

UTICAJ TITANA I CERIJUMA NA MIKROSTRUKTURU I SVOJSTVA Fe-C-Cr-Nb LEGURA

THE INFLUENCE OF TITANIUM AND CERIUM ON MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF Fe-C-Cr-Nb ALLOYS

M. FILIPOVIĆ, S. MARKOVIĆ, Ž. KAMBEROVIĆ, M. KORAC

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

IZVOD

U ovom radu ispitivan je uticaj titana i cerijuma na mikrostrukturu i svojstva Fe-C-Cr-Nb legura, u livenom stanju i nakon termičkog tretmana. Ovi elementi utiču na proces kristalizacije Fe-C-Cr-Nb legura, kao i na transformaciju austenita u toku daljeg hlađenja nakon očvršćavanja. Titan menja morfologiju NbC karbida. Osim toga, u austenitu ispitivanih Fe-C-Cr-Nb-Ti legura zapažaju se vrlo fine čestice sekundarnog karbida. Legura koja sadrži 0,28%Ti i 0,19%Ce ima martenzitno-perlitno-austenitnu mikrostrukturu osnove u livenom stanju. Titan i cerijum utiču i na svojstva Fe-C-Cr-Nb legura, budući da svojstva legura zavise od njihove strukture.

Ključne reči: titan, cerijum, metalotermijski metod, morfologija NbC karbida, mikrostruktura osnove, tvrdoća, otpornost na habanje, žilavost

ABSTRACT

In this paper, the influence of titanium and cerium on the microstructure and properties of Fe-C-Cr-Nb alloys are examined, in both as-cast and heat treated state. These elements affect the crystallisation process of Fe-C-Cr-Nb alloys and the transformation of austenite during the cooling process after solidification. Titanium changed the morphology of NbC carbides. Further, in the austenite of the examined Fe-C-Cr-Nb-Ti alloys, very fine particles of precipitated secondary carbide can be seen. The alloy containing 0,28%Ti and 0,19%Ce has martensite-perlite-austenitic matrix microstructure in as-cast condition. Adding titanium and cerium to Fe-C-Cr-Nb alloys will also changed its properties, since the properties of alloys depend on their microstructure.

Key words: titanium, cerium, metalothermic method, morphology of NbC carbides, matrix microstructure, hardness, wear resistance, toughness

UVOD

Visokohromna bela gvožđa su važna grupa materijala otpornih na habanje i imaju široko polje primene. Koriste se za izradu kugli za mlevenje, obloga za mlinove, kao i niza drugih delova za drobljenje i mlevenje minerala, cementa, uglja i sl. Mada su do sada izvršena brojna ispitivanja ove vrste materijala, sve oštiri tehnološki zahtevi nameću potrebu daljeg istraživanja i poboljšanja kvaliteta.

U zavisnosti od uslova primene koriste se legure Fe-C-Cr sa različitim sadržajem hroma od 10-35% i ugljenika od 1,5-3,5%. Mikrostrukturu u livenom stanju, u zavisnosti

od položaja legure u Fe-C-Cr sistemu, čine dendriti primarnog austenita, koji može biti delimično ili potpuno transformisan (hipoeutektičke legure) ili heksagonalni primarni karbidi M_7C_3 tipa (hipereutektičke legure) i eutektikum γ -Fe- M_7C_3 . Najčešće korišćena gvožđa sa hipoeutektička sa sadržajem hroma od 18-22% [1-4].

Legiranje visokohromnog gvožđa sa izrazito karbidizirajućim elementima, kao što su vanadijum, niobijum, volfram ili titan, poboljšava mehanička svojstva [5-16]. Niobijum, formirajući tvrde NbC karbide, smanjuje zapreminski udeo i veličinu eutektičkog M_7C_3 karbida [7,9,12,13]. Kao rezultat promena nastalih u mikrostrukturi visokohromna gvožđa legirana niobijumom imaju veću tvrdoću, otpornost na habanje i žilavost [16].

Prema literaturnim podacima [5] u strukturi visokohromnog gvožđa legiranog sa titanom prisutni su veoma fini TiC karbidi, koji deluju kao nukleanti dendrita primarnog austenita.

