

Вплив нікелю і молібдену на структуру та хімічний склад поверхні руйнування чавуну з кулястим графітом

Є. Г. Афтанділянц, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри,
aftyev@yahoo.com, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5864-9855>

Національний університет біоресурсів і природокористування України, Київ

У роботі наведено результати дослідження впливу молібдену та додаткового легування нікелем на структуру та хімічний склад поверхні руйнування чавуну з кулястим графітом.

Показано, що руйнування чавунів з кулястим графітом відбувається по межах розподілу графітових кульок з матрицею, а руйнування матриці відбувається шляхом крихкого міжзеренного і внутрізеренного сколу. При легуванні молібденом і додатково нікелем відбувається зміна механізму внутрішньозеренного руйнування матриці з крихкого для не легованого чавуну на в'язке для легованого молібденом і додатково нікелем.

Встановлено, що на поверхні руйнування чавунів, залежно від місця аналізу, присутні такі елементи, як O, C, P, N, Cu, Ni, Si, Mg.

Дослідженнями розподілу домішок в приповерхневих шарах зруйнованих зразків показано, що вміст таких елементів, як кисень, фосфор і азот зі збільшенням відстані від поверхні руйнування зменшується.

При легуванні чавуну молібденом і додатково нікелем вміст фосфору в місцях матриці чавуну, де були розташовані графітові кульки зменшується на 40 - 45 %, що підвищує опір чавуну крихкому руйнуванню.

Ключові слова: чавун, нікель, молібден, легування, Оже-спектроскопія, хімічний склад, структура, руйнування.

Чавун з кулястим графітом, відомий як конструкційний матеріал, що широко застосовується в машинобудуванні для виготовлення виливків. Він успішно замінює ковкий і сірий чавун, а також вуглецеву сталь в деталях, що працюють в умовах теплових ударів, термовтомлюваності (при максимальних температурах циклу до 400-600 °С), низької температури (до -100 °С), помірно агресивних газових і рідких середовищ (кислотних, сольових, лужних), високих тисків і знакозмінних динамічних навантажень [1].

Низька, порівняно з ковким чавуном і сталлю, схильність до формування дефектів усадки, при високій рідкотекучості дозволяють виготовляти з чавуну з кулястим графітом високоякісні виливки з мінімальною товщиною стінок від 2,5 до 3 мм. Маса виливів з чавуну з кулястим графітом змінюється від кількох десятків грамів (наприклад,

Структура, зношування, руйнування

поршневі кільця) до 200 т (станіни, циліндри, поршні, контейнери та інші великогабаритні деталі відповідального призначення для важкого і енергетичного машинобудування, верстатобудування і металургії).

Схильність чавунів до крихкого руйнування суттєво обмежує їх застосування в техніці [2]. Особливе місце в розвитку крихкого стану чавунів займає фосфор. Негативна дія фосфору пов'язана з тим, що він сприяє ліквідації карбідоутворюючих елементів, розвитку відпускнуї крихкості та підвищенню порога холодоламкості [1], зниженню ударної в'язкості [4], збільшенню схильності сплавів до утворення кристалізаційних тріщин [3-6], зменшенню опору деформуванню, зношуванню та корозії [2].

Для зниження схильності чавунів до крихкого руйнування та підвищення механічних і таких спеціальних властивостей, їх легують нікелем і молібденом [1, 2, 7].

В роботі досліджували вплив молібдену і збільшення кількості нікелю з 0,75 до 3,64 мас. частки % на структуру і хімічний склад поверхні руйнування чавунів з кулястим графітом і закономірності зміни вмісту елементів при переході від поверхні руйнування до об'ємів, що розташовані в матриці чавунів, з метою прогнозування їх впливу на властивості.

Дослідження проводили на Оже-спектрометрі «Jamp-10S» (Японія). Поверхню руйнування одержували шляхом руйнування зразка довжиною 12 мм, діаметром 2,9 мм, з кільцевим надрізом в середині глибиною 1,45 мм, в камері спектрометра при кімнатній температурі і вакуумі 10⁻⁷-10⁻⁸ Па.

Структуру поверхні руйнування досліджували в камері спектрометра шляхом растрової електронної мікроскопії, а хімічний склад поверхні шляхом аналізу Оже-спектрів. Методика заснована на реєстрації Оже-електронів, що збуджуються на поверхні зразку електронним зондом і дозволяє визначати хімічний склад поверхні діаметром від 0,05 до 0,1 мкм при глибині аналізу від 0,3 до 2,0 нм [8-10].

