



The comparative analysis of regularities of phase-structural transformations at high-temperature thermal processing in complex doped alloy of a transitive class of system Fe-Mn-Cr-Ti-V-C is given.

Г. В. ЛЕВЧЕНКО, В. Л. ПЛЮТА, А. М. НЕСТЕРЕНКО, ИЧМ НАН Украины,
А. Б. СЫЧКОВ, СЗАО «ММЗ»

УДК 669.21

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ИЗНОСОСТОЙКИХ МИКРОЛЕГИРОВАННЫХ ХРОМОМАНГАНЦЕВЫХ СПЛАВАХ ПЕРЕХОДНОГО КЛАССА И ИХ МЕХАНИЗМЫ

Исследование литых экономнолегированных хромоманганцевых (1–3% Cr, 4–6% Mn) сплавов переходного (1,8–2,2% C) класса показало, что в подтверждение представлений [1,2] массивный цементит колоний ледебурита, оконтурывающих их матричные дендриты, как при высокотемпературной термической, так и деформационно-термической обработке (ДТО) практически не видоизменяется. В результате этого предельная деформируемость этих сплавов при обработке ковкой является низкой – порядка 11%. Исследования, проведенные сотрудниками школы академика НАН Украины Ю. Н. Тарана [3–5], впервые доказали возможность реализации механизмов деления и сфероидизации массивного цементита и других карбидных фаз в белых чугунах в процессе термической обработки при их микролегировании ванадием. Согласно [6, 7], подобное действие может оказывать для сплавов данного класса и микролегирование титаном. В [6, 7] установлено, что в сплавах системы Fe – Mn – Ti – C образуются упрочняющие карбидные $(\text{Fe, Mn})_3\text{C}$ и $(\text{Fe, C, Mn})_7\text{C}_3$, TiC и интерметаллидные $(\text{Fe}_2\text{Ti, TiMn}_2)$ фазы. Однако особенности трансформации структурных составляющих в сплавах системы Fe – Mn – Ti – C с различными вариантами легирования и микролегирования при высокотемпературной термической обработке до настоящего времени не исследовались.

В связи с этим целью настоящего исследования является сравнительный анализ закономерностей фазово-структурных превращений при высокотемпературной термической обработке в сложнлегированном сплаве переходного класса системы Fe – Mn – Cr – Ti – V – C, содержащем 2,02% C, 4,36% Mn, 0,96% Si, 2,01% Cr, 0,57% Ni, 0,029% S, 0,07% P,

0,47% Ti, 0,03% V. Условное обозначение сплава – 200Г5Х2ТФЛ*.

Титан и ванадий, элементы IV и V групп периодической системы, образуют устойчивые высокотвердые карбиды MeC с гранцентрированными кубическими решетками (ГЦК). Железо в этих карбидах в заметных количествах не растворяется. Весьма незначительной является также растворимость титана и ванадия в цементите Me_3C [1]. Эти элементы применяются для модифицирования и микролегирования белых низколегированных чугунов в количествах до 0,5%. При введении в чугун таких количеств титана и ванадия измельчается зерно аустенита, повышаются дисперсность и плотность перлита, который приобретает зернистое строение [8]. Применение этих элементов, как модификаторов чугуна, позволяет существенно повысить износостойкость отливок [1, 8].

Структура сплава 200Г5Х2ТФЛ в литом состоянии, как показал проведенный микроструктурный анализ, состояла из дендритной матрицы достаточно сложного аустенито-мартенсито-перлитного строения и эвтектических колоний ледебуритного типа (рис. 1). Последние располагаются, как правило, в междуветвиях матричных дендритов, зачастую почти полностью оконтурывая их в виде своеобразных «виньеток» (рис. 1), что, как известно, является крайне неблагоприятным фактором в плане охрупчивания железоуглеродистых сплавов и снижения, тем самым, их износостойкости [1,8]. Диффузионный распад аустенита в междендритных участках матрицы исследован-

* Разработка химического состава сплава и режимов его термической обработки осуществлялась при участии старшего научного сотрудника Института черной металлургии НАН Украины, д-ра техн. наук С. В. Бобыря.



