

М.Ф.Евсюков, Е.Г.Демина, А.Н.Хулин, Д.В.Лошкарев.

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ОТПУСКЕ В ВЫСОКОПРОЧНЫХ И СЕРЫХ ЧУГУНАХ

Методами дилатометрического и микроструктурного анализа изучена кинетика отпуска мартенсита в высокопрочных и серых чугунах. Показано влияние температуры и скорости нагрева на кинетику распада мартенсита и остаточного аустенита исследуемых чугунов после закалки с отдельного нагрева. Определены температурные интервалы распада мартенсита и остаточного аустенита. Изучена кинетика низкотемпературной графитизации в процессе отпуска с учетом условий нагрева, содержания углерода и кремния.

чугун, графит, аустенит, мартенсит, карбид, отпуск

Состояние вопроса и задачи исследования. В настоящее время высокопрочные чугуны по ГОСТ 7293–85 широко применяются в машиностроении, станкостроении, металлургии и для железнодорожного транспорта как в литом, так и в нормализованном и термически обработанном состояниях. [1]. В последнее время широкое распространение получили чугуны с бейнитной структурой. При этом, при изотермической закалке в жидких средах распад аустенита с образованием бейнита не идет до конца. Оставшийся аустенит частично при дальнейшем охлаждении частично превращается в мартенсит. В связи с тем, что температура конца аустенитного превращения находится в области отрицательных температур, то значительная часть аустенита сохраняется. По данным различных авторов [2] количество остаточного аустенита в чугунах в зависимости от хим.состава и температурно–временных условий нагрева может колебаться от 10 до 60%. В этом случае отливки состоят из графита, игольчатых структур и большого количества остаточного аустенита. В этом случае для стабилизации свойств отливок с большой разницей сечений отдельных элементов и снятия напряжений проводится низкотемпературный отжиг. Однако, систематических данных по кинетике распада остаточного аустенита и влиянию углерода и кремния на кинетику низкотемпературной графитизации в литературе мало.

Целью настоящего исследования является детальное изучение методами дилатометрического и микроструктурного анализа кинетики распада мартенсита и остаточного аустенита в высокопрочных чугунах в процессе отпуска после изотермической и непрерывной закалке с учетом температурно–временных условий низкотемпературного отжига. А также выполнено исследование низкотемпературной графитизации в промышленных чугунах с учетом влияния температурно–временных условий нагрева, содержания углерода и кремния.

Материал и методика исследования. В качестве объекта исследования использовали промышленные отливки высокопрочного чугуна ЗАТ

«Рівненський ливарний завод» следующего химического состава: 3,63%С, 2,33%Si, 0,49%Mn, 0,06%Mg. Кроме этого для сравнения кинетику отпуска изучали на эвтектоидной стали и серых чугунах с содержанием углерода 3,2% и содержанием кремния 3,6%, 2,5% и 1,75%.

Критические точки при нагреве и кинетику отпуска после отдельного нагрева изучали на dilatометре МД–83 конструкции Института черной металлургии. Из литых деталей изготавливали dilatометрические образцы диаметром 3 и 4 мм. Критические точки определяли в процессе нагрева со средней скоростью 200⁰С/час. При исследовании процессов отпуска предварительно нагрев образцов в dilatометре осуществляли до 950⁰С с последующей выдержкой в течение 10 мин. После этого образцы охлаждали в масле и в воде. Отпуск образцов изучали дифференциальным методом при скоростях нагрева от 200⁰С до 400⁰С/час. Одну часть образцов нагревали до температуры Ас₁, остальные образцы нагревали до 950⁰С. В процессе экспериментов температуру образца во времени регистрировали на потенциометре КСП4, разницу длины образца и эталона в зависимости от температуры (дифференциальную dilatограмму) регистрировали на двухкоординатном потенциометре ПДП4–002. По перегибам на dilatограммах определяли температурные интервалы распада остаточного аустенита, начала и конца низкотемпературной графитизации. Строение продуктов распада изучали на dilatометрических образцах в поперечном сечении микроструктурным методом на микроскопе «Axiovert 200 M MAT» до и после травления 4% ниталем. Контроль микроструктуры по графиту и металлической основе проводили по ГОСТ3443–87.

