Thesis Title Microstructures of Carbides in High Chromium Cast Irons

Author Mrs. Amporn Wiengmoon

Degree Doctor of Philosophy (Materials Science)

Thesis Advisory Committee

Asst. Prof. Dr. Torranin Chairuangsri Chairperson
Dr. John Thomas Harry Pearce Member
Assoc. Prof. Dr. Narin Sirikulrat Member

## **ABSTRACT**

The microstructure and crystallography of carbides in 30wt%Cr-2.3wt%C cast irons with up to 3.7wt%V additions have been studied by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). An as-cast 30wt%Cr-2.3.wt%C cast iron was destabilised in the temperature range of 900-1100°C for 2-8 hours, followed by air cooling to room temperature. It was found that, after destabilisation, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> secondary carbides were precipitated within the prior austenite dendritic matrix and that duplex core-shell structures were formed in the eutectic carbides. Higher destabilisation temperatures resulted in fewer numbers of coarser secondary carbides, but with comparable volume fractions to those produced at lower destabilisation temperature. The volume fraction of M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> within the duplex structure was also increased with increasing destabilisation temperature and time. The results from hardness measurement revealed that the overall macrohardness of the iron was increased with increasing the destabilisation

temperature up to about 770 HV at 1,025°C, with the microhardness of the dendritic regions also reaching a maximum value of 800 HV at 1,025°C. The  $M_{23}C_6$  secondary carbide possessed the Kurdjumov-Sachs orientation relationship with the martensite matrix suggesting a possible cube-cube orientation relationship between the  $M_{23}C_6$  carbide and the prior austenite matrix with  $<110>M_{23}C_6$  //  $<110>\gamma$  growth direction. The results from electron energy loss spectroscopy (EELS) and electron probe microanalysis (EPMA) suggest that the stoichiometry of eutectic carbides in the ascast condition and of the secondary carbides is close to  $M_7C_3$  and  $M_{23}C_6$ , respectively. Likewise, the core and outer-shell regions of the duplex eutectic carbides formed during destabilisation are close to  $M_7C_3$  and  $M_{23}C_6$ , respectively.

The reasons for addition of vanadium are to investigate the refining effect of V on the eutectic carbide and to study the influence of V on the precipitation of secondary carbides. It was found that vanadium additions to the 30wt%Cr-2.3wt%C cast irons produced ferritic matrix structures. Increasing the V content gave finer eutectic carbide structures, and also increased their volume fraction. Additions of up to 4wt%V gave no improvement on the hardness and no precipitation of secondary carbide in as-cast microstructures. The results from EELS and EPMA suggest that the stoichiometry of eutectic carbides in irons with vanadium addition is also close to  $M_7C_3$  as in the vanadium-free irons.

An unusual microstructure was observed in an as-cast 30wt%Cr-2.3wt%C iron. It was unusual in that the microstructure varied significantly with positions in the bottom filled cast bar. In the upper part of the cast bar where the cooling rate was faster, the matrix was essentially austenite with some patches of ferrite-plus-precipitated carbides as dendritic regions. In the central and the lower parts of the

cast bar where cooling rates were slower, there was less austenite with greater amount of ferritic zones. The microstructure of core regions at the centre of the dendritic ferrite-plus-precipitated carbides zones contained interconnected carbides that are believed to be the product of a peritectic reaction. TEM examination confirmed that these peritectic carbides were  $M_7C_3$  type. Bainite and martensite were also observed in the transition zones close to the ferrite-plus-precipitated carbides zones. These were believed to result from solid-state decomposition of the dendritic austenite in the later stage of cooling. A mechanism for the formation of this unusual microstructure has been proposed.



ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์

โครงสร้างจุลภาคของคาร์ใบด์ในเหล็กหล่อโครเมียมสูง

ผู้เขียน

นางอัมพร เวียงมูล

ปริญญา

วิทยาศาสตรคุษฎีบัณฑิต (วัสดุศาสตร์)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ผศ. คร. ธรณินทร์ ใชยเรื่องศรี ประธานกรรมการ
 คร. จอห์น โธมัส แฮร์รี เพียร์ส กรรมการ
 รศ. คร. นรินทร์ ศิริกุลรัตน์ กรรมการ

## บทคัดย่อ

ได้ศึกษาโครงสร้างจุลภาคและผลึกศาสตร์ของคาร์ไบด์ในเหล็กหล่อ 30wt%Cr-2.3wt%C ที่เติมวาเนเดียมไม่เกินร้อยละ 3.7 โดยน้ำหนัก ด้วยจุลทรรศนศาสตร์แสง (โอเอิ่ม) จุลทรรศนศาสตร์อีเล็กตรอนแบบส่องกราด (เอสอีเอิ่ม) และจุลทรรศนศาสตร์อีเล็กตรอนแบบส่องคราด (เอสอีเอิ่ม) และจุลทรรศนศาสตร์อีเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (ที่อีเอิ่ม) โดยทำดีสเตบิไลเซชันเหล็กหล่อ 30wt%Cr-2.3wt%C ในช่วงอุณหภูมิ 900-1100°C เป็นเวลา 2-8 ชั่วโมง ตามด้วยการทำให้เย็นตัวในอากาศจนถึงอุณหภูมิห้อง พบว่าภายหลังดีสเตบิไลเซชัน การ์ไบด์ทุติยภูมิ  $M_{23}$ C6 ตกตะกอนภายในเมทริกซ์ซึ่งแต่เดิมคือเดนไดรต์ ออสเตนไนต์ และเกิดโครงสร้างดูเพล็กซ์คอร์-เชลล์ในคาร์ไบด์ยูเท็กติก ดีสเตบิไลเซชันที่อุณหภูมิ สูงกว่าทำให้ได้การ์ไบด์ทุติยภูมิที่มีขนาดใหญ่กว่า มีจำนวนลดลง แต่มีเศษส่วนโดยปริมาตร ใกล้เคียงกันกับที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า เมื่ออุณหภูมิและเวลาดีสเตบิไลเซชันเพิ่มขึ้น เศษส่วน โดยปริมาตรของ  $M_{23}$ C6 ภายในโครงสร้างดูเพล็กซ์จะเพิ่มขึ้นด้วย ผลจากการวัดค่าความแข็ง พบว่าความแข็งมหภาคโดยรวมของเหล็กเพิ่มขึ้น ตามการเพิ่มของอุณหภูมิดีสเตบิไลเซชันจนถึง

770 HV ที่อุณหภูมิ 1,025°C และความแข็งจุลภาคภายในบริเวณเดนไดรต์มีค่าสูงสุด 800 HV ที่อุณหภูมิ 1,025°C การ์ไบค์ทุติยภูมิ  $M_{23}C_6$  มีความสัมพันธ์ของทิสทางการวางตัวกับเมทริกซ์ มาร์เทนไซต์แบบเคิร์ดจูมอฟ-ชาคส์ และเป็นไปได้ที่จะมีความสัมพันธ์ของทิสทางการวางตัวกับ เมทริกซ์ออสเตนไนต์แต่เดิมเป็นแบบ คิวบ์-คิวบ์ โดยมีทิสการโต  $<110>M_{23}C_6$ // $<110>\gamma$  ผลจากสเปกโทรสโกปีการสูญเสียพลังงานของอิเล็กตรอน (อีอีแอลเอส) และจุลภาควิเคราะห์ด้วย โพรบอิเล็กตรอน (อีพีเอ็มเอ) ชี้แนะว่าปริมาณสัมพันธ์ของการ์ไบค์ยูเท็กติกในสภาพหล่อและของ การ์ไบค์ทุติยภูมิใกล้เคียงกับ  $M_7C_3$  และ  $M_{23}C_6$  ตามลำคับ ในทำนองเดียวกันปริมาณสัมพันธ์ของ การ์ไบค์บริเวณคอร์และเชลล์ภายนอกของโครงสร้างการ์ไบค์ยูเท็กติกดูเพล็กซ์ ที่เกิดขึ้นระหว่าง ดีสเตบิไลเซชันใกล้เคียงกับ  $M_7C_3$  และ  $M_{23}C_6$  ตามลำคับ