Рис. 1. Микроструктура сплава 200Г5Х2ТФЛ в литом состоянии. $\times 500$

ного сплава (вблизи кристаллов цементита Me_3C) осуществлялся, как показал проведенный анализ, с образованием большого количества мелких вторичных карбидов и тонкодифференцированного перлита (рис. 1).

Методом рентгеновского фазового анализа в исходном литом образце сплава 200Г5Х2ТФЛ идентифицированы следующие карбидные фазы: цементит Me_3C (превалирующая фаза), карбид Me_7C_3 и карбиды типа MeC , сложные решетки которых изоморфны таковым для кубических карбидов TiC и VC.

Микрорентгеноспектральный анализ участка литого образца исследованного сплава 200Г5Х2ТФЛ показал, что его цементитная составляющая Me_3C содержит такие элементы, как хром, марганец и ванадий при пониженной концентрации кремния (рис. 2). Судя по наличию отдельных максимумов на кривой распределения характеристического TiK α -излучения, титан концентрируется в выделениях карбида титана (Me, Ti)C, сформировавшихся в так называемых «сотовых» участках внутри цементита или в прилегающих к нему полях матрицы с распавшимся аустенитом (рис. 1, 2).

В центральных зонах дендритных ветвей диффузионный распад аустенита не происходил. Значительная часть γ -фазы, несмотря на довольно медленное охлаждение после затвердевания сплава при кристаллизации ($0,5^\circ C/c$), испытывала мартенситное превращение. Образовавшиеся игольчатые кристаллы мартенсита отчетливо просматриваются в структуре сплава в полях остаточного аустенита (рис. 2). Наличие в периферийной зоне дендритов наряду с цементитом включений вторичных карбидных фаз, таких, как Me_7C_3 , (Me, Ti)C и (Me, V)C (последние изоморфны кубическим карбидам TiC и VC), свидетельствует о том, что в процессе охлаждения от температуры затвердевания при кристаллизации в исследованном сплаве происходят сложные фазовые превращения, которые и способствуют образованию этих включений.

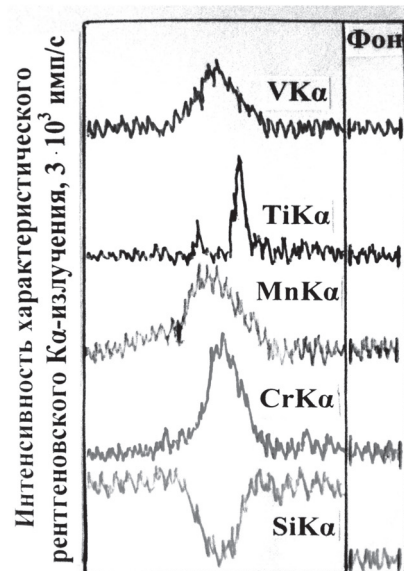
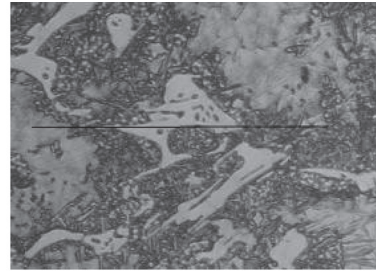


Рис. 2. Кривые распределения характеристического рентгеновского K α -излучения Mn, Cr, Si, Ti, V между составляющими структуры исследованного литого сплава 200Г5Х2ТФЛ. $\times 500$

Данные распределения характеристического VK α -излучения получены на шкале $3 \cdot 10^3$ имп/с измерителя скорости счета импульсов микроанализатора «MS-46 КАМЕКА», на котором проводился этот анализ.