Результаты исследования. В исходном чугуне после кристаллизации микроструктура состоит из перлита (эвтектоида) и феррита, расположенного в виде сплошного ободка вокруг графитных включений.(рис.1.а) Графитные включения присутствуют как в виде шаровидной формы, так и вермикулярного графита различного сечения, степени разветвления и размеров (рис.1,б) Основная часть эвтектоида представляет собой сорбитообразный перлит, оставшая часть эвтектоида присутствует в виде пластинчатого перлита различной дисперсности. (рис.1,в)

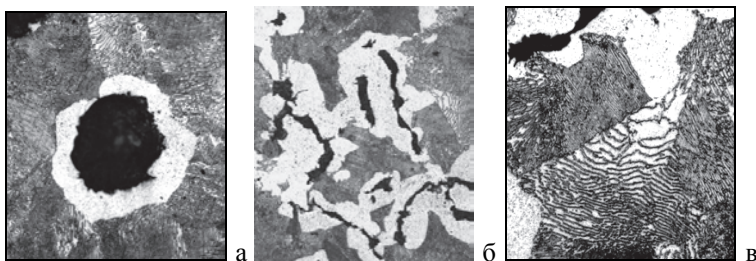


Рис.1 Микроструктура высокопрочного чугуна в исходном состоянии, х400

Критические точки высокопрочного чугуна определяли при нагреве от комнатной до 950°C со скоростью 200°C . Исходный образец, вырезанный из литой детали, состоял из перлитной матрицы и феррита в виде оболочки вокруг шаровидного графита. Содержание феррита составляло около 20%. В процессе нагрева при достижении A_{c1} , равной 780°C , исходная структура перлит, состоящая из феррита и цементита, начинает превращаться с образованием аустенита, содержащего углерод близкого к эвтектоидному. В процессе нагрева до 820°C весь перлит превращается в аустенит со средним содержанием углерода равном эвтектоидному. При этом, при повышении температуры на один градус в среднем образуется 2% аустенита. В процессе дальнейшего нагрева исходная структура, состоящая из 20% феррита вокруг глобулей графита, начинает превращаться в аустенит. Однако, скорость его превращения очень мала. Это обусловлено тем, что скорость образования аустенита на границе Ф/Г будет зависеть как от скорости растворения графита, так и от скорости диффузии на межфазную границу углерода до эвтектоидного состава.

Кроме этого в работе [3, с.363] показано, что при нагреве процесс аустенитизации феррита в чугуне связан также и с перераспределением кремния между аустенитом и ферритом. Остающийся феррит в процессе нагрева обогащается кремнием и его аустенитизация резко замедляется. Поэтому, конец распада феррита, соответствующий критической точке A_{c3} , повышается до $855\text{--}860^{\circ}\text{C}$. В этом температурном интервале при повышении температуры образца на 1°C в среднем образуется 0,5% аустенита, что в 4 раза меньше, чем при превращении перлита в аустенит (2%).

Таким образом, критические точки высокопрочного чугуна с шаровидным графитом с 3,63%С, определенные на образцах диаметром 4 мм, при нагреве со скоростью $200^{\circ}\text{C}/\text{час}$, как среднее значение трех измерений равны: $A_{c1} - 780^{\circ}\text{C}$ и $A_{c3} - 860^{\circ}\text{C}$.

