

**М.Ф.Евсюков, П.Д.Грушко, Г.В.Галенко**

## **О СФЕРОИДИЗАЦИИ ВТОРИЧНОГО ЦЕМЕНТИТА В БЕЛЫХ ЧУГУНАХ**

Целью работы является изучение влияния термической обработки на формирование структуры в белых чугунах. Описана кинетика зарождения и роста вторичного цементита в аустените после кристаллизации и кинетика его сфероидизации после отдельного нагрева. Показано, что в процессе охлаждения после кристаллизации из пересыщенного углеродом аустенита на эвтектических карбидах зарождается пластинчатый вторичный цементит и растет вглубь аустенитных ветвей со слоистым механизмом роста, а сфероидизация вторичного цементита происходит в процессе отжига.

**белый чугун, первородный аустенит, вторичный цементит, сфероидизация, граница зерна, отдельный нагрев.**

**Состояние вопроса.** При охлаждении после кристаллизации отливок из белых чугунов наблюдаются некоторые особенности фазовых и структурных превращений как при охлаждении в большом интервале скоростей, так и в изотермических условиях отжига в аустенитной области температур [1, 2]. В процессе охлаждения первородный аустенит (аустенит после кристаллизации) имеет повышенную устойчивость [3], что связывается с отсутствием границ аустенитных зерен в дендритах. При больших скоростях охлаждения температура начала мартенситного превращения первородного аустенита существенно зависит от скорости охлаждения [4], что связывается с различной степенью пересыщения аустенита углеродом при различных скоростях охлаждения за счет выделения избыточного цементита. В работе [4] показано, что при средних скоростях охлаждения переохлажденный аустенит превращается в мартенсит в первую очередь на границе с пластинами вторичного цементита. Это обусловлено тем, что выделение вторичного цементита при высоких температурах приводит к обеднению аустенита углеродом, в основном, вокруг пластин. Это способствует повышению температуры начала мартенситного превращения в белом чугуне от  $50^{\circ}\text{C}$  до  $135^{\circ}\text{C}$  и повышению степени распада аустенита на мартенсит до 70 – 90%. Вдали от цементитных пластин, где нет обеднения аустенита углеродом степень распада аустенита составляет всего 20–40%. Независимо от легирования всегда образуется крупноигльчатый мартенсит. В то же время температура начала мартенситного превращения аустенита после отдельного нагрева практически не зависит от скорости охлаждения, т.к. степень пересыщения аустенита углеродом не велика и определяется температурой нагрева. Аустенит эвтектики в белом чугуне при охлаждении имеет еще большую устойчивость [5]. В этом случае аустенит эвтектики как за счет повышенного содержания марганца и хрома, так и за счет крипового влияния мо-

нолитного скелета эвтектики, переохлаждается до комнатной температуры и сохраняется частично как остаточный аустенит.

В изотермических условиях в белом чугунах как показано в работе [6] после отдельного нагрева в аустенитной области наблюдается деление и сфероидизация пластин вторичного цементита. В то же время процесс сфероидизации пластин вторичного цементита заторможен и сохраняется при температуре  $900^{\circ}\text{C}$  в течение отжига до 24 часов. Сведения о влиянии легирующих элементов на механизм деления пластин вторичного цементита в процессе смягчающего отжига в литературе не выявлены.

**Постановка задачи.** Для определения закономерностей формирования структуры и свойств отливок при охлаждении после кристаллизации и отдельного нагрева в настоящей работе изучены закономерности формирования аустенитного зерна и механизм деления и сфероидизации кристаллов вторичного цементита в белых чугунах, как при охлаждении, так и в процессе изотермической выдержки в аустенитной области. Плавочный химический состав белого нелегированного чугуна следующий: 2,80%С, 0,60%Мн, 0,003%Si, 0,008%Ni, 0,38%Cr, 0,02%S, 0,01%P. Кроме этого исследовались и чугуны дополнительно легированные марганцем, хромом и никелем в отдельности и совместно при содержании каждого элемента около 1%.