Возможность реализации таких фазовых превращений подтверждается результатами проведенного дилатометрического исследования образцов сплава 200Г5Х2ТФЛ. Определено, что при нагреве в аустенитную область в этих образцах в интервале температур $580-660^\circ C$ наблюдается значительный объемный эффект (рис. 3). При охлаждении от температуры выдержки $900^\circ C$ в аустенитной области со скоростью $0,26^\circ C/c$ фазовые превращения в образцах осуществлялись в интервале температур $580-400^\circ C$ (рис. 3). Так как температурный интервал превращения при охлаждении был значительным, на полученных дилатограммах, как правило, не наблюдалось резких изменений длины образцов, ход дилатометрических кривых был плавным. Можно полагать, что такой ход дилатометрических кривых является свидетельством отсутствия значительных напряжений в исследованном сплаве при распаде аустенита, что служит благоприятным фактором в плане предотвращения

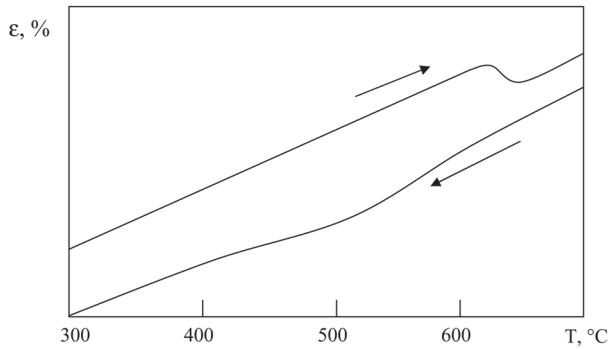
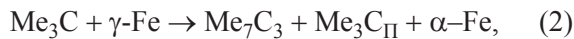


Рис. 3. Характер изменения дилатометрических кривых сплава 200Г5Х2ТЛ при нагреве в аустенитную область до температуры 900 °С и последующем охлаждении

образования микротрещин, вызываемых фазовыми превращениями, реализующими в ходе охлаждения расплава от температуры его затвердевания при кристаллизации.

Сопоставление микроструктур, приведенных на рис. 1 и 4, а, наглядно свидетельствует о том, что в исследованном микролегированном Ti и V сплаве 200Г5Х2ТФЛ обработка с нагревом в аустенитную область и с последующим охлаждением со скоростью 0,26 °С/с вызывает существенную трансформацию исходной литой структуры. Массивные кристаллы цементит ледебурита, как показал проведенный анализ (рис. 4, а), в результате деления и сфероидизации, формирования вторичных карбидных фаз существенно уменьшаются в объеме. Наблюдаемые эффекты изменения объема, дробления и сфероидизации эвтектических карбидов, а также формирования дисперсных карбидных включений другого состава и иного кристаллографического строения могут описываться реакциями:



где Me_3C – эвтектический легированный цементит; γ $\text{Me}_3\text{C}_{\text{II}}$ – цементит перлита; Me_7C_3 – легированный карбид хрома; MeC – легированные карбиды, изоморфные TiC и VC ; $\gamma\text{-Fe}$ и $\alpha\text{-Fe}$ – соответственно аустенитная и ферритная матричная фазы.

Реакция (1) отражает собственно деление на фрагменты кристаллов исходного ледебуритного легированного цементита Me_3C , инициируемое выделением из него микрокристалликов карбидов типа MeC в области повышенных температур аустенитной области. Механизмы такой трансформации цементит ледебурита в железуглеродистых сплавах детально проанализированы и описаны в работах академика НАН Украины Ю. Н. Тарана с сотрудниками [3–5]. Реакция (2) представляет эвтектоидно-перитектоидное превращение аусте-

нита [9,10], которое осуществляется в ходе охлаждения от температуры аустенитизации. $\text{Me}_3\text{C} + \gamma\text{-Fe} \rightarrow \text{Me}_7\text{C}_3$ – это «перитектоидная» составляющая рассматриваемой реакции (2). Она характеризует образование карбида Me_7C_3 , а $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \text{Me}_3\text{C}_{\text{II}} + \alpha\text{-Fe}$ – это «эвтектоидная» составляющая этой реакции (2), связанная с распадом аустенита ($\gamma\text{-Fe}$) на $\alpha\text{-Fe}$ (феррит) и цементит эвтектоида $\text{Me}_3\text{C}_{\text{II}}$. Обе составляющие реакции (2) однонаправленные, поскольку они реализуются при охлаждении (в данном случае) сплава от температуры аустенитизации.