При дальнейшем нагреве чугуна в аустенитной области будут проходить рост зерна аустенита с одновременным повышением содержания углерода за счет растворения вермикулярного графита и гомогенизация аустенита по углероду в процессе дальнейшей выдержки при 950°C . При нагреве как показано в работе [4, 109с.] скорость растворения графита будет определяться, в основном, скоростью двух наиболее медленных процессов – скоростью перехода атомов углерода через поверхность А/Г, связанного с разрывом сильных ковалентных связей и скоростью передвижения атомов железа. Освободившееся при растворении графита на поверхности А/Г пространство заполняется атомами железа, поступающими к ней путем самодиффузии с образованием повышенной концентрации вакансий в аустените у фронта растворения графита. Выдержка чугуна [1, с.245] при температуре аустенитизации способствует растворению части графита и насыщению металлической основы – аустенита углеродом. Увеличение длительности выдержки способствует выравниванию концентрации углерода в объемах аустенита максимально удаленных

от растворяющегося графита. Это способствует росту шаровидных включений графита.

Авторы работ [3,5] утверждают что укрупнение графитных включений происходит не только вследствие перехода к ним углерода от мелких включений графита за счет различной равновесной концентрации углерода в аустените на границе с мелкими и крупными графитными включениями. Укрупнение включений происходит и в результате образования наружного рыхлого ободка графита [3, стр.387]. С помощью закалочно-микроструктурного исследования установлено, что количество остаточного аустенита, т.е. количество аустенита в чугунах после охлаждения со скоростями выше критической, зависит от температуры нагрева.

Чем выше содержание углерода в аустените при нагреве, тем ниже температура начала мартенситного превращения и тем выше содержание остаточного аустенита. Полученные результаты показали (рис.2), что количество остаточного аустенита в высокопрочном чугуне после нагрева 850°C – 10 мин. составляет 7–10%. При максимально исследованной температуре нагрева 1000°C сохраняется уже 35–40% аустенита. При температуре нагрева 950°C , равной температуре нагрева высокопрочных чугунов в условиях производства [1], содержание аустенита составляет 25–30%.

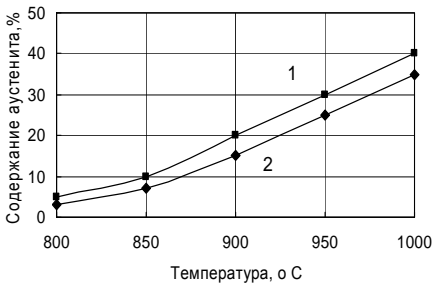


Рис.2. Влияние температуры нагрева на количество аустенита в высокопрочном чугуне после закалки в воде.

Таким образом, исследуемый высокопрочный чугун после закалки содержит графит шаровидной формы и мартенсит (рис.3,а).

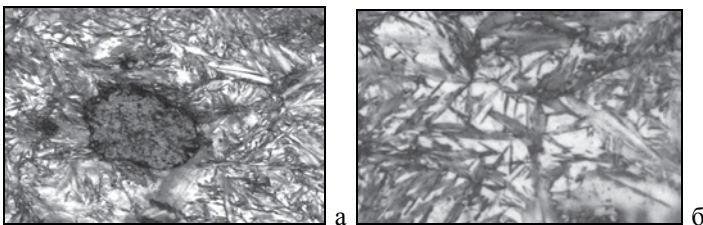


Рис.3. Микроструктура высокопрочного чугуна после закалки с температуры 950°C и выдержки 10 мин, а –х 200, б –х400.

Вдали от графитных включений структура состоит из 70–75% крупноигльчатого мартенсита и 25 – 30% остаточного аустенита. (рис.3,б).

Такое же содержание аустенита имеет высокопрочный чугун после изотермической закалки на бейнит.

Полученные данные (рис.4, кр.1) свидетельствуют о том, что в связи с очень малой подвижностью углерода какие либо существенные структурные изменения в процессе нагрева в интервале температур от комнатной до 130°C не протекают. Эти результаты практически полностью совпадают с результатами отпуска эвтектоидной стали в этом температурном интервале (рис.4, кр.2). Это свидетельствует о том, что кремний в высокопрочном чугуне не оказывает влияния на первый этап первого превращения при отпуске [2, с.171].

