на правах рукописи

Ермаков Михаил Александрович

УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ ОТЛИВОК ИЗ ХРОМИСТОГО ЧУГУНА ПУТЕМ ЛЕГИРОВАНИЯ, МОДИФИЦИРОВАНИЯ И ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ РАСПЛАВА

Специальность 05.16.04 – Литейное производство

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Комсомольск-на-Амуре - 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Тихоокеанский государственный университет» «ТОГУ» на кафедре «Литейное производство и технология металлов» (ЛПиТМ), г.Хабаровск.

Научный руководитель	Ри Эрнст Хосенович доктор технических наук, профессор кафедры «ЛПиТМ» ФГБОУ ВПО «ТОГУ», г. Хабаровск
Научный консультант	Ри Хосен заслуженный деятель науки РФ, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «ЛПиТМ» ФГБОУ ВПО «ТОГУ», г. Хабаровск
Официальные оппоненты:	Ковалевич Евгений Владимирович доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник ГНЦ РФ ОАО НПО «ЦНИИТМАШ», г. Москва Потапов Михаил Геннадьевич кандидат технических наук, доцент кафедры «ЛПиМ» ФГБОУ ВПО «МГТУ им. Г.И. Носова», г. Магнитогорск
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева» «НГТУ»

Защита состоится «20» ноября 2015 года в 12^{00} часов на заседании диссертационного совета Д212.092.02 при Комсомольском-на-Амуре государственном техническом университете (КнАГТУ) по адресу: 681013, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет» и на сайте https://knastu.ru/.

Автореферат разослан «15» октября 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Сысоев О.Е.
д.т.н., профессор

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Комплексно-легированные белые чугуны широко применяют для производства отливок, подвергающихся абразивному и ударно-абразивному изнашиванию в условиях воздействия агрессивных сред и при повышенных температурах.

Диссертационная работа посвящена исследованию химических (трансплантационных) и физического метода воздействия на расплав для управления структурой и свойствами хромистых чугунов. Химические методы связаны с изменениями состава сплава вводом компонентов (легированием и модифицированием) либо удалением вредных примесей (серы, фосфора, газов), а физический метод – электроимпульсная обработка расплава наносекундными электромагнитными импульсами (НЭМИ).

Основная цель применения легирующего элемента – хрома заключается в получении, взамен ледебуритной эвтектики, хромистокарбидной эвтектики $А+К_2$ $(Fe,Cr)_7C_3$,обладающей более высокими эксплуатационными свойствами (износостойкостью, коррозионностойкостью, жаростойкостью), чем ледебуритная эвтектика. В связи с этим, проблема экономии дорогостоящего хрома путем легирования графитизирующими элементами (Cu, Ni, Al и др.) и модифицирования комплексными модификаторами, содержащими Mg, РЗМ и Si, представляется весьма актуальной. При этом подробно и систематически исследовано влияние графитизирующих элементов и комплексного модификатора ФСМг7 (и металлического иттрия) на кристаллизационные параметры и структурообразование, функциональные свойства хромистых чугунов.

Степень разработанности темы исследования. В ранних научных работах советских (Б.А. Войнова, М.Е. Гарбера, А.А. Жукова и др.) и Российских (К.Н.Вдовина, Л.Я. Козлова, В.М. Колокольцева, Ри Хосена, Г.С. Сильмана и др.) ученых изложены теоретические и технологические основы получения комплексно-легированных хромистых, ванадиевых и других белых чугунов., подробно рассмотрены процессы легирования и модифицирования для достижения максимальных функциональных свойств белых чугунов. Однако мало исследовано влияние графитизирующих элементов и модифицирования хромистых чугунов на эти свойства отливки.

В связи с этим, поиск путей создания необходимых термодинамических и кинетических условий формирования тригонального карбида $К_2$ $(Fe,Cr)_7C_3$ путем графитизирующего легирования и модифицирования при меньшем содержании хрома в чугуне представляется весьма актуальным. Исследование влияния электроимпульсной обработки расплава НЭМИ на свойства белого модифицированного хромистого чугуна проводилось впервые в этой работе.

Диссертационная работа выполнена в рамках государственного задания МОН РФ «Проведение научно-исследовательских работ (фундаментальных научных исследований, прикладных научных исследований и экспериментальных разработок)» на выполнение научных исследований по теме 1930-1.4.14 «Разработка теоретических и технологических основ получения отливок из комплексно-легированного белого чугуна с различным углеродным эквивалентом» 01.01.2014-31.12.2016 г. и на обеспечение научных исследований 1005-1.7.14 «Обеспечение проведения научных исследований с использованием уникальных установок» 01.01.2014-31.12.2016 г. Также диссертация выполнялась в рамках реализации Стратегической Программы развития «ТОГУ 2020» по направлению исследования «Прикладное материаловедение, металлургия и нанотехнологии» по проекту 4.2014 – ПСР «Решение фундаментальных и прикладных задач по получению новых материалов и обработке материалов»

Цель работы. Исследование влияния графитизирующих и модифицирующих элементов на строение расплава (степень уплотнения $-\Delta J_ж$, коэффициент термического сжатия (усадки) жидкой фазы $\alpha_ж$), кристаллизационные параметры, структурообразование, ликвационные процессы с целью экономии дорогостоящего хрома для формирования тригонального карбида $К_2$ $(Fe, Cr)_7C_3$ и повышения функциональных свойств низкохромистого белого чугуна. При этом уделено особое внимание влиянию

электроимпульсной обработки расплава для дальнейшего повышения эксплуатационных свойств хромистого модифицированного чугуна.

Задачи исследования:

1. Исследование влияния графитизирующих легирующих элементов (Cu, Ni, Al, Sn) на строение жидкой фазы, кристаллизационные параметры, структурообразование, ликвационные явления и свойства низкоуглеродистого хромистого чугуна.

2. Исследование влияния модифицирования на строение расплава, процессы кристаллизации и структурообразования, ликвационные явления и свойства хромистого чугуна.

3. Исследование электроимпульсной обработки расплава наносекундными электромагнитными импульсами (НЭМИ) на свойства модифицированного хромистого чугуна.

Объектом исследования является хромистый белый чугун, а ***параметры исследования*** – процессы легирования графитизирующими элементами и модифицирования комплексными модификаторами и электроимпульсной обработки расплава НЭМИ.

Научная новизна работы:

1. Установлены новые закономерности влияния графитизирующих элементов (Al, Ni, Cu, Sn) на строение жидкой фазы, кристаллизационные параметры (температуры начала кристаллизации избыточного аустенита $t_л$, эвтектики $t^н_э$ и эвтектоида $t^н_{A1}$, продолжительность их кристаллизиции $\tau_л$, $\tau_э$, τ_{Al}, степени уплотнения при кристаллизации аустенида $-\Delta J_л$, эвтектики $-\Delta J_э$ и эвтектоида $-\Delta J_{A1}$) и процесс структурообразования, теплопроводность, твердость, микротвердость структурных составляющих, жаростойкость и износостойкость хромистого чугуна, а также даны научные обоснования полученным результатам.

2. Выявлены закономерности изменения ликвационных процессов в структурных составляющих хромистого чугуна под воздействием графитизирующих элементов. Содержание хрома в тригональном карбиде K_2 $(Fr,Cr)_7C_3$ для исходного чугуна соответствует 32,0 мас.% Cr, для никелевых и алюминиевых – 30,0 мас.%, а для медных и оловянных – 32,5 и 34,0 соответственно. Содержание хрома в металлической основе уменьшается и по степени его снижения легирующие элементы могут быть расположены в следующий нисходящий ряд: мас.%: исходный чугун (6,47) → Cu(6,04) → Sn(5,5)→ Al(5,34) → Ni(5,31). Следовательно, для экономии дорогостоящего хрома и получения большего количества тригонального карбида предпочтение можно отдать легирующим элементам, снижающим содержание хрома в структурных составляющих хромистого чугуна – Ni и Al.

3. Дополнительное легирование хромистого чугуна графитизирующими элементами повышает твердость, микротвердость структурных составляющих, износостойкость и жаростойкость.

4. Установлены и научно обоснованы закономерности изменения строения расплава, кристаллизационных параметров ($t_л$, $t_{к2}$, $t_э$, t_{A1}, $\tau_л$, $\tau_{к2}$, τ_{A1}, $\Delta J_л$, ΔJ_{K2}, ΔJ_{A1}) и структурообразования от величины добавки комплексного модификатора ФСМг7 (0,05; 0,01; 0,15; 0,20; 0,25; 0,3 мас.%).

5. Впервые установлен характер изменения ликвационных процессов в хромистом чугуне, модифицированном комплексным модификатором ФСМг7 и металлическим иттрием. При модифицировании хромистого чугуна 0,1 мас.% ФСМг7 в цементитной фазе $(Fe,Cr)_3C$ содержание хрома уменьшается с 13,6 ат.% для немодифицированного чугуна до 9,84 ат.% Cr. Содержание углерода практически не изменяется, а концентрация железа возрастает с 68,35 до 71,88 ат.%. Аналогичная картина распределения элементов в цементитной фазе наблюдалась при модифицировании чугуна иттрием. Содержание хрома в металлической основе также уменьшается с 3,5 ат.% для исходного чугуна до 2,3 ат.% для модифицированного 0,1 мас.% ФСМг7. Наблюдается некоторое повышение растворимости кремния и углерода в металлической основе. При добавке 0,15 мас.% ФСМг7 начинается инверсия карбидных фаз с образованием тригонального карбида K_2 $(Fr,Cr)_7C_3$ (мас.%: 22,5...24,0 Cr; 22,0...23,0 C; 55,0...57,5 Fe). Уменьшение содержание хрома в цементитной

фазе в 1,4 раза и металлической основе в более 1,5 раз свидетельствует о повышении термодинамической активности хрома и скоплении его атомов в жидкой фазе до начала кристаллизации тригонального карбида при 0,2...0,3 мас.% ФСМг7.

6. Модифицирование хромистого чугуна комплексным модификатором ФСМг7 существенно повышает свойства хромистого чугуна.

7. Увеличение продолжительности облучения расплава наносекундными электромагнитными импульсами (НЭМИ) до 10...15 минут измельчает структурные составляющие – тригональный карбид $К_2$ и металлическую основу, повышает твердость, микротвердость тригонального карбида в 1,68 раза, относительную износостойкость в 1,45 раза и окалиностойкость модифицированного хромистого чугуна в 2,35 раза при температуре испытания 900°С.

Теоретическая значимость заключается в получении новых закономерностей влияния графитизирующих, модифицирующих элементов и электроимпульсной обработки расплава НЭМИ на кристаллизационные параметры, структурообразование и функциональные свойства хромистого чугуна и в научном обосновании полученных закономерностей.

Практическая значимость работы:

1. На основании результатов экспериментальных исследований разработана рекомендация при получении комплексно-легированных хромистых чугунов использовать в качестве легирующих элементов никель и алюминий, снижающие содержание хрома в тригональном карбиде (на 2,0 мас.% Cr) и в металлической основе (1,0 мас.% и более Cr), что создает необходимые термодинамические и кинетические условия для формирования тригонального карбида при меньшем содержании хрома в чугуне и в большем количестве.