เหตุผลของการเติมธาตุวาเนเดียม คือ เพื่อตรวจสอบผลของวาเนเดียมต่อการทำให้ โครงสร้างการ์ ใบค์ยูเท็กติกละเอียคขึ้น และเพื่อศึกษาอิทธิพลของวาเนเดียมต่อการตกตะกอนของ การ์ ใบค์ทูติยภูมิ โดยพบว่าการเติมธาตุวาเนเดียมในเหล็กหล่อ 30wt%Cr-2.3wt%C ทำให้ได้ โครงสร้างเมทริกซ์เป็นเฟอร์ไรต์ การเพิ่มปริมาณวาเนเดียมทำให้ได้ โครงสร้างการ์ ใบค์ยูเท็กติกที่มี ขนาดเล็กลง และเศษส่วนโดยปริมาตรของการ์ ใบค์เหล่านี้จะเพิ่มขึ้นด้วย การเติมวาเนเดียมจนถึง ร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก ไม่มีผลทำให้ความแข็งเพิ่มขึ้นและ ไม่พบการตกตะกอนของการ์ ใบค์ทุติยภูมิ ในโครงสร้างหล่อ ผลจากอีอีแอลเอสและอีพีเอ็มเอชี้แนะว่าปริมาณสัมพันธ์ของการ์ ใบค์ยูเท็กติก ในเหล็กที่เติมวาเนเดียมใกล้เคียงกับ  $\mathbf{M}_7\mathbf{C}_3$  เช่นเดียวกับในเหล็กที่ไม่ได้เติมวาเนเดียม

นอกจากนี้ได้สังเกตพบโครงสร้างผิดปกติในสภาพหล่อของเหล็กหล่อ 30wt%Cr-2.3wt%C ความผิดปกติที่ว่า คือ โครงสร้างจุลภาคแปรผันอย่างมีนัยสำคัญกับตำแหน่งในแท่งงาน หล่อที่มี ระบบการใหลของน้ำโลหะจากด้านล่างสู่ด้านบน ในบริเวณด้านบนของแท่งงานหล่อที่มี

อัตราการเย็นตัวเร็วกว่า จะมีเมทริกซ์เป็นออสเตนในต์และมีบริเวณเดนใครต์ของเฟอร์ไรต์ที่มี การ์ไบด์ที่ตกตะกอนอยู่ ในส่วนกลางและส่วนล่างของแท่งงานหล่อที่มีอัตราการเย็นตัวช้ากว่าจะ มีปริมาณออสเตนในต์ลดลงแต่มีบริเวณเฟอร์ไรต์เพิ่มขึ้น โครงสร้างจุลภาคของบริเวณแกนกลาง ของเดนใครต์เฟอร์ไรต์ที่มีการ์ไบด์ตกตะกอนอยู่ จะมีการ์ไบด์เชื่อมต่อกันซึ่งเชื่อว่าเป็นผลิตภัณฑ์ จากปฏิกิริยาเพอริเท็กติก การวิเคราะห์ด้วยที่อีเอ็มยืนยันว่าการ์ไบด์เพอริเท็กติกเหล่านี้เป็นชนิด  $\mathbf{M}_7\mathbf{C}_3$  และพบเบนในต์และมาร์เทนไซต์ในบริเวณแทรนซิชันใกล้กับบริเวณของเฟอร์ไรต์ที่มีการ์ ใบค์ตกตะกอนอยู่ด้วยซึ่งเชื่อว่าเป็นผลมาจากการสลายตัวในสถานะของแข็งของเดนไครต์ออสเตน ในต์ในช่วงการทำให้เย็น และได้นำเสนอกลไกการเกิดขึ้นของโครงสร้างผิดปกตินี้

## ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ Copyright © by Chiang Mai University All rights reserved