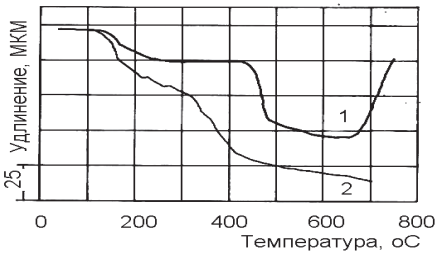


Рис.4. Дифференциальные дилатометрические кривые отпуска высокопрочного чугуна (1) и эвтектоидной стали (2)

С повышением температуры отпуска до 160°C как в высокопрочном чугуне, так и в эвтектоидной стали происходит обеднение твердого раствора до некоторого определенного для данной температуры отпуска содержания углерода в растворе.

В этом случае наблюдается относительно быстрое выделение мелких карбидов пластинчатой формы когерентно связанных с матрицей. При этом, карбиды используют для своего начального роста углерод из близлежащих объемов матрицы. Затем с повышением температуры до $220\text{--}230^{\circ}\text{C}$ рост быстро прекращается из-за недостатка углерода в участках матрицы, окружающих кристаллики карбидной фазы. Такой распад в литературе имеет название как гетерогенный распад [2, с.174]. В этом случае карбидные выделения имеют форму тонких пластинок, когерентно связанных с решеткой твердого раствора при сохранении минимальной свободной энергии на границе Ц/Ф. При этом, результаты показывают, что кремний в высокопрочном чугуне практически в 1,5–2 раза задерживает как первый, так и второй этап первого превращения по сравнению с эвтектоидной сталью (рис.4, кр.2). Таким образом, в результате первого превращения при отпуске до $220\text{--}230^{\circ}\text{C}$ в высокопрочном чугуне образуется смесь из обедненного неоднородного по содержанию углерода твердого раствора и когерентно связанного высокодисперсного карбида пластинчатой формы. Такая структура называется мартенситом отпуска.

В высокопрочном чугуне при нагреве выше $220\text{--}230^{\circ}\text{C}$ наблюдается второе превращение, сопровождающееся распадом остаточного аустенита. Начиная с указанных температур происходит с заметной скоростью выделение из аустенита углерода. При этом, природа карбидных фаз, образующихся при выделении при низких температурах из аустенита, аналогична карбидным фазам при низкотемпературном отпуске мартенсита [6]

В этом случае микроструктура высокопрочного чугуна состоит из мартенсита отпуска твердого раствора и мартенсита отпуска, образовавшегося из остаточного аустенита.

При этом, на скорость распада остаточного аустенита существенное влияние оказывает кремний. В высокопрочном чугуне, содержащем 2,33%Si, интервал распада остаточного аустенита расширяется вплоть до 430⁰С, в то время как в эвтектоидной стали остаточный аустенит заканчивает распадаться уже при нагреве до 270⁰С. Аналогичные результаты были получены авторами [7] при изучении особенностей влияния легирующих элементов на температурный интервал второго превращения в легированных сталях. Показано, что кремний в сталях весьма энергично повышает температуру превращения остаточного аустенита, при этом замедляя превращение при более низких температурах.