**Методика исследования.** Навески белого чугуна по 10–20 г помещали в кварцевые трубки и расплавляли в печи Таммана конструкции Института черной металлургии. Выдерживали около 5 мин и после этого одну часть образцов охлаждали с выключенной печью, а вторую часть литых образцов после кристаллизации охлаждали до  $900^{\circ}\text{C}$ , переносили в муфельную печь с температурой  $900^{\circ}\text{C}$  и выдерживали от 30 мин и до 24 часов. После выдержки литые образцы закаливали в воде или охлаждали на воздухе. Первую часть образцов после охлаждения на воздухе со структурой перлита нагревали также до  $900^{\circ}\text{C}$ , выдерживали до 24 часов и через определенные интервалы закаливали в воде или охлаждали на воздухе. Строение продуктов распада изучали микроструктурным методом на микроскопе НЕОФОТ–2 после травления 4% ниталем. Для выявления границ аустенитных зерен образцы травили в 1% растворе синтола в насыщенном водном растворе пикриновой кислоты [7]. Балл зерна аустенита в белом чугунах после отдельного нагрева определяли по стандартной шкале ГОСТ 5639. Методика исследования вторичного цементита описана в работе [8].

**Изложение основных материалов исследования.** При охлаждении после кристаллизации до  $900^{\circ}\text{C}$  из пересыщенного углеродом первородного аустенита выделяются пластины вторичного цементита, расположенные в пространстве как параллельно, так и под углом друг к другу (рис.1,а). Растущие пластины вторичного цементита врастают в аустенит плоскостями с хорошим уровнем соответствия и минимальным уровнем свободной энергии на границе А/К. Низкое содержание дислокаций и ва-

кансий в первородном аустените исключает возможность образования границ зерен и субграниц как в теле дендрита, так и на межфазной границе А/К даже после отжига в течение 24 часов. Чаще всего вторичный цементит растет от эвтектических карбидов. Большие цементитные пластины, образовавшиеся при высоких температурах, как правило пересекают всю дендритную ветвь. Однако, присутствует и значительная часть пластин, образовавшихся при более низких температурах, которые значительно меньше по толщине и короче по длине. При этом, исследования показали [9], что вторичный цементит в виде пластин зарождается на эвтектических карбидах и растет вглубь аустенитных дендритных ветвей. Независимо от характера легирования или их размера они имеют слоистый характер роста (рис.1,б) и в результате этого, как правило, утоняются от основания к вершине. Изрезанная кромка вершины растущих пластин также подтверждает их слоистый механизм роста.

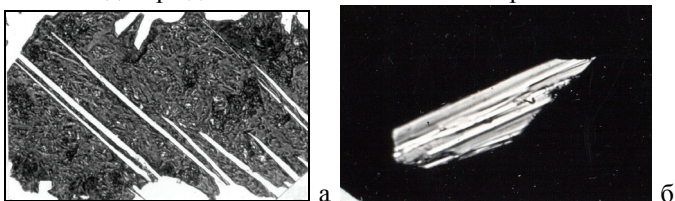


Рис.1. Вторичный цементит после кристаллизации в сечении (а) и выделенный (б).

Результаты исследования литых образцов после кристаллизации и последующего нагрева по различным режимам показали следующее. В образцах белого чугуна после кристаллизации независимо от характера легирования в процессе отжига в аустенитной области при температуре  $900^{\circ}\text{C}$  в течение до 24 часов пластинчатое строение цементитных пластин сохраняется (рис.1, а).