2. Разработан комбинированный способ (графитизирующее легирование и модифицирование) обработки расплава низкохромистого чугуна с целью экономии дорогостоящего хрома с более высокими свойствами. Предложенный состав комплексно-легированного чугуна (мас.%: 2,05...2,7 C; 1,0...1,7 Si; 7,5...8,0 Cr; 0,75 Ni и Al), модифицированного дополнительно 0,2...0,25 мас.% ФСМг7, взамен марки ИЧХ28Н2, апробирован для производства износостойких, жаростойких (до 400°С) и коррозионностойких отливок (например «тройник», «колено», «отвод» и др.) на ОАО «Баймакский литейно-механический завод».

3. Электроимпульсная обработка расплава является одним из эффективных способов повышения свойств модифицированного хромистого чугуна.

Методология и методы исследований. Методологической основой является системный подход к изучению процессов графитизирующего легирования, модифицирования комплексным модификатором и электроимпульсной обработки расплава НЭМИ, применив современные методы и средства исследования структур и свойств материалов – элементно-фазовый и рентгеноструктурный и микроструктурный анализы, сканирующая электронная микроскопия, термография и др.

На защиту выносятся:

1. Выявление закономерностей изменения строения расплавов, кристаллизационных параметров, процесса структурообразования и свойств при графитизирующем легировании и модифицировании.

2. Особенности перераспределения компонентов хромистого чугуна между металлической основой, карбидной фазой и карбидной эвтектикой в хромистом чугуне под воздействием графитизирующих легирующих и модифицирующих элементов (ликвационные процессы) и электроимпульсной обработки расплава НЭМИ.

3. Результаты рентгенографического, термического, микрорентгеноспектрального анализов, термографии и исследований свойств хромистых, легированных и модифицированных чугунов.

4. Результаты эффективного влияния электромагнитной обработки НЭМИ на свойства модифицированного хромистого чугуна.

Достоверность и обоснованность результатов научных исследований и научных выводов работы обеспечены применением комплекса современных методов исследования: сканирующей электронной микроскопии, термического анализа, термографии, рентгенографии, микрорентгеноспектрального анализа, измерения твердости, микротвердости, износостойкости и жаростойкости и большим объемом полученных экспериментальных данных. Выводы базируются на современных достижениях теории литейного производства, металловедения, физики конденсированного состояния и не противоречат их основным положениям.

Апробация работы. Основные теоретические положения и научные результаты диссертационной работы докладывались, обсуждались и получили положительную оценку на следующих научных конференциях: международной научно-технической конференции ФГБОУ ВПО «КнАГТУ» «Инновационные материалы и технологии: достижения, проблемы, решения» (Комсомольск-на-Амуре, 2013 г.); научно-технической конференции молодых ученых ФГБОУ ВПО «ТОГУ» (Хабаровск, 2013 г.); международной научно-технической конференции ФГБОУ ВПО «БНТУ» (Минск, 2014 г.); I международной научно-технической конференции молодых ученых ФГБОУ ВПО «НГТУ» «Электротехника Энергетика Машиностроение» (Новосибирск, 2014 г.); III Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых и специалистов ФГБОУ ВПО «КнАГТУ» «Исследования и перспективные разработки в машиностроении» (Комсомольск-на-Амуре, 2014 г.); Международная научно-практическая конференция ФГБОУ ВПО «МАМИ» «Современное состояние и перспективы развития литейного производства» (Москва, 2015г.); международный симпозиум ФГБОУ ВПО «КнАГТУ» «Наука, инновация, техника и технологии. Проблемы, достижения и перспективы» (Комсомольск-на-Амуре, 2015 г.); XII съезд литейщиков России и международная выставка «Литье-2015» (Нижний Новгород, 2015г.)

Публикации. По теме диссертации опубликовано 14 научных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых изданиях из перечня ВАК РФ и одна статья в рецензируемом издании, входящем в библиографическую и реферативную базу данных SCOPUS .

Личный вклад автора состоит в постановке задач, выполнении основного объема исследований, интерпретации научных положений и выводов, в разработке рекомендаций по экономии дорогостоящего хрома путем графитизирующего легирования и модифицирования хромистого чугуна, а также электроимпульсной обработки расплава НЭМИ.

Структура и объем работы соответствует диссертационному паспорту специальности. Диссертационная работа состоит из введения, 5-ти глав, общих выводов, библиографического списка, включающего 113 отечественных и зарубежных источников и двух приложений. Работа изложена на 166 листах машинописного текста, содержит 45 рисунков и 4 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации и степень её разработанности, сформулированы цели и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе (в литературном обзоре), приведены результаты исследований влияния легирующих элементов на структурообразование, функциональные свойства комплексно-легированных белых чугунов, а также об эффективности влияния обработки расплавов НЭМИ серых и модифицированных чугунов с шаровидным графитом на их свойства.

На основе анализа литературных данных были сделаны выводы о необходимости детального и системного исследования влияния графитизирующих легирующих элементов и модифицирования на строение расплава, процессы кристаллизации и структурообразования, ликвационные явления, физико-механические и эксплуатационные свойства хромистого чугуна, а также электроимпульсной обработки расплава НЭМИ на свойства модифицированного хромистого чугуна.

Во второй главе представлена методики проведения эксперимента. Использованы следующие современные методы исследования:

- гамма-проникающих излучений на установке «Параболоид - 4» конструкции ЦНИИТМАШа, позволяющей получать обширную информацию о характере изменения плотности, объемных изменений и коэффициентов термического сжатия металлов в жидком, жидко-твердом и твердом состояниях, а также фиксировать критические точки фазовых и структурных превращений; параллельно строилась термограмма кристаллизации;

- измерения теплопроводности на установке НПО «Дальстандарт», основанный на сравнении прохождения теплового потока через эталонный и исследуемый образцы; суммарная погрешность измерения составила 10-15%;

- исследования жаростойкости (окалиностойкости) с применением дериватографа Q-1000 фирмы МОМ; кинетические исследования выполнены при атмосферном давлении в среде воздуха при скорости нагрева 10 град./мин. до 1000 °С; ошибка измерений не превышала ±1 °С; в качестве эталона сравнения использовался порошок алунда Al_2O_3; величина навески составляла 0,2 г.; дериватограф использовался в Q-режиме; нагрев осуществлялся линейно в течении 120 мин с последующей 6-часовой выдержкой; при этом автоматически проводилась запись дифференциальных кривых зависимостей температуры $\Delta T_{обр} = f(T_{этал})$ [ДТА], массы $\Delta m = f(T, \tau)$ и скорости окисления $V_{\Delta m} = f(T, \tau)$ [ДТГ и ТГ соответственно]. На основании этих зависимостей определялся прирост массы образца в процессе окисления, причем привес массы относился к единичной его площади поверхности $S\left(\frac{\Delta m}{S \cdot \tau},\right)$, г/м^2·час.

- исследования износостойкости проводились согласно ГОСТ 23.208-79 «Метод испытания материалов на износостойкость о нежестко закрепленные абразивные частицы»; для испытаний использовалась установка, на которой при одинаковых условиях и постоянной нагрузке производился износ образцов из исследуемого и эталонного материалов об абразивные частицы; в качестве эталона использовался исходный нелегированный и хромистый (6,0 мас.% Cr) чугуны; абразивным материалом служил электрокорунд зернистостью № 16-П по ГОСТ 3647-70;

- элементно-фазового и рентгеноструктурного анализов; микрорентгеноспектральный анализ по определению содержания элементов в различных структурных составляющих чугуна выполнялся на аналитическом исследовательском комплексе на базе FE – SEM Hitachi SU-70 (Япония) с приставками энергодисперсионного (Thermo Scientific UltraDry) и волнового (Thermo Scientific MagnaRay) микрорентгеноспектрального анализа; рентгеноструктурный анализ карбидов производили на дифрактометрах «Дрон-7» в медном излучении с использованием базы дифракционных данных и на аналитическом исследовательском комплексе на базе FE – SEM Carl Zeiss Merlin (Германия) с помощью приставки дифракции отраженных электронов Oxford Instruments HKLNordlys.

- испытания на твердость и микротвердость (H_{50}) проводили по стандартной методике на приборах ТК-2 и ПМТ-3

В третьей главе систематически исследовано влияние графитизирующих элементов на строение жидкой фазы, кристаллизацию и структурообразование, ликвационные явления, физико-механические (твердость, микротвердость структурных составляющих и теплопроводность) и эксплуатационные свойства хромистого чугуна (жаростойкость и износостойкость).

В качестве исходного использовался чугун состава, мас.%: 2,0…2,1 C; 1,0…1,1 Si; 0,5…0,6 Mn; 0,1 S и P; 6,0 Cr. В качестве легирующих элементов применялись: Cu (0,2…1,0 мас.%); Ni (0,5…2,5 мас.%); Al (0,5…2,0 мас.%); Sn (0,1…1,0 мас.%).

Чугун перегревали до 1500°С, после 5-ти минутной выдержки, вводили легирующие присадки и тщательно перемешивали, затем охлаждали со скоростью 20 °С/мин. В процессе охлаждения зафиксировали критические точки фазовых и структурных превращений методами гамма-проникающих излучений и термического анализа.

Строение расплава хромистого чугуна. На рис.1 приведена концентрационная зависимость параметров жидкого состояния - степени уплотнения расплава $-\Delta J_{ж}$ и коэффициента термического сжатия $\alpha_{ж}$ жидкой фазы, характеризующего тангенс угла наклона политермы интенсивности J от температуры охлаждения (темп уплотнения расплава).

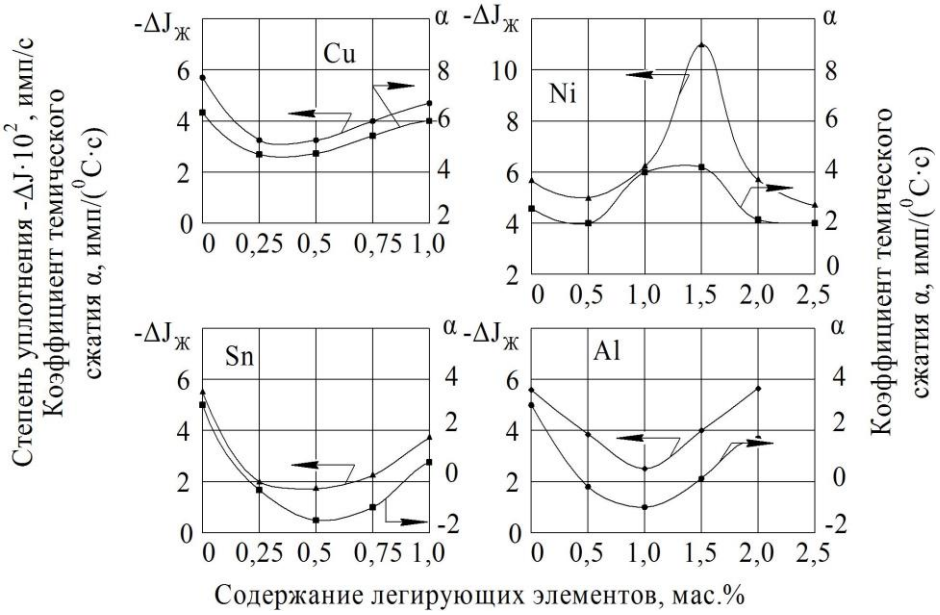

Рис.1. Влияние легирующих элементов на строение расплава

Параметры жидкого состояния $-\Delta J_{ж}$ и $\alpha_{ж}$ изменяются по экстремальной зависимости с минимумами их значений при 0,25 мас.% Cu, 0,5 мас.% Sn, 1,0 мас.% Al и 0,5 мас.% Ni.