В процессе дальнейшего нагрева при отпуске в интервале температур 430–480⁰С происходит третье превращение при отпуске, сопровождающееся большими объемными изменениями в чугуне. В этом температурном интервале одновременно протекает два процесса. С одной стороны в твердом растворе матрицы протекают рекристаллизационные процессы. Наряду с этим, имеет место и срыв когерентности, т.е. обособление решеток карбида на границе раздела от решетки твердого раствора с образованием межфазной границы с низким уровнем напряжений второго рода. В эвтектоидной стали не легированной кремнием температурный интервал третьего превращения при отпуске наблюдается в интервале температур 320–420⁰С. Это дает основание утверждать, что кремний в высокопрочном чугуне смещает третье превращение при отпуске в сторону высоких температур на 80–110⁰С. Подобные результаты были получены на сталях и в работе [8]. Таким образом, в конце третьего превращения при отпуске до 480⁰С микроструктура высокопрочного чугуна состоит из графита, твердого обезуглероженного раствора – феррита и карбидов пластинчатой формы с границей раздела. Но такая форма карбида не соответствует форме с минимальной поверхностной свободной энергией. В связи с этим, при дальнейшем нагреве происходит сфероидизация, сопровождающаяся трансформацией пластинчатых карбидных выделений в округлые и частично протекает их коагуляция. Как при сфероидизации, так и при коагуляции происходит уменьшение свободной энергии на границе Ф/Ц. На основании анализа полученных результатов (рис.3) можно утверждать, что скорость протекания процессов сфероидизации как в высокопрочном чугуне, так и в эвтектоидной стали при нагреве до 650⁰С практически одинаковы. Это свидетельствует о незначительном влиянии кремния на эти процессы в высокопрочном чугуне.

Однако, при дальнейшем нагреве выше 650⁰С в высокопрочном чугуне начинается процесс графитизации цементита эвтектоида, сопровождающийся значительным линейным расширением. При нагреве до температуры 750⁰С графитизируется около 80% цементита эвтектоидных коло-

ний. Остальные 20% вытянутых колоний перлита сохраняется (рис.5,а). При этом образуются мелкие графитные включения практически равномерно расположенные в ферритной матрице. Представляет особый интерес тот факт, что на поверхности крупных шаровидных включений графита вырастает большое количество длинных отростков по границам ферритных зерен (рис.5,б).

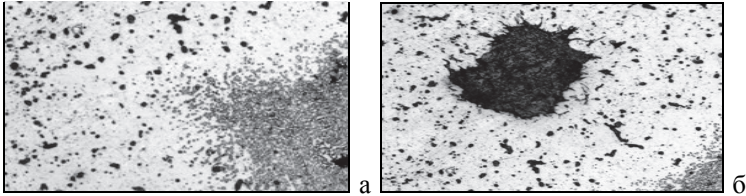


Рис.5. Микроструктура высокопрочного чугуна после нагрева до 750°C , Ниталь, $\times 200$.

Однако, как показали исследования при температурах выше 650°C в эвтектоидной стали основным процессом является процесс коагуляции при нагреве вплоть до температуры A_{c1} , равной 730°C . При этом, скорость коагуляции карбидных частиц, расположенных на границах зерен матрицы значительно больше, чем внутри зерна.[5]

Как показали исследования на серых чугунах температура начала графитизации карбидов эвтектоида зависит от содержания кремния (рис.6).

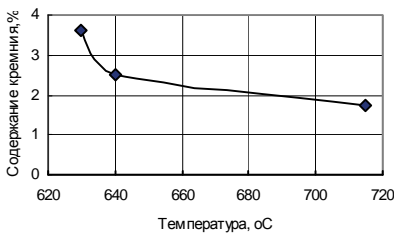


Рис.6. Влияние содержания кремния на температуру начала графитизации в серых чугунах.

Если в чугуне с 3,6 % кремния процесс графитизации начинается при температуре 630°C , то понижение содержания кремния до 2,5% приводит к повышению температуры графитизации до 640°C . А в чугуне с содержанием кремния 1,7% графитизация тормозится. В результате этого начало выделения графита повышается до 715°C , а степень графитизации при нагреве до критической точки A_{c1} уменьшается до 15–20%. Аналогичные результаты были получены и в ранее выполненной работе [9] Показано, что процессы графитизации и сфероидизации могут протекать как раздельно так и совместно. При этом, температура начала процесса графитизации с уменьшением содержания кремния повышается. Если в чугуне с

3,6% кремния процесс графитизации начинается при температуре 630°C , то понижение содержания кремния до 2,5% приводит к повышению температуры графитизации до 640°C . А в чугунах с содержанием кремния 1,7% графитизация тормозится. В результате этого начало выделения графита повышается до 715°C , а степень графитизации карбида при нагреве до критической точки A_{c1} уменьшается до 15–20%. Показано, что процессы графитизации и сфероидизации могут протекать или раздельно или совместно. При этом, температура начала процессов сфероидизации и графитизации с уменьшением содержания кремния повышаются.

