

УДК 669.017.13.

Структурні особливості високохромистих сплавів у зоні нерівноважної перитектико-евтектичної реакції

Л.Ю. Іонова, кандидат технічних наук

Національна металургійна академія України, Дніпропетровськ

Перитектико-евтектичні чотирифазні рівноваги є найбільш розповсюдженими у системі Fe-C-Cr. Згідно зі стабільним варіантом діаграми [1] таких рівноваг 5. Існує також багато метастабільних варіантів потрійної діаграми. Більшість з них має скорочену область первинної кристалізації карбіду $M_{23}C_6$, що не доходить до області первинного аустеніту, як, наприклад, варіант Джексона [2]. Це призводить до наявності на таких діаграмах чотирифазної рівноваги $P + M_{23}C_6 \leftrightarrow \Phi + M_7C_3$ (1). Відсутність на діаграмі подібної рівноваги свідчила би на користь метастабільного варіанту Шевчука [3], згідно з яким область первинного карбіду $M_{23}C_6$ взагалі відсутня на метастабільній діаграмі Fe-C-Cr. До того ж на сьогоднішній день існує лише гіпотетичне припущення про наявність рівноваги (1), але нема ніяких експериментальних доказів. Можливо, існування цієї рівноваги не викликало сумнівів, бо спостерігалися мікроструктури, у склад яких після твердіння входили обидва високохромистих карбіди – кубічний $M_{23}C_6$ та гексагональний (тригональний) M_7C_3 . Однак ідентифікація їх не була ретельною, а іноді взагалі була невірною.

Метою дослідження було вивчення структуроутворення сплавів із зони рівноваги (1), тобто зі вмістом хрому вище 35 %, яке дозволило підтвердити наявність чи відсутність цієї метастабільної чотирифазної рівноваги.

Об'єктом дослідження слугували високохромисті сплави, котрі виплавлялися з технічно чистого заліза, спектрально чистого графіту та електролітичного хрому: а) для дослідження структуроутворення при повільному твердінні – в вакуумній печі СШВЕ, разом з котрою і охолоджувались після завершення кристалізації зі швидкістю приблизно 0,5 к/с; б) для вивчення

формування структури при прискореному твердінні у печі Таммана, після чого вони охолоджувалися з різною швидкістю: від 50 до 10^3 К/с.

Якісний металографічний аналіз здійснювався на оптичному мікроскопі “Neophot-21” після теплового та хімічного травлення. Міжфазний розподіл елементів вивчався за допомогою мікрозонду MS-46 фірми “Cameca”.

У випадку існування реакції $P + M_{23}C_6 \rightarrow \Phi + M_7C_3$ її незавершеність в реальних умовах твердіння приводила б до наявності в структурі неперетвореного (метастабільного) карбиду $M_{23}C_6$, котрий при відпалі перетворювався б у карбід M_7C_3 (стабільний), а це суперечить ствердженням про метастабільність карбиду M_7C_3 [2]. Крім того, кількість хрому у карбіді $M_{23}C_6$ має бути вищою, ніж у карбіді M_7C_3 . Дані мікрорентгеноспектрального аналізу свідчать про протилежне: у сплавах з 40-50 % Cr вміст хрому у карбіді $M_{23}C_6$ складає 59,0-59,2 %, а в той же час у карбіді M_7C_3 – 72,5-73,0 %, тобто у 1,2 рази більше. При підвищенні вмісту хрому у сплаві до 75 % коефіцієнт його розподілу між карбідами не змінюється.

Реальна мікроструктура високохромистих сплавів діаметрально протилежна мікроструктурі, що очікується по гіпотетичному варіанті Джексона.

На практиці дійсно можливе утворення двох типів високохромистих евтектичних карбідів, розташування котрих друг відносно друга таке, що напрошується аналогія з мікроструктурою сплавів, в яких пройшла перитектико-евтектична реакція. Прикладами можуть бути експериментальні дослідження перитектико-евтектичної реакції $P + M_7C_3 (MC) \leftrightarrow A + M_3C$ у системах Fe-C-Cr, Fe-C-V та Fe-C-Ti [4].