Можно предположить, что при растворении графитизирующих элементов (X) в хромистом жидком чугуне могут протекать следующие процессы.

1. Усиление сил межчастичных взаимодействий Fe-X должно способствовать уменьшению $-\Delta J_{ж}$ и $\alpha_{ж}$, как при легировании чугуна карбидообразующими элементами;

2. В отличие от расплавов, легированных карбидообразующими элементами, при растворении графитизирующих элементов может происходить скопление атомов углерода в жидкой фазе (ликвация) вследствие повышения его термодинамической активности и эвтектичности расплава. Эти обстоятельства должны способствовать «разрыхлению» жидкой фазы и увеличению $-\Delta J_{ж}$ и $\alpha_{ж}$.

3. При повышенных содержаниях никеля (более 1,5 мас.%) наблюдается вновь уменьшение степени уплотнения и коэффициента термического сжатия расплава вследствие усиления сил связи между атомами Fe-C-Ni («аустенизация» расплава).

Кристаллизация и структурообразование. Температура начала кристаллизации избыточного аустенита $t_{л}$ повышается до 1,0 мас.% Cu (на 25°С). При этом температуры начала $t_{э}^{н}$ и конца $t_{э}^{к}$ кристаллизации эвтектики уменьшаются до 0,25 мас.% с последующим повышением значения $t_{э}^{н}$ и снижением значения $t_{э}^{к}$ до 1,0 мас.% Cu (рис.2, А, а). Температуры начала $t_{A1}^{н}$ и конца $t_{A1}^{к}$ эвтектоидной кристаллизации чугуна постоянно снижаются по мере повышения концентрации меди до 1,0 мас.% (рис. 2, А, б). При 0,25 мас.% Cu наблюдаются минимумы продолжительности кристаллизации аустенита $\tau_{л}$ и степени уплотнения расплава $-\Delta J_{л}$. В общем случае продолжительность кристаллизации аустенита $\tau_{л}$, эвтектики $\tau_{э}$, эвтектоида τ_{A1} и степени уплотнения чугуна при их кристаллизации $-\Delta J_{л}$, $-\Delta J_{э}$, $-\Delta J_{A1}$ изменяются в соответствии с изменениями их температурных интервалов кристаллизации.

Температура начала кристаллизации аустенита $t_{л}$ изменяется от содержания никеля по экстремальной зависимости с максимумом при 1,0 мас.% (рис.2, Б, а). По мере повышения концентрации никеля до 2,5 мас.% температуры начала $t_{э}^{н}$ и конца $t_{э}^{к}$ эвтектического превращения постоянно увеличиваются. Никель, как и медь, снижает температуры начала $t_{A1}^{н}$ и конца $t_{A1}^{к}$ кристаллизации эвтектоида (рис.2, Б, в). Продолжительность кристаллизации и

степени уплотнения расплава при кристаллизации аустенита, эвтектики и эвтектоида ($\tau_л$, $-\Delta J_л$; $\tau_э$, $-\Delta J_э$; τ_{A_1}, $-\Delta J_{A_1}$) изменяются в соответствии с изменениями их температурных интервалов кристаллизации (рис.2, Б, в и г).

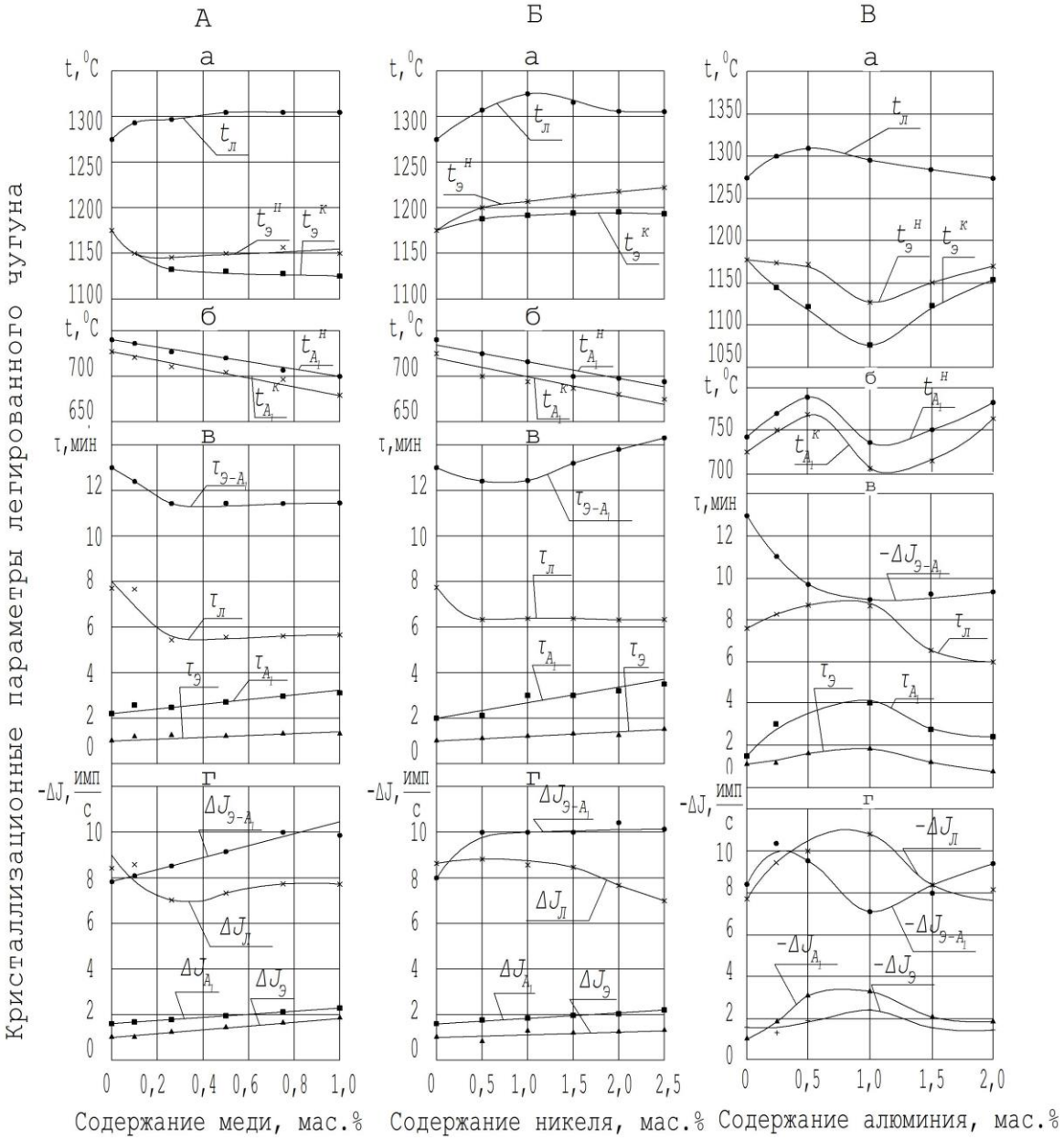

Рис.2. Влияние меди, никеля и алюминия на кристаллические параметры хромистого белого чугуна

Легирование хромистого чугуна оловом до 1,0 мас.% способствует повышению температур кристаллизации аустенита $t_л$ (на 50°С) и начала кристаллизации эвтектики $t_э^н$. Температура конца кристаллизации эвтектики $t_э^к$ практически не изменятся от концентрации олова. С увеличением содержания олова до 1,0 мас.% степень уплотнения расплава $-\Delta J_л$ при кристаллизации аустенита монотонно уменьшается. При этом также уменьшается продолжительность кристаллизации аустенита. Продолжительность кристаллизации $\tau_э$ и степень уплотнения расплава $-\Delta J_э$ при кристаллизации эвтектики возрастает по мере увеличения содержания олова до 1,0 мас.%. Температуры начала $t_{A_1}^н$ и конца $t_{A_1}^к$ изменяются по экстремальной зависимости с максимумами из значений при 0,5 мас.% Sn. Продолжительность кристаллизации τ_{A_1} и степень уплотнения $-\Delta J_{A_1}$ чугуна при эвтектоидном превращении изменяются в соответствии с изменениями температурного интервала кристаллизации эвтектоида.

Несколько иначе влияет на кристаллизационные параметры хромистого чугуна алюминий:

- при содержании 0,5 мас.% Al наблюдается повышение температуры начала кристаллизации аустенита $t_л$ (рис.2, В, а);

- минимальные значения температур начала $t_э^н$ и конца $t_э^к$ эвтектического превращения наблюдается при 1,0 мас.% Al; при этом происходит максимальные расширения температурных интервалов кристаллизации эвтектики $-\Delta J_э$ и избыточного аустенита $-\Delta J_л$;

- более сложное влияние на температуры начала $t_{A1}^н$ и конца $t_{A1}^к$ эвтектоидного превращения оказывает алюминий; до 0,5 мас.% Al они повышаются, а затем снижаются до 1,0 мас.% Al с последующим их ростом до 2,0 мас.% Al; температурный интервал кристаллизации эвтектоида расширяется до 1,0 мас.%;

- продолжительность кристаллизации ($\tau_л$, $\tau_э$, τ_{A1}) и степени уплотнения расплава ($-\Delta J_л$, $-\Delta J_э$, $-\Delta J_{A1}$) при кристаллизации аустенита, эвтектики и эвтектоида изменяются в соответствии с изменениями их температурных интервалов кристаллизации.

При повышении концентрации графитизирующих элементов наблюдается измельчение структурных составляющих - хромистокарбидной эвтектики и металлической основы. При небольших их содержаниях, в структуре наблюдается скопление атомов углерода в виде мелкодисперсных графитных включений. С увеличением содержания графитизирующих элементов создаются необходимые термодинамические и кинетические условия для ускоренного формирования тригонального карбида $К_2$ $(Fe,Cr)_7C_3$.

Свойства хромистого чугуна. В качестве примера на рис.3 приведены результаты измерения свойств хромистых чугунов, легированных медью и никелем. Как видно из рис. 3, А и Б твердость хромистого чугуна, легированного графитизирующими элементами, повышается до 1,0 мас.% Cu, до 1,5 мас.% Ni, до 1,0 мас.% Sn и до 2,0 мас.% Al. При повышенных содержаниях никеля (2,0 – 2,5 мас.% Ni) наблюдается снижение твердости вследствие аустенизации металлической основы (рис.3, Б, а). Для выяснения причин снижения твердости хромистого чугуна было проведено исследование микротвердости структурных составляющих (рис.3, А и Б, б).

