

УДК 669.1.017:51-74

ОЗНАКИ ДЕГРАДАЦІЇ КАРБІДНИХ ФАЗ У ХРОМОНІКЕЛЕВОМУ ЧАВУНІ ЗА ТЕМПЕРАТУР ЕКСПЛУАТАЦІЇ ПРОКАТНИХ ВАЛКІВ

Т. С. СКОБЛО¹, О. Ю. КЛОЧКО¹, О. І. СІДАШЕНКО¹, Й. Л. БЕЛКІН¹,
А. К. АВТУХОВ¹, Т. В. МАЛЬЦЕВ², Є. С. ДЕРЯБКІНА³, Н. М. КОЛПАЧЕНКО¹

¹ Харківський національний технічний університет сільського господарства
ім. Петра Василенка МОН України;

² Державне підприємство “Завод ім. В. О. Малишева”, Харків;

³ Українська інженерно-педагогічна академія МОН України, Харків

Досліджено причини і ознаки деградації цементиту в хромонікелевому чавуні для виробництва масивних прокатних валків та особливості структуротворення в цементиті за впливу робочих температур і локальних деформацій під час їх експлуатації. Для цього використано високотемпературне вакуумне травлення, щоб виявити дислокації, сканівну електронну мікроскопію та метод оптико-математичного опису фаз та їх неоднорідності. Встановлено, що деградація цементиту пов'язана з формуванням дислокаційної структури і дифузією, які сприяють утворенню нових типів карбідних фаз нестехіометричного складу, квазікристалічного графіту, а також фериту і бейніту. Виявлено можливі комбінації новоутворених фаз, які також впливають на стабільність карбідів. За результатами досліджень сформульовано рекомендації для підвищення стабільності структури цементиту та зниження напружень у валках.

Ключові слова: карбіди, деградація, структурна неоднорідність, дислокація, дифузія, хромонікелевий чавун, стабілізація карбіду.

The causes and signs of cementite degradation in chromium-nickel cast iron for the production of massive rolling rolls and the features of structure formation in cementite under the influence of operating temperatures and local deformations in the rolls during their operation are investigated. The high-temperature vacuum etching to detect dislocations, scanning electron microscopy and an optical-mathematical description of the phases and their heterogeneity were used during studies. It is shown that the degradation of cementite is associated with the formation of a dislocation structure and diffusion, which contribute to the formation of new types of carbide phases of the non-stoichiometric composition, quasicrystalline graphite, as well as ferrite and bainite. Possible combinations of newly formed phases have been identified that also affect the stability of carbides. Based on studies of the degradation of cementite, as a component of the structure that determines the hardness of cast iron during operation, recommendations are made to increase the stability of its structure and reduce the level of stresses in the rolls.

Keywords: carbides, degradation, structural heterogeneity, dislocation, diffusion, chromium-nickel cast iron, carbide stabilization.

Вступ. Чавуни широко застосовують у металургії та машинобудуванні для виготовлення масивних валків різних станів гарячого вальцювання для формування прокату різного профілю. Їх експлуатують за сумісної дії високих питомих тисків, тертя та технологічних середовищ і виготовляють у вигляді стаціонарних виливок або методом відцентрового литва, використовуючи хромонікелевий чавун 0,9С–1,5Сr–(1,5...4,5)Ni [1–3]. У структурі такого чавуну виявляють леговані

хромом карбіди цементитного типу, незначну кількість (до 7...10 vol.%) графіту (компактний або пластинковий), мартенситну матрицю та залишковий аустеніт.

Основна причина виникнення пошкоджень на робочих поверхнях таких валків – руйнування карбідної фази, частка якої досягає 25...35%. У структурі чавуну з масивними карбідами цементитного типу таких пошкоджень найбільше. Під впливом високих питомих тисків (тиск на робочу поверхню валків гарячого вальцювання листів досягає 30 GPa) і періодично повторюваних охолоджень валків у карбідах формується низькостабільна упорядкована дислокаційна структура [2]. В зоні дії локальних деформацій графітові включення (особливо пластинкові) також сприяють деградації структури та дифузії [4].