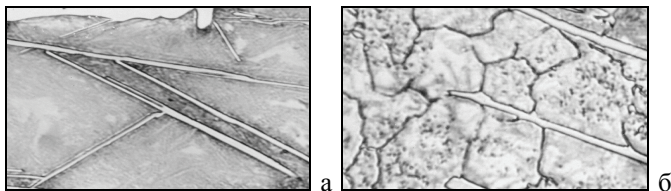


Рис.2. Границы зерен в образцах после кристаллизации (а) и отдельного нагрева (б) после отжига  $900^{\circ}\text{C}$  – 30 мин.  $\times 700$ . Реактив [7].

При этом количество мелких цементитных пластин за счет растворения уменьшается, а крупные пластины становятся более толстыми и равной толщины по всей длине. Границы зерен в первородном аустените не появляются, (рис.2,а) что свидетельствует о сохранении монокристаллического строения.

ности дендритных ветвей даже после отжига при температуре  $900^{\circ}\text{C}$  в течение 24 часов.

После отдельного нагрева при температуре  $900^{\circ}\text{C}$  в литых образцах независимо от характера легирования аустенит приобретает зеренное строение с большими углами разориентации (рис.2,б) а соответственно и большим уровнем свободной энергией. При этом, такая же граница с большим уровнем свободной энергии образуется между аустенитом и вторичным карбидом в отличие от первородного аустенита. После выдержки в течение 30 мин зерно аустенита соответствует 7–8 баллу, а после выдержки 24 часа зерно соответствует 5–6 баллу стандартной шкалы. Вторичный цементит сфероидизируется, однако, скорость сфероидизации зависит от характера и степени легирования. Уже после выдержки 30 мин при температуре  $900^{\circ}\text{C}$  на поверхности пластин цементита в месте контакта с аустенитной границей появляются выступы в виде шипов (рис. Рис.3, а).

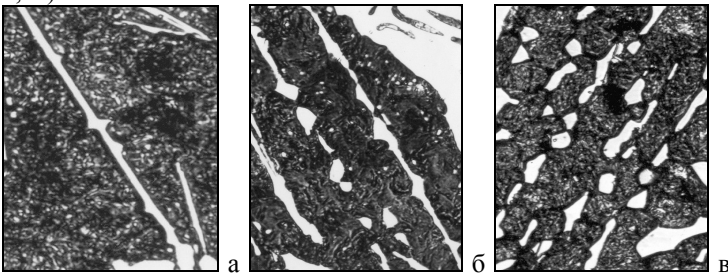


Рис.3. Строение вторичного цементита после отжига при  $900^{\circ}\text{C}$ . а – выдержка 30 мин, б – 6 часов, в – 24 часа. Травление – ниталь.  $\times 700$ .

Угол раскрытия шипов в нелегированном белом чугуна в процессе изотермического отжига не изменяется и составляет приблизительно  $60^{\circ}$ . Легирование белых чугунов хромом, а также одновременно марганцем и хромом не оказало влияние на угол раскрытия. Преимущественный рост шипов вдоль границ зерен обусловлен повышенной скоростью диффузии углерода [10] за счет повышенной свободной энергии между аустенитными зернами с большими углами разориентации. В чугунах нелегированном и марганцевом за время выдержки в течение 6 часов при  $900^{\circ}\text{C}$  большинство пластин разделены. Остальные имеют различную степень утонения между шипами (рис.3, б).

В чугунах хромистом и хромомарганцевом шипы на пластинах продолжают расти и только некоторые пластины между шипами начинают утоняться. Различная скорость сфероидизации в легированных чугунах по данным авторов [10] обусловлена влиянием на скорость диффузии углерода и дефектов кристаллического строения аустенита.

При увеличении выдержки при отжиге до 12 часов во вторичном аустените нелегированного и марганцевого чугунов все пластины, в ос-

новном, разделены. Они имеют огранку близкую к равноосной и расположены последовательно вдоль бывшей пластины вторичного карбида (рис.3,в). В чугунах легированных хромом и хромомарганцевом пластины, в основном, только утоняются. Дальнейшее увеличение выдержки до 24 часов приводит к дальнейшей сфероидизации и коагуляции цементитных кристаллов. Между разделившимися карбидными кристаллами в аустените появляется граница зерна.