Данные анализа, проведенного с помощью растровой электронной микроскопии (микроскоп EVO 50XVP фирмы «Карл Цейс», Германия), наглядно свидетельствуют как о значительном уменьшении объемной доли массивных кристаллов ледебурита в структуре сплава 200Г5Х2ТФЛ (режим термической обработки – нагрев до температуры 900 °С и последующее охлаждение со скоростью 0,85 °С/с), так и об образовании большого количества системных выделений вторичных карбидных фаз в полях бывшего местоположения «трансформировавшихся» частей этих кристаллов в исходной литой структуре сплава (рис. 4, 5). Следует отметить, что наличие карбидов типа $(\text{Me}, \text{Ti})\text{C}$ и $(\text{Me}, \text{V})\text{C}$ в структуре образцов сплава 200Г5Х2ТФЛ после обработки

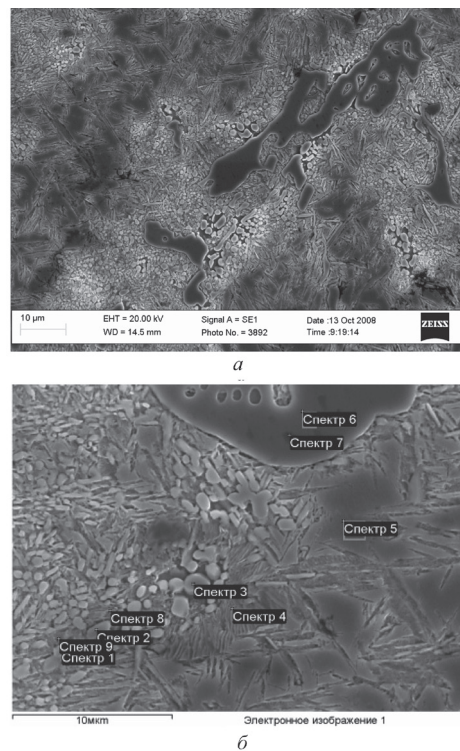


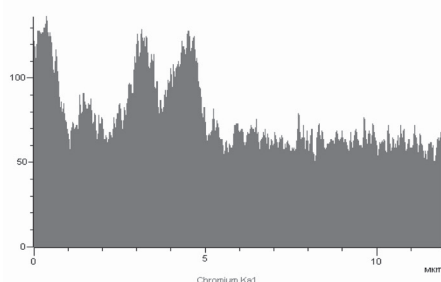
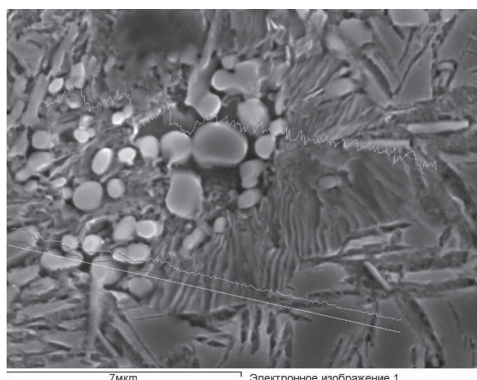
Рис. 4. Микроструктура сплава 200Г5Х2ТФЛ с составляющими структуры, сформировавшимися в процессе выдержки при температуре аустенитизации 900 °С и последующем охлаждении со скоростью 0,85 °С/с. ×8000. Растровая электронная микроскопия

Данные микрорентгеноспектрального анализа, характеризующие распределение элементов в структурных составляющих сплава 200Г5Х2ТФЛ

