Государственное общеобразовательное учреждение высшего профессионального образования «Тихоокеанский государственный университет»

На правах рукописи

Mepuf

ЕРМАКОВ МИХАИЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ

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

Специальность 05.16.04 – Литейное производство

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: д.т.н., проф. Ри Э.Х.

Научный консультант: заслуженный деятель науки РФ, д.т.н., проф. Ри Хосен

Хабаровск - 2015

содержание

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)	14
1.1. Область применения белых чугунов	.14
1.2. Специальные свойства белых чугунов	.17
1.2.1. Износостойкость	.17
1.2.1.1. Механизмы износа отливок из железоуглеродистых сплавов	.17
1.2.1.2. Влияние структурных составляющих на износостойкость	
железоуглеродистых сплавов	.19
1.2.1.3. Влияние легирующих элементов на износостойкость белого чугуна	24
1.2.2. Жаростойкость	.32
1.2.2.1 Механизм и кинетика жаростойкости металлов	.32
1.2.2.2. Влияние различных факторов на жаростойкость	34
1.2.2.3. Влияние химического состава и легирующих элементов на	
жароизносостойкость чугунов	.35
1.2.3. Коррозионностойкость	38
1.3. Раскисление и модифицирование хромистого белого чугуна	.39
1.4. Электроимпульсная обработка расплава для повышения свойств серых и	
высокопрочных чугунов с шаровидным графитом	47
1.5. Выводы и постановка задач исследования	.50
Глава 2. МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ	.52
2.1. Температура и плотность сплава	.52
2.2. Стандартные методы исследования структур и свойств металлов	.53
2.3. Методика исследования жаростойкости с использованием дериватографа.	53
2.4. Исследование износостойкости	.54
2.5. Элементный и фазовый анализ	.55
2.6. Схема и методика облучения жидкой фазы наносекундными	
электромагнитными импульсами (НЭМИ)	56

Глава	3.	КРИСТАЛЛИ	ІЗАЦИЯ,	СТРУ	КТУРООБ	PA3OBA	ние и
СВОЙСТ	BA	НИЗКОУГЛ	еродисто	ОГО	ХРОМИС	ГОГО	ЧУГУНА,
ЛЕГИРО	BAHI	ЮГО ГРАФИ	тизирую	ЩИМИ	і Элеме н	[ТАМИ	57
3.1. Строение жидкого хромистого чугуна, легированного графитизирующими							
элементам	ли						58
3.2. Кристаллизация и формирование структуры60							
3.3. Твердость, микротвердость структурных составляющих, теплопроводность и							
жаростойкость хромистого легированного чугуна71							
3.4. Микрорентгеноспектральный анализ хромистого чугуна, легированного							
графитизирующими элементами74							
3.4.1. Микрорентгеноспектральный анализ исходного хромистого чугуна74							
3.4.2. Влияние алюминия на характер распределения элементов и хрома в							
различных структурных составляющих хромистого белого чугуна74							
3.4.3. Влияние меди на характер распределения элементов и хрома в различных							
структурных составляющих хромистого белого чугуна							
3.4.4 Вли	іяние і	никеля на хара	ктер распред	целения	компонентс	в в различ	ных
структурн	ых со	ставляющих хр	омистого чу	угуна			85
3.4.5 Вли	ияние (олова на характ	гер распреде	еления к	омпонентов	в различн	ных
структурных составляющих хромистого чугуна							
3.5. Выводы							
Глава	4. И	ССЛЕДОВАН	ИЛЯ ВЛИ	кинк	модиа	ЭИКАТОІ	POB HA
КРИСТА	ллиз	ационные	ПАРАМЕ	стры, о	СТРУКТУ	РООБРАЗ	ующие
СВОЙСТ	BA X	ромистогс) ЧУГУНА.	•••••			95
4.1 Мето	дика и	и постановка за	дачи исслед	ования		• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	95
4.2. Стро	ение р	асплава хроми	стого чугун	а, модиф	рицированн	ого	
комплекси	ным м	одификатором	ФСМг7			• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	98
4.3. Крис	сталли	зация и структ	урообразова	ние хро	мистого чуг	уна,	
модифици	ірован	ного ФСМг7	•••••••••••••••••	•••••	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •		99
4.4. Результаты микрорентгеноспектрального анализа элементов в различных							
структурн	структурных составляющих хромистого чугуна, модифицированного						
ФСМг7							

4.5. Анализ гистограмм распределения элементов в различных структурных составляющих хромистого чугуна, модифицированного ФСМг7......115

4.6. Исследование влияния процесса модифицирования хромистого
чугуна на степень дисперсности продуктов распада переохлажденного аустенита
методом растровой электронной микроскопии122
4.7. Твердость и микротвердость структурных составляющих хромитого чугуна,
модифицированного различным количеством комплексного модификатора
ФСМг7 и металлического иттрия126
4.8. Фазовый анализ слитков и карбидного осадка модифицированного
хромистого чугуна128
4.9. Влияние модифицирования хромистого чугуна на его жаростойкость
(окалиностойкость)135
4.10. Обсуждение полученных результатов
Глава 5. ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНАЯ ОБРАБОТКА РАСПЛАВА
НАНОСЕКУНДНЫМИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ
(НЭМИ) ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННОГО
ХРОМИСТОГО БЕЛОГО ЧУГУНА146
5.1 Исследование влияния продолжительности облучения расплава (ПОН)
НЭМИ на процесс структурообразования модифицированного хромистого белого
чугуна146
5.2 Влияние ПОН расплава на твердость и микротвердость структурных
составляющих хромистого чугуна149
5.3 Влияние ПОН расплава на окалиностойкость модифицированного хромистого
чугуна149
5.4 Влияние ПОН расплава на характер распределения компонентов в различных
структурных составляющих модифицированного хромистого чугуна153
5.5 Выводы154
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ156
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ
Приложение А171
Приложение Б

введение

Современному машиностроению необходимы материалы, обладающие широким спектром специальных свойств, таких как высокая прочность, износостойкость, корозионностойкость, жаростойкость и др., способных обеспечить безотказную работу деталей и оборудования в различных условиях эксплуатации. Подобными свойствами обладают легированные чугуны, особенно белые.

Повышающиеся требования к качеству отливок, эксплуатационным и служебным характеристикам чугунов требуют постоянного совершенствования их состава и технологии производства. От этого зависит увеличение срока службы современного оборудования, машин и механизмов. Современные белые чугуны (БЧ) представляют собой многокомпонентные, сложнолегированные сплавы, объединенные морфологической историей, заключающейся в образовании карбидной фазы при первичной кристаллизации и практически не неменяющейся до окончания затвердевания отливки.

Проблема эффективного использования комплексно легированных белых чугунов посвящены труды ученых Б.А. Войкова, М.Е. Гарбера, А.А. Жукова, Л.Я. Козлова, В.М. Колокольцева, Е. Пивоварского, Ри Хосена, Г.И. Сильмана, И.И. Ципина и др.

Несмотря на обилие литературных данных по оптимизации состава комплексно-легированных белых чугунов функционального назначения (износостойких, коррозионностойких, жаростойких), недостаточно исследованы вопросы об интенсификации возможности кристаллизации тригонального карбида K_2 (Fe,Cr)₇C₃ в хромистом чугуне путем внешних воздействий на расплав - химических (трансплантационных) и физических (электромагнитных).

Обработка хромистых чугунов графитизирующими элементами (Ni, Al, Cu и др.) и модифицирующими добавками (имплантация) должна преследовать цель интенсификации формирования тригонального карбида K₂ (Fe,Cr)₇C₃ при меньшем содержании хрома в чугуне.

Рабочая гипотеза о целесообразности легирования хромистых чугунов графитизирующими элементами (Ni, Al, Cu и др.) заключалась в том, что при

легировании должна повышаться термодинамическая активность хрома в аустените и карбидных фазах, т.е. в этих структурных составляющих содержание хрома должно уменьшаться по мере увеличения концентрации легирующих элементов.

Следовательно, в предкристаллизационный период расплав сильно обогащается атомами хрома и повышается вероятность образования тригонального карбида К₂ (Fe,Cr)₇C₃ при меньшем содержании хрома в чугуне.

Процесс модифицирования хромистого чугуна комплексными модификаторами также преследует цель экономии дорогостоящего хрома. Предполагается, что под воздействием комплексных модификаторов резко снижается растворимость хрома в избыточном аустените и карбидных фазах цементитного типа, что приводит к обогащению жидкой фазы атомами хрома, вследствие чего кристаллизуется высокохромистый тригональный карбид K₂ (Fe,Cr)₇C₃.

Следовательно, для подтверждения вышеуказанных гипотез об ускорении формирования тригонального карбида при меньшем содержании хрома в чугуне необходимо детальное исследование характера распределения хрома, углерода, марганца и др. элементов в структурных составляющих хромистого чугуна под воздействием графитизирующих легирующих элементов и модификаторов.

<u>Актуальность работы</u>. Проблема повышения долговечности оборудования для металлургической, горнодобывающей, перерабатывающей промышленности связана с выбором перспективных материалов, обладающих не только повышенной прочностью, но и рядом специальных свойств, обеспечивающих длительную и надежную работу отливок в самых разнообразных условиях эксплуатации.

Повышающиеся требования к качеству отливок, эксплуатационным и служебным характеристикам чугунов требуют постоянного совершенствования их состава и технологии производства. Современные белые комплекснолегированные чугуны представляют собой основную группу промышленных чугунов, при затвердевании которых формируется карбидная фаза и иная интерметаллидная фаза. Именно они, в большинстве случаев, определяют специфические свойства белых чугунов в литом состоянии. Несмотря на обилие литературных данных по оптимизации состава комплексно-легированных белых чугунов специального назначения, достаточно и систематически не изучено влияние графитизирующих и модифицирующих элементов на строение расплава, процессы кристаллизации и структурообразования, эксплуатационные и физико-механические свойства белых чугунов.

Диссертационная работа посвящена исследованию способов управления первичной структурой хромистых чугунов с помощью химических (трасплантационных) методов воздействия на расплав. Химические методы объединяют совокупность методов управления, связанных с изменением состава сплава, т.е. дополнительным вводом компонентов (легированием И модифицированием) либо удалением вредных примесей (серы, фосфора, газов)

Однако, выпуск и внедрение в производство отливок из комплекснолегированных белых чугунов ограничены и сдерживаются из-за дороговизны и дефицитности легирующих элементов (Cr, Ni, V, Mo, W и др.), входящих в состав лучших отечественных и зарубежных марок хромистых чугунов.

Основная цель применения легирующего элемента-хрома заключается в получении, взамен ледебуритной эвтектики, хромистокарбидной эвтектики A+K₂ (Fe,Cr)₇C₃, обладающей более высокими эксплуатационными свойствами (износостойкостью, коррозионностойкостью, жаростойкостью), чем ледебуритная эвтектика.

В связи с этим, проблема экономии дорогостоящего хрома путем Ni. графитизирующими элементами (Cu, Al легирования И дp.) И модифицирования комплексными модификаторами, содержащими Mg, P3M и Si, представляется весьма актуальной. При этом подробно и систематически исследовано влияние графитизирующих элементов и комплексного модификатора на строение расплава, процессы кристаллизации и структурообразования, ликвационные явления, физико-механические и эксплуатационные свойства хромистого белого чугуна.

<u>Цель работы.</u> Исследование влияния графитизирующих и модифицирующих элементов на строение расплава, процессы кристаллизации и структурообразования, ликвационные процессы с целью экономии

дорогостоящего хрома для формирования тригонального карбида K₂ (Fe, Cr)₇C₃ и повышения физико-механических свойств хромистого белого чугуна.

Для достижения поставленной цели в работе решены следующие задачи:

1. Исследование влияния графитизирующих элементов (Cu, Ni, Al, Sn) на строение расплава, процессы кристаллизации и структурообразования, ликвационные явления, физико-механические и эксплуатационные свойства низкоуглеродистого хромистого чугуна.

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

3. Исследование электромагнитной обработки расплава наносекундными электромагнитными импульсами (НЭМИ) на формирование тригонального карбида хрома при модифицировании.

Объектом исследования является хромистый белый чугун, а параметры – процессы легирования графитизирующими элементами и модифицирования комплексными модификаторами для экономии дорогостоящего хрома и получения тригонального карбида при меньшем содержании хрома в чугуне.

Степень разработанности темы исследования. Проблемам эффективного использования комплексно-легированных белых чугунов посвящены труды ученых Б.А. Войнова, М.Е. Гарбера, А.А. Жукова, Л.Я. Козлова, В.М. Колокольцева, Ри Хосена, Г.С. Сильмана, И.И. Цыпина и других. В этих трудах изложены теоретические и технологические основы получения комплекснолегированных хромистых, ванадиевых и других белых чугунов, подробно рассмотрены современные представления о влиянии легирующих элементов на процессы кристаллизации и структурообразования, функциональные свойства комплексно-легированных белых чугунов. Однако выпуск деталей из этих материалов ограничен из-за дороговизны и дефицитности легирующих элементов (Cr, V, Mo, Ni и др.), входящих в состав лучших отечественных и зарубежных марок хромистых чугунов. В связи с этим поиск путей создания необходимых термодинамических и кинетических условий формирования тригонального карбида при меньшем содержании хрома в чугуне представляется весьма актуальным.

Научная новизна работы:

1. Установлены новые закономерности влияния графитизирующих элементов (мас. %: 0,2... 1,0 Сu; 0,5...2,5 Ni; 0,5... 2,0 Al; 0,1...1,0 Sn) на строение расплавов, параметры (температуры начала кристаллизации избыточного аустенита $t_{,n}$, эвтектики $t_{,2}^{,\mu}$ и эвтектоида $t_{,4_1}^{,\mu}$, продолжительность их кристаллизации $\tau_{,n}$, $\tau_{,2}$, $\tau_{,4_1}$, степени уплотнения при кристаллизации аустенида - $\Delta J_{,n}$, эвтектики - $\Delta J_{,2}$ и эвтектоида $-\Delta J_{,4_1}$) и процесс структурообразования, физико-механические свойства (теплопроводность, твердость, микротвердость структурных составляющих) и жаростойкость хромистого чугуна и 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 К₂ (Fe,Cr)₇C₃ для исходного чугуна соответствует 32,0 мас.% Сг, 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 снижения концентрации хрома, легирующие элементы могут быть мас.%: следующий восходящий расположены В ряд: Ni(5,31)→Al(5,34)→Sn(5,5)→Cu(6,04)→ исходный чугун (6,47). Следовательно для экономии дорогостоящего хрома и получения большеного 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 физико-механические свойства и жаростойкость.

4. Установлены и научно обоснованы закономерности изменения строения расплава, кристаллизационных параметров (t_n , $t_{\kappa 2}$, t_3 , t_{A1} , τ_n , $\tau_{\kappa 2}$, τ_{A1} , ΔJ_n , 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 хромитом чугуне, модифицированном комплексным модификатором ФСМг7 и металлическим иттрием. При модифицировании хромистого чугуна 0,1 мас.% Φ СМг7 в цементитной фазе (Fe,Cr)₃C содержание хрома уменьшается с 13,6 ат.% для немодифицированного чугуна до 8,84 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. При этом содержание хрома в металлической основе также уменьшается с 3,5 ат.% для немодифицированного 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)₇C₃ (мас.%: 22,5...24,0 Cr; 22,0...23,0 С; 55,0...57,5 Fe). Уменьшение содержание хрома в цементитной и металлической основе более чем в 1,5 раза свидетельствует о повышении термодинамической активности хрома и скоплении атомов хрома в жидкой фазе для начала кристаллизации тригонального карбида при 0,2...0,3 мас.% ФСМг7 при меньшем содержании хрома в чугуне.

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

7. Увеличение продолжительности облучения расплава наносекундными (НЭМИ) до 10...15 электромагнитными импульсами МИНУТ измельчает структурные составляющие – тригональный карбид К₂ и металлическую основу, повышает твердость, микротвердость тригонального карбида в 1,68 раза, 1.45 относительную износостойкость В раза И окалиностойкость модифицированного хромистого чугуна в 2,35 раза при температуре испытания 900°C.

<u>Теоретическая значимость работы</u>. Теоретическая значимость работы заключается в получении новых закономерностей влияния графитизирующих и модифицирующих элементов на строение расплава, процессы кристаллизации структурообразования, ликвационные процессы, физико-механические и

эксплуатационные свойства хромистого чугуна и в научном обосновании полученных закономерностей.

<u>Практическая значимость работы:</u>

1. На основании результатов экспериментальных исследований разработана рекомендация при оптимизации составов 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 механическими И свойствами. Предложенный эксплуатационными состав комплекснолегированного чугуна (мас.%: 2,05...2,7 С; 1,0...1,7 Si; 7,5...8,0 Сг; 0,75 Ni и Al), модифицированного дополнительно 0,2...0,25 мас.% ФСМг7, взамен марки ИЧХ28Н2, рекомендован для производства отливок «тройник», «колено», «отвод» и др., подвергающихся абразивному износу в условиях коррозии в агрессивной среде и повышенных до (400°С) температурах на ОАО «Баймакский литейномеханический завод».

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

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

На защиту выносятся:

1. Выявление закономерностей изменения строения расплавов, кристаллизационных параметров, процесса структурообразования, физикомеханических и эксплуатационных 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, модифицирующих элементов (ликвационные процессы) и электроимпульсной обработки расплава НЭМИ.

3. Результаты рентгенографического, термического, термографического и микрорентгеноспектрального анализов, исследований физико-механических и эксплуатационных свойств хромистых чугунов, легированных и модифицированных.

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 стандартных и современных методов исследования: сканирующей электронной микроскопии, термического термографии, анализа, рентгенографии, микрорентгеноспектрального анализа, измерения твердости, микротвердости, износостойкости жаростойкости; большим объемом И выполненных экспериментальных данных. Выводы базируются на современных достижениях теории литейного производства, металловедения, физики конденсированного состояния и не противоречат их положениям.

<u>Апробация работы</u>. 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.); І международной научно-технической ФГБОУ ВПО «НГТУ» «Электротехника конференции молодых ученых Энергетика Машиностроение» (Новосибирск, 2014 г.); III Всероссийской научнопрактической конференции молодых ученых и специалистов ФГБОУ ВПО «КнАГТУ» «Исследования и перспективные разработки в машиностроении» 2014 (Комсомольск-на-Амуре, г.): Международная научно-практическая конференция ФГБОУ ВПО «МАМИ» «Современное состояние и перспективы развития литейного производства» (Москва, 2015 г.); 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, 2015 г.)

<u>Публикации.</u> 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.

<u>Личный вклад автора</u> 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.

<u>Структура и объем работы.</u> Диссертационная работа состоит из введения, 5ти глав, общих выводов, библиографического списка, включающего 113 отечественных и зарубежных источников и двух приложений. Работа изложена на 170 листах машинописного текста, содержит 45 рисунков и 4 таблицы.

Автор выражает признательность научному консультанту, д.т.н., профессору Ри Хосен и сотрудникам кафедры «Литейное производство и технология металлов» ТОГУ, оказавшим содействие при выполнении данной диссертационной работы.

Глава 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

1.1. Область применения белых чугунов

Современному машиностроению необходимы материалы, обладающие широким спектром специальных свойств, таких как высокая прочность, износостойкость, коррозионностойкость, жаростойкость способных И дp., обеспечить безотказную работу деталей и оборудования в различных условиях эксплуатации [1,2]. Подобными свойствами обладают легированные чугуны, а их подвид – белые чугуны. Данные материалы получил широкое распространение практически BO всех отраслях, таких как энергетика, металлургия, машиностроение и др.[3].

В производстве износостойких изделий часто используются белые чугуны. Высокое содержание твердых карбидов в структуре и прочная связь с металлической матрицей, позволяют деталям из белого чугуна выдерживать длительную эксплуатацию в различных абразивно-активных средах. Белые чугуны позволяют увеличить сроки эксплуатации различных узлов и деталей в десятки раз по сравнению с серыми чугунами и сталями [4, 5, 6, 7, 8].

Современные белые чугуны (БЧ) представляют собой многокомпонентные, сложнолегированные сплавы, объединенные морфологической историей, заключающейся в образовании карбидной фазы при первичной кристаллизации и практически не меняющейся до окончания затвердевания отливки, но при этом разнообразные по структуре и свойствам. [9]

Широкое применение получили хромомарганцевые чугуны ИЧ300Х12Г5 и ИЧ210Х12Г5. Из них изготавливают футеровки барабана стержневых и шаровых мельниц [4], срок службы которых в два раза больше чем из стали 110Г13Л. Так как абразивное изнашивание зачастую сопровождается коррозионной активностью пульпы и значительными ударными нагрузками, то налицо преимущество хромомарганцевых чугунов перед сталями И другими материалами. Изготовленные из чугуна ИЧ290Х13ГЗМ бронеплиты и бандажи

валков стола среднеходных мельниц для размола угля эксплуатируются в два раза дольше, чем изготовленные из чугуна марки нихард [10].

Хромомолибденовые чугуны обеспечивают максимальную износостойкость в условиях абразивного изнашивания в нейтральной среде, что позволят обеспечивать более длительную службу деталей, чем чугун марки нихард и других марок. [11, 12]. Изготовленные из чугуна ИЧ290Х12М бронедиски землесоса перекачивают в 12 раз больше грунта, чем из стали Ст3. Также из данного чугуна изготавливают рабочие колеса грунтовых насосов и мелющие тела [4]. Но ввиду низкой коррозионной стойкости данных чугунов, в условиях абразивно-коррозионного воздействия, наблюдается резкое уменьшение износостойкости.

чугуны износостойкости Высокохромистые уступают ПО хромомолибденовым и хромомарганцевым с мартенситной структурой основы [4]. При этом хромоникелевый чугун ИЧХ28Н2 имеет более простую технологию изготовления и менее чувствителен к отклонениям в условиях изнашивания и технологии производства, В отличии ОТ хромомолибденовых И хромомарганцевых. Данный чугун применяют при изготовлении отливок, работающих в абразивно-коррозионных средах.

Область применения чугуна ИЧ2ЮХЗОГЗ – изготовление футеровок барабанов шаровых мельниц, насадок сушильных барабанов и рабочих колес песковых насосов. Из чугуна ИЧ190ХЗ0ГЗ изготавливают детали проточной части насосов, работающих в системах углеобогащения и гидрозолоудаления тепловых электростанции.