Микроструктурные исследования показали, что выступы на вторичном цементите растут в глубь вторичного аустенита и только по его границам. А утонения пластин всегда происходит между выступами на пластинах в местах, где отсутствуют в аустените границы зерен. Исследования частично сфероидизированных пластин цементита после 6 часовой выдержки показали, что шипы формируются на всех поверхностях пластин в местах соприкосновения с границами аустенитных зерен, т.е. повторяют форму границ аустенитных зерен (рис.4, а). После разделения пластин отдельные фрагменты имеют сложную и угловатую поверхность. В процессе дальнейшего отжига данные фрагменты трансформируются в равноосные цементитные зерна

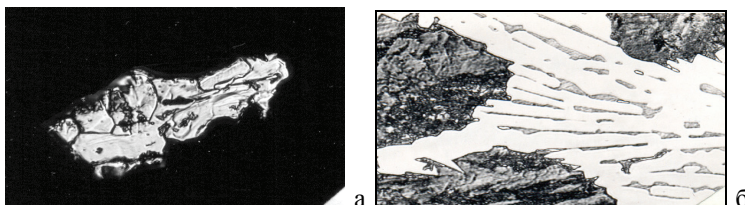


Рис.4. Вторичный цементит после частичной сфероидизации (а), цементит ледобурита (б) после сфероидизации при  $900^{\circ}\text{C}$  – 12 часов  $\times 700$ .

Выступы (шипы) вдоль границ появляются также и на поверхности эвтектических карбидов. Однако, скорость их роста мала. Кроме этого, в процессе отжига шипы появляются и на карбиде ледобурита в местах контакта с границами аустенита. В процессе отжига после отдельного нагрева цементит ледобурита подвергается сфероидизации так же, как и вторичный цементит. Аналогичная кинетика сфероидизации цементита ледобурита была описано и в работе [11]. Показано, что в процессе отжига цементит ледобурита частично делится на последовательно расположенные вытянутые цементитные изолированные зерна (рис.4, б).

Исследование распределения легирующих элементов марганца и хрома между вторичным цементитом и аустенитом методом фазового карбидного анализа показало, что зерна цементита в образцах со вторичным аустенитом были богаче хромом и марганцем, чем в образцах с первородным аустенитом. Различная природа первородного и вторичного аустенита оказывает влияние и на кинетику графитизации чугунов. В ни-

келевом чугуне в процессе отжига происходит частичная графитизация карбидов. Скорость ее в чугуне при охлаждении сразу после кристаллизации и отдельного нагрева различна. В никелевом чугуне с 1%Ni в процессе отдельного нагрева графитизация начинается уже после 6 часовой выдержки и 16 часовой выдержки достаточно для ее завершения. В чугуне в процессе выдержки после кристаллизации при 900<sup>0</sup>С с первородным аустенитом графитизация начинается только после 8 часовой выдержки, а заканчивается только через 20 часов. Различная устойчивость никелевого чугуна, по– видимому, обусловлена разной дефектностью первородного и вторичного аустенита. Это подтверждают и данные работы [12], в которой экспериментально показано, что с увеличением количества дефектов в чугунах графитизация ускоряется. Повышенная устойчивость чугунов против графитизации в отливках после кристаллизации обнаружена и в ранее выполненной работе [13].