Для отримання інформації щодо розподілу елементів в матриці на відстані до 0,1 - 0,2 мкм від поверхні руйнування, в камері проводили травлення поверхні іонами аргону протягом 1 та 2 хвилин. Швидкість травлення становила від 0,5 до 5,0 нм/хв. Після кожного травлення проводили визначали хімічний склад протравленої поверхні.

Хімічний склад вихідного (1) та легованого молібденом і додатково нікелем (2) чавуну з кулястим графітом наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Хімічний склад вихідного (1) та легованого молібденом і додатково нікелем (2) чавуну з кулястим графітом (мас. частка %)

№ зразка	C	Si	Mn	P	Cr	Mo	Ni	Al	Cu
1	3,47	3,42	1,44	0,089	0,68	0	0,75	0,33	0,88
2	3,47	3,45	1,3	0,072	0,62	0,29	3,64	0,29	0,88

Мікроструктура поверхні руйнування вихідного (а, в, д) та легованого молібденом і додатково нікелем (б, г, е) зразків чавунів з кулястим

графітом, а також кулястий графіт на поверхні руйнування, місця від графітових частинок в матриці, ділянки внутрішньозеренного и міжзеренного руйнування матриці наведені на рис. 1.

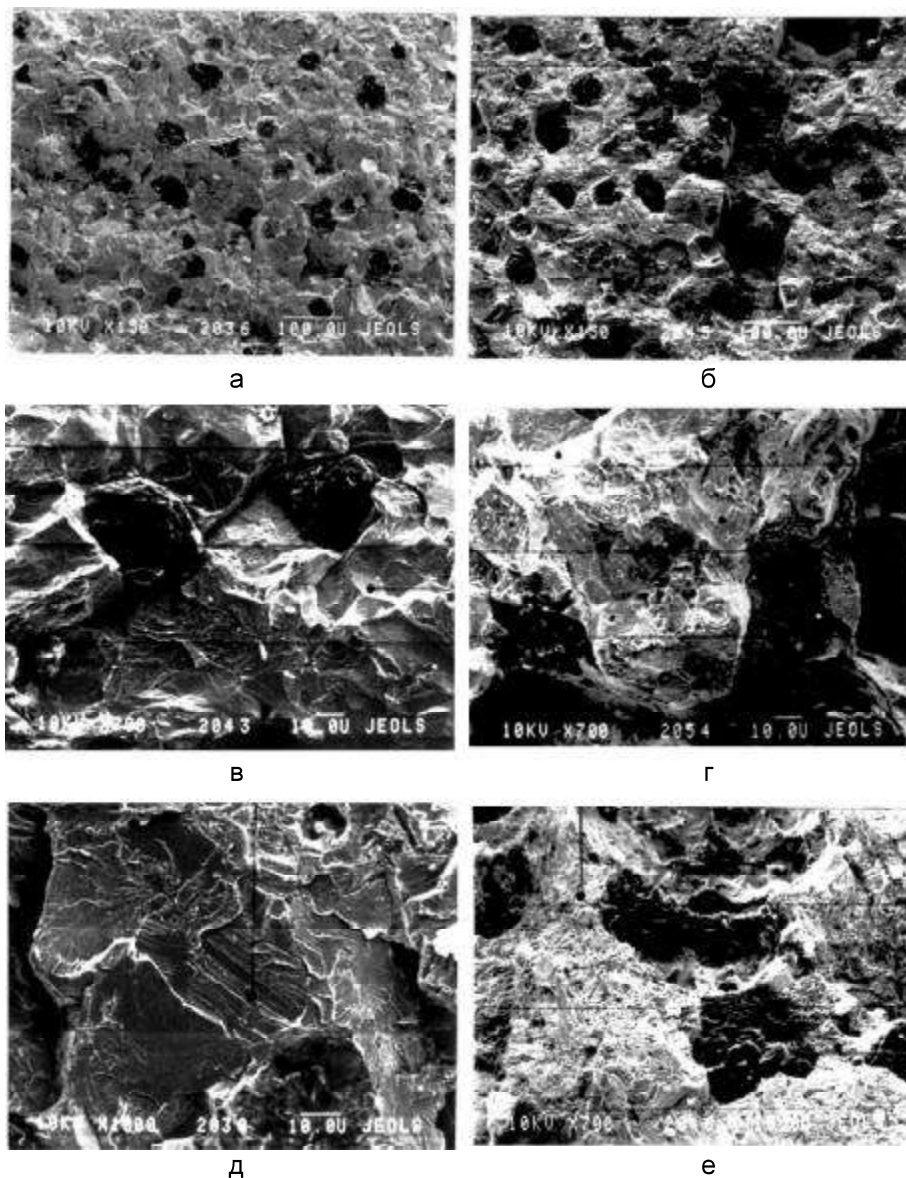


Рис. 1. Мікроструктура поверхні руйнування вихідних (а, в, д) та легованих молібденом і додатково нікелем (б, г, е) зразків чавунів (а, б), ділянки міжзеренного (в, г) і внутрішньозеренного крихкого (д) і в'язкого (е) руйнування матриці. Маркер показує місце Оже-аналізу.

Аналіз розмірів і розташування графітових включень на поверхні руйнування показує, що в чавуні не легованому молібденом і додатково нікелем (зразок 1, рис. 1 а) довжина та ширина включень графіту коливається, відповідно, від 21 до 77 мікрон та від 17 до 52 мікрон, при середньому розмірі 46 і 32 мікрон. Коефіцієнт форми змінюється від 1,1 до

2,2 мікрон (середнє значення – 1,5), а відстань між графітовими кульками – від 14 до 165 мікрон (середня відстань – 75 мікрон).

Після легування чавуну молібденом і додатково нікелем (зразок 2, рис. 1 б) довжина та ширина включень графіту змінюється, відповідно, від 23 до 181 мікрон та від 17 до 116 мікрон (середній розмір – 69 і 45 мікрон). Значення коефіцієнту форми коливаються від 1,0 до 4,5 (середнє значення – 1,6), а відстань між графітовими кульками – від 9 до 83 мікрон (середня відстань – 42 мікрон).