В условиях абразивного износа кварцевых песков износостойкость ванадиевых и хромованадиевых чугунов не превышает износостойкости хромистых чугунов с мартенситной основой, то использование чугунов с карбидами V-C имеет смысл в случаях, когда за счет более высокой вязкости подобных чугунов отливки позволяют выдерживать нагрузки, недопустимые для хромистых чугунов, содержащих карбиды M₇C₃[4]. Ванадиевые чугуны используют для изготовления бил для дробления угля, пескоструйные сопла и другие детали работающие в условиях износа, сопровождаемого ударами [13].

Также ведутся работы по созданию литого режущего инструмента из нелегированного белого чугуна [14,15]

особенностей Одной важнейших современных исследований, ИЗ посвященных проблемам перспективных материалов, является существенное осложнение состава и структуры. В этом направлении ведутся работы по созданию композиционных материалов, в которые различные наполнители вводятся в однородные по составу и структуре матрицы при производстве деталей методом порошковой металлургии, а так получение чугунов специального кристаллизации карбидов назначения при помощи специальных И интерметаллидов в их структуре.

В современной промышленности все больше используются отливки «сталь износостойкий чугун». Вставки из износостойкого белого чугуна берут на себя функцию борьбы с износом. Подобные комбинированные отливки хорошо показали себя в качестве защитного элемента бортов пластинчатых питателей при загрузке руды в мельницы, бункеров и узлов перегрузки, на днищах кузовов большегрузных карьерных самосвалов, на обжиговых машинах в цехах по изготовлению рудных окатышей, на ковшах погрузчиков и экскаваторов. Подобная защита повышает сроки эксплуатации оборудования в 3 – 6 раз по сравнению с защитой из рельс, строительной арматуры и стали 110Г13Л.

Использование комплексно-легированных белых чугунов, содержащих специальные эвтектики, расположение фаз которых обеспечивает эффект композиционного упрочнения, наиболее эффективно для деталей, работа которых проходит в условиях абразивного и ударно-абразивного изнашивания, сопровождаемого сравнительно небольшими ударными нагрузками. В основном такие чугуны имеют углеродный эквивалент 3,3-3,5 мас.% и более, и нуждаются в упрочняющей термообработке [16, 17]. При получении тонкостенных отливок сложной конфигурации в процессе формирования мартенситно-карбидной

структуры возникают большие внутренние напряжения, которые приводят к образованию микротрещин. Как следствие имеется необходимость в разработке состава комплексно-легированного белого чугуна, в котором при образовании мартенситно-карбидной структуры исключалось образование дефектов в отливках при «самозакалке» чугунов и сохранялись все преимущества закаленной структуры. Этого можно добиться понижением содержания углерода (~2,0 мас.%) и комплексным легированием чугуна следующими элементами: Cr, V, Mn, Cu, Mo, W, Ni и др.

К общим недостаткам белых высоколегированных чугунов можно отнести: широкий интервал кристаллизации, высокие значения линейной и объемной усадки, пониженная пластичность. На текущий момент основным направлением по повышению качества и конкурентной способности литых деталей из этих сплавов является получение оптимальной структуры в процессе первичной кристаллизации и термической обработки. Условия первичной кристаллизации оказывают преобладающее влияние на структуру, и как следствие на эксплуатационную стойкость высокохромистых чугунов, а термическая обработка служит дополнительным, но немаловажным фактором.

1.2. Специальные свойства белых чугунов

1.2.1. Износостойкость

1.2.1.1. Механизмы износа отливок из железоуглеродистых сплавов

Чаще всего на практике приходится иметь дело с абразивным, ударноабразивным и гидроабразивным изнашиванием, которые отличаются по своему механизму, закономерностям и критериям воздействия на работающую в данных условиях деталь. Различают два вида абразивных процессов, различающихся характером взаимодействия частиц с поверхностью материала: разновидность окислительного изнашивания, заключающаяся в пластическом деформировании объемов поверхности, с последующим их окислением и разрушением образовавшихся пленок, а также износ с преобладанием механического разрушения материала, заключающийся во внедрении абразивных частиц и разрушением объемов поверхности материала.

Более подробно виды и механизмы износа рассмотрены в работе [18]. Так же широкое распространение имеет адгезионный износ, характерный для трущихся пар деталей машин. Детали подобных пар, во избежание когезии, изготавливают из разных антифрикционных материалов (графитизированные чугуны и стали, пластмассы, баббиты, порошковые спеченные материалы, бронзы).

Абразивный износ заключается в истирании мелкими твердыми частицами поверхностей деталей машин и механизмов. Данные частицы перемещаются с относительной скоростью и ударяются об поверхности деталей с различной силой и углами атаки (от 0 до 90°). Подобный износ наблюдается в контактирующих с чугуном деталях машин и механизмов (дорожная, землеройная и сельскохозяйственная техника) или в технике, связанной с переработкой минерального сырья (дробилки, строительный и горные машины, смесители и др.) [20]. В данной работе были рассмотрены три механизма абразивного износа:

- абразивная частица взаимодействует с истираемой поверхностью с силой, вырывающей из неё частичек материала; как правило подобному износу сопутствуют большие динамические нагрузки (щеки дробилок, зубья ковшей экскаваторов и др.);

- частица измельченной породы, выполняя роль абразива, с достаточной силой внедряется в материал подвижных рабочих поверхностей (вальцовые дробилки, детали шнекороторных экскаваторов и др.);

- на истираемые поверхности деталей не воздействуют значительные вертикальные силы, основное воздействие оказывают касательные и параллельные движению абразива силы (детали, взаимодействующие с грунтом без больших ударных нагрузок – детали и механизмы мешалок, землеройных машин и др.).

На первом этапе разрушения материалов при абразивном и ударноабразивном износе образуются микротрещины, которые В дальнейшем посредством пластической деформации развивается в макротрещину и приводит к разрушению материала. Возникновение трещины происходит из-за активации источников дислокаций материала под воздействием абразивной частицы, при контакте с поверхностью детали, что приводит увеличению дальнейшего роста напряжений. При воздействии абразива в процессе пластической деформации в поверхностном слое материала происходит накопление дислокаций внутри материала. вызываемое процессом упрочнения. Данный процесс будет продолжаться, пока концентрация накопленных дислокаций не достигнет критической, при дальнейшем повышении данного значения происходит разрушение объема материала.

1.2.1.2. Влияние структурных составляющих на износостойкость железоуглеродистых сплавов

Для чтобы того, установить зависимость между износом И характеристиками материалов, необходимо знать свойства структуры в исходном состоянии, такие как, склонности к упрочнению и разупрочнению, а также предельные состояния структуры, предшествующие разрушению. Ввиду того, что износостойкость является величиной переменной и зависимой от соотношения свойств во время контакта пар трения и соударения, на текущий момент не существует достоверных критериев, при помощи которых возможно выполнить расчеты на изнашивание. Наиболее подходящим критерием для проведения оценки износостойкости материалов в процессе динамического взаимодействия свободного потока твердых частиц абразива с поверхностью детали следует считать предел прочности при объемном сжатии [20, 21]. Авторы работы [22] предлагают считать сопротивление срезу в качестве критерия износостойкости при любой скорости соударения.

Высокий показатель износостойкости материала в процессе абразивного и ударно-абразивного износа обеспечивается при условии, если структура белого чугуна содержит максимальное количество карбидов. Данные карбиды должны обладать минимальными размерами и твердостью большей, чем твердость абразива, а также карбидная фаза должна быть равномерно распределена в металлической матрице. Металлическая основа, в условиях абразивного нагружения, должна максимально прочно удерживать карбиды и обеспечивать минимальные деформации, которые могут привести к растрескиванию и выкрашиванию карбидов.

Наибольшей эффективностью обладает комплексное легирование, которое позволяет влиять на микроструктуру металлической основы и на характер эвтектических композиций. Сочетая комплексное легирование с термической обработкой можно получать чугуны с заданными свойствами.

В значительной мере твердость влияет на сопротивление поверхностей деталей абразивному истиранию. Как следствие для подобных деталей используют материалы, содержащие в структуре твердые и термодинамически устойчивые составляющие, к которым можно отнести карбиды, структура которых должна быть стабильной [23]. Авторы работы [24] считают, что высокое сопротивление износу поверхности детали достигается благоприятным сочетанием структуры и ряда свойств, таких как физические (высокие значения коэффициентов теплопроводности, a также малые различия теплового расширения фаз и др.), физико-механические (высокие показатели сопротивления изгибу, сдвигу и сжатию, повышенная твердость и вязкость и др.), физикохимические (устойчивость к коррозии, равномерность И насыщенность микрораспределения легирующих элементов и др.).

Основным требованием к структуре износостойких сплавов является гетерогенность. Так как в процессе износа более мягкие составляющие изнашиваются быстрее, то возрастает нагрузка на более износостойкие элементы структуры, тем самым снижая нагрузку на менее износостойкие. Твердые составляющие (в основном карбиды) вносят основной вклад в сопротивление материалы износу. Как следствие концентрацию карбидов в структуре износостойких сплавов стараются увеличить, иногда доводя количество (в твердых сплавах) до 90-95% [19, 25].

Износостойкие чугуны, содержащие специальные карбиды хрома, в реальных условиях эксплуатации при абразивном износе показали преимущество перед чугунами, содержащими карбиды цементитного типа. Так же большое распространение в промышленности получили легированные белые чугуны с мартенситной матрицей типа «Нихард» [7, 26, 27]. Данные чугуны имею следующий химический состав мас. %: 2,8-3,2 C, 1,4-2,5 Cr, 0,4-0,7 Mn, 0,4-0,7Si, а также легирующие элементы, мас.%: 3,5-4,75 Ni и до 1,5 Cu, обеспечивающих мартенситную металлическую матрицу.

Рост износостойкости при повышении содержании хрома происходит в результате замены карбидов Me_3C карбидами Me_7C_3 . При содержании хрома до 7 мас.% в карбиде цементитного типа замещение атомов железа хромом не приводит к увеличению износостойкости. При увеличении концентрации хрома более 8 мас.% помимо карбидов цементитного типа (Fe,Cr)₃C начинают образовываться тригональные карбиды хрома (Fe,Cr)₇C₃, концентрация которых растет по мере увеличения количества хрома [4, 28, 27, 29, 31, 32]. Максимальная износостойкость хромистого чугуна достигается при полной замене карбидов цементитного типа на тригональные карбиды хрома, что происходит при увеличении содержания хрома более 17 мас.% [4].

Оптимальной концентрацией для получения высокой износостойкости белого чугуна, содержащего более 3,0 мас.% С, является 13-20 мас.% хрома. Наибольшие показатели прочностных свойств имеют сплавы эвтектического состава, содержащие 15-18 мас.% хрома [4, 7, 26, 27]. При дальнейшем увеличении концентрации хрома более 23 мас.% и соотношении [Cr]/[C]>15 ведет к эвтектическому распаду жидкости с образованием аустенита и кубического карбида хрома (Fe,Cr)₂₃C₆ [4, 33]. Особенности морфологии данной эвтектики до настоящего момента практически не изучены. Следует лишь отметить, что чугуны подобного типа не содержат характерные черты эвтектики с карбидами тригонального типа, а именно – розеточное строение в поперечных сечениях эвтектических колоний, а также вытянутость колоний вдоль оси базового карбида [4]. Данные чугуны получили применение в условиях коррозионно-абразивного износа.

В высокохромистых белых чугунах с отношением [Cr]/[C]=3-10 количество карбидов (Fe,Cr)₇C₃ можно описать линейным уравнением: K(%)=12,33·C+0,55·Cr-15,2 [34,35].

Авторы следующих работ [36, 37] утверждают, что износостойкость многих материалов определяется их твердостью и не зависит от их структурного состояния. Но по результатам многочисленных испытаний белый чугунов подтверждений этому получить не удалось. Изменение концентрации 3 мас.% мас.% углерода ОТ ДО 4 увеличивает износостойкость в 3 раза, а твердость HRC на 6%. Следовательно, на износостойкость белых чугунов влияют не только твердость структурных составляющих, но и их количество, а также размеры, форма и свойства [4, 38, 39].

В работе [40] установлено влияние вида и количества карбидов на интенсивность истирания сталей и чугунов, имеющих стабильную аустенитную основу. К примеру, специальные карбиды ванадия и ниобия, в сравнении с карбидами (Fe,Cr)₃C и (Fe,Cr)₇C₃, входящими в состав чугуна, имеют лучшие показатели износостойкости и их количества требуется в 2 раза меньше (~15%). Тем не менее увеличивать количество карбидов целесообразно только в доэвтектических чугунах, это связано с тем, что в заэвтектических чугунах первичные карбиды достаточно хрупкие и массивные. В процессе работы они могут откалывается и выкрашиваться, тем самым увеличивая износ детали. Как следствие, эвтектическим составам чугуна соответствуют максимумы кривых износостойкости.

Также размеры карбидов влияют на износостойкость чугуна. В результате ускорение кристаллизации расплава происходит измельчение карбидных включений, что приводит к росту износостойкости [41]. Большую роль оказывает и форма карбидов (изолированные карбидные включения интенсивнее повышают износостойкость) [25].

Не меньшую роль в повышении износостойкости в белых чугунах играет металлическая основа. В работе [28] говориться, что металлическая матрица износостойкой наплавки должна обладать следующими свойствами: высокая прочность, чтобы препятствовать разрушению при нагрузках; вязкость, чтобы сопротивляться выкрашиванию карбидов; износостойкой, чтобы сопротивляться износу. Оптимальным видом металлической основы является аустенитно-мартенситная матрица, ввиду того, что мартенсит хорошо сопротивляется износу, а вязкая составляющая – аустенит, препятствует выкрашиванию карбидов.

мартенситной абразивной Сплавы основой обладают c высокой [40, 42]. износостойкостью Мартенситная также целесообразно матрица использовать в тех случаях, когда характер износа приближается к эрозии. Аустенитная матрица эффективна при высоких давлениях и ударах абразива при [43]. больших атаки Иными словами углах структура гетерогенных износостойких сплавов должна состоять из твердых фаз, располагающихся на изнашиваемой поверхности детали в виде мелких изолированных включений, расположенных в более мягкой, но прочной и вязкой основе [44]. Данный принцип соответствует правилу Шарпи, установленному для антифрикционных сплавов. Ввиду большего износа мягкой составляющей структуры над ней будут возвышаться участки с твердой составляющей.

Микроструктура, соответствующая правилу Шарпи, может иметь два вида пространственного расположения твердой составляющей: изолированных друг от друга «островков» или непрерывной решетки (формируемой ветвями дендридного скелета). В оригинальной форме правило Шарпи толковалось только к структурам типа «островок-матрица». Тем не менее, используя это правило для гетерогенных сплавов с повышенными свойствами (прочность, износостойкость и вязкость) необходимо иметь ввиду и вариант «решетка-матрица». Данный вариант позволяет получить оптимальный вариант структуры поверхности изнашивания, а также объемного армирования сплава, структура которого имеет

микрокомпозиции (в виде армированных эвтектических колоний). Повышение свойств при подобной структуре получило название «композиционное упрочнение» [44, 45, 46].

1.2.1.3. Влияние легирующих элементов на износостойкость белого чугуна

Легирование и модифицирование являются важнейшими методами управления процессами формирования структуры и свойств отливок из белого чугуна [19]. Данные методы позволяют получать однородную микроструктуру продуктов распада переохлажденного аустенита в различных сечениях отливки, измельчать первичные структурные составляющие, а также образовывать новые фазы с высокими механическими свойствами.

Далее будет рассмотрено влияние различных элементов, добавляемых в составы сплавов белых чугунов, на структуру и свойства. Легирующие элементы во многом определяют типы карбидов и металлическую основу сплава, одним из важнейших элементов является хром.

<u>Хром.</u> У хрома, как у легирующего элемента, входящего в сплавы Fe-C-Cr, имеются две важные особенности: образование карбидов и ограничение γ – области. Также важную роль играет способность хрома к образованию карбидов не только цементитного типа, но и других специальных карбидов хрома, что обусловлено высоким сродством хрома к углероду.

Из диаграммы Fe-C-Cr видно, что для образования карбидов (Fe,Cr)₇C₃ и (Fe,Cr)₂₃C₆ при высоких концентрациях углерода в сплаве требуется большее количество хрома. Для того, чтобы, при концентрации углерода менее 1 мас.%, не образовывались карбиды цементитного достаточно 5-6 мас.% Cr и не меньше 7-8 мас.% Cr необходимо при 2 мас.% C. Линия предельной растворимости карбидов в аустените вместе с эвтектоидной точкой сдвигаются в сторону меньших концентраций углерода, вызванная уменьшением растворимости углерода в аустените и под действием легирования хромом, как следствие γ – область сужается.

Хром уменьшает концентрацию углерода в эвтектике и приводит к расширению и возрастанию интервала температур эвтектического равновесия. Система [3] содержит три области эвтектически-перетектического равновесия: 1) при 1275 °C - Ф+А+К₁+L; 2) при 1225 °C - А+К₁+К₂+L; 3) А+Ц+К₂+L при 1175 °C. И две области эвтектоидно-перитектоидного равновесия: при 795°C - Φ+A+K₁+K₂ и при 760°C - Φ+A+Ц+К₂.

В структуре белых чугунов, обогащенных большим количеством хрома, содержит разобщенные тригональные карбиды К₂, которые обладают большей вязкостью, в отличие от низколегированных карбидов К1, образующих непрерывную карбидную фазу[19].

Твердость тригональных карбидов Ме₇C₃ значительно выше, чем у цементита, что также повышает износостойкость сплава. При повышении концентрации хрома более 20 мас.% в структуре образуется эвтектика на основе $Me_{23}C_6$ [47], кубического карбида хрома ПО твердости уступающего тригональному карбиду Ме₇С₃. При больших значениях легирующих присадок происходит замена ферритом аустенита в эвтектических колониях. Вследствие этого сопротивляемость абразивному износу у высокохромистых чугунах, при появлении эвтектики на основе карбидов Ме₂₃С₆, снижается. Тем не менее высокохромистый феррит в структуре эвтектики матрицы существенно повышает сопротивляемость чугуна к коррозии и абразивно-коррозионному износу.

Хром неоднозначно влияет на металлическую основу чугуна: с одной стороны он способствует стабилизации феррита ($Fe_{\gamma} \rightarrow Fe_{\alpha}$), с другой стороны замедляет диффузионные процессы, тем самым затрудняя распад аустенита. Хром также замедляет перлитное и бейнитное превращения аустенита, более того, при соотношении Cr/C>5, превращение становиться невозможным. Хром повышает температуру начала мартенситного превращения, но при этом происходит снижение твердости мартенсита [34]. Так же происходит обеднение хромом околокарбидной зоны металлической основы [48].

Морфология эвтектики на основе тригонального карбида описана в работах авторов [49, 50, 51]. Стереометрический анализ показал [52],что развитие

аустенитно-хромисто-карбидной эвтектики γ +(Fe,Cr)₇C₃ происходит в базовом стрежне тригонального карбида (Fe,Cr)₇C₃, который является осью колонии. Ответвления стержневого карбида растут преимущественно вдоль оси и меньше в радиальных направлениях, промежутки между ними заполняет кристаллизующийся эвтектический аустенит. Колония γ +(Fe,Cr)₇C₃ представляет собой кристалл тригонального карбида, разветвленный в аустенитной матрице, по форме напоминающей цилиндр (рисунок 1.1).

В работе [54] Ю.Н. Таран, основываясь на модели эвтектической колонии, как бикристаллического образования, вводит взамен существующих определений эвтектических фаз понятия о матричной и разветвленной фазах.

Во время снижения температуры в эвтектическом интервале происходит обеднение жидкости хромом и обогащение углеродом. При достижении концентрации 15-20 мас.% хрома, входящего в эвтектические карбиды, эвтектическая кристаллизация идет по реакции Ж→γ+Ме₃С [55].



Рисунок 1.1 - Схема формирования эвтектической колонии в высокохромистом чугуне [53]

Для деталей, работающих в условиях абразивного и гидроабразивного износа, наиболее оптимальной структурой металлической основы является мартенсит с включениями карбидов точечного вида, имеющих микротвердость 790-850 кгс/мм². Обеспечение подобной структуры в отливках из хромистых

чугунов осуществляется с помощью закалки на воздухе при 930-950°С с дальнейшим отпуском при 200°С в течение 2 часов [56].

Ванадий. Особенностью аустенитно-ванадиево-карбидной эвтектики В ванадиевых белых чугунах (A+VC) является полностью инвертированная К TOMV же В подобных чугунах карбид структура. ванадия имеет нестехиометрический состав, соответствующий интервалу в формуле VC_{0.88-075}. Как правило подобные нестехиометрические карбиды принято обозначать формулой MeC. При кристаллизации карбид ванадия формирует прочный дендритный каркас, который располагается внутри более мягкой, вязкой и эластичной оболочки, в состав которой входит аустенит или продукты его распада. В плоскости шлифа карбидная фаза представляет собой пластины и иглы, при этом аустенит образует непрерывную матричную фазу. Карбидная фаза формирует мелкие, изолированные друг от друга включения и армирующие матрицу колонии. Организованная подобным образом структура аустенитнокарбидной эвтектики позволяет обеспечить сочетание высоких механических и эксплуатационных свойств белого чугуна (износостойкость, прочность, ударную вязкость, трещиноустойчивость и др.).

Большое количество исследований ванадиевых чугунов посвятили В.А. Шалашов, Г.Н. Сильман, А.А. Жуков и др. [57]. Для предотвращения выделения цементита необходимо уменьшить содержание углерода до 2,2 мас.% в ванадиевом чугуне при 6 мас.% V. По результатам проведенных исследований были получены следующие выводы:

- для литого ванадиевого чугуна максимальная рабочая температура не должна превышать 100°С;

- чугун с концентрацией ванадия 6 мас.% и углерода 2,23-2,8 мас.% обладает высоким сопротивлением абразивному износу, но для крупных отливок необходимо поддерживать количество углерода на нижнем пределе;

- максимальное сопротивление износу создается лишь в результате термообработки, позволяющей получить мартенситную или аустенитную структуру металлической основы. Высокие значения износостойкости аустенита

достигаются в результате упрочнения в процессе изнашивания, при этом происходит повышение микротвердости до 1300-1500 H_µ;

- при концентрации 6 мас.% вандия, благодаря хорошей жидкотекучести, наиболее оптимальной температурой заливки чугуна является 1300°С;

- обработка ванадиевого чугуна, ввиду наличия карбидов ванадия, сильно затруднена, даже при снижении твердости до 30 HRC после отжига при температуре 690°C;

- высокое сопротивление износу чугуну с концентрацией ванадия 6 мас.% создают карбиды ванадия, микротвердость которых составляет 2010-2800 H_µ.