Дислокаційні структури досліджують на тонких фольгах або за фігурами (ямками) вакуумного травлення [2]. Проте обидва методи не дають розуміння ролі дислокацій у дифузійних процесах (особливо у масивних включеннях цементиту або спеціальних карбідах, характерних для легованих чавунів).

Сучасні оптико-математичні методи вивчення структуротворення (на основі оцінювання мінливості параметрів (змінювання фазового складу), що характеризують енергетичний стан системи [5]), дають змогу не тільки досліджувати перебіг дифузійних процесів, але й визначити тип новостворених фаз, їх розподіл та ознаки деградації карбідної фази за дії робочих для аналізованих виробів локальних напружень і температур.

Тому мета досліджень – встановити причини і особливості деградації карбідної фази в хромонікелевому чавуні для прокатних валків як основи удосконалення технології виробництва, щоб забезпечити стабільність їх властивостей під час тривалої експлуатації.

Матеріали та методи випробувань. Процеси, що відбуваються під час деформації і нагрівання поверхневого робочого шару валка з хромонікелевого чавуну до температури 600°C, моделювали на установці системи Лозинського [2]. Зразок (3×4×80 mm), вирізаний з цього шару, розташовували у вакуумній камері, оснащій системою візуальної фіксації його поверхні. Нагрівали тільки середню частину (завдовжки ~ 15 mm) жорстко закріпленого зразка, який при цьому локально деформувався. Найвища температура досягала у вузькій смузі (до ~ 3 mm). Досліджували *in situ* з нагріванням зразка при 250...600°C у вакуумі (0,3 Pa) за тривалості травлення 30 min. Структуру поверхневого шару після вакуумного травлення вивчали на сканівному електронному мікроскопі JEOL JSM-6390LV.

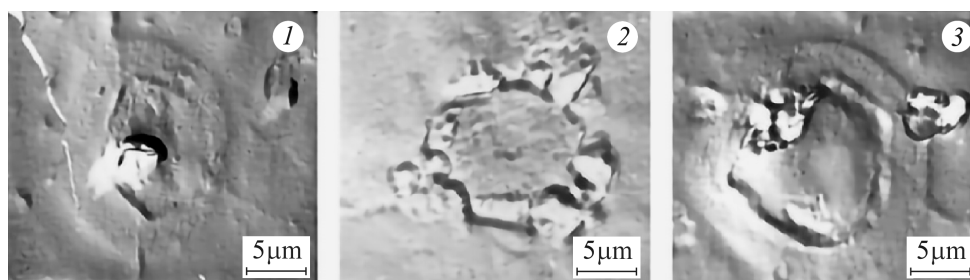


Рис. 1. Типова структура поверхні зразка хромонікелевого валкового чавуну після вакуумного травлення (фотографії 1–3 при 400; 600 і 300°C) з ямками в місцях виходу дислокацій та рельєфом навколо одиничних карбідів.

Fig. 1. SEM micrographs of the structure of the nickel chrome cast iron specimen after vacuum etching (photographs 1–3 at 400; 600 and 300°C) with pits in the sites of dislocation appearance and relief around singly etched dislocations of the carbide phase.

Залежно від температури вакуумного травлення отримали ямки з різною мінливістю (рис. 1), які описали оптико-математичним методом та оцінили зміну мікротвердості дефектної карбідної фази, де згідно з результатом вимірювань мінімальний рівень зниження не перевищував 10% і відповідав структурі 2 (до $H_{50} = 1420$ МПа). Ямки травлення – місцям виходу дислокацій на поверхню, про що свідчили правильна форма виявлених фігур травлення, їх переміщення і взаємодія в часі термічного травлення, зростання щільності їх розташування внаслідок деформації, формування субмікроструктури.