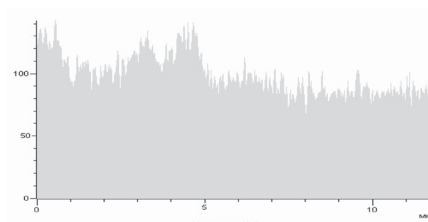
Спектр	C	O	Si	Cr	Mn	Fe	V	Предполагаемые фазы
1	7,11		0,53	4,22	6,78	81,35		(Cr, Mn, Fe) ₇ C ₃
2	8,52		0,53	4,39	6,63	79,94		(Cr, Mn, Fe) ₇ C ₃
3	6,53		0,50	4,41	6,36	82,19		(Cr, Mn, Fe) ₇ C ₃
4	6,17		0,98	1,94	4,97	85,32	0,03	Перлит (α -фаза + (Cr, Mn, Fe) ₃ C _{II})
5	2,12		1,18	2,15	4,79	89,76		γ -фаза
6	5,76			9,24	8,89	76,12		(Cr, Mn, Fe) ₇ C ₃
7	7,40			8,57	9,07	74,96		(Cr, Mn, Fe) ₇ C ₃
8	6,85	2,13	1,24	1,55	4,12	84,10		α -фаза + (Cr, Mn, Fe) ₃ C _{II} + оксид
9	3,77		1,10	1,78	4,52	88,25	0,027	Перлит (α -фаза + (Cr, Mn, Fe) ₃ C _{II})

по указанному режиму однозначно подтверждается данными рентгеноструктурного анализа. «Рентгеноструктурная» идентификация карбида Me_7C_3 в нашем случае была затруднена, поскольку наиболее интенсивные интерференции этого карбида «накладывались» на интерференции цементита Me_3C и α -Fe (феррита). Наличие вторичных кристаллов карбида Me_7C_3 в образцах сплава 200Г5Х2ТФЛ после обработки по указанному режиму было под-

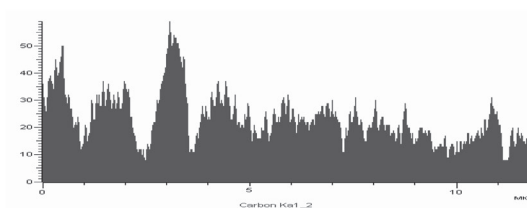
тверждено с помощью энергодисперсионной приставки INKA ENERDGY-450 электронного микроскопа EVO 50XVP. Действительно, полученные с помощью этой приставки данные свидетельствуют о том, что в сплаве 200Г5Х2ТФЛ, охлаждавшемся от температуры аустенитизации 900 °С со скоростью 0,85 °С/с, несколько обособленные округлые карбидные кристаллы характеризуются повышенным, типичным для карбидов Me_7C_3 , со-



а



б



в

Рис. 5. Распределение характеристического CrK α (а), MnK α (б), СК α -излучения (в) между составляющими структуры сплава 200Г5ХТФЛ, сформировавшимися при эвтектоидно-перитектоидном превращении. $\times 12800$

держанием углерода, марганца и хрома (см. таблицу, спектры 1, 2, 3, рис. 4, б, рис. 5 – качественная картина распределения). Они образуются в результате фазово-структурной трансформации исходного ледебуритного цементита при его взаимодействии с аустенитом ($\gamma\text{-Fe}$) по «перитектоидной» составляющей реакции (2) $\text{Me}_3\text{C} + \gamma\text{-Fe} \rightarrow \text{Me}_7\text{C}_3$. Перлитная составляющая имела весьма тонкое строение и характеризовалась пониженным содержанием углерода, марганца и хрома (см. таблицу, спектры 4, 7, рис. 4, б, рис. 5). Наличие ванадия фиксируется в участках перлита (см. таблицу, рис. 4, б, спектры 4, 9), что связано с микроликвационным характером его распределения в объеме кристаллизующей отливки. Образующиеся в этих участках при температуре аустенитной области микровыделения карбидов и карбонитридов ванадия собственно и инициируют развитие эвтектоидного превращения в процессе охлаждения исследованного сплава от аустенитной температуры.

Интересным моментом проведенного исследования является факт наличия в ледебуритных кристаллах Me_3C микровыделений с повышенным содержанием хрома и марганца (см. таблицу, спектры 6, 7, рис. 5). Можно предположить, что это когерентно связанные с эвтектическим цементитом выделения, подобные карбиду Me_7C_3 . Механизм образования «внутрицементитных» выделений Me_7C_3 в настоящее время остается пока еще неясным и требует проведения дополнительных исследований.

В то же время совершенно понятно, что микровыделения типа Me_7C в совокупности с выделяющимися микрокристаллами карбидов (Me, V)C и (Me, Ti)C способствуют делению массивных эвтектических кристаллов Me_3C на более мелкие фрагменты (рис. 6).