Ni. Si. Al), Графитизирующие элементы (Cu, повышающие темодинамическую активность углерода, снижают растворимость в расплаве карбидов ванадия, а также ванадия в аустените, чем уменьшают критическое содержание ванадия в чугуне, которое обеспечивает инверсию микроструктуры. Карбидообразующие элементы (Mn, Cr, Mo дp.), наоборот понижают растворимость ванадия в расплаве и аустените, в результате чего повышается критическое содержание ванадия в расплаве чугуна и происходит образование перенасыщенного аустенита и его распад во время медленного охлаждения или отпуска. Из чего можно сделать вывод, что применение дополнительных карбидообразующих элементов позволяет обеспечить повышение прочности, твердости, а так же износостойкости и теплостойкости.

Авторы работы [59] установили влияние ванадия концентрации 5-7 мас.% на изностойкость легированных 15 мас.% хромом чугунов. Наиболее оптимальная структура чугуна была достигнута при концентрации хрома 6 мас.% и ванадия 5-7 мас.%. Структура представляла собой ванадиево-хромистую эвтектику «розеточного» типа, так называемой «коралловой» эвтектики. Металлическая структура подобных чугунов представлена перлитом с шаровидными карбидами. Во избежание формирования хрупких заэвтектических карбидов пластинчатой формы, концентрация углерода не должна быть выше 2,9 мас.%. Чугуны с концентрацией хрома и ванадия, равной 15 мас.%, показали практически одинаковые значения ударной вязкости, из чего можно сделать вывод, что

ванадий, как легирующий элемент, не так эффективен как хром. Наиболее оптимальная износостойкость была получена в литом мартенситном чугуне следующего состава: 12 мас.% Cr, 4 мас.% V, 3 мас.% Мо.

Достоинства хромистых и ванадиевых чугунов могут быть объединены при комплексном легировании белого чугуна оптимальными количеством хрома и ванадия. Это способствует образованию в структуре чугуна двух карбидных фаз: комплексного тригонального карбида (Fe,Cr)₇C₃ и карбида ванадия VC. При кристаллизации формируются две двойные эвтектики (A+ VC и A+Me₇C₃,) и одна тройная (A+VC+Me₇C₃,) [60].

<u>Марганец.</u> В работе [43] было проведено исследование влияния марганца на первичную структуру белого чугуна. При повышении концентрации марганца в чугуне увеличивалась доля карбидов в эвтектической колонии. Крупные карбидные платины в структуре чугуна начинали появляться при количестве марганца 25-35 мас.%. Эвтектических структурных составляющих на базе кубического ($Me_{23}C_6$) или гексогонального (Me_7C_3) карбида марганца при концентрации марганца до 50 мас.% не было обнаружено. Ввиду того, что поверхность марганцевого цементита сильно искажена, рост эвтектического аустенита начинает происходить не на плоской поверхности, а на дне канавок, впадин и других неровностей, в этих частях структуры расплав содержит меньшее количество углерода. Как следствие на достаточно крупных пластинах цементита возможно образование сразу нескольких эвтектических колоний. Это в свою очередь объясняет такое большое разнообразие форм эвтектических структур марганцевых чугунов. Выявление прямой ликвации марганца в цементитных пластинах доказывает концепцию послойного роста этих пластин [50].

Совместное легирование марганцем и молибденом позволяет добиться максимального увеличения прокаливаемости высокохромистого чугуна. Без марганца почти весь молибден образует карбиды и лишь малая его часть растворяется аустените, что препятствует перлитному превращению во время закалки [13]. Распределение молибдена в карбидах и матрице указывает на увеличение содержания его в карбидной фазе [61].

В работе [62] приводятся сравнения износостойкости в условиях абразивного износа марганцево-ниобиевых чугунов (20-23 мас.% Mn, 6-7 мас.% Nb, 2,3-2,8 мас.% С), марганцево-ванадиевых чугунов (21-23 мас.% Mn, 9 мас.% V, 2,8-2,9 мас.% С) и хромомарганцевых сталей (12-19 мас.% Mn, 13-18 мас.% Сг, 1,5-2,0 мас.% С). Полученные значения износостойкости, при равной площади, которую занимала карбидная фаза в структуре исследованных сплавов, оказались практически равны. Из этого авторы сделали вывод, что марганцево-хромистые карбиды, имеющие вытянутую форму, как и вязкая основа, в процессе износа срезаются абразивом. В то время как при столкновении мелких карбидов ниобия и ванадия с абразивом не происходит срезания и отрыва от материала детали, но при этом появляются трещины и сколы. Высокое сопротивление разрушению у карбидов ванадия и ниобия вызвана не только их компактной формой, но и величиной сил связи в карбиде и на границе раздела фаз, которое объясняется небольшими различиями в кристаллической решетке карбидов ванадия, ниобия и аустенитной матрицы.

<u>Молибден.</u> Данный элемент существенно повышает прокаливаемость высокохромистых чугунов. Структура металлической основы чугуна, в состав которого входят 3 мас.% С, 12-14 мас.% Сг и 0,3 мас.% Мо, после закалки на воздухе с 930°С, представляет собой феррито-карбидную смесь. С добавкой 1,5 мас.% Мо структура состоит из мартенита, аустенита и небольшого количества его продуктов распада. И только при концентрации молибдена, начиная с 2,6 мас.%, металлическая основа во всех сечениях состоит из мартенсита и аустенита [13]. Молибден увеличивает износостойкость чугунов, так как не только препятствует перлитному превращению, но способствует измельчению карбидов (Fe,Cr)₇C₃ [63].

никеля чугуне 4-5 мас.% обеспечивает Никель. Концентрация В максимальную твердость чугуна И мартенситно-аустенитную структуру. Увеличение содержания стабилизирует аустенит сохраняет никеля И значительную его часть в структуре. Чугун, состав которого содержит до 7 мас.% Ni, формирует неустойчивый наклепывающийся аустенит, а при дальнейшем

повышения количества никеля аустенит стабилизируется и теряет склонность к наклепу [34].

Никель и марганец улучшают прокаливаемость чугуна, но при этом снижают температуру начала мартенситного превращения: 1 мас.% Мп или Ni снижает М_н на ~ 40°C. Для хромистых чугунах, в состав которых входит повышенное содержание марганца или никеля, необходима длительная выдержка, чтобы обеспечить мартенситное превращение аустенита. Как следствие для подобных чугунов, обрабатываемых на мартенсит, требуется дополнительный отпуск после закалки.

<u>Бор.</u> Легирование бором является одним из способов повышения и износостойкости хромистых чугунов, так как при этом образуются высокотвердые боридные Me₂(B,C) и карбоборидные фазы Me₂₃(B, C)₆. Добавка в износостойкие хромистые и хромоникелевые сплавы даже малого количества бора (0,2 мас.%) значительно повышает их сопротивление износу, но из-за неравномерного распределения твердой боридной фазы снижается пластичность материала [64].

Исходя из всего вышесказанного, можно сделать вывод, что на сегодняшний день существует целый ряд сплавов, обладающих хорошей износостойкостью. Применяемые хромистые чугуны, можно разделить на две группы: с содержанием хрома до 9 мас.%, имеющие в структуре ледебурит и карбиды типа Me₃C, и с содержанием более 9 мас.%, имеющие в структуре эвтектики из карбидов Ме₇C₃. Сопротивление износу данных чугунов определяется износостойкостью карбидной фазы и металлической основы, иными словами наиболее оптимальная структура должна представлять собой карбиды типа Ме₇C₃ в мартенситной или аустенитной матрице [65, 66]. В качестве легирующих элементов, оказывающих влияние на механические и эксплуатационные свойства хромистых чугунов можно назвать Mo, Mn, Ni. Тем не менее добавка этих элементов существенно не увеличивает сопротивление износу хромистых чугунов [67].

1.2.2. Жаростойкость

1.2.2.1 Механизм и кинетика жаростойкости металлов

Жаростойкость чугуна (согласно ГОСТ 7769-63) характеризуется как способность сплава сопротивляться росту (не более 0,2%) и окалинообразованию (не более 0,5 г/(M^2 ·ч)) при заданной температуре в течение 150 ч. [68].

В работе [69] говорится, что одним из основных этапов окисления является адсорбция молекул кислорода из газовой среды атомами поверхности сплава. Во время адсорбции происходит выделение теплоты, вызывающей диссоциацию молекул кислорода на атомы. Данный процесс сопровождается ионизацией атомов и перераспределением электронов. Атомы с поверхности металла теряют электроны в результате окисления (Me \rightarrow Me²⁺+2e), в свою очередь атомы кислорода захватывают электроны в результате восстановления (O+2e \rightarrow O²⁻). Процесс заканчивается взаимодействием ионов (Me²⁺+O²⁻ \rightarrow MeO) с последующим образованием на поверхности продуктов реакции (окисной пленки), затрудняющих дальнейший процесс окисления.

Возможность самопроизвольного окисления задается законом изменения стандартного термодинамического потенциала реакции $Me^{2+}+O^{2-}\rightarrow MeO$ при текущей температуре или иными словами химическим сродством к кислороду. При $\Delta G^0_{\ T} < 0$ возможно окисление. К примеру, термодинамические потенциалы реакций образования Cr_2O_3 и NiO при температуре 298 К равны -40,5 и -24,1, а для реакций Au₂O и AgO при той же температуре равны +3 и +1,2.

Сопротивляемость окислению чугуна и стали формируется за счет образования на поверхности сплава окисных защитных пленок. Возможность образования подобных пленок зависит от упругой диссоциации окислов. При значении упругости диссоциации выше парциального давления кислорода в воздухе окисление происходить не будет. При упругости диссоциации ниже парциального давления кислорода в воздухе, металл начинает покрываться окисной пленкой (при условии, что окись не летучая). К элементам с низкой упругостью диссоциации окислов относятся Fe, Al, Si, Ni, Cr. Как следствие сплавы, содержащие эти элементы, постоянно покрыты окисной пленкой.

Большую роль в процессах окисления металлов и сплавов играют свойства окисной пленки. Также важное значение имеет целостность покрытия поверхности детали окисной пленкой и прочность сцепления окислов с металлом. Такие элементы Al, Cr и Si, будучи в составе чугуна, уменьшают вероятность появления окислов железа и формируют чистые окислы на собственной основе, которые, за счет более плотно упакованной кристаллической решетки, обладают высокой жаростойкость.

Предотвратить дальнейшее окисление сплава позволяют только плотные оксидные пленки, имеющие коэффициент объема ф, который равняется отношению объема моля оксида к грамм-атомов металла в пределах 1,0-2,5. Если ϕ <1, то оксид рыхлый и как следствие открыт доступ кислорода к поверхности металла. При ϕ >2,5 оксид растрескивается и осыпается с поверхности металла, открывая доступ кислороду для дальнейшего окисления. Это вызвано большими внутренними напряжениями, обусловленными разницей объемов оксида и металла.

Оксидные пленки, называемые «природными», формирующиеся на поверхности металла при температуре 25°С и при толщине в 3-10 нм обладают высокими защитными свойствами. Кристаллическая решетка этих пленок похожа на решетку металла. Во время нагрева увеличивается толщина оксида и изменяется его кристаллографическая структура, решетка оксида, прилегающего к металлу, и решетка самого металла отличаются друг от друга, но при этом имеют размерное и структурное соответствие.

Окислы металлов представляют собой промежуточные фазы с ионным видом связи. В решетках оксидов, по сравнению со стехиометрическим составом, может быть избыток ионов кислорода или металла. Его формируют вакансии в узлах кристаллической решетки из-за нехватки ионов металла или кислорода или сами ионы металла, расположенные в межузельных парах. Из этого можно сделать вывод о дефектности кристаллографической решетки оксидов переменного состава: с увеличением числа межузельных ионов и вакансий растет число дефектов, и защитные свойства оксидов уменьшается. К исключениям можно отнести оксиды CuO и Cr₂O₃, которые практически не содержат дефектов и обладают хорошими защитными свойствами.

В рыхлых оксидах скорость окисления высока, так как облегчен доступ ионов кислорода к поверхности металла. В плотных оксидах перемещение ионов затруднено и при различных температурах формирование окислов обеспечивается различными физическими процессами. При небольших температурах перемещение ионов осуществляется под действием электрического поля, возникающего вследствие перемещения электронов, от внутренней поверхности оксида к внешней. При высоких температурах процесс перемещения ионов обеспечивается диффузией вследствие разницы в количестве ионов металла на внешней и внутренней поверхности оксида. Скорость окисления во втором случае выше, чем в первом, но не так высока как в рыхлых оксидах. Скорость окисления оценивается по скорости изменяющейся массы металла (г/(см²·ч)) или толщины окисной пленки (мкм/ч).

1.2.2.2. Влияние различных факторов на жаростойкость

Жаростойкость (окалиностойкость) зависит от множества внешних и внутренних факторов. К внешним относят температуру, состав газовой среды и скорость ее движения, а так же парциальное давление окислителя. Увеличение парциального давления кислорода ускоряет процесс окисления металлов, образуя рыхлые оксиды и плотные оксиды с большим избытком кислорода.

К внутренним факторам относят химический состав металла, его структура и чистота обработки поверхности. Значительное влияние оказывает химический состав металла, так как он определяет кристаллическую структуру и защитные свойства оксида. Поверхности с малой шероховатостью окисляются с меньшей скоростью, ввиду того что оксиды равномерно распределяются по толщине и поэтому более прочно соединены с поверхностью металла. Основным требованием к легирующим на жаростойкость элементам является высокое химическое сродство кислороду, по сравнению со сродством основного металла. Как следствия такие металлы как Au, Ag и Pt нецелесообразно использовать при жаростойком легировании.

Повышенные значения жаростойкости у легированных чугунов основано на том, что легирующий элемент B, входя в решетку оксида основного металла A, уменьшает его дефектность. При этом формируется легированный оксид вида (AB)_nO_m. Металлы, оксиды которых имеют избыток ионов в межузлиях, необходимо легировать элементами, которые имеют большую валентность. При сохранении электронейтральности произойдет замена $3A^{2+}=2B^{3+}$ и произойдет уменьшение числа ионов металла в узлах решетки. Металлы, оксиды которых имеют недостаток межузельных ионов металла, необходимо легировать элементами, имеющими меньшую валентность. При этом будет происходить замена $A^{2+}=B^{2+}$ и уменьшится количество катионных вакансий.

Все чаще в современной промышленности находят применение детали из комплексно-легированных белых чугунов. Работа подобных деталей проходит в условиях абразивного изнашивания, высоких температур и агрессивного воздействия внешней среды. Чтобы увеличить срок службы таких деталей необходимо учитывать характер и протекающие процессы при взаимодействии с окружающей средой. Наличие в окружающей среде кислорода и других окислителей создают условия для формирования защитных окисных пленок, препятствующих дальнейшему развитию изнашивания.

1.2.2.3. Влияние химического состава и легирующих элементов на жароизносостойкость чугунов.

Высокие значения жаростойкости легированных железоуглеродистых сплавов объясняется тем, что легирующий элемент формирует свой собственный оксид вида B_mO_n, который, в отличие от оксида основного металла вида A_mO_n, обладает более высокими защитными свойствами. Легирующий элемент,

образующий в сплаве оксид, должен иметь большое химическое сродство к кислороду, его количество и диффузионная подвижность должны обеспечивать образование оксидной пленки по всей окисляемой поверхности. При этом окисная пленка должна быть плотной, не растрескиваться, иметь малую электропроводность, высокие температуры плавления и сублимации, но при этом не создавать легкоплавкие эвтектики и собственные фазы.

<u>Углерод</u> в жароизносостойких чугунах связан в карбиды железа и легирующих элементов. Концентрация углерода в подобных чугунах колеблется в следующих пределах 1,7-3,6 мас.%.

Получение структур чугуна с полностью связанном углеродом значительно повышает окалиностойкость и ростоустойчивость [23].

<u>Марганец</u> в былых чугунах подавляет процесс графитизации и снижает рост чугуна [70].

<u>Кремний</u> в белом чугуне даже в незначительной концентрации резко снижает ростоустойчивость и окалиностойкость [71].

<u>Хром</u> является основным легирующим элементом в белых жароизносостойких чугунах. При добавке хрома в чугун происходит резкое увеличение жаростойкости, так как на поверхности детали формируется прочный и тугоплавкий оксид хрома Cr_2O_3 или оксиды шпинельного вида [1, 2]. В хромистых белых чугунах до 700°C не образуется вюстит (FeO), из чего можно сделать вывод о повышении температуры перехода FeO \rightarrow Cr₂O₃. Также хром положительно влияет на ростоустойчивоть чугуна за счет формирования ряда термостойких карбидов и полного прекращения процессов графитизации в белых чугунах [72].

В белом легированном чугуне, работающем при высоких температурах, происходят не только процессы окисления, но и процессы роста. Под явлением роста в металлах и сплавах понимают необратимое увеличение размеров деталей вызванные: распадом структурно-свободного и эвтектоидного цементита; накопление дефектов в матрице, ввиду попеременного растворения и выделения
графита при чередовании смен температур; наличием других фазовых превращений и окисления структурных составляющих чугуна.

Положительное воздействие хрома на ростоустойчивость белого чугуна заключается в повышении температуры распада эвтектоидного цементита и замедлении скорости его распада, иными словами хром стабилизирует цементит перлита. Помимо этого, хром снижает концентрацию связанного углерода в перлите, тем самым увеличивая образование стрктурно-свободных двойных карбидов хрома и железа, обладающих стойкостью при высоких температурах [68].

Никель, по сравнению с железом в окислительных средах, обладает более высокой жаростойкостью. На основе никеля формируется оксид NiO, имеющий, по сравнению с вюстидом FeO, мало вакансий в структуре, что осложняет диффузионные процессы.

Применение никеля для легирования чугуна с целью повышения ростоустойчивости и окалиноустойчивости в высоких концентрациях нецелесообразно, ввиду сравнительно малой стойкости формируемой им оксидной пленки и дороговизны этого материала. Помимо этого никелевый аустренит стоек не во всех газовых средах.

<u>Титан</u> повышает износостойкость белого чугуна [73, 74, 75, 76], но, являясь сильным графитизатором, при увеличении концентрации более 1,0 мас.% негативно сказывается на ростоустойчивости и способствует дальнейшему окислению.

<u>Ванадий</u>, при легировании белого чугуна, негативно влияет на жаростойкость, так как формирует оксиды с низкой температурой плавления и испарения [77]. Помимо этого ванадий образует пористую, рыхлую окалину, не обладающую защитными свойствами, и легко сублимирующуюся оксидную пленку.

<u>Молибден</u> оказывает аналогичное ванадию влияние на жаростойкость.

<u>Алюминий</u>, оказывает положительное влияние на жаростойкость чугунов. При легировании алюминием более 2,0 мас.% комплексно-легированных белых чугунов приводит к значительному повышению жаростойкости [78]. При концентрации алюминия до 2 мас.% происходит увеличение содержания вакансий в окалине, так как идет частичное замещение двухвалентных атомов железа и никеля трехвалентными атомами алюминия, что приводит к ускорению диффузии кислорода с поверхностью металла. При легировании чугуна алюминием в пределах 2,5-3,5 мас.% приводит к существенному увеличению окалиностойкости, ввиду формирования на поверхности металла собственного стабильного оксида Al₂O₃ и шпинели FeO(Cr₂O₃Al₂O₃) [79].

<u>Ниобий</u> в белых чугунах формирует самостоятельные и сложные карбиды. Подобные карбиды имеют высокую термическую стойкость и низкую скорость коагуляции, но при этом обладают способностью сохранять механические свойства при высоких температурах достаточно продолжительное время, что способствует увеличению жаростойкости и изностосойкости.

1.2.3. Коррозионностойкость

Элекрохимическая коррозия воздействует чаще других на чугуны. Подобный вид коррозии существует в контактирующих металлах с разными «потенциалами растворения» или В сплавах, содержащих В структуре неравномерно распределенные металлические включения, примеси или другие физические или химические неоднородности, имеющие различные «потенциалы растворения». В подобных случаях формирующиеся продукты коррозии образуются в местах действия гальванических пар и не обеспечивают защиту от дальнейшего разрушения.

В структуре высоколегированных чугунов образуются гальванические пары между карбидами и металлической основой. Легированный чугун, обладая достаточно неоднородной структурой, способствующей развитию коррозионного процесса, имеет высокие значения коррозионостойкостью в некоторых видах агрессивных сред. Кроме того железоуглеродистые сплавы, легированные большим содержанием хрома и кремния, имеют способность пассивироваться.

Кремний снижает стойкость чугуна к коррозии при концентрации до 3,5 мас.%. Причиной тому увеличение дисперсности и количества структурных составляющих металлической основы. Чугун, подвергнутый термической обработке (закалка и отпуск при 300-400°С), содержит сильно дисперсную структуру. Испытания образцов в 50%-ом растворе соляной кислоты, показали снижение коррозионностойкости в несколько раз, в сравнении с чугуном в литом состоянии [68]. При дальнейшем высокотемпературном отпуске чугуна при 650-700°С стойкость к коррозии снова начала повышаться.

В химической промышленности используются в основном высокохромистые сплавы с низким содержанием углерода. Высокие показатели коррозионной стойкости хромистых чугунов объясняется формированием пассивирующей пленки на поверхности деталей. При воздействии более сильных окисляющих реагентов пассивность происходит при меньшей концентрации хрома, а при менее сильных реагентах – при большей концентрации. Минимальная концентрация хрома в твердом растворе сплавов, не содержащих углерод, должна быть в пределах 13-16 мас.%. Для определения необходимого количества хрома принято считать по следующему соотношению: на 1 мас.% С должно быть ~10 мас.% Сг.

1.3. Раскисление и модифицирование хромистого белого чугуна

Высокохромистый чугун с 12...22 мас.% Сг является основным материалом изготовления быстроизнашивающихся деталей дробеметного для И горнодобывающего оборудования. Такой чугун выплавляют обычно В индукционных печах, однако из-за окисления он проявляет повышенную склонность к пленообразованию. Так как феррохром добавляют в чугун перед расплавлением вместе с шихтой, происходит образование пленочных включений $FeCr_2O_4$, сохраняющихся в отливках [80].

