метастабільної фази і відповідно при одній і тій же швидкості твердіння, тим більше можливість того, що первинна фаза виділиться в метастабільній формі. Іншими словами, чим більше збігаються кути нахилу ліквідусів первинних ведучих фаз, тим більше можливість утворення такого різновиду половинчатих структур, при якому пригнічується (цілком або частково) утворення стабільної надлишкової фази. Відповідно, в обмежено метастабільній фазі: чим менше кут її нахилу, тим вище можливість формування метастабільної первинної фази, у новій метастабільній фазі - навпаки.

На тому ж рис.1а можна бачити, що зі зменшенням стабільності метастабільної фази, що утворюється обмежено, збільшується не тільки температурний інтервал Δt_n ($\Delta t_n^2 < \Delta t_n^1 < \Delta t_n^3$), але і концентраційний інтервал між точками стабільної і метастабільної евтектики до такого ступеня, що кристалізація метастабільної первинної фази може бути практично виключена.

Можливість утворення первинної карбідної фази в метастабільній формі також залежить від відстані до евтектичної точки. Причому у випадку утворення нової метастабільної фази Δt_n між стабільним і метастабільним ліквідусами первинної фази буде зростати (рис.1б), а у випадку утворення фази з обмеженою метастабільністю - зменшуватися (рис.1а). Відповідно з мірою віддалення від евтектичної точки

можливість виділення первинної фази в метастабільній формі буде зменшуватися в першому випадку і зростати - у другому.

Легко можна помітити також, що від положення метастабільного ліквідусу залежить не тільки інтервал Δt_n , але й інтервал Δt_e .

Вставка - рисунок 2.

На рис.2 показано, як при незмінному положенні лівої ліквідусної гілки крутість метастабільного ліквідусу визначає різний розмір інтервалу Δt_e : чим круче метастабільний ліквідус, тим більше інтервал Δt_e . Отже, вище стає можливість утворення таких різновидів структур типу половинчатих, при яких кристалізація стабільної евтектики виявляється більш ймовірною.

Узагальнюючи результати аналізу термодинамічних причин, відповідальних за реалізацію тих або інших "половинчатих" варіантів, виявляємо, що кут нахилу (крутість) метастабільного ліквідусу ведучої фази впливає на співвідношення між Δt_e і Δt_n , тим самим, на можливість утворення первинної або евтектичної фази в стабільній або метастабільній формі (при незмінному складі сплаву).

Взагалі кут нахилу ліквідусу нової метастабільної фази завжди менше кута нахилу ліквідусу обмежено метастабільної фази, а вони обидва завжди менше, ніж у стабільної. Тому для сплаву постійного складу з фіксованим кутом нахилу стабільного ліквідусу можна побудувати більш загальну послідовність: у міру зменшення кута нахилу метастабільного ліквідусу ведучої фази відбувається перехід від кристалізації нової метастабільної фази (із більш ймовірними варіантами структур типу половинчатих, у яких переважають метастабільна евтектика і стабільна первинна фаза) до кристалізації обмежено метастабільної фази (де більш ймовірними будуть варіанти зі стабільною евтектикою і метастабільною первинною фазою). Збільшення ж кута нахилу настільки віддаляє друг від друга стабільну і метастабільну евтектичні точки, що утворення структур типу половинчатих може стати взагалі неможливим.

Розглянемо ці теоретичні висновки на прикладі потрійної системи Fe-C-Cr, що є базовою для значної частини сортаменту спеціальних сталей і білих високохромистих чавунів.

В міру збільшення переохолоджень у ряді сплавів системи Fe-C-Cr можлива послідовна кристалізація трьох спеціальних хромистих карбідів ($M_{23}C_6$, M_7C_3 і M_3C_2) і евтектик на їхній базі. Проте структури співіснування, подібні половинчатим, утворюють тільки два карбіду: $M_{23}C_6$ і M_7C_3 , що формуються при традиційних швидкостях твердіння.

Аналіз процесу формування таких структур зводиться до виявлення послідовності утворення за часом і температурою стабільної і метастабільної складових.

Спочатку роздивимося мікроструктуру високохромистих сплавів, що мають карбідні фази різного рівня стабільності в результаті двофазного евтектичного твердіння.

Найбільш яскраво особливості “половинчатих” структур у високохромистих сплавах можуть бути розкриті шляхом порівняння з половинчатими структурами в нелегованих чавунах. Досліджуючи варіанти структур типу половинчатих у заевтектичних високохромистих сплавах, насамперед необхідно відзначити, що є декілька основних особливостей, що відрізняють структури, що утворюються в потрібній системі, від тих, що спостерігаються у Fe-C сплавах.