Порівняння розміру та розподілу графітових включень на поверхні руйнування зразків показує, що при легуванні молібденом і додатково нікелем спостерігається збільшення розмірів графітових включень на 41-49 % та коефіцієнту форми на 8 %, при цьому середня відстань між графітовими кульками зменшується на 43 %.

Аналіз механізму руйнування показує, що спостерігається, як внутрішньозеренне (рис. 1 д, е) так і крихке міжзеренне (рис. 1 в, г) руйнування чавунів. Для вихідного чавуну характерно крихке внутрішньозеренне руйнування відколом (рис. 1 д), а для легованих молібденом і додатково нікелем – в'язке шляхом відриву (рис. 1 е).

Оже спектроскопія поверхні руйнування чавунів показала, що залежно від місця аналізу, на поверхні можуть бути такі елементи, як О, С, Р, N, Cu, Ni, Si, Mg.

Результати хімічного аналізу місць матриці де були розташовані графітові включення їх поверхонь, ділянок крихкого та в'язкого внутрішньозеренного і крихкого міжзеренного руйнування чавунів наведено на рис. 2.

Аналіз хімічного складу поверхні після руйнування показує, що в місцях матриці вихідного чавуну (зразок 1), де були розташовані графітові кульки вміст кисню складає 10,7 ат. %; фосфору – 5,1 ат. % (рис. 2 а); азоту – 0,5 ат. %; міді – 3,6 ат. %; нікелю – 1,4 ат. %; кремнію – 0,7 ат. %; магнію – 6,6 ат. %. При легуванні чавуну молібденом і додатково нікелем (зразок 2) вміст кисню, нікелю і кремнію, в аналогічних місцях, збільшується, відповідно, на 15 %, 7 % і 14 %, а фосфору (рис. 2 а), азоту, міді та магнію зменшується, відповідно, на 45 %, 20 %, 56 % і 82 %.

На поверхні графітових кульок вихідного чавуну спостерігаються кисень і фосфор (рис. 2 б), відповідно, у кількості 1,2 і 1,05 ат. %. При легуванні чавуну молібденом і додатково нікелем вміст кисню на поверхні графітових кульок зменшується до 0,2 ат. %, а фосфору збільшується до 5,4 ат. % (рис. 2 б).

Дослідження розподілу домішок в приповерхневих шарах зруйнованих зразків показало, що вміст таких елементів, як кисень, фосфор і азот зменшується зі збільшенням часу травлення, тобто відстані від поверхні руйнування на (рис. 3). Це дає можливість, відповідно до результатів роботи [2], прогнозувати збільшення роботи руйнування матриці (КСУ) в 6-12 раз.