Значительное снижение угара и окисление хрома, как показали исследования [80, 81, 82], достигается при вводе феррохрома в расплав при 1500-

39

1550°С. Применяющееся раскисление расплава FeSi и FeTi приводит К загрязнению отливок силикатами сложного состава, карбидонитридами И карбидосульфидами титана, располагающимися, как правило, по границам зерен [1, 2]. В исследованиях [80] было показано, что содержание кремния выше 0,5...0,7 мас.% вредно, так как наблюдается резкое снижение износостойкости лопастей дробеметного аппарата. Загрязненность отливок возрастает, в структуре обнаруживаются неметаллические включения FeSiO₄ (фаялит); FeSiO3 (гранерит); MnSiO3 (Метасиликат марганца(II)). Наличие включений указанных составов было доказано рентгеноструктурным и локальным микрорентгеноспектральным анализами. В связи с повышенной усадкой, которая составляет 7,8%, в приливах тонкостенных отливок лопастей, импеллеров, распределительных камер, плит защиты всегда наблюдается усадочная рыхлость. Как было установлено микрорентгеноспектральным анализом, стенки этой рыхлости покрыты слоем оксисульфосилитов, имеющих невысокую температуру плавления 1130...1170°С и кристаллизации дендритов аустенита выделяющихся при В межосном пространстве. В приливах и утолщениях отливок всегда наблюдается одиночные газовые пузыри овальной формы и включений типа (Mn, Fe)O и (MnFe)S.

Таким образом, очистка расплава высокохромистого чугуна от плен, неметаллических включений, газов является насущной задачей получения качественных деталей дробеметных аппаратов.

По заводской технологии (завод «Амуртехмаш») в качестве раскислителей применялись ферротитан и алюминий. В связи с этим исследовалось влиянияе различных раскислителей (Ті, Аl, СИМИШ-1, ЖКМК-6, ФЦМ-6) на качество и свойства отливок [80].

Раскисление кремнием не может быть рекомендовано в связи с уменьшением активности кремния от температуры как раскислителя и переходом в металл дополнительно еще 0,15 мас.% Si. При этом твердость, HRC, прочность σ_в и износостойкость И чугуна снижаются (рисунок 1.2). Раскисление расплава ферротитаном приводит загрязнению карбонитридами к чугуна И карбосульфонитридами титана, подтверждается что данными

рентгенноспектрального микроанализа. Кроме того, при раскислении алюминием или ферротитаном, содержащими до 10 мас.% Al и 7 мас.% Si, в структуре отливок образуются не успевшие всплыть дисперсные соединения nAl_2O_3 и $mSiO_2$ (алюмосиликаты), выкрашивающиеся при ударно-абразивном износе.



Рисунок 1.2 - Зависимость эксплуатационных свойств высокохромистых чугунов от содержания кремния

Положительное влияние на структуру и свойства хромистого чугуна оказывает безкремнистые лигатуры ФЦМ-6 и ИПЛ АН УССР. Наиболее эффективным является раскисление хромистого чугуна лигатурой ФЦМ-6, содержащей по мас.%: 40-50 Се, 5-7 Mg, 18-25 La, 10-12 Nd, 5-7 Pr, не более 10 Fe.

Анализ загрязненности по неметаллическим включениям показал, что наиболее чистым оказался чугун с присадкой 0,3 мас.% ФЦМ-6 (таблица 1.1).

Износостойкость лопастей из модифицированного чугуна изучалась на дробеметной камере 42216 производительностью 250 кг/мин. Стойкость лопастей из модифицированного чугуна (0,2-0,3 мас.% ФЦМ-6) составила 60-75 ч., в то время как стойкость немодифицированных лопастей – 20-25 ч.

При введении в расплав избыточного для раскисления количества лигатуры значения прочности хромистых чугунов резко снижаются по причине ослабляющего влияния межкристаллидных прослоек неметаллическими включениями оксидов РЗМ и Mg. Скорость износа лопастей резко увеличивается [1], таблица 1.2.

Призодика ФІМ 6	Количество	Количественный состав					
присадка ФЦМ-0,	неметаллических	включений, мас.%					
Mac. / 0	включений, мас.%	Cr2O3	La ₂ O ₃	MgS, CeS			
0	0,075	80	-	-			
0,1	0,050	67	12	11			
0,15	0,025	30	45	25			
0,20	0,018	28	47	25			
0,25	0,01	20	58	24			
0,30.	0,008	9	67	24			
0,35	0,030	-	48	52			
0,50	0,085		26	74			

Таблица 1.1 - Количество неметаллических включений от величины добавки ФЦМ-6

В модифицированном чугуне (0,2-0,3 мас.% ФЦМ-6) после закалки с 930°С и отпуска при 200°С хром распределяется между карбидами и матрицей более равномерно, чем у отливок из немодифицированного чугуна. Коэффициенты распределения K_{Cr} =3,0 и K_{Cr} =3,4 соответственно. Модифицированный чугун отличается более равномерным распределением углерода в матрице, в результате чего тормозится выделение карбидов цементитного типа (Fe,Cr)₃C, которые выкрашиваются при ударах дроби, так как имеют слоистое строение.

РЗМ, входящий в состав лигатуры ФЦМ-6, образуют неметаллические включения оксисульфидного типа, содержащие до 40-50 мас.% Се и La, что соответствует соединениям (CeO)₂S и (LaO)₂S (10-12 мас.% S).

Топография этих включений в отраженных электронах свидетельствует о том, что оксисульфиды адсорбируясь на пленках Cr_2O_3 удаляют их из жидкого металла. При этом уменьшается газосодержание хромистого чугуна (таблица 1.3). При оптимальной добавке ФЦМ-6 (0,2-0,3 мас.%) содержание кислорода уменьшается с 0,009 до 0,0025 мас.% и серы от 0,06 до 0,025-0,03 мас.%, а жидкотекучесть возрастает от 475 до 780 мм при температуре заливки 1450°С.

Tat	5лица 1.	2 - Влияние	модифі	ицирования	высокохр	омистых	чугунов	на
механиче	еские св	ойства и из	нососто	йкость				

Химический состав, мас.%								Вид и Механически			Скорость			
С	Cr	Si	Mn	Ni	Мо	V	Ti	S	Р	количество введенной присадки, мас.%	е сн со со	зоис пито стоя f, мм	тва в м нии HRC	износа лопастей, г/ч (10 ⁻⁶ кг/с)
3,14	15,0	0,96	0,41	0,42	0,28	0,36	0,037	0,06	0,1	-	385	2,0	49	9.2 (2.548)
2,84	15,6	0,7	0,45	0,6	0,4	0,38	0,04	0,04	0,08	0,1 ФЦМ-6	540	2,0	48	6,5 (1.801)
2,87	15,2	0,72	0,47	0,6	0,35	0,40	0,038	0,032	0,08	0,15 ФЦМ-6	595	2,0	48	5,0 (1.385)
2,87	15,8	0,7	0,51	0,48	0,36	0,45	0,037	0,03	0,08	0,20 ФЦМ-6	775	2,0	47	3.4 (0.942)
2,94	14,5	0,8	0,51	0,50	0,38	0,45	0,03	0,028	0,08	0,30 ФЦМ-6	780	2,0	48	2.8 (0,776)
2,90	14,5	0,79	0,46	0,62	0,38	0,39	0,045	0,030	0,08	0,35 ФЦМ-6	720	2,0	47	4,5 (1,247)
2,91	15,2	0,8	0,47	0,60	0,40	0,40	0,04	0,020	0,09	0,4 ФЦМ	680	2,0	48	6.1 (1.690)
2.85	15,2	0,75	0,5	0,58	0,44	0,42	-	0,015	0,09	0,5 ФЦМ	630	2,0	50	8,0 (2.216)

Таблица 1.3 - Влияние раскислений на газосодержание и жидкотекучесть хромистых чугунов

D 0/	Газ	зы, мас.	%	Жидкотекучесть при		
Раскислители, мас.%	O_2	H_2	N_2	1430°С, мм		
-	0,009	0,0005	0,006	475		
0,35 алюминия	0,007	0,0004	0,007	520		
0,4 TiO ₂	0,0055	0,0003	0,006	580		
0,17 СИМИШ-1+0,17 ЖКМК-6	0,0045	0,0003	0,006	650		
0,20 ФЦМ-6	0,0025	0,0003	0,004	780		

С целью определения оптимальной добавки лигатуры ФЦМ-6 дополнительно исследовалось её влияние на плотность расплавов, процессы кристаллизации, структурообразования и износостойкости высокохромистого чугуна следующего состава, мас.%: 3,1 C; 0,7 Si; 0,5 Mn; 17,6 Cr; 0,25 V; 0,22 Mo; 0,45 Ni. Добавку лигатуры варьировали от 0,2 до 0,8 мас.%. Плавку проводили в среде чистого аргона на установке «Параболоид – 4М» при 1500°С.

Модифицирование хромистого чугуна в количестве 0,2 мас.% способствует росту твердости в литом и термообработанном состояниях, снижению плотности при 20°С и скорости износа литья (рисунок 1.3).



Рисунок 1.3 - Влияние лигатур на эксплуатационные

свойства высокохромистых чугунов.

1 – чугун, модифицированный ФЦМ-6 (литое состояние);

2 – чугун, модифицированный ИПЛ АН УССР (литое состояние);

3 – чугун, модифицированный ФЦМ-6 (термообработанное состояние);

4 – чугун, модифицированный ИПЛ АН УССР (термообработанное состояние).

У модифицированных чугунов больше эвтектических карбидов и равномерно распределены структурные составляющие в литом и термообработанном состояниях по сравнению с исходным. При 0,2 мас.% ФЦМ-6 структура наиболее дисперсна.

Кристаллизация хромистых чугунов начинается с выделения первичного аустенита в точке t_{π} (рисунок 1.4), плотность расплавов возрастает в интервале t_{π} и t_1 по мере роста количества кристаллизованного аустенита, оставшаяся часть жидкости обогащается углеродом и хромом и при t_1 темп кристаллизации аустенита снижается, а в интервале t_2 - t_4 протекает эвтектически-перитектическая реакция с образованием структуры A+K₂.

Анализируя политермы плотности и термограммы модифицированных хромистых чугунов, можно заключить, что при оптимальной добавке лигатуры (0,2 мас.%) наблюдается максимальные температуры начала кристаллизации избыточного аустенита t_n , эвтектики t_2 и перитектики t_3 и t_4 и максимальное сужение интервала кристаллизации аустенита (t_n - t_1) и расширение интервала эвтектической кристаллизации (t_2 - t_4).

Таким образом, максимальное уменьшение значений кристаллизационных параметров, температурного интервала кристаллизации избыточного аустенита и максимальное расширение температурного интервала эвтектическиперитектического превращения свидетельствует о росте количества карбидной фазы К₂ при 0,2 мас.% лигатуры, что является причиной минимальной плотности при 20°C и повышения износостойкости чугуна (рисунок 1.4).

Аналогичное модифицирующее действие оказывает продувка сплава аргоном (рисунок 1.3). При этом значения кристаллизационных параметров снижаются по сравнению с исходным чугуном. Скорость износа уменьшается.

Анализ изотерм плотности жидких чугунов показал, что при вводе определенного количества лигатуры (0,2 мас.%) наблюдалось максимальное повышение плотности расплавов, что можно объяснить её раскисляющим действием. При дальнейшем увеличении количества введенной лигатуры значение плотности уменьшаются (рисунок 1.5).



Рисунок 1.4 - Политермы плотности высокохромистых чугунов,



Рисунок 1.5 - Изотермы плотности жидких высокохромистых чугунов, легированных лигатурой ФЦМ-6

1.4. Электроимпульсная обработка расплава для повышения свойств серых и высокопрочных чугунов с шаровидным графитом

В работах авторов [97, 98, 99] представлены результаты исследования влияния электроимпульсной обработки расплава наносекундными электромагнитными импульсами (НЭМИ) на процессы кристаллизации и структурообразования, физико-механические и эксплуатационные свойства серых, модифицированных кремнием чугунов и высокопрочных чугунов с шаровидным графитом.

Было установлено [100], что увеличение времени облучения расплава НЭМИ способствует повышению температуры начала кристаллизации избыточного аустенита t_n и снижению температуры начала эвтектического и эвтектоидного превращения. Продолжительность кристаллизации аустенита и эвтектики возрастает по мере увеличения продолжительности облучения расплава НЭМИ до 20 мин. Время кристаллизации эвтектоида уменьшается. Графитные включения до 15-минуного облучения расплава чугуна НЭМИ (мас.%: 3,7 С; 1,0 Si; 0,5 Mn; 0,1 S и P) измельчаются и их количество уменьшается. Вместе с точечными графитными включениями при 20-минутном облучении расплава НЭМИ кристаллизуется ледебуритная эвтектика. Твердость чугуна, обработанного в жидком состоянии НЭМИ, изменяется по экстремальной зависимости с минимум её значения при 10-минутном облучении. Существует прямая корреляция твердости чугуна с микротвердостью металлической основы и её плотностью. При оптимальном времени облучения расплава НЭМИ (10 мин.) наблюдаются максимумы теплопроводности и коррозионностойкости, а также минимумы износостойкости и плотности [100].

В ходе работы [101] было установлено, что под воздействием НЭМИ резко увеличивается растворимость марганца в избыточном аустените и снижается растворимость в нем кремния и углерода. Это приводит к снижению содержания углерода и кремния в расплаве и кристаллизации эвтектики. При увеличении содержания кремния в чугуне и меньшем времени облучения расплава достигается его эвтектический состав. По мере увеличения продолжительности облучения расплава НЭМИ размеры графитных включений пластинчатой формы увеличиваются до 20-минутного облучения расплава НЭМИ в чугуне с 1,0 мас.% ФС45 до 15-минутного облучения НЭМИ в чугуне с 2,0 мас.% ФС45 и 10-минутного облучения расплава НЭМИ с 3,0 мас.% ФС45. При дальнейшем увеличении времени облучения расплава наблюдается измельчение графитной фазы.

В работе [102] установлено, что для увеличения физико-механических и эксплуатационных свойств чугунов, модифицированных кремнием, необходима облучения определенная продолжительность расплавов: для достижения максимальной теплопроводности она должна соответствовать 15 минутам; теплопроводность чугуна при этом повышается в 1,5-1,6 раз; для повышения плотности модифицированных 1,0-2,0 мас.% ФС45 чугунов необходимо их облучение в течение 20-25 минут; чугунов модифицированных 3,0 мас.% ФС45 – 5 мин. Для повышения коррозионностойкости модифицированных 1,0 и 3,0 мас.% ФС45 чугунов продолжительность облучения должна соответствовать 5 минутам, а чугунов с 2,0 мас.% ФС45 – 20-25 минутам. Увеличение длительности облучения расплавов положительно влияет на твердость и износостойкость модифицированных чугунов.

Твердость и относительная износостойкость увеличиваются в 1,23 и 1,44 раза при 25-минутном облучении. Облучение расплава повышает окалиностойкость модифицированных чугунов, особенно с 2,0 и 3,0 мас.% ФС45. Например, при 1000°C и 25-минутном облучении чугуна с 3,0 мас.% ФС45 его окалиностойкость повышается в 1,67 раза, при 700°C – в 1,4 раза и 500°C – в 2,0 раза.

В работах [97, 98, 99] рассмотрено влияние комплексного модификатора ФСМг6 на процессы кристаллизации, структурообразования и свойства высокопрочного чугуна с шаровидным графитом (2,5 мас.% ФСМг6). Увеличение продолжительности облучения расплава НЭМИ (ПОН) способствует уменьшению температуры кристаллизации аустенита t_n и росту температуры начала кристаллизации эвтектики t_n^{H} .

Температуры начала и конца эвтектоидного превращения изменяется по экстремальной зависимости от ПОН с максимумом при 15-минутном облучении. Кроме того, при 15-20-минутном облучении расплава НЭМИ сближаются температуры t_n и t_3^{H} , т.е. чугун становится эвтектическим. Время кристаллизации аустенита и эвтектики изменяется в соответствии с изменением температур кристаллизации t_n и t_3^{H} . Продолжительность эвтектоидного превращения τ_{A_1} изменяется по обратной зависимости от $t_{A_1}^{H}$.

Металлографический анализ облученных НЭМИ модифицированных чугунов показал, что при обработке расплава НЭМИ в течение более 5 минут форма графитных включений шаровидной формы укрупняется и появляются участки мелкодисперсной графитной фазы на фоне ферритной структуры и снижается твердость модифицированных чугунов.

Теплопроводность модифицированных, как и исходных чугунов, изменяется по экстремальной зависимости от ПОН с максимумами при 15-минутном облучении расплава НЭМИ. Теплопроводность при этом возрастает: в исходном чугуне – в 1,6 раза; в модифицированном 1,5 мас.% ФСМг6 – в 1,5 раза; в модифицированном 2,5 мас.% ФСМг6 – в 1,4 раза. Коррозионностойкость модифицированных чугунов значительно выше, чем немодифицированного. Для повышения теплопроводности и износостойкости модифицированных чугунов необходимо облучение расплава в течение 15 минут.

Чем больше добавка лигатуры ФСМг6, тем выше жаростойкость чугуна. Длительное облучение расплава НЭМИ (20 мин.) резко ухудшает жаростойкость модифицированных чугунов.

1.5. Выводы и постановка задач исследования

На основании краткого обзора литературных данных можно сделать следующие выводы:

1. Белые чугуны имеющие в структуре эвтектику на основе карбидов МС в сочетании с мартенситной или мартенситно-аустенитной матрицей обладают наиболее высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

2. Сильное влияние на эксплуатационные свойства белых чугунов оказывает металлическая матрица. Она должна соединять в себе такие свойства как прочность, чтобы выдерживать приложенные нагрузки и при этом не разрушаться и вязкость, чтобы препятствовать процессу выкрашивания карбидов.

3. Для повышения жаростойкости белого чугуна, легирующий элемент, входящий в его состав, должен иметь большое химическое сродство к кислороду. При этом образуемая окисная пленка должна быть плотной, иметь малую электропроводность, высокие температуры плавления и сублимации, но при этом не создавать легкоплавкие эвтектики и собственные фазы.

4. Увеличение дисперсности структурных составляющих снижает коррозионную стойкость белого чугуна, так как увеличивается площадь контакта гальванических пар между карбидами и металлической основой.

5. Облучение расплава наносекундными электромагнитными импульсами продолжительностью 15 минут увеличивает физико-механические и эксплуатационные свойства чугуна.

Учитывая вышеизложенное, в работе были поставлены соответствующие задачи, которые приведены во введении.

На рисунке 1.6 представлена структурно-логическая схема достижения цели и решения поставленных задач.



Рисунок 1.6 - структурно-логическая схема достижения цели и решения поставленных задач

Глава 2. МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Температура и плотность сплава

При помощи современных методов определения плотности гаммапроникающими излучениями [83, 84] можно получать различную информацию о характере изменения плотности сплавов в твердом, твердо-жидком и жидком состояния, при этом фиксируя критические точки (температуры начала и конца кристаллизации сплава, а также эвтектического и эвтектоидного превращений) и фиксировать объемные изменения в процессе охлаждения сплава.

$$J_t = J_o e^{-\mu dx}, [85]$$
(2.1)

где J_o – число импульсов γ -квантов, попадающих на радиометр в случае отсутствия металла, т.е. интенсивность падающих γ -квантов через пустой тигель; J_t – число γ -квантов при наличии поглотителя – металла; x – толщина металла, см (10^2 м) ; μ – массовый коэффициент ослабления, который зависит только от энергии излучения и химического состава металла, см²/г ($10^{-1} \text{ м}^2/\text{кг}$).

Погрешность измерения – 0,2 % [83].

Окончательная формула для определения плотности чугуна имеет следующий вид:

$$d_{t} = \frac{\ln J_{o} / J_{t}}{1 + \alpha (T - T_{\Im})} \cdot d_{20} \sqrt{\frac{\ln J_{o} / J_{\Im} + 1,914}{(\ln J_{o} / J_{20} + 1,914)^{3}}}, \qquad (2.2)$$

где J_{\Im} – интенсивность излучения при температуре начала эвтектического превращения; α – коэффициент термического расширения алунда (1·10⁻⁵ 1/град);

*J*₂₀ − интенсивность излучения при 20 °C; *T*_Э − температура начала эвтектического превращения.

Измерение плотности проводилось на установке «Параболоид-4М» – это установка для комплексного исследования физических свойств расплавов с помощью у-излучения [86].

Температура металла фиксировалась с помощью вольфрам-рениевой термопары марки BP 5/BP 20.

2.2. Стандартные методы исследования структур и свойств металлов

Для исследования структуры подготовка образцов проводилась по стандартной методике. Выявление микроструктуры производилось травлением полированной поверхности шлифа образца 4 %-ным раствором азотной кислоты.

Исследование микроструктуры образца проводилось на металлографических микроскопах МИМ-7 и MICRO 200.

Исследование микротвердости проводились на образцах, подготовленных для исследования микроструктуры. Для измерения микротвердости использовался прибор ПМТ-3. Показатели микротвердости рассчитывались по стандартной методике.

Исследование на твердость проводились по стандартной методике. Использовалась шкала HRC прибора типа ТК-2.

2.3. Методика исследования жаростойкости с использованием дериватографа

Термогравиметрия – один из наиболее давно применяемых методов термических анализов. Данный метод позволяет фиксировать изменения, происходящие в образце, выражающиеся в уменьшении или увеличении массы.

В последнее время проводилось много исследовательских работ, процессов посвященных кинетике топохимических С применением дериватографа, и наметились различные подходы к расчетам кинетических уравнений, позволяющих определить кинетические константы неизотермическим методом с помощью кривых потери массы образцов в случае окисления металлов [87, 88, 89, 90].

Кинетические исследования проводились на дериватографе Q-1000 фирмы МОП в воздушной среде при атмосферном давлении и скорости нагрева 10 град/мин до температуры ~1000 °C. Ошибка измерения температуры не превышала ± 1 °C. В качестве эталона выступал порошок аллунда Al₂O₃.

Величина навесок составляла 0,2 г. Образец представлял собой цилиндр с диаметром 0,005 м и высотой 0,01 м.

Дериватограф был задействован в Q-режиме, что позволяло фиксировать кривые потери (привеса) массы в квази-изотермическом (квази-изобарном) режиме. В данном случае происходит изменение температуры (повышение или понижение) до момента, пока отсутствует потеря массы и специальная система обеспечивает поддержание наименьшей разницы между температурой печи и исследуемого образца. Поэтому термические превращения идут с постоянной низкой скоростью.