Таким образом, главной причиной легкой делимости цементитных пластин при сфероидизирующем отжиге во вторичном аустените является наличие в нем границ и субграниц. В местах их выхода на поверхность цементита плоская межфазная А/Ц граница теряет устойчивость [13, 14], так как силы поверхностного натяжения на границе аустенитного зерна и на межфазной границе не уравновешены. Равновесие достигается только тогда, когда на цементитной пластине появляется выступ, за счет перераспределения углерода. Движущей силой диффузионного переноса углерода в аустените и по межфазной поверхности от более выпуклых к менее выпуклым участкам цементитной пластины по данным авторов [15] является перепад концентраций углерода, обусловленный разной растворимостью цементита в твердом растворе из –за различия кривизны поверхности. Согласно соотношению Томсона растворимость углерода в аустените в контакте с кристаллом цементита с вогнутой поверхностью меньше, чем с плоской. Углерод диффундирует от кромок и плоских участков пластин цементита к вогнутым, в результате чего плоские участки пластины растворяются в аустените. На фронте растворения цементита имеет место переупаковка атомов железа  $K \rightarrow A + C$ . На фронте выделения цементита происходит переупаковка  $A + C \rightarrow K$ . В процессе выдержки этот процесс продолжается до разделения пластин на части. Увеличение межфазной поверхности при делении пластин цементита компенсируется уменьшением протяженности межфазной границы в аустените в результате образования выступов. В процессе дальнейшей выдержки фрагменты разделенной пластины трансформируются в равноосные цементитные зерна. Механизм и кинетика сфероидизации и последующей коалесценции ( коагуляции ) цементитных зерен описаны детально в работе [15].

#### **Выводы.**

1. Дилатометрическим и закаочно–микроструктурным методами исследована кинетика и механизм сфероидизации вторичного карбида в бе–

лых чугунах в процессе отжига в аустенитной области после кристаллизации и отдельного нагрева.

2. В процессе охлаждения после кристаллизации из пересыщенного углеродом аустенита пластинчатый вторичный цементит зарождается на эвтектических карбидах и растет вглубь аустенитных ветвей со слоистым механизмом роста.

3. В процессе охлаждения с различными скоростями и при изотермическом отжиге в первородном аустените большеугловые границы зерен и субграницы с малыми углами разориентации не образуются.

4. Вторичный цементит в процессе отжига в аустенитной области температур после кристаллизации независимо от характера легирования сохраняет пластинчатое строение при выдержке  $900^{\circ}\text{C}$  в течение 24 часов.

5. В процессе отдельного нагрева в аустенитную область в белых чугунах независимо от характера легирования образуется аустенитное зерно 5–7 балла стандартной шкалы. Кроме этого границы зерен образуются и в аустените ледебурита.

6. Вторичный цементит в виде пластин в процессе отжига в аустените после отдельного нагрева подвергается сфероидизации. В процессе выдержки на пластинах в местах соприкосновения с границами аустенитных зерен появляются (выступы) шипы. Иногда из аустенита в процессе изотермического отжига углерод выделяется и в виде тонкой разорванной сетки. Кроме этого, часть углерода в виде цементитной прослойки наслаивается на эвтектический цементит. В процессе дальнейшей выдержки пластины между шипами утоняются до разделения на части. Однако, скорость сфероидизации пластин вторичного цементита, расположенных под различными углами, различна. При дальнейшей выдержке отдельные фрагменты пластин сфероидизируются, а между цементитными частицами образуется граница зерна аустенита. Кинетика сфероидизации цементита ледебурита протекает аналогично.

7. Легирующие элементы не оказывают влияние на механизм сфероидизации, однако, существенно замедляют скорость деления пластин и коагуляцию на 20–40% в процессе изотермического отжига до 24 часов.

7. Свободная энергия границ, соприкасающихся с пластиной цементита, нарушает термодинамическую устойчивость и уровень свободной энергии, что и является движущей силой процесса сфероидизации пластин после отдельного нагрева с достижением минимума свободной энергии цементита.

8. Различная природа первородного и вторичного аустенита оказывает влияние и на кинетику графитизации в никелевых чугунах. В процессе отжига чугунных отливок, охлажденных после кристаллизации графитизация в первородном аустените начинается позже по времени на 20–30% по сравнению с аналогичным чугуном после отдельного нагрева.

9. Разная природа аустенита после кристаллизации и отдельного нагрева и кинетика сфероидизации вторичного цементита должны учитываться при назначении режимов смягчающего отжига белых чугунов.