Тільки при цьому послідовність утворення двох евтектик однозначно вказує на те, що евтектика на базі M_7C_3 виділилась першою. Твердіння двох типів хромистих евтектик у вказаному порядку не залежить від того, спостерігається воно в доевтектичних (рис. 1а), евтектичних чи заевтектичних (рис. 1б, в) сплавах. У заевтектичних високохромистих сплавах, в такому разі, в якості первинної фази виділяється карбід M_7C_3 , потім кристалізується його евтектика, а на її периферії утворюється евтектика на базі $M_{23}C_6$.

Далі, поверхня первинної фази M_7C_3 , що трансформувалася у $M_{23}C_6$, в деяких місцях має характерну форму у вигляді “борідки” кристалізаційного походження. Спостерігається початкова стадія кристалізації евтектики на базі карбіду $M_{23}C_6$ безпосередньо на структурно вільному карбіді M_7C_3 . Цей факт говорить о підплавлінні первинних карбідів і може бути свідоцтвом їх участі у перитектико-евтектичній реакції.

Прикладом такої ж взаємодії первинної фази з рідиною по реакції $P + \beta \rightarrow \alpha + \gamma$ може служити система $Pb - Sn - \beta$ (50 % $Pb + 50$ % Sn). В ній «первичная фаза подвергалась «перитектическому воздействию», на что указывает проникновение γ -фазы в ее поверхностный слой» [5]. На фотографіях мікроструктури деяких литих сплавів цієї системи видно утворення евтектики $\alpha + \gamma$ на поверхні первинної фази β .

Такі ж кристалізаційні оторочки, як на первинних, є й на окремих евтектичних карбідах M_7C_3 (рис. 2), при чому у місцях зустрічі двох типів евтектик їх більше, ніж біля первинних карбідів. У цих місцях можна спостерігати, як евтектичні карбіди M_7C_3 оточені дисперсною стільниковою евтектикою на базі карбіду $M_{23}C_6$. Подібна картина спостерігається в зоні реакцій $P + M_7C_3 \rightarrow A + M_3C$ та $P + MC \rightarrow A + M_3C$ у хромистій та ванадійовій системах, коли ледебурит оточує границі спеціальних карбідів.

У розглянутих випадках існує морфологічна схожість між евтектикою на базі карбіду $M_{23}C_6$, що утворюється в системі $Fe-C-Cr$ згідно чотирифазною реакцією та ледебуритом, що утворюється у результаті перитектико-евтектичних реакцій в цих системах. У всіх цих випадках спостерігається формування стільниковою евтектики з тонкою диференціацією.

Збільшення швидкості охолодження, наприклад у сплаві з 40 % Cr призводить до аналогічної картини. При цьому можлива ситуація, коли первинна фаза M_7C_3 взаємодіє з рідиною, про що свідчить кристалізація евтектики на базі кубічного карбіду безпосередньо від поверхні первинної фази (рис.3). Подекуди помітні недорозчинені залишки евтектичних карбідів M_7C_3 на фоні стільниковою евтектики з кубічним карбідом. Помітно, що розташовані біля первинних

фаз частки евтектичних карбідів більш масивні, вірогідно, внаслідок менш продовженого контакту з рідиною.

Ще одна важлива риса структуроутворення подібних сплавів – перитектоїдна реакція, по котрій частина евтектики $\Phi + M_7C_3$ трансформується у карбід $M_{23}C_6$ при охолодженні після твердіння. У високохромистих заевтектичних сплавах перитектоїдне перетворення охоплює і евтектичні карбіди, і структурно вільні кристали, при цьому пластини евтектичного M_7C_3 можуть або частково (з поверхні) трансформуватися у $M_{23}C_6$ у процесі подальшого охолодження, або навіть повністю, особливо у випадку повільного охолодження після твердіння (рис. 2).