Исследуемый образец и эталон (Al₂O₃) помещались в два разных керамических тигля. Объем печи ограничивался кварцевым стаканом, в который свободно поступала окислительная среда (воздух) во время нагрева. Нагрев проводился линейно в течение 120 мин с дальнейшей 6-и часовой выдержкой. При этом автоматически фиксировались дифференциальные кривые зависимостей температуры $\Delta T_{oбp} = f(T_{3тал})$ [ДТА], массы $\Delta m = f(T, \tau)$ и скорости окисления $\Delta m = f(T, \tau)$ [ДТГ и ТГ соответственно]. При помощи данных зависимостей определялся прирост массы образца в процессе окисления, учитывая, что привес массы относился к единичной его площади поверхности S $\left(\frac{\Delta m}{S \cdot \tau}, \right)$, г/м² час.

2.4. Исследование износостойкости

Исследование износостойкости проводилось согласно ГОСТ 23.208-79 «Метод испытания материалов на износостойкость о нежестко закрепленные абразивные частицы» [91]. Для испытаний применялась установка, которая при помощи абразивных частиц производила износ образцов из исследуемого и эталонного материалов при одинаковых условиях.

Подаваемые в зону трения частицы прижимались к образцу при помощи резинового ролика, который вращался на оси электродвигателя. Исследуемый образец фиксировался в держателе при помощи зажимов и консольно закрепленный груз прижимал его к ролику. Подаваемый из дозатора абразивный материал при помощи направляющей пластины доставлялся в зону трения (под ролик).

Эталонным образцом являлся исходный чугун. В качестве абразивного материала выступал электрокорунд зернистостью № 16-П по ГОСТ 3647-70.

Износ исследуемого и эталонного образцов фиксировался при помощи взвешивания до и после испытания с точностью до 2.10⁻⁴ г. Коэффициент относительной износостойкости *Ки* вычисляли по формуле

$$Ku = \frac{\overline{q}_{\Im} \cdot \rho_{_{H}} \cdot N_{_{H}}}{\overline{q}_{_{H}} \cdot \rho_{\Im} \cdot N_{_{\Im}}},$$
(2.3)

где \bar{q}_{3} и \bar{q}_{H} – потеря массы эталонного и исследуемого образцов, г; ρ_{3} и ρ_{H} – плотность эталонного и исследуемого образцов соответственно, г/см³; N_{3} и N_{H} – количество оборотов ролика при испытаниях эталонного и исследуемого образцов.

2.5. Элементный и фазовый анализ

Микрорентгеноспектральный анализ по определению содержания хрома, углерода, кремния и других элементов в различных структурных составляющих чугуна выполнялся на установке SU-70 производства Hitachi (Япония) с рентгеновской энергодисперсионной приставкой Noran System Seven и волнодисперсионной приставкой MagnaRay производства Thermo (США).

Рентгеноструктурный анализ карбидов производили на дифрактометре «Дрон-7» (Си_{ка} - излучение, $15^{\circ} \le 2Q \le 100^{\circ}$) на осадке карбидов легированных чугунов. Выделение карбидного осадка производилось путем растворения фрагмента слитка модифицированного хромистого чугуна в царской водке. Фазовый анализ проводили по общепринятой методике рентгеноструктурного анализа [92]. Также фазовый анализ структурных составляющих производился при помощи методики дифракции отраженных электронов [93] на аналитическом исследовательском комплексе на базе FE – SEM Carl Zeiss Merlin (Германия) с помощью приставки Oxford Instruments HKLNordlys. 2.6. Схема и методика облучения жидкой фазы наносекундными электромагнитными импульсами (НЭМИ)

Для исследований использовали заготовки из немодифицированного низкоуглеродистого белого чугуна.

Заготовки расплавляли в высокотемпературной установке «Параболоид-4». Чугун перегревали до температуры 1500°С и затем после 5 минутной выдержки вводили в расплав 8 мас.% Сг в виде феррохрома ФХ025. После тщательного перемешивания охлаждали расплав до температуры 1350°С и производили облучение расплава НЭМИ в течение 5, 10, 15 и 20 минут (рисунок 1). После облучения расплав охлаждали со скоростью 20°С/мин. Получали цилиндрические образцы диаметром 0,030 м (30 мм). В это же время проводилась запись изменений плотности расплава методом γ-проникающего излучения и термограммы кристаллизации.



Рисунок 2.1 - Схема облучения расплава НЭМИ:

1 – генератор электромагнитных импульсов; 2 – кожух печи; 3 – тигель; 4 – расплав металла;

5 – электроды; 6 – кварцевые чехлы;

7 – соединительные провода

Глава З. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОГО ХРОМИСТОГО ЧУГУНА, ЛЕГИРОВАННОГО ГРАФИТИЗИРУЮЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Для экспериментальных исследований использовали чугун с исходным составом, 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. %).

В работах [103,104,105] с участием автора подробно исследовано влияние хрома (до 15,0 мас.%) на процессы кристаллизации и структурообразования, твердость и микротвердость структурных составляющих – карбидных частиц, карбидной эвтектики и металлической основы (продуктов распада переохлажденного аустенита).

Установлено, что при содержании хрома 6,0 мас.% в чугуне наблюдается карбидная фаза цементитного типа (Fe,Cr)₃C, а при 8 мас.% Сг завершается кристаллизация тригонального карбида K_2 (Fe,Cr)₇C₃. В связи с этим, для исследования влияния легирующих элементов на вышеописанные параметры содержание хрома выбрано 6,0 мас.%, при котором осуществляется инверсия карбидных фаз из легированного цементита к тригональному карбиду K2 [(Fe,Cr)₃C \rightarrow (Fe,Cr)₇C₃].

Методика исследования заключается в следующем. Чугун перегревали до 1500 ⁰C, после 5-ти минутной выдержки, вводили легирующие присадки и тщательно перемешивали, затем охлаждали со скоростью 20 ⁰C/мин, до температуры 500 ⁰C. В процессе охлаждения зафиксировали критические точки фазовых и структурных составляющих методами гамма-проникающих излучений и термического анализа.

Условные обозначения параметров жидкого состояния и кристаллизационных характеристик:

- $\Delta J_{\mathcal{H}}$ - степень уплотнения расплава от температуры перегрева до температуры начала кристаллизации избыточного, имп/с;

- $\alpha_{\mathcal{H}}$ - коэффициент термического сжатия жидкой фазы, как тангенс угла наклона прямых интенсивности *J* от температуры (*J* - *t*), имп/(с. °C);

- *t_n* и *τ_n* - температура начала (°С) и продолжительность (мин.) кристаллизации избыточного аустенита;

- $t_{\mathfrak{I}}^{^{\scriptscriptstyle H}}$ и $t_{\mathfrak{I}}^{^{\scriptscriptstyle K}}$ – температура начала и конца эвтектического превращения, °C

- $t_{A_1}^{H}$ и $t_{A_1}^{\kappa}$ – температура и время кристаллизации эвтектоида °C и мин;

- τ_{3} и $\tau_{A_{1}}$ - продолжительность эвтектической кристаллизации и эвтектического превращения, мин.

- *т*_{Э-A₁} - продолжительность охлаждения сплава от температуры конца
 эвтектического превращения до температуры начала эвтектоидного превращения, мин.

 $-\Delta J_{\pi}$ – степень уплотнения гетерофазного в интервале кристаллизации аустенита $t_{\pi} - t_{2}^{H}$, имп/с;

- $\Delta J_{\mathcal{F}}$ – степень уплотнения сплава при эвтектической кристаллизации, имп/с;

 $-\Delta J_{A_1}$ - степень уплотнения сплава при эвтектоидном превращении, имп/с;

 $-\Delta J_{\mathcal{P}-A_1}$ - степень уплотнения твердого чугуна от температуры начала эвтектического превращения до температуры начала кристаллизации эвтектоида, имп/с;

3.1. Строение жидкого хромистого чугуна, легированного графитизирующими элементами

Зависимости изменения степени уплотнения расплава (ΔJ_{∞}) и коэффициента термического сжатия (α_{∞}) до начала кристаллизации аустенита (t_{n}) приведены на рисунке 3.1. Как следует из приведенных результатов, - ΔJ_{∞} и α_{∞} имеют минимальные значения при содержании 1,0 мас.% Al; 0,5 мас.% Ni; 0,4 мас.% Cu и Sn.



Рисунок 3.1 – Зависимость строения расплава чугуна от содержания легирующих элементов

Как отмечалось В работе [106], степень уплотнения статистически упорядоченного расплава - $\Delta J_{\mathcal{H}}$ в интервале температур $t_1 - t_n$ уменьшается при легировании чугуна карбидообразующими элементами (Mo, W, V, Cr, Mn), что объясняется превалирующим межчастичным взаимодействием Fe – легирующий элемент с последующим формированием легированных цементита и карбидов. При значения коэффициента легированных расплавов ЭТОМ $\alpha_{\mathcal{H}}$ также уменьшаются, что свидетельствует об уменьшении темпа снижения усадки расплава от температуры охлаждения жидкой фазы.

Аналогичная ситуация наблюдается при небольших содержаниях графитизирующих элементов.

Можно предположить, что при растворении графитизирующих элементов в жидком чугуне могут протекать параллельно следующие процессы:

1. Усиление межчастичных взаимодействий Fe – X, что должно способствовать уменьшению - $\Delta J_{\mathcal{H}}$ и $\alpha_{\mathcal{H}}$, как при легировании чугуна карбидообразующими элементами.

2. В отличие от расплавов, легированных карбидообразующими элементами, при растворении графитизирующих элементов могут происходить

скопление атомов углерода в жидкой фазе (ликвация) вследствие повышения термодинамической активности углерода и повышения эвтектичности расплава.

2. Эти обстоятельства должны способствовать увеличению степени уплотнения и коэффициента термического сжатия «разрыхленной» жидкой фазы.

3. При больших содержаниях никеля (более 1,5 мас.% Ni) наблюдается вновь уменьшение степени уплотнения и коэффициента термического сжатия расплава, по-видимому, вследствие «аустенизации» расплава (Fe – C – X).

3.2. Кристаллизация и формирование структуры

Исследовали изменение кристаллизационных параметров хромистого чугуна в зависимости от содержания легирующих элементов (рисунки 3.2 - 3.4) [107].



Рисунок 3.2 – Зависимость температур кристаллизации чугуна от содержания легирующих параметров



Рисунок 3.3 – Зависимость продолжительности кристаллизации чугуна от легирующих элементов

Влияние меди. Увеличение содержания меди до 1,0 мас.% повышает температуру начала кристаллизации аустенита $t_{,n}$ снижает температуру начала $t_{,2}^{,\mu}$ и конца $t_{,3}^{,\kappa}$ эвтектического превращения до 0,25 мас.% Си (рисунок 3.2, а), а затем значение $t_{,3}^{,\mu}$ повышается и $t_{,3}^{,\kappa}$ снижается до 1,0 мас.% Си. Температуры $t_{A_{1}}^{,\mu}$ и $t_{A_{1}}^{,\kappa}$ монотонно уменьшаются до 1,0 мас.% Си (рисунок 3.2, в).

Продолжительность кристаллизации избыточного аустенита τ_{n} , эвтектики τ_{9} и эвтектоида $\tau_{A_{1}}$ (рисунок 3.3, а) и степени уплотнения $-\Delta J_{n}, -\Delta J_{9}$ и $-\Delta J_{A_{1}}$ изменяются в соответствии с изменениями температурных интервалов кристаллизации аустенита ($t_{\mathfrak{I}}^{H}$ - $t_{\mathfrak{I}}^{\kappa}$) и эвтектоида ($t_{A_{1}}^{H}$ - $t_{A_{1}}^{\kappa}$) (рисунок 3.4, а).



Рисунок 3.4 – Зависимость степени уплотнения расплава от легирующих элементов

<u>Влияние никеля</u> (рисунок 3.2, б, 3.3, б, 3.4, б). Температура кристаллизации аустенита t_n изменяется по экстремальной зависимости с максимумом её значения при 1,0 мас.% Ni. Температура t_3^{μ} и t_3^{κ} постоянно возрастают по мере повышения содержания никеля до 2,5 мас.%. Расширяется при этом температурный интервал кристаллизации эвтектики ($t_3^{\mu} - t_3^{\kappa}$). Температуры эвтектоидного превращения

 $t_{A_1}^{\mu}$ и $t_{A_1}^{\kappa}$ монотонно уменьшается по мере увеличения содержания никеля до 2,5 мас.% (рисунок 3.2, б).

Продолжительность кристаллизации аустенита τ_n , эвтектики τ_9 и эвтектоида τ_{A_1} (рисунок 3.3, б) и степени уплотнения $-\Delta J_n, -\Delta J_9$ и $-\Delta J_{A_1}$ изменяются в соответствии с изменением температурных интервалов кристаллизации аустенита $(t_3^{H} - t_9^{\kappa})$ и эвтектоида $(t_{A_1}^{H} - t_{A_1}^{\kappa})$ (рисунок 3.4, б).

<u>Влияние олова</u> (рисунок 3.2, а и б, 3.3, в, 3.4, в). Олово повышает температуру начала кристаллизации аустенита t_{π} до 1,0 мас.% Sn. При этом температура начала эвтектического превращения t_{π}^{H} также постоянно возрастает, а температура начала конца этого превращения не зависит от содержания олова.

Температуры начала кристаллизации эвтектоида незначительно повышаются до 0,5 мас.% Sn с последующим их уменьшением до 1,0 мас.% Sn.

Степени уплотнения расплава и продолжительность превращений пир кристаллизации аустенита (- ΔJ_{n} , τ_{n}), эвтектики (- ΔJ_{9} , τ_{9}) и эвтектоида (- $\Delta J_{A_{1}}$, $\tau_{A_{1}}$) изменяется в соответствии с температурными интервалами кристаллизации вышеописанных структур. Исключением является малое содержание олова (0,25 мас.%) при котором нарушается зависимость - ΔJ_{n} от температурного интервала кристаллизации аустенита.

<u>Влияние алюминия.</u> Весьма сложное влияние на кристаллизационные параметры чугуна наблюдается при легировании алюминием до 2,0 мас.%:

- максимальное повышение температуры начала кристаллизации аустенита t_{n} наблюдается при 0,5 мас.% Al, а минимальные значения t_{9}^{H} и t_{9}^{κ} - при 1,0 мас.% Al;

- с увеличением содержания алюминия до 0,5 мас.% температуры $t_{A_1}^{\mu}$ и $t_{A_1}^{\kappa}$ повышаются, а затем снижаются до 1,0 мас.% Al с последующим резким ростом их значений до 2,0 мас.% Al;

- степени уплотнения расплавов и продолжительности кристаллизации аустенита, эвтектики и эвтектоида изменяются в соответствии с изменениями температурных интервалов их кристаллизаций ($t_{\pi} - t_{3}^{\mu}; t_{3}^{\mu} - t_{3}^{\kappa}; t_{A_{1}}^{\mu} - t_{A_{1}}^{\kappa}$).

Значения кристаллизационных параметров $-\Delta J_{\Im - A_1}$ и $\tau_{\Im - A_1}$ от содержания легирующих элементов изменяются следующим образом:

- значения $-\Delta J_{\Im-A_1}$, в чугунах, легированных медью, никелем и оловом, увеличиваются по мере повышения их концентрации; продолжительность охлаждения чугуна от температуры конца эвтектического превращения t_{\Im}^{κ} до температуры начала кристаллизации эвтектоида $t_{A_1}^{\mu}$ аномально уменьшается при малых содержаниях легирующих элементов (0,25 – 0,5 мас.%) с последующим её ростом до исследованных концентраций легирующих элементов;

- в алюминиевых чугунах нарушается установленная закономерность при малых содержаниях Al (0,05 - 0,25 мас.%), при которых наблюдается некоторое повышение значения $-\Delta J_{\mathcal{J}-A_1}$, хотя продолжительность этого процесса изменяется по экстремальной зависимости с минимумами их значений при 1,0 мас.% Al.

<u>Структурообразование.</u> Микроструктура исходного хромистого чугуна состоит из перлитной основы с ледебуритной эвтектикой (П+Ц_I), рисунок 3.5.

При легировании хромистого чугуна графитизирующими элементами (Cu, Ni, Al, Sn) существенно изменяется процесс структурообразования (рисунки 3.5 – 3.8):

- уже при малых содержаниях легирующих элементов (0,1 мас.% Си и Sn; 0,25 мас.% Аl и 0,5 мас.% Ni) облегчается формирование тригонального карбида K₂ (Fe,Cr)₇C₃;

- при этом наблюдается мелкодисперсные включения графитной фазы при увеличении x1000;

- происходит измельчение структурных составляющих (продуктов распада переохлажденного аустенита и карбидной фазы);

- при больших содержаниях никеля (2,0...2,5 мас.%) аустенит стабилизируется и хорошо виден на фоне перлитной основы.

Таким образом, дополнительное легирование хромистого чугуна графитизирующими элементами приводит к формированию тригонального карбида К₂ и диспергированию структурных составляющих хромистого чугуна.

x 100

x 400

x1000





Рисунок 3.5 - Хромистый чугун легированный медью





1,0 мас. %Си Окончание рисунка 3.5





1,0 мас. %Ni





x 100





2,0 мас. %Ni

Рисунок 3.6 - Хромистый чугун легированный никелем





2,5 мас. %Ni Окончание рисунка 3.6.

x 100







0,1 мас.% Sn Рисунок 3.7 - Хромистый чугун легированный оловом



1,0 мас.% Sn Окончание рисунка 3.7.

69



Рисунок 3.8 - Хромистый чугун легированный алюминием



2 мас.% Al Окончание рисунка 3.8.

3.3. Твердость, микротвердость структурных составляющих, теплопроводность и жаростойкость хромистого легированного чугуна

Как видно из данных, приведенных на рисунках 3.9 в и г, добавки графитизирующих элементов существенно уменьшают теплопроводность хромистого чугуна. Добавки меди, олова, и алюминия повышают твердость, а при 1.5 мас.%. использовании присадки никеля более твердость начинает (рисунок 3.9, а и б), обусловлено уменьшаться что формированием стабилизированного аустенита в металлической основе (рисунок 3.5).

Характер изменения твердости зависит от микротвердости структурных составляющих чугуна (рисунок 3.10).

Исследование микротвердости при добавках меди показало плавное ее повышение в тригональном карбиде до 1,0 мас.% Си, а микротвердость карбидной эвтектики (К_Э) имеет минимум при концентрации меди 0,25 мас.% Си, что

объясняется выделением мелкодисперсного графита на фоне хромистокарбидной эвтектики. Микротвердость перлитных зерен увеличивается с ростом содержания меди, причем по границе зерна она выше в сравнении с центральной его частью.



Рисунок 3.9 - Зависимость физико-механических параметров от добавок легирующих элементов

При легировании никелем микротвердость карбидной фазы возрастает до 2,0 мас.% Ni, большая концентрация (2,5 мас.%) приводит к измельчению, что не позволяет производить измерения.

Необходимо отметить увеличение микротвердости аустенита при добавках никеля до 1,5 мас.% Ni.



Рисунок 3.10 - Зависимость микротвердости от

добавок легирующих элементов
Существенный рост жаростойкости отмечается при добавках в хромистый чугун меди и олова (рисунок 3.11, а, в) [108, 109], где отмечается экзотермический эффект (550 – 590°С) и образуется плотная оксидная пленка [108].



Рисунок 3.11 - Зависимость жаростойкости от

добавок легирующих элементов

Максимальная жаростойкость хромистого чугуна (при температурах от 500 до 700° С) наблюдается при добавке никеля 1,5 мас.% Ni, увеличение температуры испытания снижает жаростойкость, что объясняется потерей плотности оксидной пленки (рисунок 3.11, б).

При добавке алюминия (1,5 мас.%) в хромистые чугуны их жаростойкость (350...700°С) максимальна.

3.4. Микрорентгеноспектральный анализ хромистого чугуна, легированного графитизирующими элементами

3.4.1. Микрорентгеноспектральный анализ исходного хромистого чугуна

На рисунке 1 Приложения А приведены кривые распределения компонентов (Fe, C, Si) и хрома в исходном хромистом чугуне по двум профилям. Как видно из таблицы на рисунке 1, основная масса хрома концентрируется в карбидной фазе (32 мас.%). В ней всегда присутствует марганец в количестве 0,34...0,86 мас.% Mn.

В металлической основе растворимость хрома и марганца значительно меньше, чем в карбидной фазе.

3.4.2. Влияние алюминия на характер распределения элементов и хрома в различных структурных составляющих хромистого белого чугуна

Содержание алюминия варьировалось от 0,25 до 2,0 мас. %.

На рисунках 2...6 приложения А приведено изменение концентрационной зависимости основных компонентов чугуна (С, Si, Mn, Cr) под воздействием возрастающего содержания алюминия до 2,0 мас.% по двум профилям (№1 и №2).

Установлена следующая общая закономерность изменения концентрации основных компонентов в карбидной фазе под воздействием алюминия:

- основная масса хрома концентрируется в карбидной фазе тригонального типа (Fe, Cr)₇C₃ (~ 30 мас.% Cr);

- в карбидной фазе содержание марганца колеблется в пределах 0,5...0,9 мас.% (0,46...0,82 мас.% Мп при 1,5 мас.% Аl; 0,41...0,84 мас.% Мп при 2,0 мас.% Al); иногда в карбидной фазе отсутствует марганец; следовательно, содержание марганца в карбидной фазе не зависит от концентрации алюминия в чугуне;

 в карбидной фазе практически отсутствует кремний; наличие кремния в мелких карбидных включениях обусловлено влиянием металлической основы при рентгеновском излучении;

- обнаружено наличие ванадия в карбидной фазе (0,28...0,4 мас.% V) при легировании хромистого чугуна алюминием более 1,0 мас.% (0,28...0,29 мас.% V – при 1,0 мас.% Al; 0,28...0,40 мас.% V – при 1,5 мас.% Al; 0,28...0,31 – при 2,0 мас.% Al); намечается тенденция возрастания содержания ванадия в карбидной фазе по мере повышения концентрации алюминия; вероятно, алюминий способствует ликвации ванадия, находящегося в исходном чугуне как показано на рисунке 7 Приложения А одновременно наблюдаются карбидные частицы, не содержащие ванадия;

- фосфор практически не растворяется в карбидной фазе при легировании чугуна алюминием более 0,25 мас. %; однако при содержании 0,25 мас.% А1 наблюдались карбидные фазы, содержание фосфора в которых находилось в количестве 0,01…0,08 мас.% (точки анализа №2, №3, №6, №12, №13, №15, №17, №19, №20, таблицы на рисунке 2, приложения А);

- сера находится в виде сульфида марганца (точка анализа №28 в виде трапеции, рисунке 6, приложения А) с содержанием 34,18 мас.% S и 55 мас.% Мп; в этом включении также скапливаются 1,72 мас.% Аl и 0,56 мас.% Cr.