Cerijum menja mikrostrukturne karakteristike visokohromnog gvožđa [17], a tim i osobine [18]. Optimalan sadržaj cerijuma je između 0,13-0,26%Ce [19].

U ovom radu ispitivan je uticaj titana i cerijuma na mikrostrukturu i svojstva visokohromnog belog gvožđa legiranog sa 2%Nb.

EKSPERIMENTALNI DEO

Hemijski sastav ispitivanih legura dat je u tabeli 1. Legure su topljene u indukcionoj peći kapaciteta 100kg. Potrebno je naglasiti da je za dostizanje odgovarajućeg sadržaja molibdena korišćen feromolibden dobijen metalotermijskom metodom (žarenjem sekundarnog amonijum-molibdata dobijen je molibdentrioksid koji je silikotermijski prerađen u feromolibden). Šipke prečnika 40mm i dužine 250mm livene su u peščane kalupe.

Tabela 1: Hemijski sastav ispitivanih legura

Table 1: Chemical composition of examined alloys

oznaka legure	hemijski sastav, mas.%									
	C	Si	Mn	Cr	Cu	Mo	Ni	Nb	Ti	Ce
L1	3,91	0,68	0,82	16,83	0,86	0,94	0,35	2,08	0,017	-
L2	2,94	0,72	0,88	16,51	0,82	0,98	0,39	2,12	0,11	-
L3	2,98	0,74	0,85	16,72	0,89	0,96	0,31	2,11	0,26	-
L4	2,96	0,71	0,86	16,64	0,85	0,95	0,42	2,06	0,28	0,19

Sve ispitivane legure su termički tretirane, zagrevane su do 980 C, zadržavane 1h na toj temperaturi, i zatim hladene na mirnom vazduhu do sobne temperature.

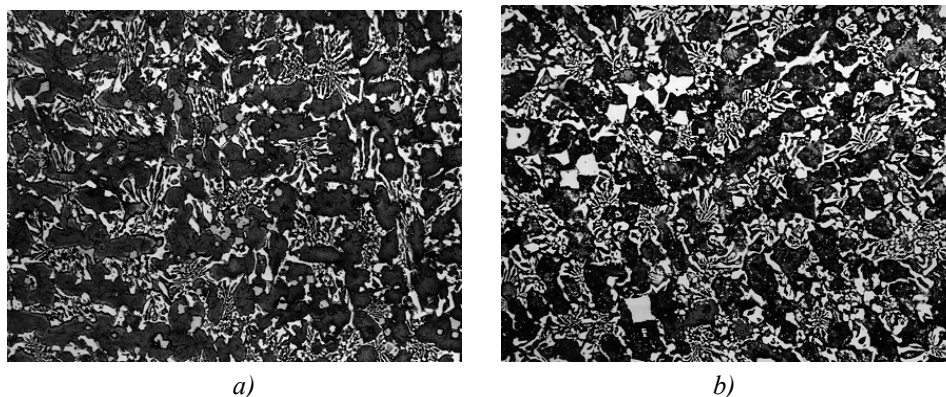
Uzorci za strukturnu analizu, kao i uzorci za ispitivanje otpornosti na habanje i žilavosti dobijeni su sečenjem šipki na odgovarajuće dimenzije.

Za ispitivanje mikrostrukture korišćen je svetlosni mikroskop (SM) i skening elektronski mikroskop (SEM).

Tvrdoća je merena Vickers metodom pri opterećenju 294N. Otpornost na habanje abrazijom u uslovima malih napreznja ispitivana je standardnom metodom, suvi pesak/gumeni točak (ASTM standard G-65-80 [20]), a žilavost je određena korišćenjem instrumentalizovanog Charpy klatna (ASTM standard E399-90 [21]).

REZULTATI

Mikrostruktura ispitivanih legura u livenom stanju prikazana je na slikama 1 i 2. Strukturu čine dendriti primarnog austenita i eutektikum, koji se sastoji od M_7C_3 karbida i austenita. Osim toga, prisutni su i NbC karbidi, slike 1 i 2.