На основі наведених фактів можна зробити наступний висновок: ніяких ознак існування реакції (1), що свідчила б на користь наявності області первинного $M_{23}C_6$ на метастабільній діаграмі не виявлено. Більш того, експериментальні факти свідчать про те, що чотирифазна реакція між високохромистими карбідами, рідиною та феритом дійсно має місце, але проходить у другому напрямку. Якщо реконструювати імовірний поетапний хід твердіння, можна вважати, що існує чотирифазна реакція, яка має формулу $P + M_7C_3 \rightarrow \Phi + M_{23}C_6$ (2).

Наявність такої реакції дозволяє пояснити реальні особливості формування мікроструктури ряду високохромистих сплавів:

- 1) послідовність утворення карбідних евтектик, яка однозначно вказує на те, що евтектика на базі метастабільного карбіду M_7C_3 виділилася першою;
- 2) підплавління первинних карбідів та утворення на них евтектики на базі карбіду $M_{23}C_6$;
- 3) неповну розчинність евтектичних карбідів M_7C_3 , оточених стільник евтектикою кубічного карбіду;
- 4) перитектоїдну реакцію $M_7C_3 + \Phi \rightarrow M_{23}C_6$, що свідчить про незавершеність чотирифазної реакції II класу $P + M_7C_3 \rightarrow \Phi + M_{23}C_6$;
- 5) схожість мікроструктури високохромистих сплавів з мікроструктурою сплавів різних систем, в котрих наявність перитектико-евтектичних реакцій повністю доведена.

Припущення про існування чотирифазної реакції (2) у системі Fe-C-Cr на перший погляд виглядає незвичайним тому, що площину рівноваги мають скласти дві трифазні області, одна з яких є стабільною ($P + M_7C_3 + M_{23}C_6$), а друга ($P + \Phi + M_7C_3$) – метастабільною. При цьому рідина в метастабільній області має менший вміст вуглецю, ніж у стабільній.

Для того, щоб обидві трифазні області могли створити площину перитектико-евтектичної рівноваги, необхідно, щоб максимально зблизилися два тальвеги: метастабільний $\Phi - M_7C_3$ та стабільний $M_{23}C_6 - M_7C_3$. Іншими словами, при температурі безваріантної рівноваги склад рідкої фази має бути в обох областях одним й тим же.

MPC аналіз тонкої стільник евтектики на базі кубічного карбиду був проведений розфокусованим зондом. Вміст хрому склав 36,6-36,5 %, заліза – 61,4-61,2 %. Вміст вуглецю був підрахован по залишку і склав 2,0-2,3 %.

При якомусь складі рідини дефіцит вуглецю перестає бути перешкодою і вуглецю виявляється достатньо для здійснення чотирифазної реакції. Евтектика на базі $M_{23}C_6$, що кристалізується, має нерівноважний склад (недосичена вуглецем) подібно до того, як у системах Fe-C-Cr та Fe-C-V в реальних умовах твердіння спостерігається кристалізація ледебуриту нерівноважного складу [4] в результаті чотирифазних реакцій.

Послідовність утворення евтектик у випадку реакції (2) аналогічна послідовності утворення одного з різновидів половинчастих структур у нелегованих чавунах: в них можливо утворення аустеніто-графітової евтектики між раніш утвореним ледебуритом. Така аналогія далеко не формальна. Відмінність між схемами кристалізації високохромистих сплавів та нелегованих чавунів тільки в підплавлінні метастабільної евтектики на базі карбиду M_7C_3 . Легування ж високовуглецевих Fe-C сплавів третім компонентом, наприклад, хромом, призводить до такого ж самого підплавління ледебуриту : $P + M_3C \leftrightarrow A + C$ (3) згідно з даними [4]. Таким чином реакції (2) та (3) в значній мірі подібні, за винятком тільки того, що реакція (3) цілком належить стабільній діаграмі. Тобто підплавління ледебуриту за реакцією (3) аналогічно підплавлінню евтек-

тики на базі M_7C_3 за реакцією (2). При цьому карбід M_7C_3 залишається повністю метастабільним, як цементит у подвійній системі Fe-C.