Відомо [11-15], що рушійною силою структурних перетворень є зменшення вільної енергії системи. Фундаментальним параметром, що

Структура, зношування, руйнування

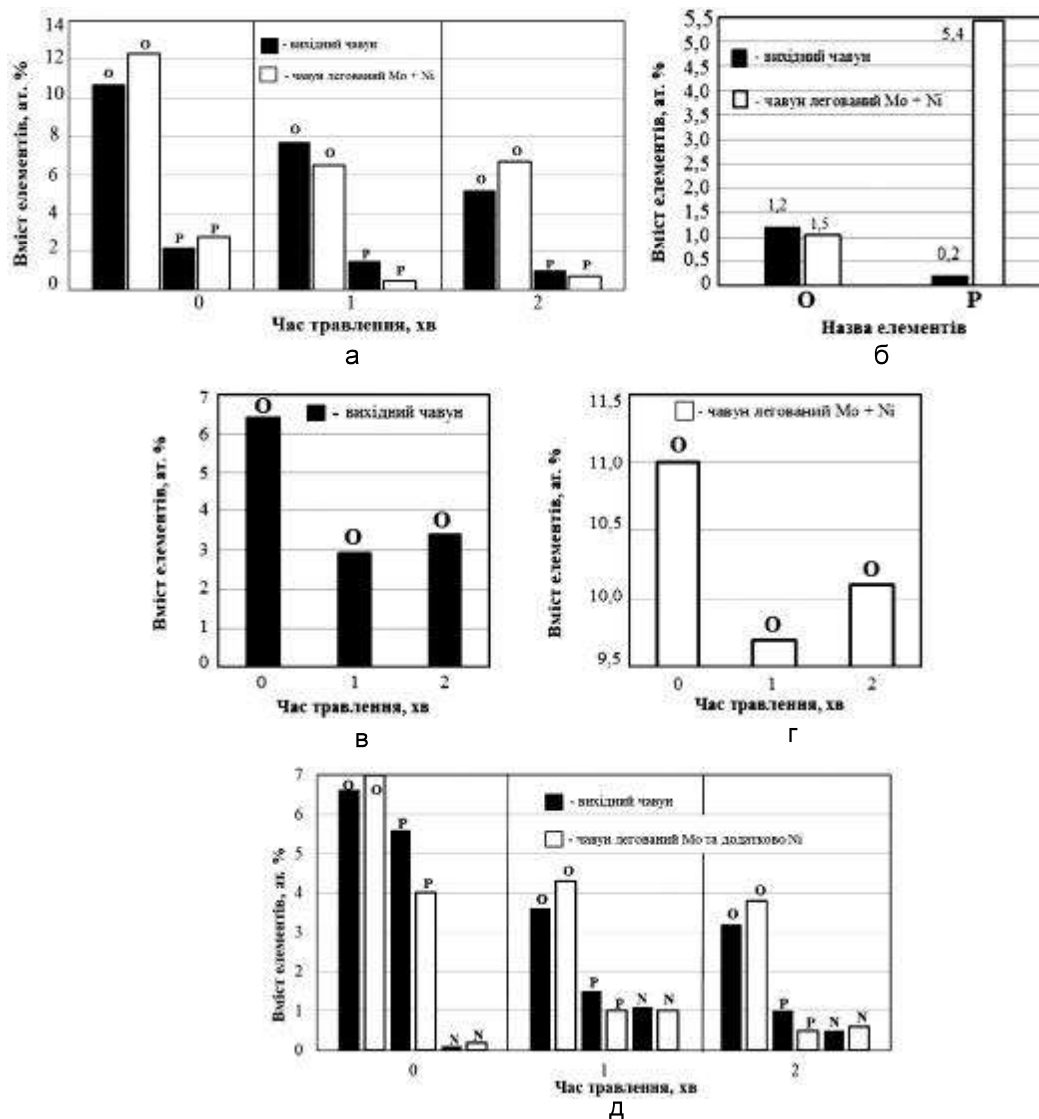


Рис. 2. Хімічний аналіз місць матриці де були розташовані графітові кульки (а), поверхні графітових кульок (б), ділянок крихкого (вихідний чавун) (в) та в'язкого (чавун легований Mo та додатково Ni) (г) внутрішньозеренного і крихкого міжзеренного (д) руйнування чавунів.