Микротвердость тригонального карбида (К) $(Fe,Cr)_7C_3$ повышается до 1,0 мас.% Cu и до 1,5 мас.% Ni. При содержании 2,5 мас.% Ni в структуре не обнаружены крупные включения карбида $К_2$, где можно было бы измерить микротвердость. Микротвердость карбидной эвтектики ($К_э$) изменяется по экстремальной зависимости от концентрации меди и никеля с минимумами при 0,25 мас.% Cu и 1,0 мас.% Ni. Это явление, как отмечалось выше, обусловлено кристаллизацией мелкодисперсной графитной фазы в пространстве между ветвями тригонального карбида в эвтектике. Микротвердость металлической основы (П) возрастает по мере увеличения содержания меди до 1,0 мас.% и до 1,5 мас.% Ni. При дальнейшем повышении концентрации никеля микротвердость перлита уменьшается вследствие стабилизации аустенита (565 Н50 в центре дендрита; Ц – центр дендрита и К – край дендрита).

При легировании хромистого чугуна оловом и алюминием твердость чугуна резко возрастает до 1,0 мас.% Sn и 2,0 мас.% Al.

Теплопроводность чугуна монотонно уменьшается до исследованных концентраций легирующих элементов (рис. 3, А и Б, в).

Жаростойкость хромистого чугуна резко возрастает при легировании его 0,75 мас.% Cu (рис. 3, А, г) и оловом до 1,0 мас.%. При этом жаростойкость в среднем повышается при температурах 950-1000°С в 5...6 раз, а при температурах 700...800°С – в 3-4 раза. Никель в хромистом чугуне отрицательно влияет на жаростойкость (рис.3, Б, г) из-за низкой плотности оксидной пленки. В алюминиевых чугунах, к удивлению, жаростойкость уменьшается по мере повышения концентрации до 1,0 мас.% при температурах испытания 900...1000°С. При дальнейшем увеличении его концентрации до 2,0 мас.% она несколько возрастает, но до уровня исходного хромистого хромистого чугуна.

Таким образом, медь (до 0,75 мас.%) и олово (до 1,0 мас.%) существенно повышают жаростойкость хромистого чугуна вследствие образования плотной оксидной пленки.

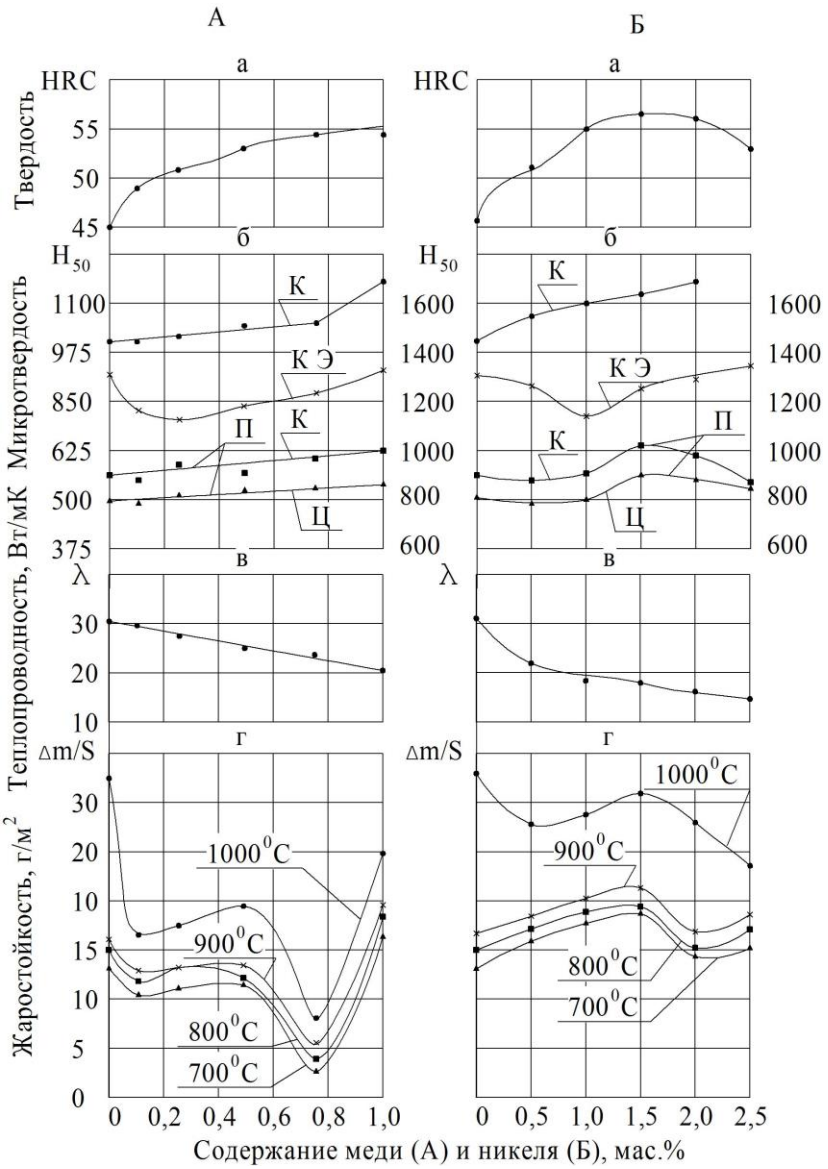

Рис.3. Влияние меди (А) и никеля (Б) на свойства хромистого белого чугуна

<u>Микрорентгеноспектральный анализ хромистого чугуна, легированного графитизирующими элементами.</u> В хромистых чугунах, не – и легированных графитизирующими элементами (Al, Cu, Ni, Sn), основная масса хрома концентрируется в тригональном карбиде K_2 $(Fe, Cr)_7C_3$. Содержание в нем хрома для исходного чугуна соответствует 32 мас.%, для никелевых и алюминиевых – 30,0 мас.% Cr, а для медистых и оловянных чугунов – 32...33 мас.% и 33...35 мас.% Cr соответственно. С точки зрения экономии дорогостоящего хрома и получения большого количества тригонального карбида предпочтение можно отдать легирующим элементам, снижающим содержание хрома в карбидной фазе – Ni и Al.

С увеличением содержания легирующих элементов (Al, Ni, Cu, Sn) наблюдается общая тенденция снижения концентрации углерода в карбидной фазе при постоянстве содержания хрома (рис. 4, А-В, а). Известно, что при метастабильных условиях кристаллизации алюминиевых чугунов, наряду с эвтектическим цементитом, существует первичный карбид Fe_3AlC_x, присутствующий в сплавах, содержащих более 1,0 мас.% Al. В связи с вышеизложенным, можно предположить, что при содержаниях графитизирующего элемента – алюминия в хромистом чугуне более 1,0 мас.% возможен распад карбида K_2 с образованием атомов Fe, C и Cr. Вследствие высокой подвижности атомов углерода создается диффузионный их поток с поверхности карбида к поверхности дендритов

аустенита и образуется высокоуглеродистый слой на их поверхности с последующей трансформацией в карбид Fe_3AlC_x.

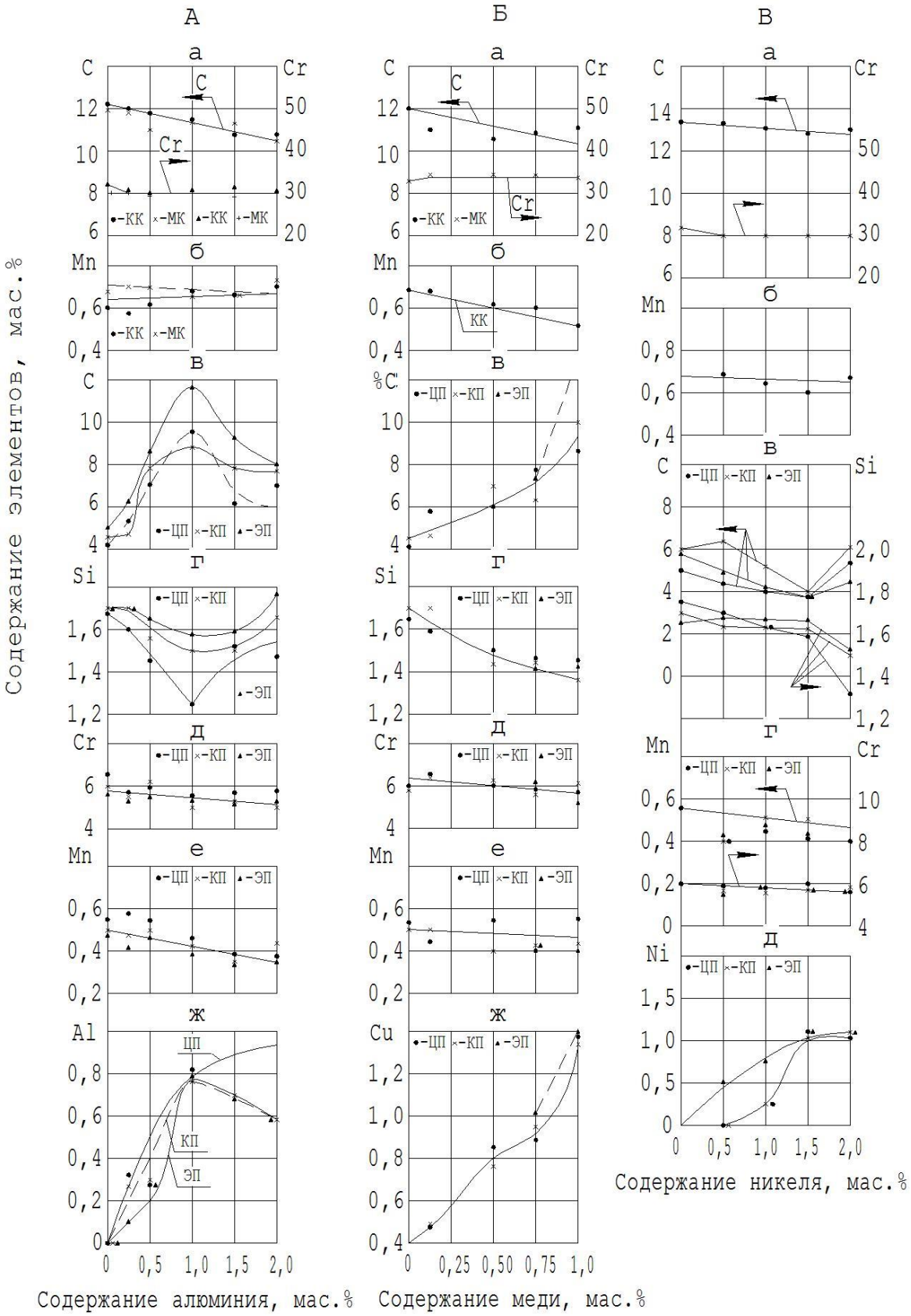

Рис.4. Влияние алюминия (А) и меди (Б) на характер распределения элементов в различных структурных составляющих хромистого белого чугуна (8 мас. % Cr); МК – мелкие карбидные включения; КК – крупные карбидные включения;ЭП – эвтектоидный перлит; ЦП – центр перлита; КП – край перлита.