ВИСНОВКИ

Отже, ніяких доказів існування реакції (1) не знайдено. Замість того винайдена реакція $P + M_7C_3 \rightarrow \Phi + M_{23}C_6$, яка дозволяє правильно пояснити особливості структуроутворення високохромистих сплавів ($Cr > 35 \%$). Ця реакція не може бути віднесена ні до стабільної, ні до метастабільної діаграми Fe-C-Cr, також не може бути зображена окремо на жодній з них, тому така реакція є нерівноважною, “половинчастою”.

Література

1. Rivlin V.G. International Met. Reviews/ - 1984/ - V. 29/ - № 4, Н/ 299-325.
2. Jackson R.S., Journal of the Iron and Steel Institute. – 1970. - V. 208. – part 2. – P. 163-167.
3. Шевчук Л.А., Дудецкая Л.Р. К вопросу о стабильной диаграмме Fe-C-Cr // Изв. АН БССР. – 1974. - № 1. – С. 19-21.
4. Таран Ю.Н., Снаговский Л.М., Василёв Э.Я. Механизм перитектико-эвтектической реакции в системе Fe-C-Cr // Известия вузов. Черная металлургия. – 1985. - № 7. – С. 159-160.
5. Райнз Ф. Диаграммы фазового равновесия в металлургии. – М.: Металлургиздат. – 1960. – С. 376.

Л.Ю. Ионова

**Структурні особливості високохромистих сплавів у зоні нерівноважної
перитектико-евтектичної реакції**

Анотація

В потрійній системі Fe-C-Cr була винайдена безваріантна перитектико-евтектична реакція $P + M_7C_3 \rightarrow \alpha + M_{23}C_6$. Запропонована реакція може бути названа нерівноважною, бо не відноситься окремо ні до стабільної, ні до метастабільної діаграми. Існування цієї реакції дає можливість пояснити реальні особливості мікроструктури високохромистих (більше 35 % Cr) литих сплавів.

Л.Ю. Ионова

**Структурные особенности высокохромистых сплавов в зоне неравновесной
перитектико-евтектической реакции**

Аннотация

В тройной системе Fe-C-Cr была обнаружена безвариантная перитектико-эвтектическая реакция $P + M_7C_3 \rightarrow \alpha + M_{23}C_6$. Предложенная реакция может быть названа неравновесной, т.к. не относится отдельно ни к стабильной, ни к метастабильной диаграмме. Существование этой реакции дает возможность объяснить реальные особенности микроструктуры высокохромистых (более 35 % Cr) литых сплавов.

L.Yu. Ionova

**The structural features of high-chromium alloys in the area
of non-equilibrium transition**

Sammary

The invariant transition reaction $L + M_7C_3 \rightarrow \alpha + M_{23}C_6$ is revealed in the ternary Fe-C-Cr system. The proposed reaction may be named non-equilibrium since it does not apply to the stable or metastable diagrams separately. The existence of this reaction gives the possibility to explain the real microstructural features of high-chromium (above 35 % Cr) cast alloys.

Підписи до рисунків

Рис. 1. Мікроструктура доевтектичного (а) та заевтектичного (б, в) сплавів з двома типами високохромистих евтектик.

а – теплове травлення, х 125;

б – травлення реактивом Гросбека, х 125;

в – травлення лужним розчином червоної кров'яної солі, х 150.

Рис. 2. Кристалізація карбіду $M_{23}C_6$ на евтектичних карбідах M_7C_3 . Послідовне травлення реактивом Гросбека + теплове, х 500.

Рис. 3. Кристалізація карбіду $M_{23}C_6$ безпосередньо на первинному карбіді M_7C_3 . Теплове травлення, х 2000.

Довідка про автора

1. Л.Ю. Іонова, кандидат технічних наук, доцент кафедри металознавства НМетАУ, м. Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 4.

Домашня адреса: 49044 , м. Дніпропетровськ, пр. Карла Маркса 45а, кв. 4.