Отримані зображення проаналізували, використовуючи розроблені раніше підходи [6, 7]. Кожне зі зображень структури в цифровому форматі .bmp ділили на фрагменти розміром 3×3 пікселя і залежно від місця розташування аналізували їх мінливість. У кожній точці металографічного зображення з координатами (x, y) вираховували умовний колір, заданий значенням лапласіану функції $C(x, y)$, за допомогою якого описали дисипацію енергії під час структуроутворення [8]:

$$L(x, y) \equiv \Delta C(x, y) = \frac{\partial^2 C(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C(x, y)}{\partial y^2}. \quad (1)$$

У скінченно-різницевому поданні функція $C(x, y)$ мала вигляд матриці C_{ij} розміром 3×3 пікселя:

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{i-1,j-1} & C_{i-1,j} & C_{i-1,j+1} \\ C_{i,j-1} & C_{i,j} & C_{i,j+1} \\ C_{i+1,j-1} & C_{i+1,j} & C_{i+1,j+1} \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Таку матрицю обробляли послідовним скануванням кожного з пікселів, задавши його точкою всередині фрагмента заданого розміру (3×3). За координати брали піксель зображення (щодо центрального елемента C_{ij} , де i та j – номери рядка та стовпчика відповідно). Причому C_{ij} характеризує код кольору в заданому цифровому форматі. Скінченно-різницеве подання лапласіану (1) для кожної точки аналізованого фрагмента зображення мало вигляд

$$L(x, y) \approx \frac{\Delta^2 c}{\Delta x^2} + \frac{\Delta^2 c}{\Delta y^2} = L_{ij} = c_{i,j-1} + c_{i-1,j} + c_{i,j+1} + c_{i+1,j} - 4c_{i,j},$$

де крок за координатами на цифровому зображенні $\Delta x = \Delta y = 1$. Мінливість, оцінену в конкретній точці обраного фрагмента зображення, задавали співвідношенням кількості збігів умовного кольору середньої точки відносно точок навколо неї. На цій основі розробили новий багатоступеневий підхід аналізу змін структури карбідів, спричинених нагріванням і локальною деформацією зразків, а також дифузійними процесами в їх околі.

Результати та їх обговорення. Під час оптико-математичного опису фаз у цифровому форматі .bmp виділяли відтінки кольорів від 0 до 255. Фази поділили на чотири групи з 16 інтервалами (умовними кольорами). Зокрема, умовні кольори відповідали: 01 – графіту (ймовірно, квазікристалічна графітова плівка, оскільки інденатор мікротвердоміра не руйнував її); 02–09 – фериту з різними вмістом вуглецю і пошкодженістю; 10 – бейніту; 11–16 – карбідам нестехіометричного складу і цементиту.

Обчисленням усіх пікселів сканованих зображень встановили збіг значень умовних кольорів всередині кожного зі заданих фрагментів зображень з середньою точкою c_{ij} . Враховуючи розмірність матриці (2) фрагмента, можна припустити сім об'єднань фаз. Під час аналізу різних фаз на цифрових зображеннях

мікроструктур (див. рис. 1) їх об'єднали, виділивши кожне угруповання відтінками сірого кольору (див. вклейку, рис. 2). Для кращої ідентифікації фази додатково виділили різними кольорами (див. вклейку, рис. 3, табл. 1 і 2).

Таблиця 1. Співвідношення виявлених фаз, об'єднаних під час сканування всередині фрагментів 3×3 пікселі (див. вклейку, рис. 3)

| Частка виявлених поєднань фаз, % | | | | | | | № структури на рис. 1 |
|----------------------------------|--------|---------|----------------|------------------|------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | |
| Графіт | Бейніт | Карбіди | Ферит + бейніт | Графіт + карбіди | Бейніт + карбіди | Ферит + графіт + бейніт + карбіди | |
| 16,2 | 0,1 | 60,4 | 0,7 | 18,8 | 3,0 | 0,8 | 1 |
| 70,5 | 0,1 | 9,7 | 0,6 | 17,2 | 1,4 | 0,5 | 2 |
| 19,6 | 0,6 | 50,4 | 1,9 | 21,8 | 4,3 | 1,5 | 3 |