При содержании кремния 2% оба процесса протекают с одинаковой скоростью. При более высоком содержании кремния преобладает процесс графитизации. О возможности протекания процесса графитизации в процессе отпуска закаленных чугунов сообщается и в работе [1, с.298]. При этом, работе [3] показано, что графитные включения зарождаются чаще всего на дефектах типа микротрещин в мартенситных пластинах, границах зерен и дислокациях на межфазной границе Ф/Ц.

Однако, как показали дальнейшие исследования на высокопрочных чугунах склонность к графитизации при отпуске зависит не только от содержания кремния, но и от природы исходной структуры. Высокопрочный чугун, охлажденный после кристаллизации, и состоящий из перлита и феррита в виде каемки вокруг графита в процессе отпуска в аналогичных условиях до температуры 750°C не подвергается процессу графитизации. Пониженная склонность к графитизации описана в ряде ранее выполненных работ. Повышенная устойчивость чугунов против графитизации в отливках после кристаллизации обнаружена и в ранее выполненной работе [10]. Различная устойчивость чугуна, по-видимому, обусловлена разной дефектностью первородного и вторичного аустенита. Это подтверждают и данные работы [3], в которой экспериментально показано, что с увеличением количества дефектов в чугунах графитизация ускоряется.

Выводы

1. В исследованном чугуне присутствует графит как шаровидной формы, так и вермикулярный графит различных размеров и сечений.

2. Критические точки в высокопрочном чугуне с 3,63%С при нагреве равны: $A_{c1} - 780^{\circ}\text{C}$ и $A_{c3} - 860^{\circ}\text{C}$. Сравнительный анализ с эвтектоидной сталью свидетельствует о том, что кремний в чугуне в количестве 2,33% повысил критические точки соответственно более чем на 50°C и 100°C . При этом, скорость превращения эвтектоидного перлита по сравнению с ферритом, обогащенном кремнием, в 4 раза больше. В этом случае 80% эвтектоида при нагреве распадается в температурном интервале $780-820^{\circ}\text{C}$, а 20% феррита, обогащенного кремнием, распадается медленно в температурном интервале $820-860^{\circ}\text{C}$.

3. Сравнительный анализ графита в литом чугуне и после нагрева $950^{\circ}\text{C} - 10$ мин. показал, что в процессе нагрева происходит растворение

вермикулярного графита и некоторый рост крупных равноосных шаровидных включений графита.

4. Микроструктура чугуна после закалки состоит из мартенсита, графита и остаточного аустенита в основном вдали от графитных включений.

5. Количество остаточного аустенита в чугуне после закалки зависит от температуры нагрева. Если после закалки от 880°C в чугуне содержится 7–10%, то после закалки от 1000°C содержание аустенита повышается до 35–40%.

6. В результате первого превращения при отпуске до $220\text{--}230^{\circ}\text{C}$ в высокопрочном чугуне в результате распада мартенсита образуется смесь из обедненного и неоднородного по содержанию углерода твердого раствора и когерентно связанного высокодисперсного карбида пластинчатой формы. Такая структура является мартенситом отпуска.

7. Кремний оказывает существенное влияние на кинетику распада остаточного аустенита. В высокопрочном чугуне, содержащем 2,33%, интервал распада остаточного аустенита расширяется от 220°C до 430°C , в то время как в эвтектоидной стали остаточный аустенит распадается уже при нагреве до 270°C .

8. В интервале температур $430\text{--}480^{\circ}\text{C}$ происходит третье превращение при отпуске, сопровождающееся протеканием в матрице рекристаллизационных процессов и выделением карбидов с образованием межфазной границы с матрицей. При этом, сравнительный анализ с эвтектоидной сталью дает основание утверждать, что кремний в высокопрочном чугуне смещает третье превращение при отпуске в сторону более высоких температур на $80\text{--}110^{\circ}\text{C}$.