По-перше, у них легше, ніж у нелегованих чавунах, пригнічується кристалізація первинної стабільної фази (карбиду $M_{23}C_6$), причому тим інтенсивніше, чим нижче утримання хрому і вище утримання вуглецю в сплаві. Замість стабільної первинної фази виділяється первинний метастабільний карбід M_7C_3 . Рідина, що залишилася, може твердіти з утворенням евтектики на базі стабільного карбиду (рис.3а) або, при більшому переохолодженні, з утворенням двох типів евтектик: стабільної і метастабільної. При тепловій обробці термічно нестійкий первинний карбід M_7C_3 трансформується в стабільний (рис.3б), зберігаючи морфологію метастабільного. Тим самим виявляється факт утворення псевдоморфози первинного стабільного карбиду по метастабільному.

Вставка - рисунок 3.

Зменшення швидкості охолодження в рідкісних випадках може призводити до можливості одержати дві модифікації первинної фази - стабільну і метастабільну - на фоні стабільної евтектики на відміну від Fe-C сплавів, де можна досить часто спостерігати первинну високовуглецеву фазу в двох модифікаціях, правда, на фоні метастабільної (аустенітно-цементитної) евтектики.

По-друге, у високохромистих сплавах важче в порівнянні з нелегованими чавунами пригнічується кристалізація стабільної евтектики.

У загальному випадку в сплавах системи Fe-C кристалізація евтектики в стабільній формі пригнічується легше, а стабільної первинної фази - складніше. У сплавах із високим утриманням хрому, на противагу сплавам системи Fe-C, кристалізація первинної карбідної фази в стабільній формі пригнічується легше, а стабільної евтектики - складніше.

Неважко бачити, що в системі Fe-C при утворенні трьох основних структурних типів половинчатого чавуна для заевтектичних сплавів реалізуються варіанти 5, 7 і 9. У системі Fe-C-Cr для заевтектичних сплавів характерно утворення “половинчатих” структур типу 2 і 8, іноді 4.

Аналізуючи причини, що призводять до цього, перевіримо висновок, відповідно до якого утворення різних типів половинчатих структур у двох порівнюваних системах

викликано різними температурними інтервалами між фактичними температурами кристалізації стабільної і метастабільної первинної і евтектичної фаз.

Так, щодо первинних фаз відомо, що наприклад, температура плавлення цементиту при атмосферному тиску в Fe-C сплавах за даними різних авторів складає від 1207 до 1727⁰C. По більш представницьким даним - приблизно 1250⁰C. Це визначає винятково положистий характер поверхні цементитного ліквідусу [5]. У будь-якому випадку, різниця між температурою графітного ліквідусу і цементитного дуже значна. Тому невеликого переохолодження недостатньо для кристалізації метастабільної первинної фази.

Навпроти, вже в подвійній системі Cr-C виділення з рідини первинного стабільного карбіду Cr₂₃C₆ пригнічується виділенням метастабільного карбіду Cr₇C₃ при незначному переохолодженні. Якщо дивитися на потрійну діаграму в області високохромистих сплавів як на подвійну систему Cr-C, леговану залізом, то ріст утримання заліза необхідно розглядати як термодинамічний чинник. У потрійній системі Fe-C-Cr збільшення кількості заліза скорочує і без того незначний температурний інтервал між стабільним і метастабільним ліквідусом. Крутість ходу ліквідусу первинного карбіду M₇C₃ зменшується. Більш положистий ліквідус метастабільної фази призводить до скорочення інтервалу Δt_n (що очевидно з рис.1а). Крім того, залізо, у міру росту його утримання в потрійних сплавах, робить трохи крутішим хід ліквідусу стабільного карбіду M₂₃C₆, а це наближає друг до друга кути нахилу ліквідусів обох карбідних фаз, що також сприяє скороченню інтервалу Δt_n.

Іншими словами, різниця Δt_n між ліквідусами первинних карбідів M₂₃C₆ і M₇C₃ (в області його метастабільності) невелика і при високому хромі, а зі зниженням його утримання в сплаві стає ще менше, що сприяє кристалізації метастабільного в даній області первинного карбіду M₇C₃.

Попутно варто пригадати, що цей температурний інтервал Δt_n залежить від віддаленості від евтектичної точки. Практика підтверджує цей висновок. Так, у подвійній системі Fe-C інтервал Δt_n росте зі збільшенням частки вуглецю. Конодні розтини діаграми Fe-C-Cr (граничним випадком яких може служити подвійна діаграма Cr-C) показують протилежну картину: із ростом утримання вуглецю в сплаві відбувається зменшення інтервалу Δt_n. Оскільки положення метастабільного ліквідусу залежить від стабільності фази, що утворюється, то очевидно, що чим ближче розташований сплав до евтектичного тальвегу, тим менш стабільна первинна фаза M₇C₃ і, навпроти, чим ближче до перитектичного тальвегу M₇C₃ - M₂₃C₆, тим вона стабільніша.

Щодо розходжень у пригніченні кристалізації стабільної евтектики в порівнюваних системах можна зауважити таке.

У подвійній системі Cr-C температурний інтервал між стабільною евтектичною рівновагою і метастабільною, пов'язаною із карбідом Cr_7C_3 , і визначається за допомогою графічного методу екстраполяції, складає приблизно $25^{\circ}C$. Оскільки температурний інтервал Δt_e між евтектичними рівновагами різного рівня стабільності в системі Cr-C перевищує майже в 4 рази аналогічний інтервал у системі Fe-C, стає очевидним, що при однакових переохолодженнях кристалізація метастабільної евтектики в залізовуглецевих сплавах має більший термодинамічний стимул.