Slika 1. Mikrostruktura Fe-C-Cr-Nb legura u livenom stanju: a) L2, b) L4, x200

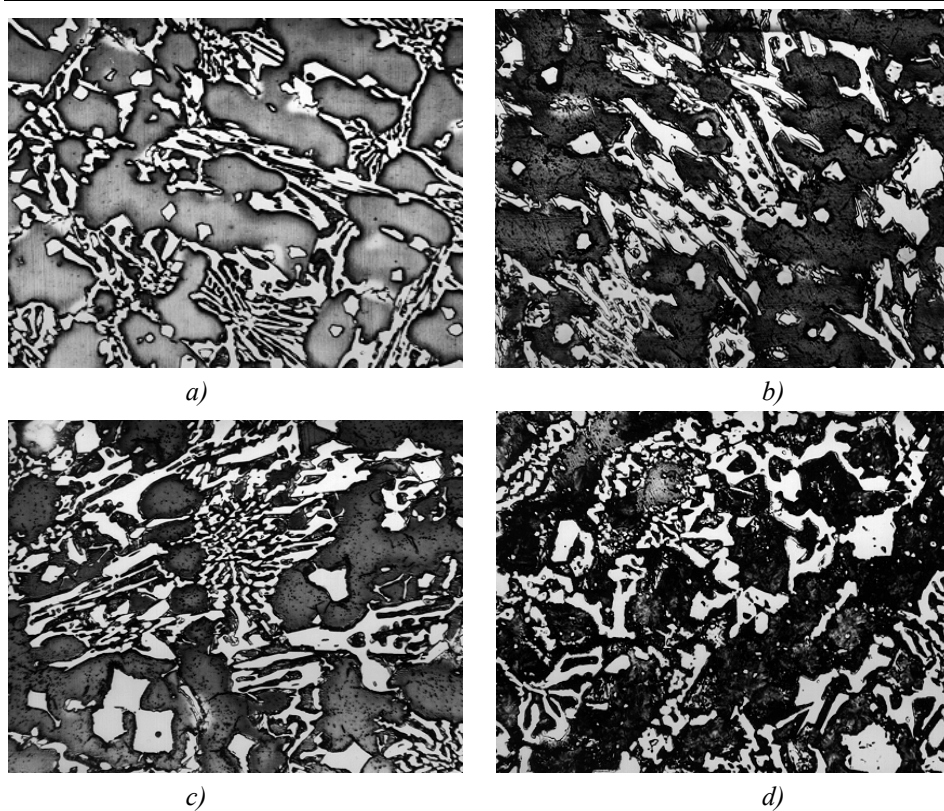
Figure 1. As cast microstructure of Fe-C-Cr-Nb alloy: a) L2, b) L4, x200

U polaznoj leguri i leguri koja sadrži 0,11%Ti, karbidi NbC su uglavnom nodularnog oblika, slike 1a, 2a i 2b, mada se uočava i manja količina NbC karbida kubnog oblika, slike 2a i 2b. Međutim, u leguri sa 0,26%Ti, kao i u leguri koja sadrži 0,28%Ti i 0,19%Ce, zapažaju se uglavnom krupniji NbC karbidi kubnog oblika, pojedinačno ili u nakupinama, i eutektički NbC karbidi u obliku latica, sl. 1b, 2c i 2d.

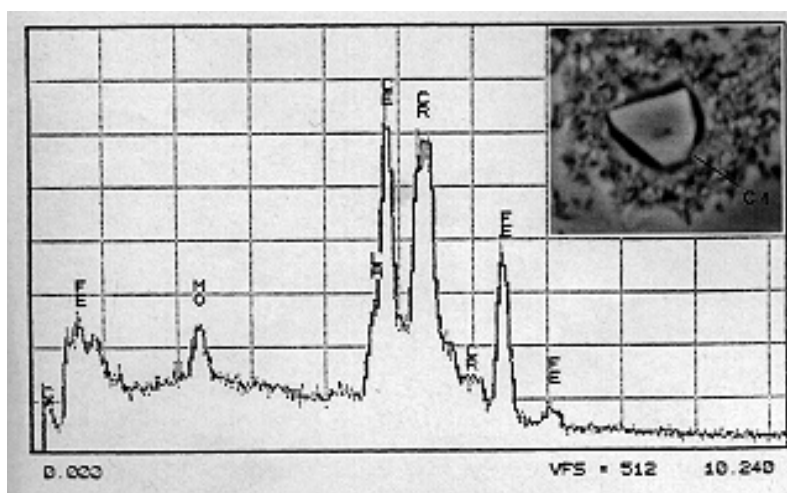
U primarnom austenitu Fe-C-Cr-Nb legura sa različitim sadržajem titana, 0,11%Ti, slika 2b, i 0,26%Ti, slika 2c, prisutne su fine čestice istaloženog karbida. Osim toga, u ovim legurama primarni austenit je delimično transformisao u martenzit duž granice sa eutektičkim karbidom, slike 2b i 2c. Eutektički austenit je uglavnom transformisao u martenzit, slike 2b i 2c.