Следует отметить, что вследствие локального обогащения хромом и марганцем аустенит приве-

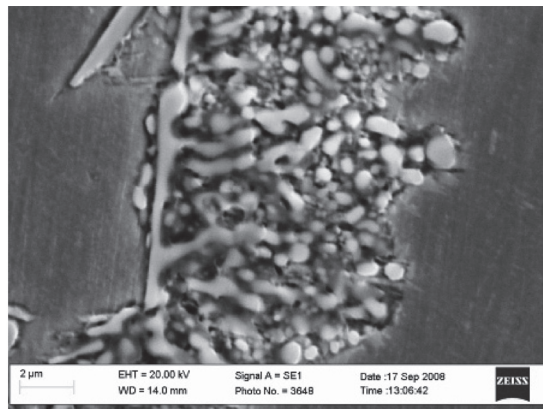


Рис. 6. Микроструктура участка сплава 200Г5Х2ТФЛ с разделившимся на фрагменты цементитом ледебурита Me_3C . Термическая обработка сплава 200Г5Х2ТФЛ проводилась с нагревом в аустенитную область (до 900 °С) и последующим охлаждением со скоростью 0,85 °С/с. $\times 4500$

денного на рис. 6 фрагмента структуры исследованного сплава оставался «непревращенным» в ходе охлаждения от температуры затвердевания при кристаллизации отливки до температуры окружающей среды и при термической обработке.

Обобщение проведенных исследований позволяет утверждать, что совместное модифицирование хромомарганцевых сплавов переходного класса титаном и ванадием приводит к эффектам трансформации их структуры при температурах аустенитной области и в процессе охлаждения от этих температур. Причем в процессе охлаждения в интервале температур 580–400 °С в этих сплавах реализуется превращение эвтектоидно-перитектоидного типа.

Из рис. 7 видно, как при достижении температуры 580 °С в ходе охлаждения сплава 200Г5Х2ТФЛ (по данным дилатометрического анализа (см. рис. 3) превращение указанного вида начинается именно при этой температуре) исходная литая структура (рис. 7, а) претерпевает изменения в результате «подрастворения» кристаллов массивного эвтекти-

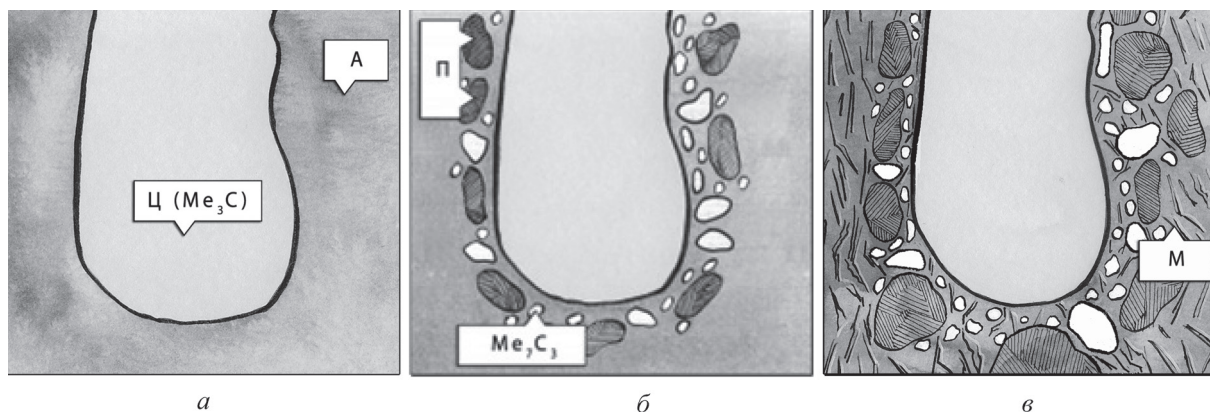


Рис. 7. Модель-схема фазово-структурных превращений, реализующихся в микролегированном сплаве 200Г5Х2ТФЛ при охлаждении от аустенитной температуры. Электронный дизайн рисунка выполнен К. И. Метрохиным