В металлической основе (в продуктах распада переохлажденного аустенита) хром растворяется в значительно меньшей степени (4,5...6,0 мас.% Сг), чем в карбидной фазе. Содержание кремния колеблется от 1,25 до 1,80 мас.% в зависимости от концентрации алюминия в чугуне. Содержание марганца колеблется от 0,3 до 0,6 мас.% в зависимости от концентрации алюминия в чугуне. Фосфор распределяется неравномерно в металлической основе: при 0,25 мас.% Аl оно изменяется от 0,06 до 0,2 мас.% Р; при 1,0 мас.% Al – от 0,3 до 0,37 мас.% Al – 0,27 (точка анализа №3, таблицы на рисунке 5, приложения A); при 2,0 мас.% Al не обнаружено содержание фосфора в металлической основе.

Подробно проанализируем концентрационные зависимости распределения элементов (C, Si, Mn, Al) в различных структурных составляющих хромистого белого чугуна легированного алюминием (рисунке 3.12).

Увеличение содержания алюминия до 2,0 мас.% не изменяет содержание хрома в тригональном карбиде $K_2 = (Fe,Cr)_7C_3$ (рисунок 3.12, A, a): в крупных (КК) и мелких (МК) карбидах среднее содержание хрома остается без изменения (~30 мас.% Cr). При этом наблюдается тенденция снижения содержания углерода от 12 мас.% при 0,25 мас.% Al до 10,2 мас.% C при 2,0 мас.% Al. Содержание марганца в мелких карбидных включениях (МК) незначительно снижается, а в крупных (КК) – несколько возрастает (рисунок 3.12, A, б)

Анализ гистограммы распределения хрома и железа в карбидной фазе, который представлен на рисунке 3.13, а, показал, что увеличение содержания железа способствует уменьшению содержания хрома строго по линейной зависимости. Это обстоятельство свидетельствует о направленном замещении атомов железа атомами хрома, или наоборот, в кристаллической решетке тригонального карбида $K_2 = (Fe,Cr)_7C_3$. Содержание углерода и железа, как видно из рисунке 3.13, б, в карбидной фазе находится в пределах 10...13 мас.% С и 54...62,5 мас.% Fe соответственно, т.е. $\frac{\%Fe}{‰C} = 5,4...4,8$.

Содержание хрома и углерода (рисунок 3.13, в) колеблется в карбидной фазе в пределах 25...35 мас.% Сг и 10...13 мас.% С, т.е. $\frac{\% Cr}{\% C} = 2,5...2,69$.

В металлической основе содержание хрома и железа, как видно на рисунке 3.13, г изменяется в пределах 4,2...6,5 мас.% Сг и 80...88 мас.% Fe, т.е. $\frac{\% \text{Fe}}{\% \text{Cr}} = 19,0...13,5.$



Рисунок 3.12 - Влияние алюминия (А) и меди (Б) на характер распределения элементов в различных структурных составляющих хромистого белого чугуна (8 мас.% Сг)





основе; Д – зависимость % Ст от содержания углерода в металлической основе

а - зависимость % Сг от содержания железа в карбидной фазе;

б - зависимость % С от содержания железа в карбидной фазе;

в - зависимость % Сг от содержания углерода в карбидной фазе;

г – зависимость % Сг от содержания железа в металлической

При содержании алюминия 0,25 мас.% в чугуне концентрация углерода в металлической основе изменяется в широких пределах: в первичном аустените (перлите) она колеблется 4,34...5,91 мас.% С (точки анализа №1, №11, №13, №21, таблицы на рисунке 2, приложения А), а в эвтектическом аустените – 5,21...8,43 мас.% (остальные точки анализа).

При 0,5 мас.% Аl в чугуне в первичном аустените растворяется 6,95 мас.% С (точки №1, №11) – 8,03 мас.% С (точки анализа №10, №12, №18), а в эвтектическом аустените – 8,68 (точка №8) – 13,48 мас.% С (точки №6, №12, №15, №18, таблицы на рисунке 3, приложения А).

При 1,0 мас.% Аl в чугуне в первичном аустените растворяется углерод в количестве 8,68 мас.% (точки №1, №2), а в эвтектическом аустените – 8,92 мас.% (точка №19) – 10,96 мас.% С (точки №7, №10, №11, №13, №17, таблицы на рисунке 4, приложения A). Иногда содержание углерода в эвтектическом аустените достигает до 17,11 мас.% (точка №5, таблицы на рисунке 4, приложения A).

При 1,5 мас.% А1 в чугуне в первичном аустените растворяется от 3,93 мас.% С (точка №1, таблицы на рисунке 5, приложения А) до 6,62 мас.% С (точка №17), а в эвтектическом аустените – от 6,02 (точка №16) до 9,12 мас.% С (точка №19, таблицы на рисунке 5, приложения А).

На основании результатов локального анализа можно сделать следующее предположение о механизме снижения содержания углерода в карбидной фазе по мере повышения концентрации алюминия в чугуне как показано на рисунке 3.12, А, а.

При наличии сильного графитизирующего элемента – алюминия, возможно разложение (распад) хромистого карбида (Fe,Cr)₇C₃ на его поверхности. Из-за высокой диффузионной подвижности атомы углерода растворяются в первичном и эвтектическом аустените до 1,0 мас.% Аl в чугуне, как видно на рисунке 3.12, A, в. Причем в эвтектическом аустените (ЭП) углерод растворяется в большей степени, чем в первичном (ЦП – центр перлита, КП – край перлита).

При содержании в чугуне алюминия более 1,0 мас.% существенно изменяется механизм кристаллизации и структурообразования хромистого чугуна.

Установлено [3], что при метастабильных условиях кристаллизации алюминиевых чугунов, наряду с эвтектическим цементитом, существует первичный карбид Fe₃AlC_x, присутствующий в сплавах, содержащих более 1,0 мас.% Al. В чугунах, содержащих 1,6...3,5 мас.% Al, формируется аустенитнопричем аустенит содержит повышенное содержание ферритная матрица, алюминия и кристаллизуется в виде дендритов. При охлаждении отливок эти дендриты претерпевают распад с образованием особого эвтектоида, содержащего вместо цементита у'-фазы (раствор внедрения углерода в упорядоченном растворе замещения Fe-Al) или состоящего из феррита и диспергированного в нем вторичного Fe₃AlC_x. При этом общее содержание алюминия в чугуне примерно поровну распределяется между составляющими эвтектоида. Образуется характерная инвертированная ферритно-перлитная структура, обеспечивающая повышенную износостойкость. Твердые включения у'-фазы (Fe₃AlC_x) в мягкой обогащенного феррита обеспечивают матрице сильно алюминием ИЗ повышенную износостойкость [3].

В связи с вышеизложенным, можно предположить, что при содержаниях алюминия в чугуне более 1,0 мас.% возможен диффузионный поток атомов углерода в сторону металлической основы и формируется карбид Fe_3AlC_x . По этой причине содержание углерода в металлической основе при содержании Al до 2,0 мас.% (кривые ЦП, КП и ЭП на рисунке 3.12, A, в) уменьшается. При этом содержание кремния в металлической основе изменяется по обратной зависимости: минимальное содержание кремния наблюдается при 1,0 мас.% Al в чугуне. Причем в эвтектоидном перлите (ЭП) содержание кремния значительно больше, чем в крае и центре дендритов первичного аустенита (ЦП, КП), рисунок 3.12, A, г. Следовательно, при содержании алюминия в чугуне до 2,0 мас.% концентрация кремния возрастает в металлической основе, а углерод, наоборот, уменьшается (рисунок 3.12, A, в и г).

Повышенное содержание углерода на границе аустенит-карбиды (Fe,Cr)₇C₃ хорошо видно на кривых распределения в виде пика по углероду. Вероятно, в этом месте кристаллизуется карбид Fe_3AlC_x .

Из рисунке 3.12, А, д и е, следует, что по мере повышения концентрации алюминия содержание хрома и марганца в аустените (перлите) монотонно уменьшается, следовательно, и увеличивается доля хромистого и алюминиевого карбидов.

Алюминий распределяется неравномерно по матрице (рисунок 3.12, А, ж). Наблюдаются участки металлической основы без алюминия. Среднее содержание его в металлической основе (в центре перлита, ЦП) несколько выше, чем в периферии (КП) и в эвтектическом аустените (ЭП). До содержания 1,0 мас.% Аl в чугуне, как видно на рисунке 3.12, A, ж, растворимость его в металлической основе (первичном аустените) увеличивается, а затем уменьшается в периферии первичного и эвтектического аустенита (перлита) из-за кристаллизации Fe₃AlC_x.

3.4.3. Влияние меди на характер распределения элементов и хрома в различных структурных составляющих хромистого белого чугуна

Содержание меди варьировалось от 0,1 до 1,0 мас.%.

На рисунке 3.12, Б и рисунках 8...11 приложения А приведены кривые распределения элементов (C, Si, Mn, Cr) в зависимости от содержания в хромистом чугуне меди.

Установлена следующая закономерность изменения концентрации основных компонентов в карбидной фазе (рисунок 3.12, Б, а-в):

- основная масса хрома концентрируется в карбидной фазе тригонального типа (~ 32...33 мас.% Сг);

- в карбидной фазе среднее содержание марганца снижается по мере повышения концентрации меди; часто в этой фазе отсутствует марганец (точки №2, №4, №5, №10, таблицы на рисунке 9, приложения А);

в карбидной фазе практически не растворяется кремний; наличие кремния
в сотых и десятых долях процента обусловлено влиянием металлической основы
при зондировании рентгеновскими лучами;

- при содержаниях меди более 0,5 мас.% обнаружено наличие ванадия в карбидной фазе (0,12...0,28 мас.% V); намечается тенденция роста ванадия по мере увеличения содержания меди, как показано на рисунке 12 приложения А;

- фосфор не растворяется в карбидной фазе при легировании чугуна медью до 0,75 мас.% Си в чугуне, при содержании в чугуне меди 0,75 мас.% обнаруживаются зоны с без- (точки анализа №5 и №6, таблицы на рисунке 11, приложения А) и фосфором (все остальные точки анализа карбидной фазы, таблицы на рисунках 10 и 11, приложения А); следовательно, медь также способствует ликвации фосфора при содержаниях ее более 0,5 мас.% в чугуне.

В металлической основе хром растворяется значительно в меньшем количестве (~ 6,0 мас.% Сг), чем в карбидной фаз (~ 32...33 мас.% Сг), рисунок 3.12, Б, д. Намечается незначительное снижение хрома в металлической основе по мере повышения концентрации меди в чугуне. Содержание кремния в ней уменьшается с увеличением концентрации меди в чугуне с 1,7 до 1,4 мас.% Si при 1,0 мас.% Сu, как видно из рисунка 3.12, Б, г. При этом содержание углерода постоянно возрастает. Причем в эвтектоидном перлите его концентрация значительно больше, чем в избыточном аустените (перлите) (штриховая линия на рисунке 3.12, Б, в). Содержание марганца в металлической основе также уменьшается по мере повышения концентрации меди в чугуне (рисунок 3.12, Б, в).

Концентрация меди в продуктах распада аустенита постоянно возрастает с увеличением содержания меди в чугуне (рисунок 3.12, Б, ж). Причем, ее концентрация в эвтектическом аустените (перлите) несколько выше, чем в избыточном аустените (штриховая линия на рисунке 3.12, Б, ж) при 0,75...1,0 мас.% Сu.

Анализ гистограмм распределения элементов железа и хрома от содержания меди в чугуне показал (рисунок 3.14, а), что в карбидной фазе увеличение содержания железа способствует уменьшению концентрации хрома по линейной зависимости, так как происходит непрерывное замещение атомов железа атомами

хрома в кристаллической решетке тригонального карбида. При этом содержание углерода и железа (рисунок 3.14, б) в карбидной фазе находится в пределах 9,0...13 мас.% С и 52,5...62 мас.% Fe, т.е. $\frac{\% Fe}{\% C} = 5,83...4,77$.

Содержание хрома и углерода в карбидной фазе (рисунок 3.14, в) колеблется в пределах 9,0...13 мас.% С и 20-35 мас.% Сг, т.е. $\frac{\% Cr}{\% C} = 2,22...2,7$.

Содержание хрома и железа в металлической основе (рисунок 3.14, г) находится в пределах 4,7...6,8 мас.% Сг и 79...83 мас.% Fe, т.е. $\frac{\% Fe}{\% Cr} = 16,8...12,2$.

Между содержаниями хрома и углерода в металлической основе (рисунок 3.14, д) также существует определенная зависимость: до содержания меди в чугуне, равном 0,75 мас.% включительно, концентрация хрома колеблется в пределах 4,8...10,0 мас.% Сг, а содержание углерода – 5,0...6,5 мас.% С (точки на рисунке 3.14, д). При содержании меди 1,0 мас.% концентрация хрома в металлической основе существенно возрастает (треугольники на рисунке 3.14, д), концентрация хрома колеблется в пределах 10...11 мас.%. Следовательно, повышенное содержание меди в чугуне способствует большему растворению хрома в металлической основе.

Вследствие высокой диффузионной подвижности атомов углерода, создается диффузионный поток атомов углерода от поверхности тригонального карбида к поверхности кристаллов аустенита и образование высокоуглеродистого слоя на их поверхности с последующей трансформацией в графитную фазу. Об этом свидетельствует появление пика по углероду на границе карбида (Fe,Cr)₇C₃ и металлической основой.

Отношение концентрации хрома к углероду в металлической основе зависит от содержания меди в чугуне:

- до 0,75 мас.% Cu –
$$\frac{\% Cr}{\% C}$$
 = 0,96...1,54;

- при 1,0 мас.% Cu – $\frac{\%Cr}{\%C}$ = 1,69...2,13. Следовательно, при содержании 1,0

мас.% Си ликвационные процессы хрома и углерода усиливаются.



2 Le

д – зависимость % Сг от содержания углерода в металлической основе

2%

æ

ø

m

.

2%

чугуне:

¢

3.4.4 Влияние никеля на характер распределения компонентов в различных структурных составляющих хромистого чугуна

Анализ таблиц на рисунках 13-16 приложения А и кривых распределения элементов в карбидной фазе (Fe,Cr)₇C₃ (рисунок 13, приложения А), показал, что:

- основная масса хрома концентрируется в тригональном хромистом карбиде (~ 30 мас.% Cr) (рисунок 3.15, A, a);

- в карбидной фазе всегда присутствует марганец (0,37...0,79 мас.% Мп) при содержании в чугуне никеля 0,5 мас.%; при содержании в чугуне 1,5...2,0 мас.% Ni часто встречаются карбидные включения без марганца (№3, №10, №19, таблицы на рисунке 14). Содержание марганца колеблется в пределах от 0,37 до 0,78 мас. %.

- ванадий растворяется в карбидной фазе (0,26...0,3 мас.%) независимо от содержания никеля; встречаются карбидные включения без ванадия (№4, №15, №16, таблицы на рисунке 14), на рисунке 17, приложения А иллюстрировано скопление ванадия и хрома в карбидной фазе и металлической основе.

В металлической основе растворяется хром в количестве 5,0...6,0 мас.%, причем с повышением концентрации никеля в чугуне наблюдается некоторое снижение содержания хрома и марганца в металлической основе (рисунок 3.15, A, г). При этом концентрация кремния монотонно уменьшается, (рисунок 3.15, A, в), а содержание углерода изменяется по экстремальной зависимости от концентрации никеля с минимумом его при 1,5 мас.% Ni.

Содержание никеля в эвтектическом перлите значительно выше, чем в первичном аустените (рисунок 3.15, A, д) до 1,5 мас.% Ni. При содержаниях 1,5...2,0 мас.% Ni нивелируется концентрация никеля в первичном и эвтектическом перлите (ЦП, КП, ЭП).

Анализ гистограмм распределения основных компонентов (С, Fe, Cr), который представлен на рисунке 3.16, показал, что:

- в карбидной фазе содержание углерода и железа (рисунок 3.14, б) изменяется в пределах 10...12,5 мас.% С и 55...58 мас.% Fe, т.е. $\frac{\% Fe}{\% C} = 5,5...4,6;$

- в карбидной фазе содержание хрома и углерода (рисунок 3.16, в) изменяется в пределах 23...35 мас.% Сг и 9,5...12,7 мас.% С, т.е. $\frac{\%\text{Cr}}{\%\text{C}} = 2,42...2,76.$

Содержание хрома и железа в металлической основе (рисунок 3.16, г) изменяется в пределах 4,5...6,5 мас.% Сг и 84...90 мас.% Fe соответственно, т.е. $\frac{\% \text{Fe}}{\% \text{Cr}} = 13,8...18,7.$

Содержание хрома и углерода в металлической основе (рисунок 3.16, д) изменяется в пределах 5,0...6,5 мас.% Сг и 3,0...4,5 мас.% С соответственно, т.е. $\frac{\% Cr}{\% C} = 1,7...1,4$

3.4.5 Влияние олова на характер распределения компонентов в различных структурных составляющих хромистого чугуна

На рисунках 18...21, приложения А приведены результаты локального анализа хромистого чугуна, легированного оловом 0,05; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0 мас.%.

Основная масса хрома концентрируется в карбидной фазе (таблица на рисунках 18...21). В ней всегда присутствует ванадий в количестве 0,11...0,32 мас.% и марганец – 0,34...0,67 мас.%.

В металлической основе растворимость хрома и марганца значительно меньше, чем в карбидной фазе.

Из рисунке 3.13, Б, а, следует, что с увеличением содержания олова наблюдается постоянное снижение растворимости углерода в карбидной фазе. При этом содержание хрома в ней не изменяется, а концентрация марганца снижается (рисунок 3.13, Б, б).

В металлической основе содержание углерода повышается до 0,5 мас.% Sn, а концентрация кремния – до 0,75 мас.% Cu. Разница в значениях концентрации углерода и кремния в центре и периферии перлитных зерен не существенна, как показано на рисунке 3.15, Б, в.



Рисунок 3.15 - Влияние никеля (А) и олова (Б) на характер распределения элементов в разных структурных составляющих хромистого белого чугуна (8 мас.% Сг)



88

г – зависимость % Ст от содержания железа в металлической основе;

д – зависимость % Сr от содержания углерода в металлической основе

2

3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0 9,0 10,0 11,0 12,0 13,0 14,0 15,0

10,0

Содержание марганца и хрома в металлической основе увеличивается по мере повышения концентрации олова в чугуне (рисунок 3.15, Б, г).

Содержание олова в металлической основе постоянно возрастает с увеличением олова в чугуне (рисунок 3.15, Б, д). Следует отметить, что олово растворяется неравномерно в металлической основе.

Анализ гистограмм распределения элементов в хромистом белом чугуне, легированном оловом, представленный на рисунке 3.17 приложения А, показал, что:

 зависимость содержания хрома от концентрации железа линейная: с увеличением содержания железа уменьшается концентрация хрома в карбидной фазе (рисунок 3.17, а);

- в карбидной фазе содержание углерода и железа (рисунок 3.17, б) изменяется в пределах 9-13 мас.% С и 50-62 мас.% Fe, т.е. $\frac{\% Fe}{\% C} = 5,55...4,77$;

- содержание хрома и углерода в карбидной фазе (рисунок 3.17, в) колеблется в пределах 20-40 мас.% Сг и 9,75...12,25 мас.% С, т.е. $\frac{\%Cr}{\%C} = 2,56...3,27;$

- в металлической основе содержание хрома и железа (рисунок 3.17, г) изменяется в пределах 4,5...7,5 мас.% Сг и 80...90 мас.% Fe, т.е. $\frac{\% Fe}{\% Cr} = 17,8...12,0;$

- содержание хрома и углерода в металлической основе (рисунок 3.17, д) изменяется в пределах 5,0...7,5 мас.% Сг и 4,0...7,5 мас.% С, т.е. $\frac{\% Cr}{\% C} = 1,25...1,0.$

При содержании олова в чугуне 1,0 мас.% Sn (кружочки на рисунке 3.17,д) концентрация хрома в металлической основе резко возрастает (9,0...10,0 мас.% Cr), а содержание углерода соответствует 5,75...6,3 мас.%, т.е. $\frac{\% Cr}{\% C} = 1,56...1,48$.







3.5. Выводы

1. Установлены зависимости изменения параметров жидкого состояния хромистого чугуна от величины добавки легирующих, что позволяет оценить межчастичное взаимодействие атомов легирующего элемента и железа.

2. Легирующие элементы существенно влияют на кристаллизационные параметры хромистого чугуна:

- с ростом концентрации в расплаве чугуна меди расширяется температурный интервал кристаллизации эвтектики и эвтектоида;

- добавка никеля снижает температуры $t_{A_1}^{\mu}$ и $t_{A_1}^{\kappa}$ и одновременно увеличивает интервал кристаллизации эвтектоида;

- олово повышает температуру *t*_л (до 1,0 мас. %) и эвтектического превращения, одновременно расширяя интервал кристаллизации эвтектики;

- добавка алюминия равная 1,0 мас.% максимально уменьшает t_3^{μ} и t_3^{κ} и расширяет температурный интервал кристаллизации аустенита и эвтектики;

3. Установлено, что добавка легирующих элементов в хромистый чугун способствует изменению его структурных составляющих и к компактированию карбидов в эвтектике. При небольших содержаниях элементов (Cu, Ni, Sn, Al), в структуре наблюдается скопление атомов углерода в виде мелкодисперсных графитных включений.

4. Из-за кристаллизации мелкодисперсных включений графита на границе «металлическая основа - тригональный карбид», микротвердость карбидной эвтектики хромистого чугуна уменьшается при содержании в чугуне 0,25 мас.% Al, Sn, Cu или 0,5 – 1,0 мас.% Al;

5. Установлено, что теплопроводность легированных хромистых чугунов значительно ниже, чем хромистого.

6. Медь (до 0,8 мас. %) и олово (до 1,0 мас. %) существенно повышают жаростойкость хромистого чугуна вследствие образования плотной оксидной пленки (экзотермический аустенит). Никель и алюминий отрицательно влияют на жаростойкость.