Повышенное содержание углерода и алюминия на границе аустенит-карбид $(Fe,Cr)_7C_3$ хорошо видно на кривых распределения в виде пиков по С и Al. По этой причине содержание углерода в металлической основе при концентрации алюминия более 1,0 мас.% уменьшается (рис.4, А, в), а содержание кремния изменяется по обратной зависимости: минимальное содержание кремния наблюдается при 1,0 мас.% Al в чугуне. Причем в эвтектическом аустените (перлите) ЭП содержание кремния значительно больше, чем в центре и крае дендритов первичного аустенита (перлита: ЦП и КП), рис.4, А, в и г. По мере повышения концентрации алюминия содержание хрома и марганца в металлической основе монотонно уменьшается, следовательно, и увеличивается доля хромистого и алюминиевого карбидов (рис.4, А, д и е).

Алюминий распределяется неравномерно по матрице (рис.4, А, ж). Среднее содержание алюминия в металлической основе (в центре перлита, ЦП) несколько выше, чем в периферии (КП) и в эвтектическом аустените (ЭП). При содержании алюминия более 1,0 мас.%. содержание алюминия в эвтектическом и крае зерна перлита резко уменьшается из-за кристаллизации карбида Fe_3AlC_x.

В металлической основе (в продуктах распада переохлажденного аустенита) хром растворяется в меньшей степени, чем в исходном чугуне.

По степени уменьшения растворимости хрома в металлической основе графитизирующие легирующие элементы могут быть расположены в следующий ряд:

мас.%: исходный чугун (6,47) → Cu(6,04) → Sn(5,5)→ Al(5,34) → Ni(5,31).

Следовательно, все графитизирующие легирующие элементы повышают термодинамическую активность хрома и способствует кристаллизации тригонального карбида в хромистом чугуне при меньшем содержании хрома.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что графитизирующие элементы (Ni и Al), уменьшая растворимость хрома в карбидной фазе и металлической основе, создают необходимые термодинамические и кинетические условия для кристаллизации тригонального карбида в большем количестве.

Четвертая глава посвящена исследованию влияния различных модификаторов на строение расплава, процессы кристаллизации и структурообразования, ликвационные процессы и свойства хромистых чугунов с целью управления их структурой и свойствами.

В качестве исходного использован чугун состава, мас.%: 2,7 C; 1,5 Si; 0,7 Mn; 0,1 S; 0,15 P, 8 Cr. Чугун перегревали до 1550°С, после выдержки в течение 5 минут вводили в расплав феррохром ФХ025. Содержание хрома варьировали от 1,0 до 10,0 мас.% с шагом 1,0 мас.% Cr. После тщательного перемешивания расплав охлаждали с постоянной скоростью 20°С/мин. до температуры 1450°С и производили модифицирование. Выбранна концентрация хрома, равная 8,0 мас.%, при которой ещё не происходит инверсия карбидных фаз с образованием тригонального карбида K_2 $(Fe,Cr)_7C_3$.

В качестве модифицирующих добавок использовали:

- кремнийсодержащий магниевый комплексный модификатор ФСМг7 (ТУ 14-5-134-86 (мас.%: 6,5...8,5 Mg; 0,2...1.0 Ca; 0,3...1,0 РЗМ; 45...55 Si; Al ≤1,2; остальное Fe));
- металлический иттрий.

Величина добавки изменялась от 0 до 0,3 мас.% с шагом 0,05 мас.%.

Строение расплава. Из рис.5, а следует, что степень уплотнения расплава $-\Delta J_{ж}$ имеет минимальное значение при 0,05 мас.% ФСМг7. При дальнейшем увеличении добавки модификатора значение $-\Delta J_{ж}$ резко возрастает до 0,3 мас.% модификатора. Уменьшение значения $-\Delta J_{ж}$ обусловлено тем, что модификатор, выполняя функцию раскислителя и рафинирующей добавки способствует удалению крупных включений оксидов, нитридов и сульфидов РЗМ и Mg из расплава. Расплав становится более плотным и подвергается меньшей усадке (уменьшению $-\Delta J_{ж}$). При дальнейшем увеличении количества модификатора расплав загрязняется элементами, находящимися в комплексном модификаторе (в основном Si), и становится более "рыхлым", поэтому он склонен к большей усадке, т.е. степень уплотнения расплава увеличивается.

Кристаллизация и структурообразование Из рис.5, б следует, что при модифицировании хромистого чугуна до 0,3 мас.% ФСМг7 температура начала кристаллизации избыточного аустенита $t_л$ монотонно снижается. Температура начала кристаллизации эвтектики (0...0,1 мас.% ФСМг7) $t_э^н$ снижается, а температура начала кристаллизации тригонального карбида $К_2$ (0,2...0,3 мас.% ФСМг7) $t^н_{к2}$ - повышается. Минимальное значение этих кристаллизационных параметров ($t^н_э$ и $t^н_{к2}$) наблюдается при 0,15 мас.% ФСМг7, при которой одновременно кристаллизуются карбидные фазы цементитного и тригонального вида (ЛЦ и $К_2$) рис.5, в.

Степень уплотнения расплава при кристаллизации избыточного аустенита $-\Delta J_л$ изменяется по экстремальной зависимости с максимумом при 0,15 мас.% ФСМг7 в соответствии с расширением температурного интервала кристаллизации аустенита $\Delta t = t_л - t_э^н$ или $\Delta t = t_л - t_{К2}^н$. Степень уплотнения расплава при кристаллизации эвтектики $-\Delta J_э$ (до 0,1 мас.% включительно) уменьшается с последующим дальнейшим снижением её до 0,15 мас.% ФСМг7, а в области кристаллизации тригонального карбида $К_2$ (0,2...0,3 мас.% ФСМг7) степень уплотнения расплава $-\Delta J_{к2}$ возрастает в соответствии с изменениями температурных интервалов кристаллизации эвтектики и тригонального карбида $К_2$ ($\Delta t = t_э^н - t_э^к$ и $\Delta t = t_{К2}^н - t_э^к$).

Исходный чугун содержит ледебуритную эвтектику и имеет перлитную металлическую основу. При увеличении величины добавки модификатора до 0,10 мас.% включительно наблюдается общая тенденция уменьшения размера структурных составляющих - легированного цементита (ЛЦ) и металлической основы. При добавке 0,15 мас.% модификатора, наряду с ледебуритом (А+ЛЦ), кристаллизуется тригональный карбид $К_2$ $(Fe,Cr)_7C_3$. При добавке 0,2 мас.% модификатора заканчивается полная инверсия карбидных фаз с образованием тригонального карбида $К_2$. Наблюдается некоторое укрупнение структурных составляющих. В интервале 0,25...0,3 мас.% ФСМг7 происходит дальнейшее измельчение структурных составляющих чугуна.

Микрорентгеноспектральный анализ. В цементитной фазе ледебуритной эвтектики немодифицированного хромистого чугуна концентрируются Fe, Cr и C (ат.%: 68,35 Fe; 13,6 Cr; 17,93 C). В металлической основе (перлите) содержатся в ат.%: 87,8 Fe; 3,48 Cr; 4,63 C; 3,742 Si и 0,2/0,38 Mn, где числитель - среднее значение содержания марганца с учетом нулевого содержания его в металлической основе, а знаменатель - без учета нулевого содержания марганца (рис.6, А, в).

При вводе в чугун (рис.6, А, а) до 0,1 мас.% ФСМг7 включительно в цементитной фазе содержание хрома уменьшается с 13,6 ат.% для немодифицированного до 9,84 ат.%. При этом концентрация железа возрастает с 68,35 ат.% до 71,88 ат.%. Содержание углерода практически не изменяется до 0,1 мас.% ФСМг7. Уменьшение содержания хрома в цементитной фазе свидетельствует о повышении термодинамической активности хрома и об образовании большого количества атомов хрома в жидкой фазе перед эвтектической кристаллизацией. Все это должно повышать вероятность кристаллизации тригонального карбида при модифицировании чугуна ФСМг7. При дальнейшем увеличении добавки модификатора до 0,15 мас.% происходит скачкообразный рост концентрации хрома до 22,33 ат.% в карбидной фазе. При этом содержание углерода возрастает до 20,42 ат.%, а концентрация железа резко уменьшается до 52,86 ат.% в результате замены железа атомами хрома. При добавке 0,2 мас.% заканчивается инверсия карбидных фаз с образованием тригонального карбида $К_2$. Дальнейшее повышение добавки модификатора до 0,3 мас.% в тригональном карбиде наблюдается тенденция некоторого снижения содержания хрома и углерода. При этом содержание железа возрастает (рис.6, А, а). Стехиометрия полученной карбидной фазы $К_2$ не соответствует стандартному карбиду $(Fe,Cr)_7C_3=(Fe,Cr)_{2,33}C$. Экспериментально по локальному анализу получены карбидные фазы следующего состава: $Fe_{52,86}Cr_{22,33}C_{20,42}$ = $(Fe,Cr)_{75,19}C_{20,42}$ = $(Fe,Cr)_{7,52}C_{2,04}$ = $(Fe,Cr)_{3,68}C$. Несоответствие стехиометрического соотношения компонентов полученного тригонального карбида $К_2$ $(Fe,Cr)_{7,52}C_{2,04}$ к стандартному $(Fe,Cr)_7C_3$, по видимому, обусловлено неточностью определения содержания углерода методом энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа.