визначає рівень властивостей сплавів в рівноважному та нерівноважному станах, є напрямом і сила взаємодії компонентів, що їх утворюють. Вплив легування на структурний стан і закономірності фазових перетворень пов'язаний, в основному, зі зміною взаємодії елементів в багатокомпонентній системі між собою і матричних металом.

Показником ефективності такої взаємодії є термодинамічна активність елементів, яка згідно з результатами робіт [11-15] характеризує силу їх зв'язку з атомами матриці, рухливість в твердому розчині, здатність компонента залишатися розчиненим або виділятися з розчину у вигляді вторинної фази.

Структура, зношування, руйнування

З огляду на викладене, представляло інтерес дослідити вплив легування молібденом і додатково нікелем на зміну активності елементів в чавуні і зв'язок з їх розподілом на поверхні руйнування і приповерхневих шарах. За методикою роботи [16] визначали зміну активності елементів в чавуні внаслідок легування молібденом (0,29 %) і додатково нікелем (2,89 %). Результати розрахунків наведені в таблиці 2.

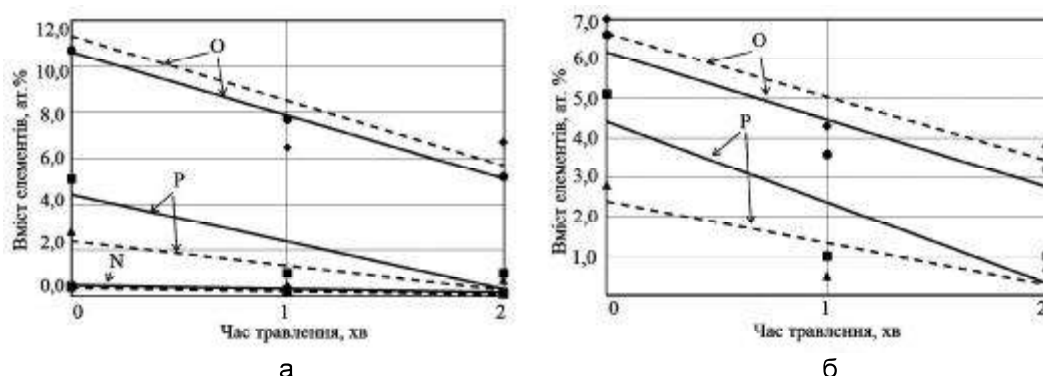


Рис. 3. Вміст домішок в приповерхневих шарах зруйнованих зразків залежно від часу травлення. а – місця від графітових частинок в матриці; б – ділянки крихкого міжзеренного руйнування в матриці. Маркери ■, ●, ▲ показують експериментальні значення вмісту фосфору, кисню та азоту, відповідно, в вихідному чавуні; Маркери ■, ●, ▲ - вміст фосфору, кисню та азоту, відповідно, в чавуні, що легований молібденом і додатково нікелем; Суцільна лінія – вихідний чавун (1), пунктирна – легований молібденом і додатково нікелем (2).

Таблиця 2

Вплив легування нікелем на активність (Δa_i) хімічних елементів чавунів з кулястим графітом

Елемент i	O	C	Si	P	Mo	Ni	Cu
Δa_i , мас. частка %	4,7	7,6	7,5	-1,9	-2,7	1	-5,6

Аналіз результатів наведених в табл. 2 показує, що легування молібденом і додатково нікелем знижує термодинамічну активність фосфору, що створює умови для його більш однорідного розподілу.

Дослідження кореляції між зміною активності елементів, внаслідок легування чавуну молібденом і додатково нікелем, та їх вмістом на поверхні руйнування і в матриці виконували у місцях розташування графітових кульок та крихкого міжзеренного руйнування. Встановлено кореляційний зв'язок між зміною термодинамічної активності елементів і їх вмістом на поверхні руйнування і у приповерхневих шарах, з імовірністю 95 % і коефіцієнтами кореляції від 0,783 до 0,931.

Результати експериментів показують, що руйнування чавунів відбувається по межах розподілу графітових включень, а руйнування матриці відбувається за механізмами міжзеренного та внутрішньозеренного відколу. При легуванні молібденом і додатково нікелем механізм внутрішньозеренного руйнування матриці змінюється з крихкого для вихідного чавуну на в'язкий.