7. В хромистых чугунах, не- и легированных графитизирующими элементами (Al, Cu, Ni, Sn), основная масса хрома концентрируется в тригональном карбиде (Fe,Cr)₇C₃. Содержание в нем хрома для исходного чугуна соответствует 32 мас. %, для алюминиевых и никелевых чугунов \sim 30 мас.%, а для медных и оловянистых чугунов – 32...33 мас.% и 33...35 мас.% соответственно. С точки зрения экономии дорогостоящего хрома для получения тригонального карбида предпочтение можно отдать легирующим элементам, снижающим содержание хрома в карбидной фазе – Ni и Al.

8. С увеличением содержания легирующих элементов наблюдается общая тенденция снижения концентрации углерода в карбидной фазе при постоянстве содержания хрома. Данное явление, по-видимому, обусловлено тем, что при наличии в белом хромистом чугуне графитизирующих элементов происходит распад карбида на его поверхности с образованием атомарных углерода, хрома и железа. Вследствие высокой диффузионной подвижности атомов углерода создается диффузионный их поток от поверхности карбида к поверхности кристаллов аустенита и образование высокоуглеродистого слоя на их поверхности с последующей кристаллизацией карбида Fe₃AlC_x при легировании чугуна алюминием более 1,0 мас.% и субмикроскопических включений графита в чугунах, легированных Cu, Ni и Sn.

9. Анализ гистограмм распределения хрома и железа в карбидной фазе показал, что увеличение содержания хрома способствует уменьшению концентрации железа строго по линейной зависимости, что свидетельствует о направленном замещении атомов железа атомами хрома в кристаллической решетке тригонального карбида.

10. В исходном чугуне и чугунах, легированных алюминием до 1,0 мас.% и медью до 0,5 мас. %, в карбидной фазе отсутствует ванадий. При более высоких концентрациях алюминия, меди, а также в никелевых и оловянистых белых чугунах в карбидной фазе всегда присутствует ванадий. Ванадий неравномерно растворяется в карбидной фазе. Часто наблюдаются карбидные включения, не содержащие ванадия.

11. В карбидной фазе, по мере повышения концентрации легирующих элементов, содержание марганца уменьшается в медных и оловянистых чугунах, а в никелевых – практически не изменяется. В алюминиевых чугунах: в мелких включениях карбидной фазы, наблюдается уменьшение растворимости марганца, а в крупных, наоборот, увеличение концентрации марганца. Марганец иногда вовсе не растворяется в карбидной фазе.

12. В металлической основе (в продуктах распада переохлажденного аустенита) хром растворяется в меньшей степени, чем в исходном чугуне (6,47 мас.% Cr), по степени уменьшения растворимости хрома в металлической основе графитизирующие легирующие элементы могут быть расположены в следующем порядке:

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

Следовательно все графитизирующие легирующие элементы повышают термодинамическую активность хрома и способствуют кристаллизации тригонального карбида в хромистом чугуне.

13. Концентрация углерода и кремния в металлической основе в легированных белых чугунах изменяется от содержания легирующих элементов по сложной зависимости:

- в алюминиевых чугунах до 1,0 мас.% Al, содержание углерода резко повышается, а концентрация кремния, наоборот, уменьшается, т.е. концентрация углерода и кремния изменяется по экстремальной зависимости от содержания алюминия в чугуне; при более высоких концентрациях алюминия в чугуне, вследствие образования алюминиевого карбида Fe₃AlC_x, содержание углерода в металлической основе резко снижается, а концентрация кремния, наоборот, увеличивается;

- в медных чугунах наблюдается постоянный рост концентрации углерода и снижение содержания кремния в металлической основе до 1,0 мас.% Си; повидимому, по этой причине не должно происходить скопление атомов углерода на межфазных границах «карбид-аустенит»;

- в оловянистых белых чугунах до 0,5 мас.% Sn в металлической основе концентрация углерода возрастает, а содержание кремния увеличивается до 0,75

мас.% Sn в чугуне; здесь наблюдается одновременное возрастание концентрации углерода и кремния с последующим снижением содержания этих элементов при более высоких концентрациях олова; возможен диффузионный поток атомов углерода на межфазных границах «карбид-аустенит»;

- в никелевых чугунах наблюдается уменьшение содержания углерода и кремния до 1,5 мас.% Ni с последующим возрастанием концентрации углерода и снижением растворимости кремния в металлической основе до 2,0 мас.% Ni в чугуне; следовательно, до 1,5 мас.% Ni возможно скопление атомов углерода на межфазных поверхностях «карбид-аустенит»;

- содержание марганца в металлической основе алюминиевых, никелевых и медных чугунов уменьшается пропорционально увеличению содержания легирующих элементов; в оловянистых чугунах, наоборот, наблюдается рост растворимости марганца в металлической основе по мере повышения концентрации олова в чугуне.

14. Отношение компонентов и легирующих элементов изменяется в следующих пределах:

в карбидной фазе:

Отношение $\frac{\% \text{Fe}}{\% \text{C}}$ и $\frac{\% \text{Cr}}{\% \text{C}}$ в карбидной фазе всех легированных чугунов остается, примерно, постоянным и равно 4,77-5,55 и 2,05-3,27.

в металлической основе:

- в алюминиевых чугунах – $\frac{\% Fe}{\% Cr}$ =13,5...19,0; $\frac{\% Cr}{\% C}$ =0,6...1,0; - в медных чугунах – $\frac{\% Fe}{\% Cr}$ =12,2...16,8; $\frac{\% Cr}{\% C}$ =0,96...1,54; - в никелевых чугунах – $\frac{\% Fe}{\% Cr}$ =13,8...16,8; $\frac{\% Cr}{\% C}$ =0,6...1,23.

Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАТОРОВ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ, СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА ХРОМИСТОГО ЧУГУНА

4.1. Методика и постановка задачи исследования

Исследование проводилось на установке «Параболоид-4». Чугун (мас.%: 2,70 С; 1,16 Si; 0,33 Mn; 0,05 S; 0,23 P) перегревали до 1550°С, после выдержки в течение 5 минут вводили в расплав феррохром ФХ024. После тщательного перемешивания расплава последний охлаждали с постоянной скоростью 20°С/мин. до температуры 1450°С и производили модифицирование. Затем расплав вновь охлаждали до температуры 500°С с постоянной скоростью 20°С/мин. В процессе охлаждения измерялась интенсивность гаммапроникающих излучений И определяли кристаллизационные параметры. Параллельно строилась термограмма кристаллизации методом термического анализа в координатах t-т (время).

Исследовалось влияние хрома от 1,0 до 10,0 мас.% с шагом в 1,0 мас.% Сг. Выбрана концентрация хрома (8 мас.%), при которой еще не происходит инверсия карбидных фаз с образованием тригонального карбида К₂ (Fe,Cr)₇C₃.

В качестве модифицирующих добавок использовали:

 кремнийсодержащий магниевый комплексный модификатор ФСМг7 по ТУ 14-5-134-86 (мас.%: 0,4...8,5 Mg; 0,2...1,0 Ca; 0,3...1,0 P3M; 44...55 Si; Al≤1,2; ост. Fe);

- металлический иттрий.

Величина добавки модификаторов изменялась от 0 до 0,30 мас.% через 0,05мас.%.

Исходный чугун имел графитную эвтектику и перлитную основу. По мере повышения содержания хрома графитная эвтектика исчезает и появляется ледебуритная эвтектика. Она постепенно исчезает и появляется хромистокарбидная эвтектика с тригональными карбидами K₂ (Fe,Cr)₇C₃ при содержании хрома более 10 мас.%.

Известно [1], что модифицирование хромистого чугуна (мас.%: 2,9-3,1 C; 0,7-0,8 Si; 16,8-17,1 Cr; 0,1-0,3 V; 0,1-0,3 Mo; 0,4-0,5 Ni; 0,5 Mn; 0,022 S, 0,05 P) ферроцерием облегчает образование тригонального карбида и улучшает механические свойства оливок, повышает прочность и износостойкость чугуна для производства деталей дробеметных аппаратов.

В работах [110, 111] предлагается модифицировать чугун (мас.%: 3,41 С; 1,8 Si; 0,642 Mn; 4,38 Cr; 0,035 P; 0,038 S и 3,5 C; 0,8 Si; 1,2 Mn; 18,7 Cr) комплексным модификатором ФСМг6 (состав, мас.%: 44...48 Si; 5,4...6,5 Mg; 0,4...0,6 РЗМ; 0,4...1,0 Al; 1,0 Ca; ост. Fe) для обеспечения формирования тригонального карбида при более низком содержании хрома в чугуне (3,0...5,0 мас.% Cr). Авторами этих работ произведен расчет термодинамической оценки возможности образования карбидов хрома Cr_7C_3 в низкохромистом чугуне (ЧХ5) и при различных вариантах его модифицирования ферросилицием (ФС-75) и комплексным модификатором ФС50Мг6, содержащим Si, Mg и P3M. По результатам расчетов были сделаны выводы о том, что «...в немодифицированном чугуне образование карбида Cr₇C₃ невозможно. В низкохромистом чугуне, модифицированном Si И Mg, формирование карбида Cr₇C₃ в расплаве термодинамически обусловлено также лишь в начальные моменты после начала модифицирования, когда содержание кремния и магния в активных центрах превышает 20 и 2,4% соответственно. Разность значения ΔG составляет 20000 Дж/моль, что предполагает более высокую вероятность образования тригонального карбида при присутствии магния и кремния...» [111]. Таким образом, рабочей гипотезой являлась идея об интенсификации формирования тригонального карбида К2 путем модифицирования кремнием или кремнием и магнием.

Аргументы против такой рабочей гипотезы следующие:

- тригональный карбид кристаллизуется при температурах выше температуры эвтектической кристаллизации, поэтому утверждение от том, что формирование карбида К₂ обусловлено лишь в начальные моменты времени после модифицирования, т.е. в жидком, перегретом расплаве (1450°C – температура модифицирования), не правомерно;

- при этом в активных центрах содержание кремния и магния должно превышать 20 и 2,4 мас.% соответственно; это экспериментально не доказано и не подтверждается результатами наших исследований;

- кремний отрицательно влияет на эксплуатационные свойства хромистого чугуна, следовательно регулирование интенсивности формирования тригонального карбида для ударно-абразивного износа теряет практический смысл.

Нами выдвинутая рабочая гипотеза заключается В TOM, что под Mg P3M, воздействием модификаторов И по видимому, повышается термодинамическая активность хрома и углерода в расплаве и аустените. В связи теоретический интерес С ЭТИМ, большой представляет исследование ликвационных процессов в избыточном аустените (перлите) и карбидных фазах $(Fe,Cr)_3C$ И (Fe,Cr)₇C₃ методом микрорентгеноспектрального анализа на современных микроанализаторах, например на энергодисперсионной UltraDry микрорентгеноспектральной приставке фирмы Thermo Sientific. входящей в аналитический исследовательский комплекс на базе сканирующего электронного микроскопа Su-70 производства Hitachi.

Ниже приведены результаты этих исследований.



Рисунок 4.1 - Разрез диаграммы Fe-C-Cr (8,0 мас.%) [3]

Как видно из рисунка 4.1 при содержании 2,7 мас.% С тригональный карбид К₂ кристаллизуется ПО линии находящейся незначительно выше эвтектической линии. Интервал кристаллизации К₂ очень узкий по температурной шкале. Следовательно, условно, будем считать, что тригональный карбид кристаллизуется при

эвтектическом превращении

4.2. Строение расплава хромистого чугуна, модифицированного комплексным модификатором ФСМг7

Из рисунка 4.2, а следует, что степень уплотнения расплава $-\Delta J_{\mathcal{H}}$ имеет минимальное значение при 0,05 мас.% ФСМг7. При дальнейшем увеличении добавки модификатора она резко возрастает до 0,3 мас.% модификатора. Уменьшение значения $-\Delta J_{\mathcal{H}}$ обусловлено тем, что модификатор сначала выполняет функцию раскислителя и рафинирующей добавки: крупные включения оксидов и сульфидов РЗМ и Mg удаляются из расплава по закону Стокса и расплав становится более плотным и подвергается меньшей усадке (уменьшению $-\Delta J_{\mathcal{H}}$). [112]



Рисунок 4.2 - Кристаллизационные параметры хромистого чугуна, модифицированного комплексным модификатором ФСМг7

При дальнейшем увеличении количества модификатора расплав загрязняется элементами, находящимися в комплексном модификаторе, и становится более «рыхлым», поэтому он склонен к большей усадке, т.е. степень уплотнения расплава увеличивается.

4.3. Кристаллизация и структурообразование хромистого чугуна, модифицированного ФСМг7

Из рисунка 4.3, б следует, что при модифицировании хромистого чугуна до 0,3 мас.% ФСМг7 температура начала кристаллизации избыточного аустенита t_{π} монотонно снижается, а температура начала кристаллизации тригонального карбида $t_{K_2}^{\mu}$ изменяется по экстремальной зависимости с минимумом её при 0,15 мас.% ФСМг7. Температура начала эвтектического превращения t_{π}^{μ} практически не изменяется от величины добавки модификатора (рисунок 4.3, в) [113].

Степень уплотнения расплава при кристаллизации избыточного аустенита – ΔJ_{π} изменяется также по экстремальной зависимости с максимумом при 0,15 мас.% ФСМг7 в соответствии с изменением температурного интервала кристаллизации аустенита ($\Delta t = t_{\pi} - t_{\pi}^{H}$).

В соответствии с изменением температурного интервала кристаллизации эвтектики (<0.1 мас.% модификатора) и тригонального карбида К₂ степень уплотнения расплава при их кристаллизации изменяется по экстремальной зависимости с минимумом её при 0,15 мас.% модификатора (рисунок 4.3, г).

Результаты металлографического анализа модифицированного чугуна показали следующее. Исходный чугун содержит ледебуритную эвтектику и имеет перлитную металлическую основу.

На рисунке 4.3, А, Б, В, Г приведены микроструктуры хромистого чугуна, модифицированного комплексным модификатором ФСМг7 (0,05; 0,1; 0,15; 0,25 и 0,3 мас.%), при увеличениях соответственно x50; x200; x400; x1000 и x5000.



A x50





B x400

0,20% ФСМг7

0,25% ФСМг7

0,30% ФСМг7



Исходный



0,20% ФСМг7



0,05% ФСМг7



0,25% ФСМг7



0,10% ФСМг7





0,15% ФСМг7

Продолжение рисунка 4.3 Г -х1000



Исходный



0,20% ФСМг7



0,05% ФСМг7



0,25% ФСМг7



0,10% ФСМг7





0,15% ФСМг7

Окончание рисунка 4.3 Д -х5000 Из рисунка 4.3, А следует, что при увеличении величины добавки модификатора до 0,15 мас.% включительно наблюдается общая тенденция измельчения структурных составляющих – карбидных фаз (легированного цементита (ЛЦ) и металлической основы (перлита). При добавке модификатора 0,15 мас.%, наряду с ледебуритом (А+ЛЦ), кристаллизируется тригональный карбид (рисунок 4.3, Б и В). При добавке 0,2 мас.% ФСМг7 заканчивается полная инверсия карбидных фаз с образованием тригонального карбида $K_2 = (Fe,Cr)_7C_3$ и наблюдается некоторое укрупнение структурных составляющих. При дальнейшем увеличении добавки ФСМг7 до 0,3 мас.% происходит диспергирование структурных составляющих.

Из рисунка 4.3, Б и В видно, в интервале добавки модификатора ФСМг7 до 0,1 мас.% структура состоит из легированного хромом цементита (Fe, Cr)₃C и легированного перлита (легированного феррита и вторичного легированного цементита (ЛЦ)). Измельчение ледебуритной и карбидной эвтектики (ЛЦ и К₂) под влиянием модификатора наблюдается при больших увеличениях (х1000).

4.4. Результаты микрорентгеноспектрального анализа элементов в различных структурных составляющих хромистого чугуна, модифицированного ФСМг7

На рисунке 1 а и б и 2, а-в, приложения Б приведены места анализа (точки на профилях) и распределение элементов (Fe, Cr, C, Si, Mn) в различных структурных составляющих модифицированного хромистого чугуна по четырем профилям. Как видно из таблицы 4.1, в цементитной фазе отсутствует марганец и кремний, в ней концентрируется Fe, Cr и C (68,35 ат.% Fe; 13,6 ат.% Cr; 17,93 ат.% C).

В металлической основе (перлите) содержится в ат.%: 87,8 Fe; 3,48 Cr; 4,63 C; 3,74 Si и 0,2/0,38, где числитель - среднее содержание марганца по четырем профилям с учетом его нулевого содержания в матрице; знаменатель - среднее содержание марганца без учета его нулевого содержания в матрице (таблица 4.1).

Марганец неравномерно растворяется в металлической основе. Его содержание колеблется от 0 до 0,48 ат.%.

При вводе в чугун 0,05 мас.% ФСМг7 в кристаллах легированного цементита растворяются Cr, C и Fe, а кремний не растворяется (рисунок 1, б и рисунок 2, а-в приложения Б). В перлитных зернах концентрируется, как и в немодифицированном чугуне, Fe, C, Cr, Mn и Si.

При дальнейшем увеличении добавки модификатора до 0,1 мас.% характер распределения элементов в цементитной фазе и перлите остается без изменения (рисунок 5 а-б и рисунок 6 а-в приложения Б):

- содержание хрома уменьшается с 13,6 ат.% для исходного до 9,84 ат.% для модифицированного 0,1 мас.% ФСМг7, при этом концентрация железа возрастает с 68,35 ат.% до 71,85 ат.%;

- содержание углерода практически не изменяется до 0,1 мас.% модификатора;

- на границе раздела легированный цементит - металлическая основа (перлит) появляется светлая мелкодисперсная зона (вероятно, кремнистый феррит) с повышенной концентрацией кремния (рисунок 3 приложения Б)

Уменьшение содержания хрома в цементитной фазе (Fe,Cr)₃C под воздействием модификатора свидетельствует о повышении термодинамической активности хрома, снижении устойчивости легированного цементита и об образовании большого количества атомов хрома в жидкой фазе перед эвтектической кристаллизацией. Все это должно повышать вероятность кристаллизации тригонального карбида (Fe,Cr)₇C₃.

При дальнейшем увеличении добавки модификатора до 0,15 мас.% происходит скачкообразный рост концентрации хрома до 22,33 ат.%. При этом содержание углерода возрастает до 20,42 ат.%, а концентрация железа резко уменьшается до 52,86 ат.% (таблица 4.1). Характер распределения элементов в карбидных фазах при модифицировании 0,15 мас.% ФСМг7 приведен на рисунках 7 и 8 приложения Б. В перлите наблюдаются повышенное содержание кремния и низкая концентрация хрома.

Таблица 4.1

Распределение элементов в различных структурных составляющих в зависимости

от величины добавки модификатора ФСМг7, ат.%

Величина добавки		Карбидная фаза, ат.%			Металлическая основа, ат.%				
модификатора, мас.%	Структура (фаза)	Fe	Cr	С	Fe	Cr	С	Si	Mn
0	Fe _{68,86} Cr _{13,6} C _{17,93} =(Fe,Cr) _{81,95} C _{17,93} = (Fe,Cr) _{4,57} С или (Fe,Cr) _{8,2} C _{1,8}	68,35	13,6	17,93	87,8	3,484	4,63	3,742	$\frac{0,2^{*}}{0,38^{*}}$
0,05	Fe _{68,86} Cr _{13,2} C _{17,05} =(Fe,Cr) _{82,91} C _{17,05} = (Fe,Cr) _{4,86} С или (Fe,Cr) _{8,3} C _{1,7}	69,71	13,2	17,05	87,65	3,482	5,33	3,248	$\frac{0,23^{*}}{0,385^{*}}$
0,10	Fe _{71,88} Cr _{9,84} C _{17,93} =(Fe,Cr) _{81,72} C _{17,93} = (Fe,Cr) _{4,56} С или (Fe,Cr) _{8,17} C _{1,8}	71,88	9,84	17,99	87,39	2,46	5,615	4,063	$\frac{0.319^{*}}{0,377^{*}}$
0,15	Fe _{52,86} Cr _{22,33} C _{20,42} =(Fe,Cr) _{75,19} C _{20,42} = (Fe,Cr) _{3,68} С или (Fe,Cr) _{7,5} C _{2,0}	52,86	22,33	20,42	85,98	3,64	6,07	3,78	$\frac{0,22^{*}}{0,38^{*}}$
0,20	Fe _{54,9} Cr _{22,85} C _{22,24} =(Fe,Cr) _{77,75} C _{22,24} = (Fe,Cr) _{3,5} С или (Fe,Cr) _{7,8} C _{2,2}	54,9	22,85	22,24	86,89	3,9	5,82	3,27	$\frac{0,130^{*}}{0,343^{*}}$
0,25	Fe _{55,15} Cr _{23,45} C _{21,29} =(Fe,Cr) _{78,6} C _{21,29} = (Fe,Cr) _{3,7} С или (Fe,Cr) _{7,9} C _{2,13}	55,15	23,45	21,29	87,1	4,12	5,86	3,5	$\frac{0,175^{*}}{0,343^{*}}$
0,30	Fe _{55,95} Cr _{22,36} C _{21,6} =(Fe,Cr) _{78,31} C _{21,6} = (Fe,Cr) _{3,63} С или (Fe,Cr) _{7,8} C _{2,16}	55,95	22,36	21,6	86,21	4,12	5,86	3,5	$\frac{0,199^{*}}{0,4^{*}}$

Примечание: числитель - среднее содержание марганца по четырем

профилям с учетом его нулевого содержания в матрице;

знаменатель - среднее содержание марганца без учета его

нулевого содержания в матрице

Дальнейшее повышение добавки модификатора до 0,3 мас.% ФСМг7 в тригональном карбиде наблюдается тенденция некоторого снижения содержания хрома и углерода. При этом содержание железа возрастает (таблица 4.1.). Стехиометрия полученной карбидной фазы K₂ (Fe,Cr)₇C₃ не соответствует стандартному карбиду (Fe,Cr)₇C₃=(Fe,Cr)_{2,33}C. Экспериментально по локальному карбидные анализу получены фазы следующего состава: $Fe_{52,86}Cr_{22,33}C_{20,42} = (Fe, Cr)_{75,19}C_{20,42}.$ Несоответствие стехиометрического соотношения компонентов полученного тригонального карбида K_2 (Fe,Cr)_{7.52}C_{2.04} к стандартному (Fe,Cr)₇C₃, по видимому, обусловлено неточностью определения содержания углерода методом энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа.