Таблиця 2. Виявлені групи з різних фаз і кількісна оцінка їх вмісту за поєднанням умовних кольорів

| Інтервал умовних кольорів, № | | | № поєднання фаз | Частка фаз у різних групах, % для структур № (див. рис. 1) | | |
|------------------------------|----|----|-----------------|--|------|------|
| | | | | 1 | 2 | 3 |
| 01 | 0 | 0 | 1 | 15,2 | 69,7 | 17,4 |
| 06 | 0 | 0 | 2 | 0,0 | 0,0 | 2,1 |
| 11 | 0 | 0 | 3 | 15,9 | 2,1 | 13,6 |
| 15 | 0 | 0 | 3 | 1,7 | 0,0 | 3,9 |
| 16 | 0 | 0 | 3 | 15,5 | 4,0 | 13,6 |
| 11 | 16 | 0 | 3 | 27,2 | 3,4 | 17,5 |
| 01 | 16 | 0 | 5 | 15,8 | 13,0 | 14,2 |
| 01 | 15 | 0 | 5 | 1,3 | 2,7 | 5,5 |
| 10 | 11 | 0 | 6 | 2,8 | 1,3 | 3,9 |
| 06 | 10 | 0 | 4 | 0,0 | 0,0 | 1,9 |
| 15 | 16 | 0 | 3 | 0,0 | 0,0 | 1,8 |
| 01 | 11 | 16 | 5 | 1,4 | 1,5 | 1,6 |
| 06 | 10 | 11 | 7 | 0,0 | 0,0 | 1,1 |

Згідно з табл. 2, виявлені ямки травлення і виділені однаковим кольором фази (див. вклейку, рис. 3) відповідали: 01 (червоний колір) – вуглецю (графітова плівка); 06 (жовтий) – фериту, насиченому вуглецем; 10 (блакитний) – бейніту; 11 (синій) – карбідам типу Fe_xC_y (ймовірно, змінного складу); 15 (чорний) – карбідам (імовірно, типу Fe_2C [2]); 16 (зелений) – цементиту. Причому блакитний колір бейніту (10) чітко проявився тільки за високої роздільної здатності (за збільшень до ~ 10000 разів), і виявили його не тільки у поєднанні з кольором 11, але і самостійно як окремі зерна в зонах локальних деформацій, а також ланцюжків, що окреслювали їх межі. Самостійно цей колір майже не фіксували, що зумовлено його незначною кількістю (див. табл. 2), проте він чітко проявлявся в