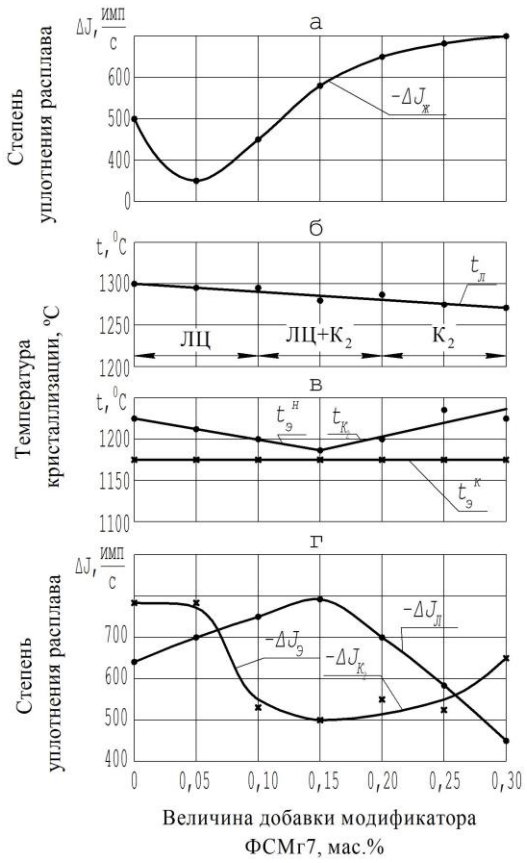

Рис.5. Кристаллизационные параметры хромистого чугуна, модифицированного комплексным модификатором ФСМг7

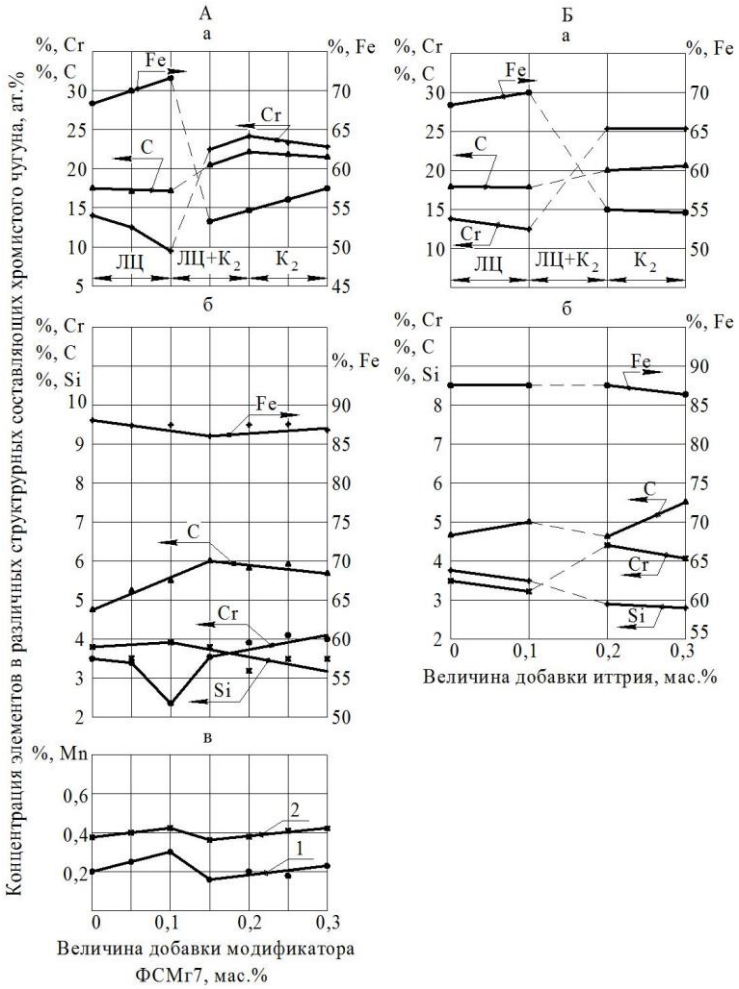

Рис.6. Распределение элементов в карбидных фазах (а), металлической основе (б-в) хромистых чугунов, модифицированных комплексным модификатором ФСМг7 (А) и иттрием (Б)
1- среднее содержание марганца с учетом его нулевого содержания;
2 - среднее содержание марганца без учета его нулевого содержания.

Таким образом, начиная с добавки 0,15 мас.% ФСМг7 в чугуне кристаллизуется тригональный карбид $К_2$, т.е. начинается инверсия карбидных фаз из легированного цементита $(Fe,Cr)_3C$ к карбиду $К_2$ $(Fe,Cr)_7C_3$:

- при 0,2 мас.% ФСМг7: $(Fe,Cr)_{7,8}C_{2,22}= (Fe,Cr)_{3,5}C$;
- при 0,25 мас.% ФСМг7: $(Fe,Cr)_{7,86}C_{2,13}= (Fe,Cr)_{3,7}C$;
- при 0,3 мас.% ФСМг7: $(Fe,Cr)_{7,831}C_{2,26}= (Fe,Cr)_{3,63}C$.

Следовательно, стехиометрия синтезированных тригональных карбидов $К_2$ остается без изменений при добавках ФСМг7, равных 0,2...0,3 мас.%.

На рис.6, А, б и в приведена зависимость содержания элементов (Fe, C, Si, Cr, Mn) в металлической основе (продуктах распада переохлажденного аустенита) от добавки ФСМг7:

- минимум концентрации хрома и максимум содержания кремния наблюдается при 0,1 мас.% модификатора (2,3 ат.% Cr и ~ 4,0 ат.% Si);
- при добавке модификатора 0,15 мас.% наблюдается минимум содержания железа и максимум содержания углерода (6,0 ат.% C);
- в области добавки модификатора 0,05...0,1 мас.% содержание марганца в металлической основе возрастает, аналогичная картина наблюдается в области добавок 0,2...0,3 мас.% ФСМг7;

- при добавке 0,15 мас.% модификатора наблюдается аномальное изменение содержания марганца в металлической основе.

Следует отметить, что характер изменения растворимости элементов в карбидных фазах и металлической основе чугуна от величины добавки модификатора ФСМг7 отражается на характере изменения твердости и микротвердости структурных составляющих чугуна.

Фазовый анализ чугуна и карбидного осадка. Из рис.7 а и б видно, что в центре карбидной частицы в точке 3' концентрируется в мас.%: ~30 Cr; 5.03 C; 68,89 Fe. В точках 2-3 и 4-5 содержание хрома и углерода значительно ниже, чем в точке 3'. Следовательно, в центральной части карбидных фаз кристаллизуется сначала кристаллы тригонального карбида, а вокруг них – карбиды цементитного типа $(Fe,Cr)_3C$ (~13-14 мас.% Cr) в составе ледебуритной эвтектики, что подтверждает микроструктурный анализ карбидного осадка, полученного путем растворения фрагмента слитка хромистого чугуна, модифицированного 0,3 мас.% ФСМг7, в царской водке.

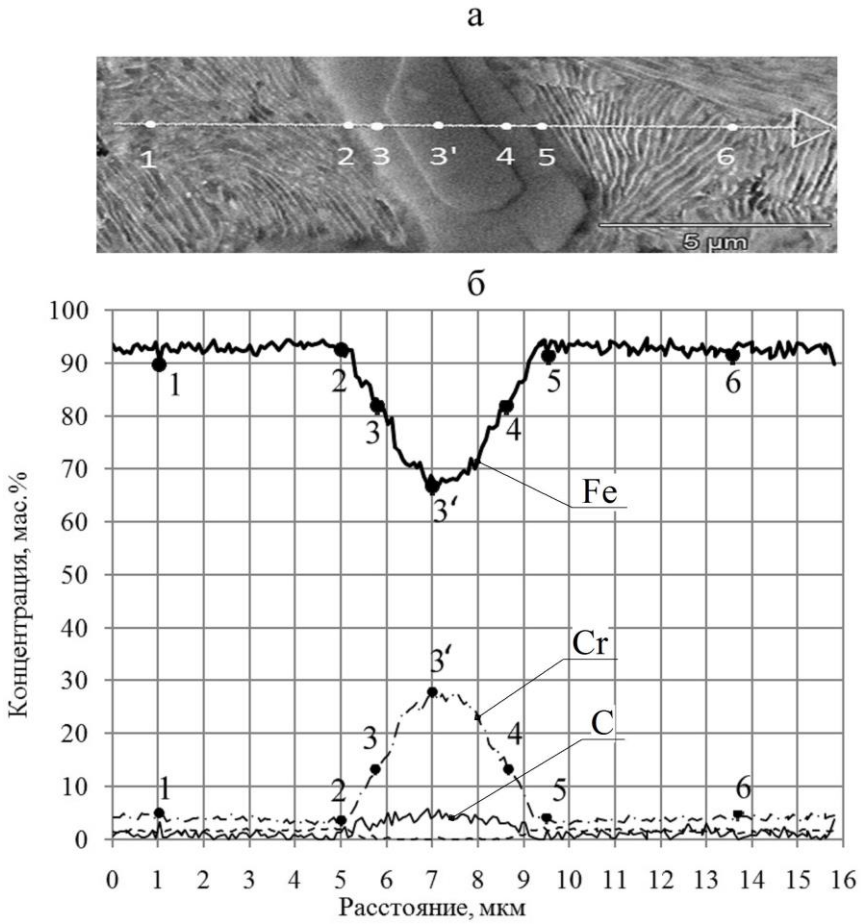

Рис.7. Направление профиля и распределение элементов в различных структурных составляющих хромистого чугуна, модифицированного 0,3 мас.% ФСМг7

В шлифах и карбидных осадках методом рентгеновской дифракции (дифрактометр Дрон-7 $Cu_{k\alpha}$ - излучение, $15°\leq 2Q\leq 100°$) идентифицирована цементитная фаза. Поиск тригонального карбида $К_2$ $(Fe,Cr)_7C_3$ указывает на её возможное присутствие, однако наиболее интенсивные пики «накладываются» на рефлексы основной фазы Fe_3C, поэтому, вероятно, не удается обнаружить пики фазы тригонального карбида. Отсутствие пиков фазы $(Fe,Cr)_7C_3$ возможно обусловлено тем, что при кристаллизации сначала выделяются кристаллы тригонального карбида, а затем в процессе эвтектического превращения кристаллы легированного цементита наслаиваются на поверхности ранее выпавшего кристалла тригонального карбида $К_2$. В связи с этим, проводился фазовый анализ модифицированного 0,25 мас.% хромистого чугуна методом дифракции отраженных

электронов. Идентифицирована кроме легированного цементита $(Fe,Cr)_3C$ фаза тригонального карбида K_2 $(Fe,Cr)_7C_3$ (группа симметрии ромбическая с параметрами кристаллической решетки a=4,52Å; b=6,97Å; c=12,07Å).

Твердость и микротвердость. Твердость хромистого чугуна и микротвердость легированного цементита $(Fe,Cr)_3C$ снижаются при модифицировании 0,1 мас.% ФСМг7 с 50,5 HRC и 11300 МПа для немодифицированного до 47,5 HRC и 9500 МПа. Это обстоятельство связано, по-видимому, с уменьшением растворимости хрома с 13,6 ат.% до 9,84 ат.% Cr. При дальнейшем увеличении добавки модификатора до 0,2 мас.% ФСМг7 наблюдается резкое повышение твердости чугуна (50,2 HRC) и микротвердости (14500 МПа) в связи с кристаллизацией тригонального карбида K_2 $(Fe,Cr)_3C$. При добавке более 0,2 мас.% ФСМг7 наблюдается вновь снижение микротвердости карбида K_2 до 13700 МПа и стабилизация твердости на уровне 50,2 HRC. Снижение микротвердости тригонального карбида K_2 по мере увеличения добавки модификатора до 0,3 мас.% также обусловлено уменьшением растворимости хрома и углерода в тригональном карбиде.

Микротвердость металлической основы постоянно повышается по мере увеличения величины добавки ФСМг7 до 0,3 мас.% (с 450 МПа для исходного хромистого чугуна до 500 МПа для модифицированного чугуна с 0,25...0,3 мас.% ФСМг7).

Жаростойкость. Из изотерм жаростойкости следует, что минимумы прироста массы образца наблюдаются при добавках модификатора ФСМг7 в количестве 0,1 и 0,3 мас.%. При данных добавках модификатора и температурах испытания ниже 400°С металл практически не окисляется. Интервалы добавок модификатора 0,15...0,2 мас.% являются неблагоприятными для повышения жаростойкости хромистого чугуна.

