

С.В.Бобырь, Н.И.Репина, П.Д.Грушко

ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В БОГАТЫХ ЖЕЛЕЗОМ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Fe – C – Cr

Выполнен анализ фазовых и структурных превращений, происходящих в богатых железом сплавах системы Fe–C–Cr. Установлено, что точка E' диаграммы состояния сплавов системы Fe–C–Cr, являющаяся границей между половинчатыми и белыми чугунами, на шкале содержаний хрома имеет координату $\sim 0,3\%$.

Как известно, система Fe–C–Cr является базовой для создания большинства износостойких чугунов и сплавов. В процессе создания новых, легированных хромом сплавов, и режимов их термической обработки, большое значение имеет положение критических точек и протяженность фазовых областей системы Fe–C–Cr. Все более высокими становятся требования к точности изображения отдельных технически важных областей, так как ранее существовавшие представления о них были недостаточными. Следует отметить также, что результаты, полученные еще в работе [1], в недостаточной степени отражены в современной литературе. В связи с этим, в настоящей работе выполнен анализ фазовых и структурных превращений в стабильной системе Fe–C–Cr на основании данных работ [1–8] и результатов, полученных авторами.

Анализ опубликованных работ показывает, что в тройной системе Fe–C–Cr возможно наличие следующих карбидов.

1. Кубический гранецентрированный карбид Cr_2C_3 , в котором ниже 800°C до 8 атомов Cr замещены Fe. В равновесии с твердым раствором содержится 6,5% Cr, карбид отсюда имеет формулу $\text{Fe}_8\text{Cr}_2\text{C}_3$ и содержит 34,4% Fe, 60,1%Cr и 5,5%С. В работе [1] эта карбидная фаза обозначена K1.

2. Гексагональный карбид Cr_7C_3 , в котором в равновесии с α – твердым раствором с 6,5% Cr – два, а в равновесии с α – твердым раствором с 0,75% Cr – четыре атома хрома замещены железом. Отсюда оба предельных состава этой карбидной фазы следующие:

- а) $\text{Fe}_2\text{Cr}_5\text{C}_3$ с 27,3% Fe, 63,8%Cr и 8,9% C;
- б) $\text{Fe}_4\text{Cr}_3\text{C}_3$ с 53,8% Fe, 37,6%Cr и 8,8% C.

В дальнейшем он обозначен K2.

3. Орторомбический карбид Cr_3C_2 , который обнаружен в метастабильных сплавах системы Fe–C–Cr [2] и обозначенный через K3.

4. Орторомбический карбид $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$, содержащий около 20% Cr, в дальнейшем обозначенный Kс.

Кроме этих карбидных фаз в превращениях сплавов системы Fe–C–Cr участвуют также объемно–центрированная кубическая α – фаза и гранецентрированная кубическая γ – фаза. При малой концентрации хрома или высокой концентрации углерода в сплавах стабильной системы Fe–C–Cr присутствует графит [3,4].

Диаграмма состояния системы Fe–C–Cr, по данным работы [1] приведена на рис. 1. Каждой области, изображенной на этом рисунке, соответствует определенная фаза, которая в этой области первой кристаллизуется при охлаждении, и чей индекс выделен кружком.