Дослідження розподілу домішок в приповерхневих шарах зруйнованих зразків показало, що вміст кисню, фосфору і азоту зі збільшенням відстані від поверхні руйнування зменшується. При додатковому легуванні вихідного чавуну вміст фосфору в матриці чавуну, біля графітових кульок зменшується на 40 – 45 %.

Результати виконаних досліджень показують, що при легуванні чавуну молібденом і додатково нікелем посилюється перерозподіл фосфору між поверхнею графітових кульок та матрицею. Не зважаючи на збільшення кількості фосфору в графіті зменшення вмісту його в матриці настільки значиме, що зумовлює зміну механізму руйнування матриці з крихкого на в'язке. Це повинно сприяти підвищенню відносного подовження та ударної в'язкості, зниженню ліквідації карбідоутворюючих елементів, температурного порогу холодоламкості, схильності до розвитку відпускнуї крихкості та утворення кристалізаційних тріщин, збільшенню опору деформуванню, зносостійкості та корозійної стійкості виробів з чавуну.

Література

1. Чугун: Справ. изд. / Под ред. А. Д. Шермана и А. А. Жукова. – М.: Металлургия, 1991. – 576 с.
2. Бобро Ю. Г. Легированные чугуны. – М.: Металлургия, 1976. – 191 с.
3. Троицкий Г. П. Свойства чугуна. – М.: ГОНТИ, 1941. – 290 с.
4. Гиршович Н. Г. Кристаллизация и свойства чугуна в отливках. – М.- Л.: «Машиностроение», 1966. – 562 с.
5. Ващенко К. И., Софрони Л. Магниевый чугун. – М. – К.: Машгиз, 1961. – 404 с.
6. Пивоварский Е. Высококачественный чугун. Т. I, II. – М.: «Металлургия», 1965. – 1250 с.
7. Справочник по чугунному литью. / Под ред. д-ра техн. наук Н.Г. Гиршовича. 3-е изд. – Л.: Машиностроение, 1978. – 758 с.
8. Карлсон Т.А. Фото-электронная и Оже-спектроскопия. – Л.: Машиностроение, 1981. – 431 с.
9. Анализ поверхности методами Оже и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / под ред. Бриггса Д., Сиха М.П. – М.: Мир, 1987. – 598 с.
10. Хондрос Е. Д., Сих М.П. Микрохимия поверхностей раздела / Физическое металловедение. – М.; Металлургия, 1987. – С. 305 – 369.
11. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электро-сталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1987. – 272 с.
12. Устиновщиков Ю.И. Выделение второй фазы в твердых растворах. – М.: Наука, 1988. – 172 с.
13. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. – М.: Металлургия, 1987. – 688 с.
14. Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А. Термодинамика сплавов железа. – М.: Металлургия, 1984. – 208 с.
15. Жуков А.А. Геометрическая термодинамика сплавов железа. – М.: Металлургия, 1979. – 232 с.
16. Афтанділянц Є.Г. Фазові перетворення аустенітних неіржавіючих модифікованих сталей / Науково-технічний журнал «Металознавство та обробка металів». – 2019. – №2. – С. 11 – 18. <https://doi.org/10.15407/mom2019.02.011>