9. В процессе нагрева до 650°C в высокопрочном чугуне происходит процесс сфероидизации и коагуляции карбидных частиц. Сравнительный анализ с эвтектоидной сталью показал, что кремний практически не оказывает влияние на скорость сфероидизации и коагуляции карбидных частиц в процессе отпуска до 650°C .

10. В процессе дальнейшего нагрева выше 650°C и до A_{c1} в высокопрочном чугуне протекает процесс графитизации карбидных частиц эвтектоида. Образуются мелкие графитные включения, практически равномерно распределенные в объеме ферритной матрицы. Кроме этого часть углерода оседает на шаровидных включениях в виде большого количества отростков, растущих по границам ферритных зерен, выходящих на межфазную границу Г/Ф.

11. Исследования на сером чугуне показали, что температура начала графитизации зависит от содержания кремния в чугуне. Так для чугуна с 1,7% кремния температура начала графитизации повышается до 715°C , а степень распада уменьшается до 15–25%.

12. Наибольшая скорость разупрочнения в исследованном высокопрочном чугуне с 2,33% кремния наблюдается в интервале температур

430⁰– 480⁰С. Графитизация карбидов при температурах выше 650⁰С способствует дальнейшему разупрочнению чугуна при отпуске.

1. *Чугун. Справочник* / Под редакцией А.А.Шермана и А.А.Жукова // М.: Металлургия, 1991. – 576 с.
2. *Гуляев А.П.* Термическая обработка стали. // М: Машгиз, 1960. – С.212–213.
3. *Бунин К.П., Малиночка Я.Н., Таран Ю.Н.* Основы металлографии чугуна // М.: Металлургия, 1969. – 416с.
4. *Бунин К.П., Иванцов Г.И.* Структура чугуна // М.: Машгиз, 1952. – 164с
5. *О кинетике* отпуска мартенсита в высокоуглеродистых сталях, микролегированных ванадием / М.Ф.Евсюков, Г.В.Левченко, Е.Г.Демина и др. // «Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии», Сб. научн. трудов ИЧМ НАН Украины. – К.: Наукова Думка. – 2010. – Вып. 22. – С.235–244.
6. *Шенк.Г.* Физико–химические процессы при производстве стали // Берлин, 1936.– 48 с.
7. *Зюзин В.И., Садовский В.Д., Баранчук С.И.* Влияние легирующих элементов на положение мартенситной точки, количество остаточного аустенита и стойкость его при отпуске. // Металлург. – №10. – 2011. – С.18–25.
8. *Штейнберг М.* Упрочнение и разупрочнение бинарных сплавов железа // Сталь, №12, 1947. –С. 9 –11.
9. *Богачев И.Н.* Металлография чугуна // С.:Металлургиздат, 1962. – 392с.
10. *Бунин К.П., Баранов А.А., Погребной Э.Н.* Графитизация стали. // Киев: АН УССР, 1961. – 186 с.

*Статья рекомендована к печати
докт.техн.наук, проф. Г.В. Левченко*

М.Ф.Євсюков, Є.Г.Дьоміна, А.Н.Хулін, Д.В.Лошкарьов.

Структурні перетворення при відпуску у високоміцних і сірих чавунах.

Методами дилатометричного та мікроструктурного аналізів вивчено кінетику відпуску мартенситу у високоміцних і сірих чавунах. Показано вплив температури і швидкості нагрівання на кінетику розпаду мартенситу і залишкового аустеніту досліджуваних чавунів після загартування з окремого нагрівання. Визначено температурні інтервали розпаду мартенситу і залишкового аустеніту. Вивчено кінетику низькотемпературної графітизації в процесі відпуску з урахуванням умов нагрівання, змісту вуглецю і кремнію.