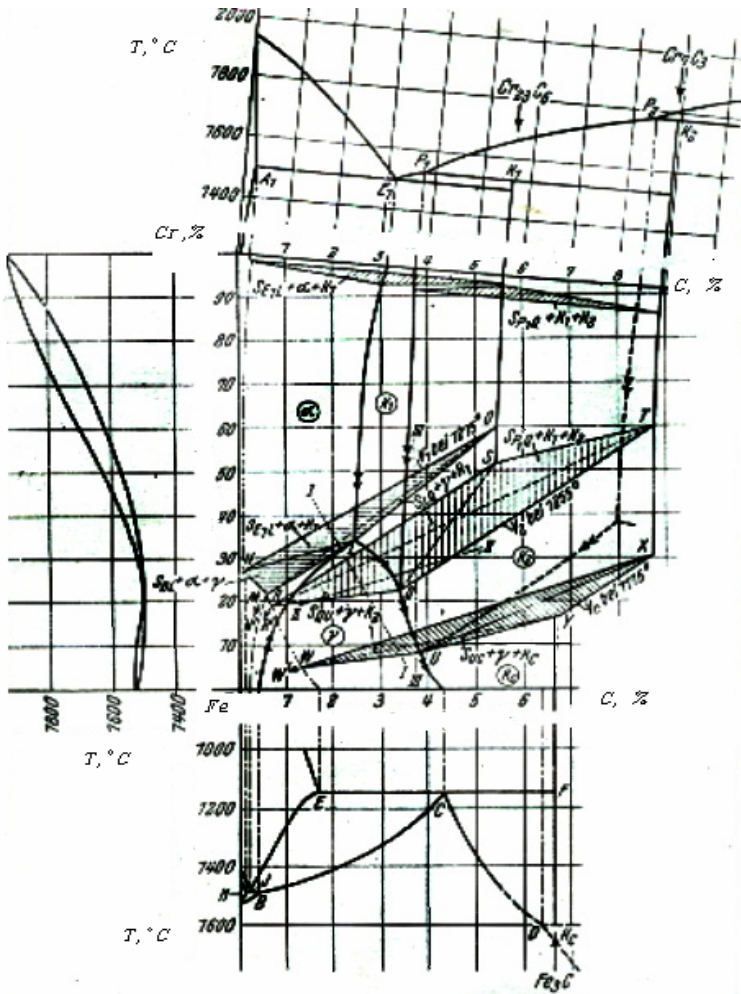
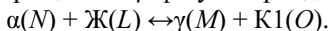


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Fe–C–Cr

Вдоль всей стороны Fe–Cr до границы $BLE1$ кристаллизация начинается выделением α – твердого раствора. С увеличением содержания углерода при низком содержании хрома замыкается область первичного γ – твердого раствора ($BLQUC$) и потом – первичного цементита. Эта область ограничена со стороны Fe–C–Cr линией эвтектики UC . В поле $P1QLE1$ при затвердевании сплавов вначале образуется карбид K1. При добавке хрома в ледебурит температура поверхности солидуса повышается от эвтектики в системе Fe–C и при 1175°C образует перитектическое равновесие на четырехфазной плоскости Vc.

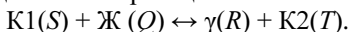
Плоскость перитектического превращения для четырех фаз построена из 2 плоскостей основания трехфазных областей. Четырехфазная плоскость $V1$ образует нижнюю границу трехфазной области $SBL + \alpha + \gamma$ и $SE1L + \alpha + K1$. Первая возникает путем продолжения перитектики HJB (сторона Fe–C) при добавке хрома, вторая – при добавке железа к сплавам Cr–C в области эвтектики $A1E1K1$ (сторона Cr–C). При охлаждении в области плоскости $V1$ твердый α -раствор реагирует с расплавом, превращаясь в γ -фазу и карбид K1:



Ниже этой плоскости, когда в избытке остается либо α -фаза, либо жидкость, охлаждение идет в трехфазной области $\alpha + \gamma + K1$ (ниже MNO) или в трехфазной области $\gamma + K1 + Ж$ (ниже LMO).

Жидкость в равновесии с γ -фазой и K1 при понижении температуры изменяет свой состав вдоль линии LQ . Эта кривая образует верхний кант трехфазной области, протянувшейся от LMO до QRS . Ее основание лежит в 4-фазной области $V2$; другая часть этой плоскости (QST) образована поверхностью трехфазной области $SPLQ + K1 + K2$, возникающей при добавке железа к сплавам Cr–C в области перитектики $P1K1K2$ (сторона Cr–C).