References

1. Sherman A. D., Zhukov A. A. *Chugun* (Cast iron), Moscow: Metallurgiya, 1991, 576 p. [in Russian].
2. Bobro Yu. G. *Legirovannyye chuguny* (Alloyed cast iron), Moscow: Metallurgiya, 1976, 191 p. [in Russian].
3. Troitskiy G. II. *Svoystva chuguna* (Cast iron properties), Moscow: GONTI, 1941, 290 p. [in Russian].
4. Girshovich N. G. *Kristallizatsiya i svoystva chuguna v otlivkakh* (Crystallization and properties of cast iron in castings), Moscow - Leningrad: Mashinostroyeniye, 1966, 572 p. [in Russian].
5. Vashchenko K. I., Sofroni L. *Magniyevyy chugun* (Magnesium cast iron), Moskva – Kyiv: Mashgiz, 1961, 404 p. [in Russian].
6. Pivovarskiy Ye. *Vysokokachestvennyy chugun. T. I, II.* (High-quality cast iron), Moscow: Metallurgiya, 1965, 1250 p. [in Russian].
7. Girshovich N. G. (Ed.) *Spravochnik po chugunnomu lityu* (High-quality cast iron), Leningrad: Mashinostroyeniye, 1978, 758p. [in Russian].
8. Karlson T.A. *Foto-elektronnaya i Ozhe-spektroskopiya* (Photoelectron and Auger spectroscopy), Leningrad: Mashinostroyeniye, 1981, 431 p. [in Russian].
9. Briggs D., Sikh M.P. (Ed.) *Analiz poverkhnosti metodami Ozhe i rentgenovskoy fotoelektronnay spektroskopii* (Surface analysis by Auger methods and X-ray photoelectron spectroscopy), Moscow: Mir, 1987, 598p. [in Russian].
10. Khondros Ye. D., Sikh M.P. *Mikrokhimiya poverkhnostey razdela. In: Fizicheskoye metallovedeniye* (Physical metallurgy), Moscow: Metallurgiya, 1987, pp. 305 - 369. [in Russian].
11. Grigoryan V.A., Belyanchikov L.N., Stomakhin A.A. *Teoreticheskiye osnovy elektrostaleplavil'nykh protsessov* (Theoretical Foundations of Electric Steel Smelting Processes), Moscow: Metallurgiya, 1987, 272 p. [in Russian].
12. Ustinovshchikov U.I. *Vydeleniye vtoroy fazy v tverdykh rastvorakh* (Allocation of the second phase in solid solutions), Moscow: Nauka, 1988, 172 p. [in Russian].
13. Zhukhovitskiy A.A., Shvartsman L.A. *Fizicheskaya khimiya* (Physical chemistry), Moscow: Metallurgiya, 1987, 688p. [in Russian].
14. Mogutnov B.M., Tomilin I.A., Shvartsman L.A. *Termodinamika splavov zheleza* (Thermodynamics of iron alloys), Moscow: Metallurgiya, 1984, 208p. [in Russian].
15. Zhukov A.A. *Geometricheskaya termodinamika splavov zheleza* (Geometric thermodynamics of iron alloys), Moscow: Metallurgiya, 1979, 232 p. [in Russian].
16. Aftandilyants Y.G., *Metaloznavstvo ta obrobka metaliv*, 2019, No. 2, pp. 11-18 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mom2019.02.011>

Одержано 12.08.21

Y. G. Aftandilants

Nickel and molybdenum influence on the structure and chemical composition of surface destruction of iron with spherical graphite

Summary

The results of the study of the influence of nickel and molybdenum on the structure and chemical composition of the fracture surface of cast iron with spherical graphite are presented in the paper.

It is shown that the fracture of cast iron with spherical graphite occurs along the boundaries of the distribution of graphite balls with matrix, and the fracture of the matrix occurs both by the mechanism of intergranular and transgranular fractures. Molybdenum and nickel alloying changes the mechanism of transgranular fracture of the matrix from brittle for ordinary cast iron to viscous for molybdenum and nickel alloying.

It is established that the fracture surfaces of cast iron, depending on the analysis places there are elements such as O, C, P, N, Cu, Ni, Si, Mg.

Studies of the distribution of impurities in the near-surface layers of the destroyed samples have shown that the quantity of elements such as oxygen, phosphorus and nitrogen decreases with increasing distance from the fracture surface.

The phosphorus quantity is reduced by 40 - 45% in the places of the cast iron matrix, where the graphite balls were located during the alloying of cast iron by molybdenum and nickel.

Keywords: cast iron, nickel, molybdenum, alloying, Auger spectroscopy, chemical composition, structure, fracture, surface.

Журнал **МОН** внесено до Переліку наукових фахових видань України згідно з наказом Міністерства освіти і науки України №409 від 17.03.2020.

Повна назва журналу
**"Науково-технічний журнал
"Металознавство та обробка металів"**

Для регулярного одержання журналу потрібно перерахувати вартість заказаних номерів на розрахунковий рахунок Фізико-технологічного інституту металів та сплавів НАН України.

Вартість одного номера журналу - 50 грн., передплата на рік – 200 грн.
Доступні також архівні номери журналу, починаючи з 1995 р.

**Розрахунковий рахунок для передплатників,
спонсорів і рекламодавців:**

р/р UA828201720313251001201012215,
банк ДКСУ в м. Києві код банку 820172

Отримувач - ФТІМС НАН України, код ЄДРПОУ 05417153,
з посиланням на журнал "МОН"

Копію документа передплати та відомості про передплатника
просимо надсилати до редакції,
вказавши номер і дату платіжного документа.