У той же час у трійній системі Fe-C-Cr інтервал Δt_e є непостійним і залежить як від ступеня евтектичності, так і від концентрації третього компонента (Fe) (усе разом це можна звести до зменшення співвідношення Cr/C). Ріст утримання заліза в заевтектичних сплавах (при постійному утриманні вуглецю) супроводжується зменшенням крутості ліквідусів твердого розчину і метастабільного карбиду M_7C_3 . У результаті інтервал Δt_e скорочується, а термодинамічний стимул до утворення метастабільної евтектики - росте. Ріст ступеня евтектичності (при постійному утриманні хрому) також збільшує можливість утворення саме метастабільної евтектики. Так що в результаті, у міру зменшення співвідношення Cr/C, відбувається перехід від кристалізації стабільної евтектики до кристалізації метастабільної евтектики, минаючи на своєму шляху інтервал, у котрому можливо формування "половинчатих" структур. При цьому базова система Cr-C робить сильний вплив і визначає утворення "половинчатих" структур цілком визначеного типу в тому концентраційному діапазоні, де воно взагалі можливо.

У сплавах із структурою типу половинчатої Δt_n вже достатньо вузок, щоб були створені термодинамічні переваги утворення метастабільної первинної фази, а Δt_e , у той же час, ще має достатній розмір для термодинамічної переваги формування стабільної евтектики. Отже, визначеній швидкості твердіння відповідає визначений концентраційний інтервал (по хрому) заевтектичних сплавів, у якому є умови, необхідні для утворення "половинчатих" структур.

Таким чином, зіставлення мікроструктур Fe-C і Fe-C-Cr сплавів (в області високого вмісту хрому) підтверджує висновки, зроблені з теоретичного аналізу можливих варіантів формування нерівноважних структур типу половинчатих. При визначених кінетичних умовах в обох системах формуються "половинчаті" структури різноманітних типів, що обумовлено різним співвідношенням інтервалів Δt_e і Δt_n . Причому в системі Fe-C, в котрій метастабільна фаза є новою, кристалізація стабільної евтектики пригнічується легше, а стабільної первинної фази - складніше. У системі Fe-C-Cr, у якій фаза M_7C_3 є обмежено метастабільною, спостерігається протилежна картина: кристалізація первинної стабільної фази (карбід $M_{23}C_6$) пригнічується легше, а стабільної евтектики - складніше, що призначається базовою для високохромистих сплавів системою Cr-C.

Література

1. Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния. - М.: Metallurgy, 1982. - 168с.
2. Бунин К.П., Малиночка Я.Н., Таран Ю.Н. Основы металлографии чугуна. - М.: Metallurgy, 1969. - 415с.
3. Бунин К.П., Таран Ю.Н. Строение чугуна. - М.: Metallurgy, 1972. - 160с.
4. Справочник по чугунному литью. - 3-е изд./ Под ред. Гиршовича Н.Г. - Л.: Машиностроение, 1978. - 758с.
5. Жуков А.А. Геометрическая термодинамика сплавов железа. - М.: Metallurgy, 1979. - 232с.

РЕФЕРАТ

УДК 669.017.13

Л.Ю. Ионова

СТРУКТУРЫ ТИПА ПОЛОВИНЧАТЫХ В ВЫСОКОХРОМИСТЫХ ЧУГУНАХ

Проведен анализ причин формирования различных типов структур, подобных половинчатым, в которых сосуществуют стабильные и метастабильные фазы, не находящиеся в равновесии. Показанно, что при образовании одной метастабильной фазы возможно формирование семи разновидностей таких структур, конкретная реализация которых определяется углом наклона метастабильной ликвидусной ветви ведущей фазы и удаленностью от эвтектической точки. В системе Fe-C-Cr найдены микроструктуры подобного типа, в которых кристаллизация первичной стабильной фазы (карбид M₂₃C₆) подавляется легче, а стабильной эвтектики – сложнее, что подтверждает правильность сделанных ранее теоретических выводов.

Библ. – 5, илл. – 3.

ABSTRACT

UDK 669.017.13

L.Ionova

THE STRUCTURES LIKE MOTTLED IN THE HIGH – CHROMIUM CAST IRONS.

The analyse of reasons which result to formation the different types of structure like mottled cast iron, in which co-exists not finden in equilibrium stable and metastable phases, was conducted. Shoud, that when 1 metastable phase is forming, it is possible the formation of 7 varieties such structures, the concret realization of which determined by angle bend of metastable liquid branch of leading phase and remove from the eutectic point. In the system Fe-C-Cr discovered microstructures such models in which the solidification of the primary stable phase (carbide $M_{23}C_6$) suppresses simply but stable eutectic - difficultly, what confirms the correction of the maded above theoretical conclusions.

Litr. – 5, dr. – 3.