Kao što se sa slike 2d vidi u Fe-C-Cr-Nb leguri sa 0,28%Ti i 0,19%Ce austenit je u većem stepenu transformisao u perlit ili martenzit. U dendritima ove legure, slika 2d, zapažaju se nenagrižene čestice sferičnog oblika. Na osnovu rezultata dobijenih EDS analizom, slika 3, moglo bi se reći da su ove čestice karbidi bogati hromom. Na edaksogramu prikazanom na slici 3 osim linija hroma, molibdena, železa i ugljenika, zapaža se i linija cerijuma, što ukazuje na činjenicu da tamna čestica koja se jasno vidi u centru karbida (SEM mikrofotografija u gornjem desnom uglu slike 3) je uključak cerijuma.

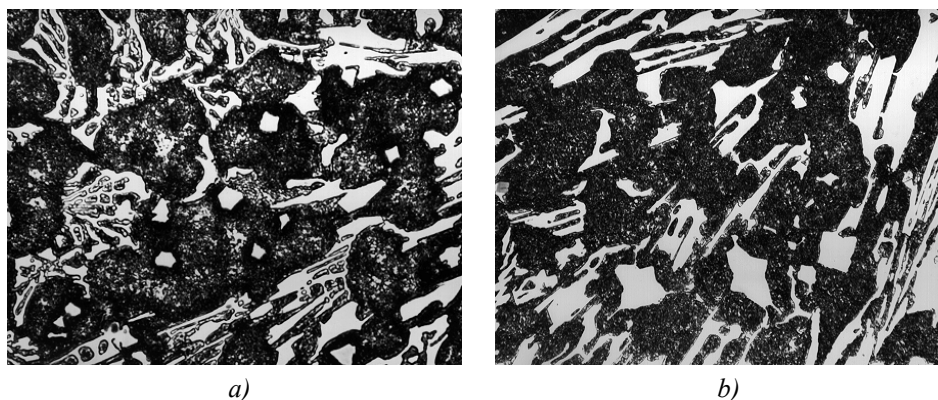
Nakon visokotemperaturne termičke obrade mikrostruktura osnove u svim ispitivanim legurama je uglavnom martenzitna sa vrlo malom količinom zaostalog austenita, slika 4.



Slika 2. Mikrostruktura Fe-C-Cr-Nb legura u livenom stanju: a) L1, b) L2, c) L3, d) L4,
Figure 2. As cast microstructure of Fe-C-Cr-Nb alloy: a) L1, b) L2, c) L3, d) L4, x500



Slika 3. EDS analiza karbida označenog sa C1
Figure 3. EDS analysis of carbide marked C1



Slika 4. Mikrostruktura Fe-C-Cr-Nb legura nakon termičkog tretmana: a) L2, b) L4, x750
 Figure 4. Heat-treated microstructures of Fe-C-Cr-Nb alloy: a) L2, b) L4, x750

Rezultati dobijeni ispitivanjem tvrdoće, otpornosti na habanje i žilavosti Fe-C-Cr-Nb legura u livenom stanju i nakon termičkog tretmana prikazani su u tabeli 2.

Tabela 2: Tvrdoća, otpornost na habanje i žilavost ispitivanih legura
 Table 2: Hardness, wear resistance and toughness of examined alloys

oznaka legure	tvrdoća HV30		otpornost na habanje (gubitak u težini), g		Kid, MNm ^{-3/2}	
	liv. st.	t.o.	liv. st.	t.o.	liv. st.	t.o.
L1	556	871	0,0730	0,0681	45,31	29,54
L2	558	874	0,0738	0,0675	46,18	27,78
L3	568	861	0,0724	0,0694	-	-
L4	732	882	0,0711	0,0668	36,37	28,31

DISKUSIJA

Promene u morfologiji, veličini i zapreminskom udelu faza u strkturi Fe-C-Cr-Nb legura dodatkom titana i cerijuma, ukazuju na uticaj ovih elemenata na tok kristalizacije legura.