1. Бунин К.П., Притоманова М.И., Евсюков М.Ф. Исследование устойчивости первородного аустенита чугуновых отливок. // Тезисы докладов к научно-технической сессии по металловедению и термической обработке, посвященной столетию открытия Д.К. Черновым критических точек в стали. – Ленинград, 1968. – С.67.
2. Притоманова М. И., Евсюков М. Ф. Дилатометрическое исследование устойчивости аустенита в сталях после кристаллизации. // Металлофизика. – 1976. – Вып.64. – С.77–81.
3. Изменение структуры и свойств литой стали после повторного нагрева. / К.П.Бунин, М.Ф.Евсюков, И.Е.Лев, М.И.Притоманова. // Металлофизика. Сб. «Структура и свойства сплавов». – Киев: Наукова думка, 1970. – №29. – С.24–29.
4. Притоманова М.И., Евсюков М.Ф. О мартенситном превращении в заэвтектоидных сталях и белых чугунах, охлаждаемых после кристаллизации. // Сб. «Структура и свойства стали и чугуна». – XXXV111. – 1970. – С.115.
5. Притоманова М. И., Евсюков М. Ф. Эвтектоидное превращение ледебуритного аустенита белых чугунов. // Металлы. – № 5. – 1970. – С.129.
6. О сфероидизации заэвтектоидного цементита в белых чугунах./ А.А.Баранов, К.П.Бунин, М.И.Притоманова, М.Ф.Евсюков. // Доклады АН СССР. – 1968. – Том 179, 6. – С. 1306.
7. Краснова Л. К., Смирнова Е. В. . Реактив для выявления аустенитного зерна. // Заводская лаборатория. – 1963. – 10 (29 ). –С.1204 – 1205.
8. Евсюков М. Ф., Притоманова М. И. Исследование морфологии вторичного цементита. // Заводская лаборатория. – 1968. – №10. – С.1212.
9. Бунин К.П., Притоманова М.И., Евсюков М.Ф. Морфологічні особливості кристалів вторинного цементиту білих чавунів. // Доповіді АН УРСР. – 1968. – №6. – С.572.
10. Кристалл М. А. Диффузионные процессы в железных сплавах. – М: Металлургиздат, 1963. – 321 с.
11. Особенности превращения первородного аустенита белого чугуна при охлаждении. / К.П.Бунин, И.Е.Лев, М.И.Притоманова, М.Ф.Евсюков // Известия вузов. Черная металлургия. – №2.– 1969. – С.121.
12. Бунин К.П., Баранов А.А., Погребной Э.Н. Графитизация стали. – Киев: АН УССР, 1961. – 186 с.
13. Мак Линн Д. Границы зерен в металлах.– М:Металлургиздат, 1960. – 312 с.
14. Механизм деления кристаллов цементита при сфероидизирующем отжиге. / А.А.Баранов, К.П.Бунин, М.Ф.Евсюков, М.И.Притоманова // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1969. – № 6. – С.19.
15. Бунин К. П., Малиночка Я.Н., Таран Ю.Н. Основы металлографии чугуна. – М.:Металлургия, 1969. – 415с.

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



*М.Ф.Євсюков, П.Д.Грушко, Г.В.Галенко.*

**Про сфероїдизацію вторинного цементиту в білих чавунах.**

Метою роботи є вивчення впливу термічної обробки на формування структури у білих чавунах. Описано кінетику зародження і зростання вторинного цементиту в аустеніті після кристалізації і кінетика його сфероїдизації після окремого нагріву. Показано, що в процесі охолодження після кристалізації із пересиченого вуглецем аустеніту на евтектичних карбідах зароджується пластинчастий вторинний цементит і росте углиб аустенітних гілок з шаруватим механізмом зростання, а сфероїдизація вторинного цементіта відбувається в процесі відпалу