При добавках 0,1 и 0,3 мас.% ФСМг7 жаростойкость возрастает:

- при температуре испытания 900°С в 3,4 раза;
- при температуре испытания 500°С в 9 и более раз.

При изотермической выдержке 900°С в течение 60 мин. жаростойкость с 0,3 мас.% ФСМг7 возрастает в 3,65 раз.

При модифицировании чугуна металлическим иттрием в количестве 0,3 мас.% жаростойкость хромистого чугуна при температуре 900°С возрастает также в 3,4 раза.

Пятая глава посвящена электроимпульсной обработке расплава наносекундными электромагнитными импульсами (НЭМИ) с целью повышения свойств модифицированного хромистого чугуна. В качестве исходного материала использовался чугун следующего состава мас.%: 2,7 C; 1,67 Si; 0,33 Mn; 0,05 S и 0,23 P. Расплав перегревали до 1500°С, после выдержки в течение 5-минут в расплав вводили 8 мас.% хрома в виде феррохрома ФХ025. После интенсивного перемешивания расплава последний охлаждали до температуры 1350°С и осуществляли электроимпульсную обработку НЭМИ в течение 5, 10, 15 и 20 минут. Затем расплав подвергался модифицированию комплексным модификатором ФСМг7 в количестве 0,25 мас.%. Далее расплав охлаждали с постоянной скоростью до температуры 500°С.

Структурообразование. Структура исходного чугуна (8 мас.% Cr и 0.25 мас.% ФСМг7) состоит из тригонального карбида K_2 и перлита. Увеличение продолжительности облучения (ПОН) расплава до 15 минут способствует измельчению тригонального карбида K_2 и металлической основы. Микроструктура в отраженных электронах показывает, что при увеличениях х2000...5000 в центральной части карбидных включений кристаллизуется тригональный карбид K_2, а в периферии - легированный цементит, как показано на рис.7.

Твердость, микротвердость структурных составляющих чугуна. Твердость изменяется от ПОН расплава по экстремальной зависимости с максимумом её при 15-минутном облучении расплава (рис.7, а). Микротвердость тригонального карбида K_2 изменяется по аналогичной зависимости как и твердость (рис.7, б). Микротвердость металлической основы повышается монотонно до 20-минутного облучения расплава НЭМИ.

Относительная износостойкость и жаростойкость. Относительная износостойкость $K_и$ (рис.7, в) изменяется также по экстремальной зависимости с максимумом её при 15-минутном облучении расплава НЭМИ. Существует прямая

корреляция между твердостью чугуна, микротвердостью тригонального карбида и относительной износостойкостью.

С увеличением температуры испытания до 400°С прирост массы образца Δm/s из исходного чугуна (8 мас.% Cr и 0,25 мас.% ФСМг7) резко возрастает до 50 г/м^2, а при дальнейшем повышении температуры до 900°С темп прироста массы образца снижается и достигает 55 г/м^2.

Повышение ПОН расплава НЭМИ до 20 минут увеличивает окалиностойкость чугуна в 10 и более раз (Δm/s=0,5...1,0 г/м^2), а до 15 минут – примерно в 5 раз. Электроимпульсная обработка расплава НЭМИ является одним из эффективных способов повышения жаростойкости модифицированного хромистого белого чугуна.

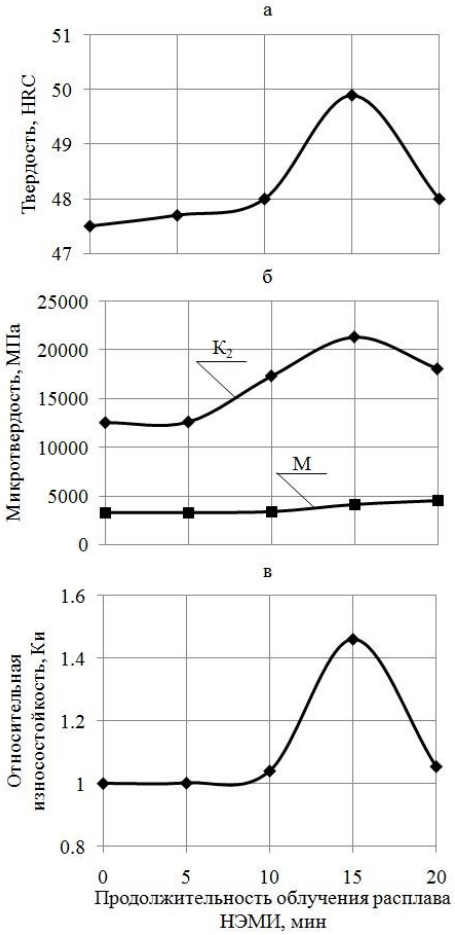

Рис.7. Влияние продолжительности облучения НЭМИ на свойства модифицированного хромистого чугуна (8 мас.% Cr и 0,25 мас.% ФСМг7)

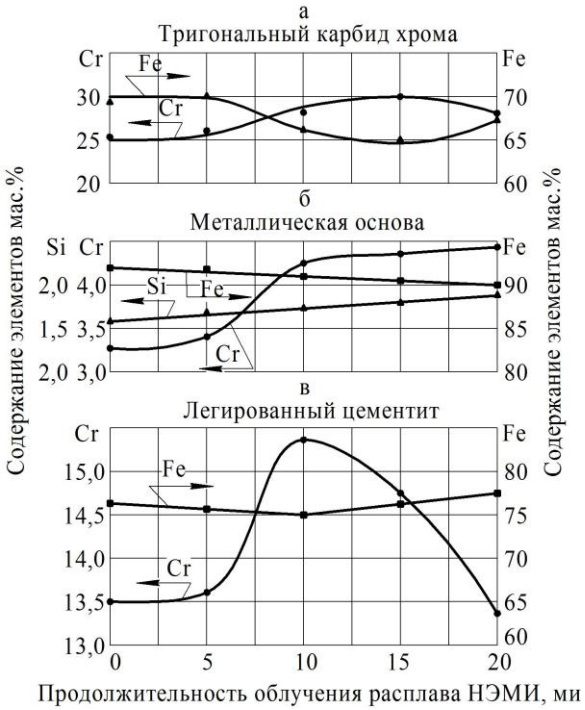

Рис.8. Влияние ПОН расплава на характер распределения компонентов в различных структурных составляющих модифицированного хромистого чугуна

<u>Влияние НЭМИ на ликвационные процессы.</u> На рис.8 приведены результаты влияния ПОН расплава на характер распределения компонентов в кристаллах тригонального карбида K_2, легированного цементита и в металлической основе. С увеличением ПОН расплава НЭМИ растворимость хрома в тригональном карбиде K_2 изменяется по экстремальной зависимости с максимумом её значения при 15-минутном облучении расплава НЭМИ (рис.8,а). При этом содержание железа изменяется по обратной зависимости. Под воздействием электроимпульсной обработки расплава НЭМИ также изменяется характер распределения элементов (Cr, Fe, Si) в металлической основе (рис.8, б):

- увеличение ПОН расплава способствует интенсивному растворению хрома до 20-минутной обработки расплава НЭМИ;

- содержание кремния также возрастает до 20 - минутного облучения расплава НЭМИ, а концентрация железа, наоборот, уменьшается (рис.8, б);

Аналогичная временная зависимость растворимости хрома и железа в легированном цементите $(Fe,Cr)_3C$ наблюдается при обработке расплава НЭМИ - максимум содержания хрома и минимум концентрации железа наблюдается при ПОН расплава, равной 10 минутам (рис.8, в).

Таким образом, можно сделать вывод о том, что при электроимпульсной обработке расплава НЭМИ в течение 10...15 минут в тригональном карбиде концентрируется 30 мас.% хрома, в легированном цементите $(Fe,Cr)_3C$ - 15,3 мас.%, а в металлической основе - 4,25 мас.% Cr. По этой причине при ПОН, равной 15 минутам, наблюдается максимум твердости, микротвердости тригонального карбида и относительной износостойкости.

Основные результаты и выводы

1. Впервые проведено систематическое исследование влияния графитизирующих элементов на кристаллизационные параметры, структурообразование и свойства низкоуглеродистого белого хромистого чугуна:

- параметры жидкого состояния -$J_{ж}$ и $\alpha_{ж}$ изменяются от концентрации легирующих элементов (Ni, Al, Cu, Sn) немонотонно с минимальными их значениями при 0,25 мас.% Cu; 0,5 мас.% Sn и Ni, а также 1,0 мас.% Al;

- установлена новая закономерность изменения кристаллизационных параметров низкоуглеродистого хромистого чугуна и дано научное обоснование установленной закономерности

- при небольших содержаниях элементов (0,25...0,5 мас.% Cu, Ni, Sn) в структуре наблюдается скопление атомов углерода в виде мелкодисперсных графитных включений или карбида алюминия Fe_3AlC_x при легировании алюминием более 1,0 мас.%;

- графитизирующие легирующие элементы измельчают структурные составляющие – металлическую основу и хромистокарбидную эвтектику.

2. Легирующие элементы усиливают ликвационные процессы в структурных составляющих хромистого чугуна. Содержание в карбидной фазе K_2 хрома для исходного чугуна соответствует 32 мас.%, для никелевых и алюминиевых – 30 мас.% Cr, а для медистых и оловянистых – 32...33 мас.% и 33...35 мас.% Cr соответственно. По степени уменьшения растворимости хрома в металлической основе графитизирующие легирующие элементы могут быть расположены в следующий восходящий ряд: мас.%: исходный чугун (6,47) → Cu(6,04) → Sn(5,5)→ Al(5,34) → Ni(5,31). Следовательно, все графитизирующие легирующие элементы повышают термодинамическую активность хрома и способствуют кристаллизации тригонального карбида. С точки зрения экономии дорогостоящего хрома и получения большого количества тригонального карбида предпочтение можно отдать легирующим элементам, снижающим растворимость хрома в структурных составляющих хромистого чугуна – Ni и Al.

3. Экспериментально установлена и научно обоснована общая закономерность изменения параметров жидкого состояния (-$\Delta J_{ж}$), процессов кристаллизации и структурообразования, а также свойств хромистого чугуна (8 мас.%) от величины добавок комплексного модификатора ФСМг7:

- степень уплотнения расплава -$\Delta J_{ж}$ изменяется по экстремальной зависимости от величины добавки модификатора ФСМг7 с минимумом её значения при 0,05 мас.% вследствие раскисляющего и рафинирующего действия модификатора;

- получены новые закономерности изменения кристаллизационных параметров ($t_{л}$, $t_{к}$, $t_{э}$, $\tau_{л}$, $\tau_{к2}$,-$\Delta J_{л}$, -ΔJ_{K}, -$\Delta J_{Э}$) от величины добавок модификатора.

- до 0,15 мас.% наблюдается тенденция измельчения структурных составляющих – легированного цементита и металлической основы; при добавке 0,15 мас.% модификатора наряду с легированным цементитом, кристаллизуется тригональный карбид K_2 $(Fe,Cr)_7C_3$; наблюдается некоторое укрупнение структурных составляющих при добавке 0,2 мас.% ФСМг7 с дальнейшим измельчением структурных составляющих до 0,3 мас.% ФСМг7.