ческого цементита Me_3C и образования по указанным выше составляющим реакции (2) кристаллов карбида Me_7C_3 и эвтектоида (перлита) (рис. 7, б). Кристаллы карбида Me_7C_3 округлой формы образуются, по-видимому, на дислокационных скоплениях в аустените (γ -Fe) вблизи границы эвтектический цементит Me_3C /аустенит (γ -Fe). Диффузионная «доставка» атомов углерода, хрома и марганца к растущим кристаллам карбида Me_7C_3 от «подрастворяющегося» эвтектического цементита Me_3C осуществляется через аустенитную матрицу.

Диффузионные подвижки углерода из аустенита, прилегающего к растущим кристаллам Me_7C_3 , снижают его устойчивость и в этих зонах по реакции γ -Fe \rightarrow Me_3C_{II} + α -Fe_{II} образуется перлит (рис. 7, б). В ходе охлаждения сплава вплоть до 400 °С количество и размеры кристаллов карбида Me_7C_3 и перлитной составляющей увеличиваются (рис. 7, в). При дальнейшем снижении температуры сплава в участках аустенита его матрицы по сдвиговому механизму образуется пластинчатый игольчатый мартенсит (рис. 7, в).

Следует отметить, что развитие эвтектоидно-перитектоидного превращения в микролегированных хромомарганцевых сплавах переходного класса 200Г5Х2ТФЛ при охлаждении от аустенитной температуры напрямую связано с наличием в их структуре кристаллов первичного (эвтектического) цементита Me_3C . После высокотемпературной выдержки сплава при 1000–1100 °С, когда кристаллы первичного цементита Me_3C полностью растворяются, реакция эвтектоидно-перитектоидного типа в сплаве 200Г5Х2ТФЛ не осуществляется.

Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют о том, что существенное диспергирование массивных кристаллов цементита Me_3C по определенным механизмам и изменение соотношения матричных фаз в литой структуре хромомарганцевых сплавов переходного класса с эвтектиками ледебуритного типа может быть достигнуто путем их модифицирования ванадием и титаном в сочетании с термической обработкой.

Литература

1. Бунин К. П., Малиночка Я. Н., Таран Ю. Н. Основы металлографии чугуна. М.: Металлургия, 1969.
2. Соколов О. Г., Кацов К. Б. Железомарганцевые сплавы. Киев: Наукова думка, 1982.
3. Таран Ю. Н., Миронова Т. М., Нижниковская П. Ф. Новый способ повышения пластичности чугуна // Горнорудная промышленность и металлургия. 1981. № 1. С. 26–27.
4. Таран Ю. Н., Нижниковская П. Ф., Даничек О. Р. и др. Деформируемые экономнолегированные белые чугуны // МиТОМ. 1989. № 5. С. 35–43.
5. Пирогова Е. В., Миронова Т. М., Нижниковская П. Ф. Структурные изменения в цементите белых чугунов при горячей пластической деформации // Строение и механические свойства металлических материалов. Ленинград: ЛДНТП. 1990. С. 85–87.
6. Каченко Ф. К., Ефременко В. Г., Майструк А. Я. и др. Фазовые превращения в сплавах Fe–Mn–Ti–C // Изв. АН СССР. Металлы. 1988. № 3. С. 203–206.
7. Каченко Ф. К., Ефременко В. Г., Якименко С. Д., Лупадин Г. С. Изменение свойств и структуры железо-марганцевых сталей и чугунов при легировании титаном // Вестн. ПГТУ. 1995. № 1. С. 95–98.
8. Сильман Г. И., Гейх В. И. Структура и свойства чугуна с легирующими элементами // МиТОМ. 1969. № 11. С. 28–31.
9. Сильман Г. И. Сплавы системы Fe – C – Mn. Ч. 4. Особенности структурообразования в марганцевых и высокомарганцевых сталях // МиТОМ. 2006. № 1. С. 3–7.
10. Сильман Г. И. Сплавы системы Fe – C – Mn. Ч. 5. Особенности структурообразования в высокомарганцевых чугунах // МиТОМ. 2006. № 3. С. 3–8.