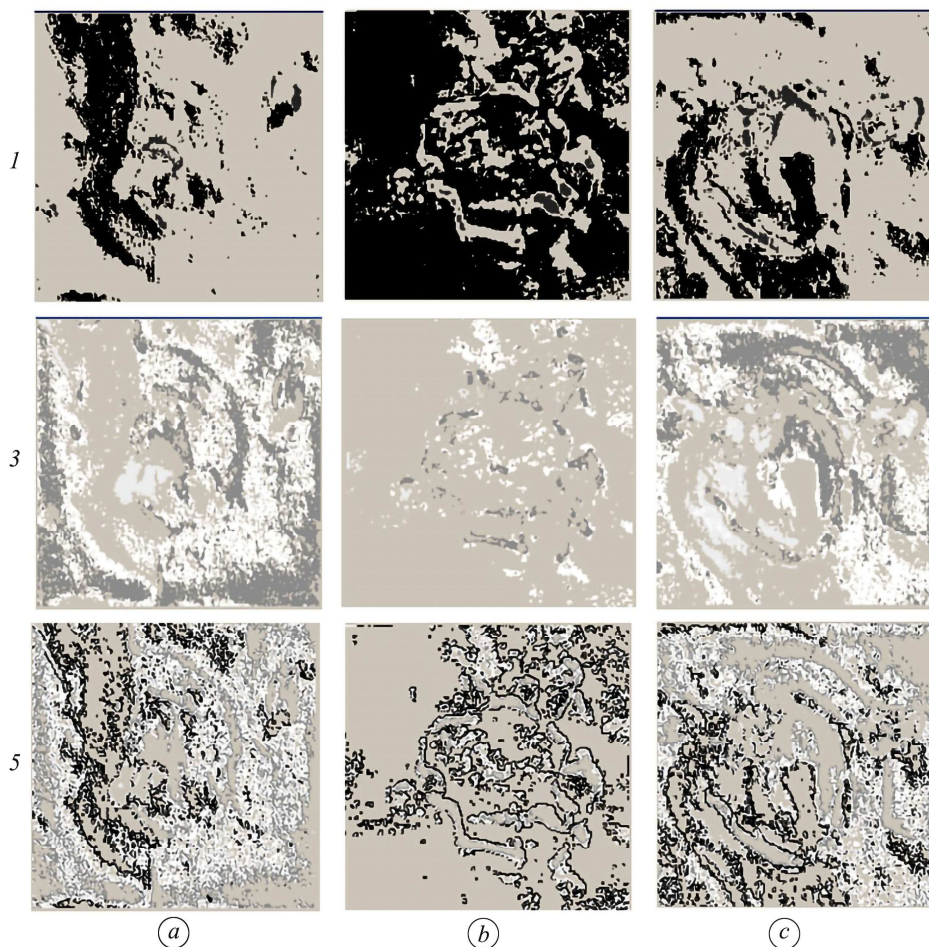


Рис. 2. Зміна мінливості фаз, виявлених на зображеннях рельєфу поверхні в місці формування дислокаційної структури 1 (a), 2 (b) і 3 (c) на рис. 1, об'єднаних у фази 1, 3 і 5 (цифри зліва) за інтервалами умовних кольорів (див. табл. 1 і 2).

Fig. 2. Change of the phase variability detected on the images of surface relief at the dislocation structure formation region 1 (a), 2 (b), 3 (c) in Fig. 1. The latter are combined in phases 1, 3 and 5 (numbers on the left) at intervals of conventional colors (see Tables 1 and 2).

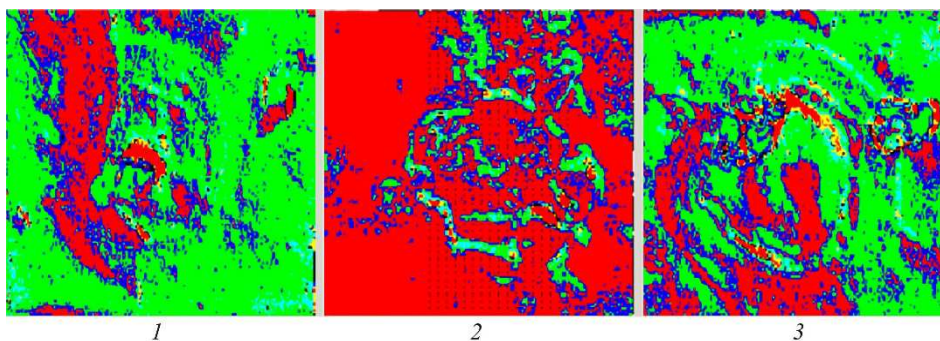


Рис. 3. Розподіл мінливості дислокаційної структури навколо карбідів Fe_3C на фотографіях 1–3 на рис. 1.

Fig. 3. Formed heterogeneity in the areas of the dislocation structure around the Fe_3C carbide phase in photographs 1–3 (see Fig. 1).

подвійних і потрійних об'єднаннях з карбідами типу Fe_xC_y (колір 11) і феритом, насиченим вуглецем (колір 06) (див. табл. 2, об'єднання 4, 6 і 7).

Одночасно виявили фази, що утворювали парні сполуки (з об'єднанням кольорів), які впливали на процеси, що відбувалися. Це, в першу чергу, зв'язок карбідів нестехіометричного складу (умовний колір 11) і цементиту (16), які об'єднали у групу під номером 5 (див. табл. 2 і вклейку, рис. 2). Таке об'єднання властиве нижчій ($400^\circ C$) температурі вакуумного травлення (див. рис. 1, структура 1), за якої зберігається зелений колір базового (не травленого) цементиту (див. вклейку, рис. 3a). Формування карбідів нестехіометричного типу з умовним кольором 11 (синій), супроводжувалося появою значної частки фази з червоним забарвленням. Ймовірно, що це квазікристалічний графіт, який чітко виявили оптико-математичним аналізом (за кольором 01). Максимальна частка такої фази на поверхні досягала 69,7 vol.%. Її фіксували також у поєднанні з цементитом у групі № 5 (табл. 1 і 2 і вклейка рис. 2).