- твердость хромистого чугуна и микротвердость легированного цементита $(Fe,Cr)_3C$ снижается при модифицировании 0,1 мас.% ФСМг-7 с 50,5 HRC и 11300 МПа для немодифицированного чугуна до 47,5 HRC и 9500 Мпа; это объясняется уменьшением

растворимости хрома с 13,6 ат.% до 9,84 ат.% Cr; при дальнейшем увеличении добавки модификатора до 0,2 мас.% наблюдается резкое повышение твердости чугуна (50,2 HRC) и микротвердости (14500 МПа) тригонального карбида; при добавке более 0,2 мас.% ФСМг-7 наблюдаются снижение микротвердости тригонального карбида $К_2$ до 13700 Мпа и стабилизация твердости на уровне 50,2 HRC; снижение микротвердости карбида также обусловлено уменьшением растворимости хрома и углерода в тригональном карбиде;

- микротвердость металлической основы постоянно повышается по мере увеличения величины добавки ФСМг-7 до 0,3 мас.% (с 450 МПа для исходного чугуна до 500 Мпа для модифицированного чугуна с 0,25…0,3 мас.% ФСМг-7); на рост твердости хромистого чугуна при модифицировании оказывает формирование тригонального карбида $К_2$ с повышенной микротвердостью, повышение дисперсности продуктов распада переохлажденного аустенита и микротвердости металлической основы;

- минимумы прироста массы образцов от температуры наблюдались при модифицировании хромистого чугуна в количестве 0,1 и 0,3 мас.% ФСМг-7; при этих добавках модификатора при температурах испытания ниже 400°С металл практически не окисляется; при добавках 0,1 и 0,3 мас.% ФСМг-7 жаростойкость возрастает: при температуре испытания 900°С в 3,4 раза; при температуре 500°С в 9,0 и более раз;

При модифицировании чугуна металлическим иттрией в количестве 0,3 мас.% жаростойкость хромистого чугуна при температуре 900°С возрастает в 3,4 раза.

4. Впервые установлен характер изменения ликвационных процессов в хромистых чугунах, модифицированных комплексным модификатором ФСМг7 и Y:

- при модифицировании хромистого чугуна 0,1 мас.% модификатора в цементитной фазе содержание хрома уменьшается с 13,6 ат.% для немодифицированного чугуна до 9,84 ат.%; содержание углерода практически не изменяется, а концентрация железа возрастает с 68,3 ат.% до 71,88 ат.%; уменьшение содержания хрома в цементитной фазе свидетельствует о повышении вероятности кристаллизации тригонального карбида при дальнейшем увеличении количества модификатора; при 0,2...0,3 мас.% ФСМг7 завершается полная инверсия с образованием тригонального карбида $К_2$ (ат.%: 22,5..23,0 Cr; 22,0...22,5 C; 55,0...57,5 Fe);

- содержание хрома в металлической основе также уменьшается с 3,5 ат.% для немодифицированного чугуна до 2,3 ат.% Cr для модифицированного 0,1 мас.% ФСМг7; наблюдается некоторое повышение растворимости кремния и углерода в продуктах распада переохлажденного аустенита; уменьшение содержания хрома в цементитной фазе и металлической основе при добавке 0,1 мас.% ФСМг7 свидетельствуют о повышении термодинамической активности хрома и скоплении большого количества атомов хрома в жидкой фазе перед кристаллизацией тригонального карбида; при добавках 0,2...0,3 мас.% ФСМг7 завершается полная инверсия с образованием тригонального карбида $К_2$; таким образом, модифицирование создает необходимые термодинамические и кинетические условия кристаллизации тригонального карбида в хромитом чугуне при меньшем содержании хрома.

5. Электроимпульсная обработка расплава НЭМИ эффективно влияет на процесс структурообразования и свойства модифицированного хромистого белого чугуна:

- увеличение ПОН расплава до 15 минут измельчает структурные составляющие чугуна - тригональный карбид хрома $К_2$ и металлическую основу;

- при этом повышаются твердость (с 47,5 до 50 HRC) вследствие увеличения микротвердости тригонального карбида хрома $К_2$ в 1,68 раз, относительная износостойкость $К_и$ возрастает в 1,45 раза и окалиностойкость при температуре 900°С - в 2,35 раза;

- электроимпульсная обработка расплава НЭМИ усиливает ликвационные процессы: с увеличением ПОН расплава до 15 минут растворимость хрома в тригональном карбиде возрастает с 25 до 30 мас.%, а содержание железа, наоборот, уменьшается с 70 мас.% до 65 мас.%; аналогичная зависимость растворимости хрома и железа в легированном цементите наблюдается при ПОН расплава, равной 10 минутам: содержание хрома возрастает с 13,5 до 15,5 мас.% Cr, а концентрация железа изменяется незначительно; с увеличением ПОН

расплава НЭМИ до 20 минут растворимость хрома в металлической основе возрастает с 3,25 до 4,4 мас.% Cr, а кремния незначительно увеличивается (в пределах 0,5 мас.%). При этом содержание железа уменьшается с 95 до 90 мас.%.

6. Разработаны перспективные комбинированные способы обработки расплава (графитизирующее легирование и модифицирование или электроимпульсная обработка расплава и модифицирование) для повышения эксплуатационных свойств хромистого чугуна.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Публикации в рецензируемых изданиях, входящих в библиографическую и реферативную базу данных SCOPUS .

1. E. Kh. Ri, Ri Hosen, M. A. Ermakov, G. A. Knyazev, Bao Lao Dzhou, and V. E. Ri Solidification of Low-Silicon Iron under the Actionof Nanosecond Electromagnetic Pulses // Steel in Translation, 2013, Vol. 43, №. 8, p. 471-473

Публикации в рецензируемых научных журналах:

1. Ри Э.Х., Ри Хосен, Ермаков М.А. Жаростойкость хромистого чугуна, легированного графитизирующими элементами // Литейщик России №5, 2014 - – Москва: ООО "Российская ассоциация литейщиков", с. 16-18

2. Хосен Ри, Э. Х. Ри, М.А. Ермаков, А. В. Середюк Влияние хрома на строение расплава, процессы кристаллизации и структурообразования низкоуглеродистого белого чугуна // Вестник ТОГУ №1 (36) 2015 г. – Хабаровск: ФГБОУ ВПО «ТОГУ», 2015, стр. 105-114

3. Ри Хосен, Дзюба Г.С., Ермаков М.А., Мамонтова Е.С., Ри В.Э. Механизм и кинетика кристаллизации тригонального карбида в низкохромистых чугунах при комплексном модифицировании // Ученые записки КнАГТУ №2-1(22) 2015 г. – Комсомольск-на-Амуре: ФГБОУ ВПО «КнАГТУ»,2015, стр. 74-81

4. Ри Хосен, Дзюба Г.С., Ри Э.Х., Ермаков М.А., Мамонтова Е.С. Управление структурой и свойствами хромистых белых чугунов путем их модифицирования // Известия высших учебных заведений: Чёрная металлургия №06 2015 г. - Новокузнецк: ФГБОУ ВПО «СГИУ», 2013., с. 412-416

Статьи и материалы конференций:

1. Ри Э.Х., Ри Хосен, Ермаков М.А. Исследование влияния комплексных безкремнистых модификаторов на кристаллизационные параметры жидкого чугуна // Ученые заметки ТОГУ, № 4, 2013 – Хабаровск: ФГБОУ ВПО «ТОГУ», 2013. с. 1031-1035

2. Ри Хосен, Ри Э.Х., Ермаков М.А., Князев Г.А. Влияние карбидообразующих легирующих элементов на ликвационные процессы в низкоуглеродистом хромистом белом чугуне // Литейные процессы: межрегион. сб. науч. тр. под ред. В.М. Колокольцева. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2012. №. 11. стр. 55-63

3. Ри Хосен, Ри Э.Х., Ермаков М.А.,Князев Г.А. Влияние хрома на строение расплава, процессы кристаллизации и структурообразования низкоуглеродистого белого чугуна // Литейные процессы: межрегион. сб. науч. тр. под ред. В.М. Колокольцева. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2012. № 11. стр. 4-12

4. . Ри Хосен, Ри Э.Х., Ермаков М.А.,Князев Г.А. Влияние хрома на физико-механические свойства низкоуглеродистого белого чугуна // Литейные процессы: межрегион. сб. науч. тр. под ред. В.М. Колокольцева. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2012. № 11. стр. 86-89

5. Ри Хосен, Ри Э.Х., Ермаков М.А., Ри В.Э. Влияние концентрации хрома на твердость в низкоуглеродистом белом чугуне // Инновационные материалы и технологии: достижения, проблемы, решения. Школа-семинар по фундаментальным основам создания инновационных материалов и технологий: материалы Междунар.науч.-техн. конф., Комсомольск-на-Амуре, 21-22 июня 2013 г. В 2 ч. Ч. 1 / ред.кол. : А.М. Шпилёв (отв. ред.) [и др.]. - Комсомольск-на-Амуре: ФГБОУ ВПО «КнАГТУ», 2013. – с. 321-324

6. Ри Хосен, Ри Э.Х., Ермаков М.А., Ри В.Э. «Исследование влияния комплексных модификаторов марки «акцеж» и «акцежт» на кристаллизационные параметры и

характеристики жидкого чугуна» // Инновационные материалы и технологии: достижения, проблемы, решения. Школа-семинар по фундаментальным основам создания инновационных материалов и технологий: материалы Междунар.науч.-техн. конф., Комсомольск-на-Амуре, 21-22 июня 2013 г. В 2 ч. Ч. 1 / ред.кол. : А.М. Шпилёв (отв. ред.) [и др.]. - Комсомольск-на-Амуре: ФГБОУ ВПО «КнАГТУ», 2013. – с. 325-327

7. Ri E.Kh., Ri Khosen, Ermakov M.A., Ri V.E. Research of complex modifiers brand «aktsezhf» and «aktsezhb» on crystallization parameters and characteristics of liquid cast iron // Advanced material and processing technology. Materials by international XIVth Russian-chinese symposium proceedings 24-25.10.2013, Khabarovsk: Pacific National University, 2013 p.79-81

8. Хосен Ри, Э.Х.Ри, М.А. Ермаков Влияние меди и никеля на повышение жаростойкости белого хромистого чугуна // Проблемы и достижения в инновационных материалах и технологиях машиностроения: материалы Междунар. науч. –техн. конф., Комсомольск-на-Амуре, 12-16 мая 2015 г. / редкол. О.Ю. Еренков (отв. ред.) [и др.]. - Комсомольск-на-амуре: ФГБОУ ВПО «КнАГТУ», 2015. – с.103-104.

9. Хосен Ри, Э.Х. Ри, М.А. Ермаков, В.В. Воробъев Анализ структуры тригонального карбида хрома в белом чугуне // XIX российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел и 3-я школа молодых ученых «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях наноструктур и наноматериалов» РЭМ – 2015: материалы Междунар.науч.-техн. конф., Черноголовка , 1-4 июня 2015 г. – Черноголовка: изд. «Богородский печатник», с. 248-249.