Titan, kao i niobijum, ima ograničenu rastvorljivost u M₇C₃ karbidu i austenitu. Prema literaturnim podacima [5], TiC karbidi u Fe-C-Cr-Ti legurama sa visokim sadržajem hroma, obrazuju se na temperaturama višim od temperature početka kristalizacije primarnog austenita i na taj način deluju kao nukleanti kristala γ -čv. rastvora. Takođe, NbC karbidi u Fe-C-Cr-Nb legurama se obrazuju pre dendrita primarnog austenita, pri čemu morfologija NbC karbida zavisi od sadržaja niobijuma u leguri [12]. Za niže sadržaje niobijuma (do 1,5%Nb) formiraju se eutektički NbC karbidi. Nodularni NbC karbidi su karakteristični za sadržaj niobijuma od 1,5-2,5%Nb, a

ukoliko je koncentracija niobijuma u leguri preko 2,5%Nb, NbC karbidi su krupni i imaju kubni oblik [9]. Dodatak 0,26%Ti polaznoj Fe-C-Cr-Nb leguri sa 16%Cr i 2,1%Nb morfologija i raspodela NbC karbida se menja, slike 1 i 2, tako da su umesto nodularnih uglavnom prisutni kubni NbC karbidi, pojedinačno ili u nakupinama, što je karakteristično za veći sadržaj niobijuma u leguri. Na osnovu dobijenih rezultata moglo bi se pretpostaviti da iz nehomogenog rastopa ispitivanih Fe-C-Cr-Nb-Ti legura se formiraju najpre TiC karbidi, koji deluju kao nukleanti NbC karbidima, ili da titan utiče na formiranje kompleksnih NbTiC karbida. Međutim, da bi se tačno odredio mehanizam uticaja titana na morfologiju NbCkarbida, odnosno na tok kristalizacije Fe-C-Cr-Nb legura potrebna su detaljnija ispitivanja.

Cerijum, isto kao niobijum i titan, ima ograničenu rastvorljivost u austenitu i u eutektičkom karbidu. U visokohromnim gvoždima obrazuje uključke [19].

U rastopu Fe-C-Cr-Nb legure sa 0,28%Ti i 0,19%Ce, oko vrlo finih uključaka cerijuma stvaraju se pogodni temperaturni i koncentracijski uslovi za formiranje karbidnih čestica bogatih hromom (C1, slika 3). Fine čestice karbida deluju kao centri za nukleaciju austenitnih zrna ili ometaju njihov rast, što utiče ne samo na formiranje finijih dendrita austenita, već i na promenu njihove morfologije, a tim i oblika eutektičkih kolonija, slika 1, budući da je oblik eutektičkih kolonija određen uglavnom količinom i morfologijom dendrita primarnog austenta.

Cerijum, pored toga što utiče na tok kristalizacije Fe-C-Cr-Nb legure, utiče takođe i na transformaciju austenita. Promene uslova očvršćavanja prouzrokovane dodatkom cerijuma uticale su i na promenu sastava austenita. U ovoj leguri primarni austenit je izuzetno nehomogen, na šta ukazuje različit tip i stepen transformacije u pojedinim delovima dendrita. Oko karbida (C1, slika 3) koji su se obrazovali na finim česticama cerijuma u toku procesa kristalizacije sastav austenita je verovatno sličan onom uz granicu dendrita sa eutektičkim karbidom. Sadržaj ugljenika i hroma je nešto niži, a sadržaj silicijuma je viši [8] u ovim zonama od onog u ostalim zonama dendrita.

Sastav austenita i uslovi hlađenja omogućavaju taloženje sekundarnih karbida, slike 1b i 2d. Destabilizacija austenita prouzrokovana taloženjem sekundarnih karbida na višim temperaturama u toku daljeg hlađenja omogućava martenzitnu transformaciju na nižim temperaturama. Osim toga, u ovoj leguri se zapaža i prisustvo male količine perlita. Da bi se izbegla perlitna transformacija za date uslove hlađenja neophodno je korigovati hemijski sastav legure modificirane cerijumom dodatkom većeg sadržaja elemenata koji stabilizuju austenit, molibdena, mangana i/ili bakra.