З аналізу фотографій ямок травлення встановили, що за нижчої (400 і $300^\circ C$) температури вакуумного травлення (структури 1 і 3 відповідно) навколо місць виходу дислокацій на поверхню виникав деформаційний рельєф, а за $600^\circ C$ (структура 2) – релаксували напруження. При цьому всередині ямок травлення, сформованих за нижчої температури, виявили сліди дифузійного потоку (подібного до ламінарної течії рідини під тиском у трубопроводі). Залежно від рівня локальних напружень ділянки базового цементиту мали червоний колір, тобто покривалися плівкою графіту. Під нею фіксували карбід нестехіометричного складу, що входив до умовного інтервалу 11 (синій колір). У цих зонах та в межах ямок травлення додатково зафіксували нові фази і їх угруповання. Їх чітко виділяли за розподілом інтервалів умовних кольорів, згідно з поєднаннями (табл. 1). Це карбіди з умовними кольорами 11 і 16 та незначна частка (до 3,9%) карбідів (ймовірно, типу Fe_2C чорного кольору під № 15). Частка фериту не перевищувала 2,1% і фактично не виявлена в поєднанні з іншими фазами. Цю фазу (інтервал умовного кольору 06) ідентифікували тільки на одній з фотографій (див. табл. 2, структура 3) в поєднанні з бейнітом і карбідами нестехіометричного складу (інтервал кольорів 11) та в чітко вираженій зоні локальних напружень в околі меж ямок травлення (див. вклейку, рис. 3 жовтий, блакитний і синій кольори) на фотографії 1 за збільшення до ~ 10000 разів.

Поєднання трьох фаз карбідних (кольорів 11, 16) і графіту (інтервал 01), яке віднесли до групи фаз під № 5 (табл. 2, вклейка рис. 2), характеризується близькими значеннями (1,4...1,6%) для всіх фотографій на рис. 1. Отже, частка цементиту, в основному, зменшується внаслідок виділення графіту з утворенням нової фази нестехіометричного складу – карбіду Fe_xC_y . Виявлені фази і їх угруповання є наслідком деградації цементиту.

Попри частку і тип сформованих карбідних фаз, оцінили також міру неоднорідності, виявлену в ямках травлення (див. вклейку, рис. 3b). Очевидно, що найбільша неоднорідність відповідає третій групі поєднаних фаз, особливо за впливу максимальних локальних деформацій і вищої температури (структура 2). Іншим варіантам (структури 1 і 3), які зберегли основу цементиту, притаманна значно менша неоднорідність, яка залишається в новостворених карбідних фазах.

Результати про нестабільність великих карбідних фаз у чавуні, отримані моделюванням процесів, що відбуваються під час нагрівання і деформації зразків (згідно з умовами експлуатації прокатних валків [9]), дають змогу окреслити шляхи стабілізації його структури оптимізацією легування карбідних фаз. Для вирішення цієї проблеми слід використати комплексний підхід, який охоплює

подрібнення включень цементиту, їх стабілізацію і зниження локальних напружень на етапі виготовлення і експлуатації валків.

Ефективності такого підходу можна досягти, одночасно використовуючи відцентрову вилівку і спеціальне модифікування рідкого металу, які сприятимуть подрібненню і стабілізації карбідної фази, не знижуючи її загальної частки і твердості сплаву. Важливо також регламентувати режим охолодження виливок під час їх кристалізації, щоб забезпечити розпадання залишкового аустеніту (використавши ефект магнетострикції карбідної фази) [10, 11]. Магнетне перетворення цементиту в хромонікелевому чавуні відбувається в інтервалі 190...230°C і для його реалізації вилівки масою 6...10 t слід кристалізувати, витримуючи в цьому інтервалі (з охолодженням у кесоні впродовж ~ 6 h). Це забезпечують підігріванням металевої форми до температури магнетного перетворення легованого цементиту перед заливанням розплаву металу. Така технологічна операція під час виготовлення прокатних валків суттєво підвищує стабільність карбідної фази і самого чавуну під час його експлуатації.