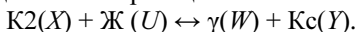
При охлаждении в области плоскости $V2$ карбид K1 реагирует с жидкостью по реакции:



Затем, при избытке карбида K1 либо жидкости охлаждение происходит либо в трехфазной области $\gamma + K1 + K2$ (ниже RST), либо в трехфазной области $\gamma + K2 + Ж$ (ниже QRT).

Жидкость в равновесии с γ -фазой и K2 при понижении температуры изменяет свой состав вдоль линии QU . Эта кривая образует верхний кант трехфазной области, протянувшейся от QRT до UWX . Ее основание лежит в 4-фазной области Vc ; другая часть этой плоскости (UWX) образована поверхностью трехфазной области $SP2U + K2 + Kc$, которая лежит в высокоуглеродистой области [4,5].

При охлаждении в области плоскости Vc карбид K2 реагирует с жидкостью по реакции:



Ниже WXY находится 3-фазная область $\gamma + K2 + Kc$; ниже UWY пространство с фазами $SUC + \gamma + Kc$ вливается в эвтектику ECF на стороне $Fe-C$.

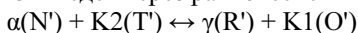
При рассмотрении превращений, происходящих в сплавах системы $Fe-C-Cr$ в твердом состоянии, установлены две области [1].

Первая, встречающаяся при добавке хрома, плоскость $V2c$, при температуре $765^{\circ}C$ образует границу области $\alpha + \gamma + Kc$ между PSK и $W'N''Y'$ по реакции:



Эта плоскость ведет, с одной стороны, в трехфазную область $\gamma + K2 + Kc$ и с другой стороны, в трехфазную область $\alpha + \gamma + K2$, протянувшуюся от $W'N''Y'$ до $R'N'T'$, причем состав γ -твердого раствора стремится к R' .

Названным последним треугольник образует вместе с верхней крышкой трехфазной области $\alpha + K1 + K2$ плоскость $V'12$. Она лежит при $795^{\circ}C$ и ведет через равновесие



в трехфазную область $\gamma + K1 + K2$ и в трехфазную область $\alpha + \gamma + K1$, тянущуюся от $R'N'O'$ до MNO , причем состав γ - твердого раствора смещается от R' до M .

Трехфазные пространства $\gamma + K2 + Kc$, $\gamma + K1 + K2$ и $\alpha + \gamma + K1$ подобны, они, как описано выше, выходят из 4 - фазного равновесия. Этим достигается конец $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения в твердом состоянии.

Положение карбидных точек $O, S, T, T', X, X', Y, Y'$, как и форма и протяженность карбидосодержащих областей были выведены из типа и состава карбидного остатка. С увеличением содержания хрома в чугунах интервал температур эвтектического равновесия расширяется и повышается, а содержание углерода в эвтектической жидкости снижается.

Трехфазные γ - содержащие пространства на разрезах имеют косое положение; к тому же имеются сплавы, которые во время температурных изменений изменяют не только состав, но и тип карбидов.

Важное значение для низкохромистых сплавов системы $Fe-C-Cr$ имеют точка E тройного эвтектического равновесия аустенит - цементит - графит ($A-C-G$) и точка E' диаграммы состояния сплавов системы $Fe-C-Cr$, являющаяся границей между половинчатыми и белыми чугунами. Положения этих точек не были отражены в работе [1].

Точка тройного эвтектического равновесия $A-C-G$, по данным многих исследователей, находится при температуре $1150^{\circ}C$ [5-8], однако положение этой точки на шкале концентрации хрома отличается по данным разных авторов. Согласно данным, приведенным в работе [5], сплав $Fe-C-Cr$ с 4,23% C и 0,94% Cr при медленном охлаждении кристаллизуется с аустенито - графитной эвтектикой. По результатам, полученным в работе [6], содержание хрома в эвтектической точке составляет примерно 1%. В работе [7] на основании положений геометрической термодинамики установлена концентрация хрома в

тройной эвтектической точке 0,26% ат. Экспериментально определенное значение эвтектической концентрации хрома в чугунах, по данным работы [8], составляло 1,79%. Следовательно, положение точки тройного эвтектического равновесия на шкале значений хрома требует уточнения.