Promene u strukturi nastale dodatkom titana i cerijuma Fe-C-Cr-Nb leguri sa visokim sadržajem hroma, uticale su i na promenu tvrdoće, otpornosti na habanje i žilavosti, tabela 2. Dobijeni rezultati pokazuju da tip karbida, kao i njihov zapreminski udeo, veličina, raspodela i morfologija imaju važnu ulogu u otpornosti prema habanju ispitivanih legura, a da je žilavost uglavnom određena mikrostrukturom osnove.

ZAKLJUČAK

Titan i cerijumi utiču na proces kristalizacije Fe-C-Cr-Nb legura, kao i na transformaciju austenita u toku daljeg hlađenja nakon očvršćavanja. Titan menja morfologiju NbC karbida. Osim toga, u austenitu ispitivanih Fe-C-Cr-Nb-Ti legura zapažaju se vrlo fine čestice sekundarnog karbida. Legura koja sadrži 0,28%Ti i 0,19%Ce ima martenzitno-perlitno-austenitnu mikrostrukturu osnovne u livenom stanju. Promene u strukturi nastale dodatkom titana i cerijuma Fe-C-Cr-Nb leguri sa visokim sadržajem hroma, uticale su i na promenu tvrdoće, otpornosti na habanje i žilavosti.

LITERATURA

- [1] C.P. Tabrett, I.R. Sare and M.R. Ghomashchi, *Inter. Materials Reviews*, 41 (1996) No.2, 59/82
- [2] J. Dodd and J.L. Parks, *Metals Forum*, 3 (1980) 3-27
- [3] G.L.F. Powell and G.Laird, *J.Mater. Sci.*, 27 (1992) 29-35
- [4] F. Maratray, R. Usseglio-Nanot, *Climax Molyb. Com.*, Paris, 1970.
- [5] A. Bedolla-Jacuinde, R. Correa, J.G. Quezada, C. Maldonado, *Mat. Sci. Eng. A*, 398 (2005) 297-308
- [6] F.Q.D. Zhou, Q.C. Rao, 55th *Inter. Foundry Congress*, Moscow, 1988, Paper No. 15
- [7] A. Sawamoto, K. Ogi, K. Matsuda, *AFS Trans.*, 94 (1986) 403-416
- [8] P. Dupin, J.M. Schissler, *AFS Trans.*, 92 (1984) 355-360
- [9] C.R. Loper, H.K. Baik, *AFS Trans*, 97 (1989) 1001-1008
- [10] M. Radulovic, M. Fiset, K. Peev, *J. Mat. Sci.*, 29 (1994) 5085-5094
- [11] J. Wang, R.L. Zuo, Z.P. Sun, C. Li, *Mat. Characterization*, 55 (2005) 234-240
- [12] A. Sawamoto, K. Ogi and K.Matsuda, *J. Japan Inst. Met.*, 49 (1985) 475
- [13] H.K. Baik, C. R. Loper, *AFS Trans.*, 96 (1988) 405-412
- [14] H. Fushend, W. Chaochang, *Mat. Sci. Techol.*, 5 (1989) 918
- [15] M.Radulovic, M.Tomovic, D.Mihajlovic, *J.Serb.Chem.Soc.*,58 (1993) 251-261
- [16] M. Fiset, K. Peev and M. Radulovic, *J. Mater. Sci. Lett.*, 12 (1993) 615-617
- [17] Z.B:Fan, E.W. Langer, *Scand J. Metall.*, 1982, 11, 287-294
- [18] K. Peev, M. Radulovic and M. Fiset, *J. Mat. Sci. Lett.*, 13 (1994) 112-114
- [19] M. Radulovic, M. Fiset and K. Peev, *Mat. Sci Tech.*, 10 (1994) 1057-1062
- [20] *Standard Practice for Conducting Dry-Rubber Wheel Abrasion Tests*, ASTM, G65-80 (ASTM, Philadelphia, 1980)
- [21] *Standard Test Method for Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials*, ASTM, E-399-90 (ASTM, Philadelphia, 1991)