ВИСНОВКИ

Розподіл фаз всередині ямок травлення за різних комбінацій виявлених у цементиті фаз описано за енергетичними параметрами, що визначають функції потужності дисипації енергії і напружень за допомогою оператора Лапласа і дивергенції. Встановлено, що компоненти дифундують так само, як і ламінарна течія рідин у трубі. При цьому формуються різні фази та їх угруповання, які фіксують дифузійні потоки і одночасно візуалізують межі між зонами локальних деформацій. Аналіз зображень структур за збільшень до ~ 10000 разів засвідчив, що за низької температури нагрівання зразків (до 600°C) і формування локальних деформаційних зон навколо ямок травлення в цементиті формуються ділянки зі слідами його розпаду у вигляді нестехіометричного карбіду Fe_xC_y (типу $Fe_{1,8}C$), і графітової плівки поверх нього. Водночас у деяких зонах розпад цементиту супроводжувався появою навколо ямок травлення поодиноких точкових виділень карбідів (ймовірно, типу Fe_2C). Вони формувалися в цементиті як окрема фаза або у супроводі бейніту і фериту. Таке поєднання фаз характерне також для максимальної температури вакуумного травлення ямок, в яких (через релаксацію напружень) відсутня зона локальних деформацій. Оцінку деградації карбідної фази у хромонікелевому чавуні, від якої залежить експлуатаційна роботоздатність прокатних валків, можна ефективно використати для розроблення нових комплексних технологій їх виготовлення зі збереженням потрібної твердості і стабільності карбідних фаз.

1. *Производство и применение прокатных валков: Справ. / Т. С. Скобло, А. И. Сидашенко, Н. М. Александрова, Е. Л. Белкин, В. М. Власовец, О. Ю. Клочко, А. Д. Мартыненко / Под ред. проф. Т. С. Скобло. – Харьков: Изд. ЦД №1, 2013. – 572 с.*
2. *Прокатные валки из высокоуглеродистых сплавов / Т. С. Скобло, Н. М. Воронцов, С. И. Рудюк, Н. А. Будагьянц, В. А. Воронина. – М.: Металлургия, 1994. – 336 с.*
3. *Автухов А. К. Обобщение разработок по использованию и производству хромоникелевого чугуна для изготовления прокатных валков // Вісник Харківськ. нац. техн. ун-ту сільського господарства ім. Петра Василенка. – 2017. – Вип. 183. – С. 64–76.*
4. *Скобло Т. С., Клочко О. Ю., Белкин Е. Л. Исследование локальной структурной неоднородности в сером чугуне оптико-математическим методом // Технічний сервіс агропромислового, лісового та транспортного комплексів. – 2017. – № 8. – С. 193–200.*
5. *Исследование структуры высокохромистых чугунов / Т. С. Скобло, О. Ю. Клочко, Е. Л. Белкин, А. И. Сидашенко // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2017. – 83, № 5. – С. 27–38.*

6. *Skoblo T. S., Klochko O. Yu., and Belkin E. L.* Structure of high-chromium cast iron // *Steel in Translation*. – 2012. – **42**, № 3. – P. 261–268. <https://doi.org/10.3103/S0967091212030151>
7. *Новые* подходы в исследовании неоднородности гетерогенных структур [New approaches in study of inhomogeneity of heterogeneous structures] / Т. С. Скобло, О. Ю. Клочко, Е. Л. Белкин, А. И. Сидашенко // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2018. – **40**, № 2. – С. 255–280. <https://doi.org/10.15407/mfint.40.02.0255>.
8. *Слезкин Н. А.* Динамика вязкой несжимаемой жидкости. – М.: Гос. изд-во технико-теорет. лит., 1955. – 520 с.
9. *Патент* України UA № 101550. Чавун робочого шару двошарових прокатних валків / Т. С. Скобло, А. К. Автухов, О. І. Сідашенко, Р. Г. Соколов. – Опубл. 25.09.2015; Бюл. № 18.
10. *Heat treatment of two-layer alloyed-iron rollers* / T. S. Skoblo, O. Yu. Klochko, A. I. Sidashenko, and R. G. Sokolov // *Steel in Translation*. – 2013. – **43**, № 9. – P. 603–606. <https://doi.org/10.3103/S096709121309012X>
11. *Патент* України UA № 65602. Спосіб термічної обробки валків з високолегованого чавуну / Т. С. Скобло, О. Ю. Клочко, В. Я. Погорелов, Ю. В. Погорелов, С. М. Попов, Н. О. Єманова, Р. Г. Соколов. – Опубл. 12.12.2011; Бюл. № 23.

Одержано 27.08.2019