Для исследования положения точки тройного эвтектического равновесия были получены синтетические сплавы системы Fe–C–Cr, близкие к эвтектическому составу ($C \approx 4,2\%$), с переменным содержанием хрома (0,2 – 2,0%). Сплавы выплавляли в печи Таммана и замедленно охлаждали в интервале температур эвтектической кристаллизации (1200–1100⁰С). Часть отливок закаливали от температуры 1100⁰С в воде. Шлифы полученных сплавов изучали при увеличении $\times 200 - 1000$ на наличие графита и ледебурита в структуре.

Чугуны с содержанием хрома 0,4 – 2,0% были белыми и не содержали графит в своей структуре (рис.2 слева).

Чугун с содержанием хрома 0,2% был половинчатым; в его структуре присутствовал как эвтектический графит, так и ледебурит (рис.2 справа).



Рис. 2. Микроструктура сплавов Fe–C–Cr : слева – с 0,4% Cr; справа – 0,2% Cr. $\times 1000$

Следовательно, точка E' диаграммы состояния сплавов системы Fe–C–Cr, являющаяся границей между половинчатыми и белыми чугунами, на шкале содержания хрома имеет координату $\sim 0,3\%$.

Положение точки тройного эвтектического равновесия E на шкале содержания хрома, таким образом, в наибольшей степени соответствует данным, полученным Г. Сильманом в работе [7], т.е. 0,26% ат.

Изотермические разрезы богатых железом сплавов системы Fe–C–Cr, выполненные авторами на основании данных работ [1,3,7] и собственных исследований, приведены на рис.3.

При эвтектической температуре $\sim 1150^0\text{C}$ (рис.3 справа) существует довольно большая область однофазного состояния, характеризующая хромистые стали системы Fe–C–Cr. Область между 1,5%С и 4,2%С и содержанием хрома до 5,0% соответствует доэвтектическим сплавам (чугунам), с карбидами цементитного типа $(\text{Fe, Cr})_3\text{C}$. Сплавы с

содержанием углерода более 4,2% и содержанием хрома менее 5,0% в равновесном состоянии содержат графит [3,4].

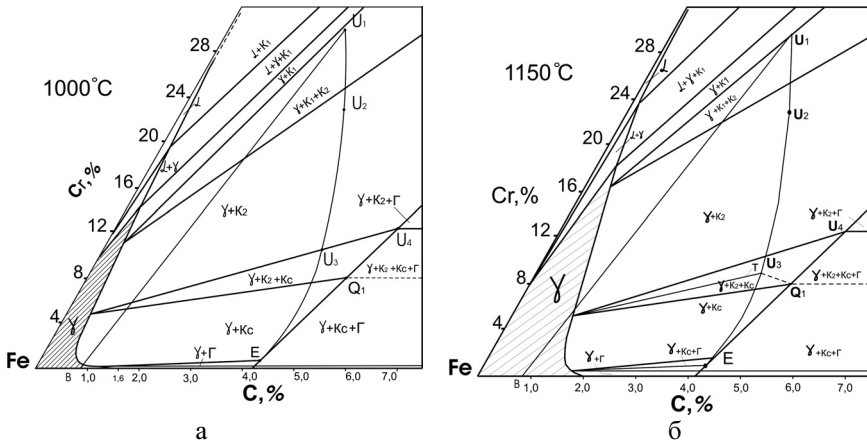


Рис. 3. Изотермические разрезы диаграммы состояния системы Fe–C–Cr при 1150⁰C (справа) и 1000⁰C – (слева).

Как мы видим, хром значительно снижает границу между чугунами и сталями по шкале концентрации углерода (с 2,0% C до 1,5% C). При этом хром повышает температуру метастабильного эвтектического превращения аустенита, способствуя образованию в структуре чугуна аустенито – цементитной эвтектики [6].

При температуре твердого состояния 1000⁰C (рис.3 слева) область γ – фазы существенно уменьшается, сплавы с содержанием углерода более 0,8% и хрома более 0,5% содержат карбиды цементитного типа (Fe, Cr)₃C. Расчетное положение тройной эвтектической точки на шкале концентрации хрома снижается с 0,21.% до 0,165%.

В твердом состоянии хром концентрируется преимущественно в цементите, увеличивает его химическую прочность и микротвердость, повышая количество карбидной фазы в структуре чугуна [9,10]. Микротвердость карбидов возрастает до значений 1200 кг/мм² с повышением содержания хрома в чугуне до 2,0% [10].

Таким образом, малые добавки хрома существенно влияют на фазовые и структурные превращения сплавов системы Fe–C–Cr, в значительной степени определяя их структуру и свойства.

1. Bungardt K., Kunze E., Horn E.. Untersuchngen uber den Aufbau des Systems Fe–C–Cr. // Archiv fur das Eisenhüttenwesen. – 1958. – 29. – №3. – P. 193– 203.

2. *Ионова Л.Ю.* Метастабильная диаграмма Fe–C–Cr, отражающая образование эвтектики на базе карбида МЗС2. // *Евтектика IV*. Наук. Тр. Міжнар. Конф. 24–26.06.1997р. – Дн–ськ: Вид–во ДметАУ, 1997. – С.31–33.
3. *Горев К.В., Шевчук Л.А., Дудецкий Л.Р., Гуринович В.И.* Равновесие карбидов с твердыми растворами в системе сплавов Fe–C–Cr. // *Весці АН БССР. Сер. Фіз.–техн.н., Изв. АН БССР. Сер.физ.техн.н.* – 1973. – № 2. – С.40–44.
4. *Горев К.В., Шевчук Л.А., Дудецкий Л.Р., Гуринович В.И.* Фазовые равновесия в высокоуглеродистых сплавах Fe–C–Cr. // *Весці АН БССР. Сер. Фіз.–техн.н., Изв. АН БССР. Сер.физ.техн.н.* – 1973. – № 2. – С.45–48.
5. *Бунин К.П., Снаговский В.М., Таран Ю.Н.* Влияние хрома на механизм и кинетику кристаллизации чугуна. // *Структура и свойства чугуна и стали*. Т. XXVI. – М.: Металлургия, 1967. – С.15–22.
6. *Жуков А.А.* Геометрическая термодинамика сплавов железа. – М.: Металлургия, 1971. – 272 с.
7. *Сильман Г.И., Болховитина Н.А.* Эвтектическая полиэдрация диаграмм состояния систем Fe–C–Cr и Fe–C–Cr–Si. // *Изв. Вузов. Черная металлургия*, 1982, №11, С.99–103.
8. *Schurmann E., J. von Schweinichen.* Untersuchng der Schmelzgleichgewichte von eisenreichen, kohlenstoffhaltigen Dreistoffsystemen Fe–C–Xi mit Xi – Al, Cu, Ni, und Cr./Giesser.Forsch., 1986. – 38. –№4, S.125–132
9. *Лев В.И., Лучкин В.С., Кожушко В.А., Снаговский В.М.* Распределение хрома в белом чугуне. // *Термодинамика, физическая кинетика структурообразования и свойства чугуна и стали*. Вып.4. Под ред. М.А. Криштала. – М.: Металлургия, 1971. – С.306 – 309.
10. *Шалашов В.А., Жуков А.А., Томас В.К., Ульянова Б.Я.* Исследование состава, микротвердости и структуры цементита, стабилизированного хромом. // *Термодинамика, физическая кинетика структурообразования и свойства чугуна и стали*. Вып.4. Под ред. М.А. Криштала. – М.: Металлургия, 1971.– С.309 – 312.

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