Таким образом, начиная с добавки 0,15 мас.% ФСМг7 в чугуне кристаллизуется тригональный карбид K₂, т.е. начинается инверсия карбидных фаз из легированного цементита (Fe,Cr)₃C к карбиду K₂ (Fe,Cr)₇C₃:

- 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}С_{2,26}= (Fe,Cr)_{3,63}С.

Следовательно, стехиометрия синтезированных тригональных карбидов K₂ остается без изменений при добавках ФСМг7, равных 0,2...0,3 мас.%.

Следует отметить, что в хромистых чугунах, модифицированных 0,2...0,3 мас.% ФСМг7, строение тригонального карбида резко изменяется: на поверхности карбидов появляются "бугорки"-участки карбидной фазы с более высоким содержанием хрома (рисунки 9-14 приложения Б и рисунок 4.3, Д).

В таблице 4.1 и на рисунке 4.4, б-в приведена зависимость содержания элементов (Fe, C, Cr, Si, Mn) в металлической основе (в продуктах распада переохлажденного аустенита):

- при добавке модификатора 0,15 мас.% наблюдается минимум содержания железа и максимум концентрации углерода (6,0 ат.% С);
- минимум концентрации хрома и максимум содержания кремния в металлической основе наблюдается при 0,1 мас.% модификатора (2,3 ат.% Сг и ~4.0 ат.% Si).

Как уже отмечалось выше, содержание марганца в перлите исходного чугуна изменяется от 0 до 0,48 ат.%. Кривые 1 и 2 на рисунке 4.4, в показывают также экстремальный характер изменения:

- 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 должен отражаться и на характере изменение твердости и микротвердости структурных составляющих хромистого чугуна.

В связи с выдвинутой авторами работ [111]. гипотезой о соблюдении необходимого соотношения кремния (20 мас.%) и магния (2,4 мас.%) для кристаллизации тригонального карбида K_2 (Cr₇C₃) большой интерес представляет для интенсификации процесса формирования тригонального карбида K_2 исследование модификатора, не содержащего кремния и магния, например, чистый металлический иттрий в количестве до 0,3 мас.% через интервал концентраций 0,1 мас.% (рисунок 4.4, Б, а-б). Как видно, характер распределения хрома, углерода и железа в легированном цементите и карбиде K_2 остается таким же, как при использовании кремнийсодержащей магниевой лигатуры ФСМг7. При 0,2...0,3 мас.% Y создаются необходимые термодинамические и кинетические условия для интенсивного формирования тригонального карбида хрома.

110





1- среднее содержание марганца с учетом его нулевого содержания;

2 - среднее содержание марганца без учета его нулевого содержания.

Характер распределения элементов в металлической основе несколько изменяется при модифицировании металлическим иттрием по сравнению с модификатором ФСМг7 (рисунок 4.4, Б, б):

- содержание железа до 0,2 мас.% У не изменятся, а затем уменьшается до 0,3 мас.%;

- содержание углерода в металлической основе, контактирующей с легированным цементитом и тригональным карбидом, монотонно возрастает по мере увеличения добавки иттрия;

- содержание кремния в металлической основе уменьшается по мере повышения добавки иттрия;

- концентрация хрома в металлической основе, контактирующей с легированным цементитом (0...0,1 мас.%Y) уменьшается, а затем скачкообразно возрастает до величины добавки 0,2 мас.% Y, при которой формируется тригональный карбид;

- при увеличении добавки иттрия до 0,3 мас.% содержание хрома в металлической основе незначительно уменьшается с 4,5...4,0 ат.%.

Ha рисунке 4.5 приведены микроструктуры хромистого чугуна, модифицированного иттрием в количестве 0,1; 0,2; 0,3 мас.% при различных увеличениях: x50, x200, x400, x1000, x5000. На них видно, что с увеличением добавки наблюдается иттрия существенное измельчение структурных составляющих хромистого чугуна. Модифицирование хромистого чугуна иттрием в количестве 0,2 мас.% обеспечивает кристаллизацию тригонального карбида К₂ $(Fe,Cr)_7C_3$.

Аналогичное строение кристаллов тригонального карбида K_2 наблюдается у хромистых чугунов, модифицированных 0,2...0,3 мас.% иттрия. В исходном чугуне и в чугуне с 0,1 мас.% не наблюдается в центре карбидных фаз (легированного цементита (Fe,Cr)₃C) участки-"бугорки", которые наблюдались в чугунах, модифицированных 0,15 и более мас.% ФСМг7 (рисунок 4.5).



Рисунок 4.5 - Микроструктуры хромистого белого чугуна от величины добавки металлического иттрия:

А - х50; Б - х200



0,1% Y 0,2% Y Окончание рисунка 4.5: В - х400; Г - х1000; Д - х5000













Рисунок 4.6. Изображения микроструктуры модифицированного иттрием хромистого чугуна в отраженных электронах

При модифицировании чугуна иттрием 0,2...0,3 мас.% появляются участки в центре карбидных фаз более темные в отраженных электронах, представляющие собой тригональный карбид. В более светлой фазе содержание хрома резко снижается.

114

4.5. Анализ гистограмм распределения элементов в различных структурных составляющих хромистого чугуна, модифицированного ФСМг7

Анализ гистограмм распределения хрома и железа в карбидных фазах (в цементите и карбиде K_2) показал (рисунок 4.7, а), что увеличение содержания хрома способствует уменьшению концентрации железа строго по линейной зависимости, независимо от вида карбидной фазы - цементита (Fe,Cr)₃C) или тригонального карбида K_2 (Fe,Cr)₇C₃. Это обстоятельство свидетельствует о целенаправленном замещении атомов железа атомами хрома по принципу образования твердого раствора замещения.

Как установлено, что при добавке 0,15 мас.% ФСМг7 в чугуне начинается инверсия карбидных фаз, т.е. переход карбида цементитного типа K_2 (Fe,Cr)₃C к карбиду тригональному K_2 (Fe,Cr)₇C₃. Поэтому на рисунке 4.8, а и б (0,15 мас.% ФСМг7) приведены зависимости содержания хрома от концентрации железа (а) и углерода (б) в легированном цементите (Fe,Cr)₃C (Ц) и тригональном карбиде K_2 (Fe,Cr)₇C₃ (K).

Установлено, что для каждой величины добавки модификатора содержание хрома и углерода в карбидной фазе (Ц) находится в пределах (рисунок 4.7, а):

- при 0,05 мас.% ФСМг7 -4,0...4,8 мас.% С и 7...16 мас.% Сг;

$$\frac{\%C}{\%Cr} = 0,3...0,57;$$

- при 0,1 мас.% ФСМг7 - 4,1...5,0 мас.% С и 8,0...12,5 мас.% Сг;

$$\frac{\%C}{\%Cr} = 0,4...0,51;$$

- при 0,15 мас.% ФСМг7 - 5,0...6,5 мас.% С и 12,4...20,0 мас.% Сr;

$$\frac{\%C}{\%Cr} = 0,324...0,4$$
 (в цементитной фазе);

- при 0,15 мас.% ФСМг7 - 6,4...7,2 мас.% С и 22,4...28,0 мас.% Сr; <u>%</u>С = 0,26...0,28 (в карбидной фазе К₂);

- при 0,20 мас.% ФСМг7 - 6,0...6,5 мас.% С и 20,0...27,5 мас.% Сr;

$$\frac{\%C}{\%Cr} = 0,23...0,3$$
 (рисунок 4.18, а);

- при 0,25 мас.% ФСМг7 - 4,8...6,0 мас.% С и 21,0...30,0 мас.% Сг;

$$\frac{\%C}{\%Cr} = 0,20...0,23;$$

- при 0,30 мас.% ФСМг7 - 5,0...6,3 мас.% С и 20,0...30,0 мас.% Сг;

$$\frac{\%C}{\%Cr} = 0,21...0,25;$$

Следовательно, для образования легированного цементита переменного состава $\frac{\%C}{\%Cr}$ колеблется от 0,30 до 0,57, а для формирования тригонального карбида данное отношение колеблется от 0,2 до 0,3.

Содержание хрома и железа в металлической основе колеблется в пределах (рисунок 4.7, в и г и рисунок 4.8, в и г):

- при 0,05 мас.% ФСМг7 – 2,6...4,0 мас.% Сг и 92...94 мас.% Fe;

$$\frac{\%Cr}{\%Fe} = 0,028...0,042;$$

- при 0,1 мас.% ФСМг7 - 2,0...2,5 мас.% Сг и 92,4...95 мас.% Fe;

$$\frac{\%Cr}{\%Fe} = 0,022...0,026;$$

- при 0,15 мас.% ФСМг7 - 3,2...4,8 мас.% Сг и 90,0...93,5 мас.% Fe;

$$\frac{\%C}{\%Fe} = 0,036...0,05;$$

- при 0,2...0,25 мас.% ФСМг7 содержание хрома и железа в металлической основе примерно соответствует:

3,2...4,5 мас.% Сг и 91,0...95,0 мас.% Fe;

$$\frac{\%Cr}{\%Fe} = 0,033...0,047;$$

- при 0,30 мас.% ФСМг7 - 3,4...4,6 мас.% Сг и 90,0...93,0 мас.% Fe;

$$\frac{\%Cr}{\%Fe} = 0,04...0,05;$$

Следовательно, для образования легированного цементита в металлической основе $\frac{\%Cr}{\%Fe}$ колеблется от 0,022 до 0,026, а для формирования тригонального карбида $\frac{\%Cr}{\%Fe}$ =0,033...0,04.

Содержание хрома и углерода (рисунок 4.8, г) колеблется в металлической основе:

- при 0,05 мас.% ФСМг7 – 2,6...4,0 мас.% Сг и 0,8...1,8 мас.% С;

$$\frac{\%Cr}{\%C} = 0,44...3,25;$$

- при 0,10 мас.% ФСМг7 - 2,0...2,5 мас.% Сг и 1,0...2,0 мас.% С;

$$\frac{\%Cr}{\%C} = 1,24...2,0;$$

- при 0,15 мас.% ФСМг7 - 3,4...4,0 мас.% Сг и 1,0...2,0 мас.% С;

$$\frac{\%Cr}{\%C} = 2,0...3,5;$$

В случае образования тригонального карбида К₂ содержание хрома и углерода в металлической основе примерно одинаковое:

- при 0,20 мас.% ФСМг7 - 3,0...5,0 мас.% Сг и 1,0...2,0 мас.% С;

$$\frac{\%Cr}{\%C} = 2,24...3,0;$$

- при 0,25 мас.% ФСМг7 - 3,0...5,0 мас.% Сг и 0,74...1,75 мас.% С;

$$\frac{\%Cr}{\%C} = 2,86...4,0;$$

- при 0,30 мас.% ФСМг7 - 3,3...5,0 мас.% Сг и 0,74...1,75 мас.% С;

$$\frac{\%Cr}{\%C} = 2,86...4,0;$$

Следовательно, для тригонального карбида K_2 отношение $\frac{\% Cr}{\% C}$ колеблется от 2,25 до 4,0, а для легированного цементита - от 1,25 до 2,0.

Таким образом, для образования тригонального карбида К₂ (Fe,Cr)₇C₃ необходимо соблюдение следующих отношений между компонентами:

$$-\frac{\%C}{\%Cr} = 0,2...0,3$$
 в карбидной фазе K₂ (Fe,Cr)₇C₃;
 $-\frac{\%Cr}{\%Fe} = 0,033...0,05$ в металлической основе;
 $-\frac{\%Cr}{\%C} = 2,24...4,0$ в металлической основе.

В противном случае образуется легированный цементит (Fe,Cr)₃C.



Рисунок 4.7 - Гистограмма распределения элементов в структурных составляющих хромистого чугуна, модифицированного ФСМг7 в количестве 0,04...0,15 мас.%

- а зависимость мас.% Сг от содержания Fe в карбидной фазе (ЛЦ+К₂);
- б зависимость мас.% Cr от содержания C в карбидной фазе (ЛЦ+К2);
- в зависимость мас.% Cr от содержания Fe в металлической основе;

в - зависимость мас.% Cr от содержания C в металлической основе;



Окончание рисунка 4.7



Рисунок 4.8 - Гистограмма распределения элементов в структурных составляющих хромистого чугуна, модифицированного ФСМг7 в количестве 0,20...0,30 мас.%

- а зависимость мас.% Сг от содержания Fe в карбидной фазе (ЛЦ+К₂);
- б зависимость мас.% Сг от содержания С в карбидной фазе (ЛЦ+К2);
- в зависимость мас.% Cr от содержания Fe в металлической основе;
- в зависимость мас.% Сг от содержания С в металлической основе;



4.6. Исследование влияния процесса модифицирования хромистого чугуна на степень дисперсности продуктов распада переохлажденного аустенита методом растровой электронной микроскопии

Как показано на рисунке 4.3, А, увеличение величины добавки комплексного модификатора ФСМг7 до 0,15 мас.% способствует измельчению структурных составляющих хромистого чугуна. При модифицировании 0,20 мас.% ФСМг7 наблюдается некоторое укрупнение структурных составляющих (карбидных частиц и перлита) с последующим измельчением их до 0,3 мас.% ФСМг7.

Перлит представляет собой совокупность феррито-карбидных пластин с определенной степенью дисперсности Δ_0 , мкм (нм).

Под степенью дисперсности продуктов распада переохлажденного аустенита подразумевают размер феррито-карбидных частиц, т.е. расстояние между феррито-цементитными (карбидными) пластинами, мкм.

На первом этапе исследовалось строение металлической основы хромистого чугуна, модифицированного различными добавками комплексного модификатора ФСМг7, методом растровой электронной микроскопии при х10000.

Исследовались три типа участков металлической основы:

- степень дисперсности продуктов распада переохлажденного аустенита в металлической основе вдали от карбидных включений (кривая 1 на рисунке 15, приложения Б);

- степень дисперсности продуктов распада переохлажденного аустенита вокруг карбидных фаз (кривая 2 на рисунке 16 приложение Б);

- степень дисперсности продуктов распада переохлажденного аустенита внутри карбидной эвтектики (кривая 3 на рисунке 17 приложение Б).

<u>МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ ОСНОВА</u> (рисунок 15 приложения Б). Степень дисперсности Δ_0 перлита в исходном чугуне соответствует 163 нм. При добавке 0,05 мас.% ФСМг7 она резко возрастает до 132 нм. Затем уменьшается до 183 нм при добавке 0,1 мас.% модификатора. Дальнейшее увеличение величины добавки модификатора (в области формирования тригонального карбида K_2 (Fe,Cr)₇C₃.) степень дисперсности продолжает возрастать (120 нм при 0,25 мас.% ФСМг7), кривая 1 на рисунке 4.9. Полная инверсия карбидных фаз с образованием тригонального карбида K_2 происходит при добавках 0,2...0,25 мас.% ФСМг7 и сопровождается резким увеличением степени дисперсности продуктов распада переохлажденного аустенита (Δ_{δ} =120 нм при 0,25 мас.% ФСМг7).

ВОКРУГ КАРБИДНЫХ ФАЗ (рисунок 16 приложения Б). Степень дисперсности металлической основы, примыкающей к карбидным включениям, изменяется по экстремальной зависимости от величины добавки модификатора (кривая 2 на рисунке 4.9) с минимумом её при 0,1 мас.% и максимумом значения при 0,15 мас.% ФСМг7. Полная инверсия карбидных фаз с образованием тригонального карбида K_2 (0,2...0,25 мас.% ФСМг7) сопровождается некоторым уменьшением степени дисперсности Δ_0 (соответственно 188 и 210 нм).

Таким образом, в области формирования легированного цементита (0...0,1 мас.% ФСМг7) размеры феррито-цементитной смеси резко возрастает ($\Delta_0=233$ нм) с последующим резким увеличением степени дисперсности металлической основы при 0,15 мас.% ФСМг7 (Δ_0 =143 нм). Полная инверсия карбидных фаз с формированием тригонального карбида К₂ при 0,2...0,25 мас.% ФСМг7 сопровождается также увеличением Δ_0 (210 нм при 0,25 мас.%). Следует отметить, что по абсолютной величине размеры ферритно-цементитных пластин продуктов распада переохлажденного аустенита вдали и вблизи цементитной фазы практически одинаковы (220...230 нм), кривая 1 и 2 на рисунке 4.9. Аналогичная картина изменения размеров феррито-цементитных пластин наблюдается в области добавки модификатора 0,2...0,25 мас.%. При добавке 0,15 мас.% ΦСΜΓ7 размеры феррито-цементитных пластинок приобретает минимальное значение вблизи карбидных частиц и по абсолютной величине нивелируется с размерами феррито-цементитных пластин вдали от карбидных частиц.

<u>ВНУТРИ КАРБИДНОЙ ЭВТЕКТИКИ</u> (рисунок 17 приложения Б). Характер изменения степени дисперсности продуктов распада переохлажденного аустенита вокруг карбидных фаз и внутри карбидной эвтектики (кривая 2 и 3 на рисунок 4.9) от величины добавок одинаков. По абсолютной величине значения Δ_0 внутри карбидной эвтектики значительно выше, чем таковой вокруг карбидных фаз и вдали от карбидных частиц. Так например, значения Δ_0 при 0,1 мас.% ФСМг7:

- вдали от карбидных фаз и эвтектики ∆₀ = 183 нм;
- вокруг карбидных фаз $\Delta_{o} = 233$ нм;
- внутри карбидной эвтектики $\Delta_0 = 256$ нм.

При добавках 0,2...0,25 мас.% ФСМг7 значения Δ_0 вокруг карбидов и внутри эвтектики одинаковы, но существенно меньше степени дисперсности (Δ_0 =210 нм) по сравнению с таковой вдали от карбидов и карбидной эвтектики (Δ_0 =120 нм).



Рисунок 4.9 - Средние значения размеров (степени дисперсности) продуктов распада переохлажденного аустенита от величины добавки ФСМг7

Среднее значение Δ_0^{cp} , определенное в трех типах участков её измерения (кривая 4 на рисунке 4.9), также уменьшается (возрастают размеры ферритоцементитных пластинок) до 0,1 мас.% ФСМг7, хотя наблюдается измельчение

микроструктуры (x50) при этой величине добавки. При увеличении добавки модификатора до 0,15 мас.% макроструктура чугуна еще больше измельчается и степень дисперсности имеет минимальное значение (~160 нм). При добавке 0,2 мас.% ФСМг7 наблюдается некоторое укрупнение макроструктуры и размеров феррито-карбидных пластин. При дальнейшем увеличении величины добавки 0,25 мас.% модификатора происходит существенное ДО измельчение макроструктуры (х50) металлической основы В области формирования тригонального карбида К₂, но размеры феррито-карбидных пластин резко возрастают. Таким образом, между макроструктурой металлической основы (x50) и степенью дисперсности продуктов распада переохлажденного аустенита существует определенная связь:

- в области кристаллизации ледебуритной эвтектики (А+ЛЦ) при 0...0,1 мас.% ФСМг7 увеличение добавки модификатора измельчает макроструктуру перлита (x50), но степень дисперсности феррито-цементитной смеси существенно уменьшается (укрупняется размер феррито-цементитных пластин Δ_o);

- в области кристаллизации тригонального карбида (0,20...0,25 мас.% ΦСМг7) увеличение добавки модификатора способствует измельчению макроструктуры металлической основы (x50) и повышает степень дисперсности Δ₀ продуктов распада переохлажденного аустенита в металлической основе вдали от карбидных фаз и хромокарбидной эвтектики;

- аналогичная картина изменения размера феррито-цементитных пластин Δ_0 наблюдается в металлической основе вокруг карбидных частиц и внутри хромисто-карбидной эвтектики до 0,15 мас.% ФСМг7; в области формирования тригонального карбида (0,2...0,25 мас.% ФСМг7) в металлической основе, примыкающей к карбидным включениям и находящейся внутри карбидной феррито-карбидной эвтектики эвтектики, размеры увеличиваются, а В металлической основе вдали ОТ вышеописанных областей, наоборот, уменьшаются.

Наиболее полноценная корреляция между макроструктурой модифицированных хромистых чугунов и степенью дисперсности Δ_0 продуктов

наблюдается распада переохлажденного аустенита В области добавки модификатора (0,2...0,25 мас.%), при которой кристаллизуется тригональный карбид (кривая 1 на рисунке 4.9): минимальным размерам перлитных зерен соответствует максимальная степень дисперсности феррито-карбидных пластин вдали от карбидных включений. Следует отметить, что металлическая основа вдали от карбидных фаз занимает большую площадь на шлифе по сравнению с участками металлической основы вдали или внутри карбидной эвтектики. Несмотря на это, при оценке характера изменения микротвердости металлической основы следует учесть уменьшение дисперсности металлической основы вокруг карбидных фаз.

4.7. Твердость и микротвердость структурных составляющих хромитого чугуна, модифицированного различным количеством комплексного модификатора ФСМг7 и металлического иттрия

На рисунке 4.10, А приведена зависимость твердости чугуна (HRC) и микротвердость (H₅₀, MПа) хромистого чугуна, модифицированного модификатором ФСМг7 и металлическим иттрием.

Твердость чугуна и микротвердость легированного цементита (Fe,Cr)₃C снижается при модифицировании 0,1 мас.% ФСМг7 с 50,5 HRC и 11300 МПа для немодифицированного чугуна до 47,5 HRC и 9500 МПа. Это обстоятельство связано, по-видимому, уменьшением растворимости хрома в цементитной фазе с 13,5 ат.% Cr до 9,8 ат.% Cr. При дальнейшем увеличении добавки модификатора до 0,2 мас.% ФСМг7 наблюдается резкое повышение твердости (50,2 HRC) и микротвердости (14500 МПа). При добавке более 0,2 мас.% модификатора 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 до 0,3 мас.% также обусловлено уменьшением растворимости хрома и углерода в тригональном карбиде (рисунок 4.10, A, а).



ФСМг7, мас.%



Микротвердость металлической основы постоянно повышается по мере увеличения величины добавки ФСМг7 до 0,3 мас.% (с 4500 МПа для исходного до 5000 МПа для модифицированного чугуна с 0,24...0,3 мас.% ФСМг7).

Факторы, влияющие на микротвердость продуктов распада переохлажденного аустенита, следующие:

 увеличение содержания углерода, хрома, кремния и марганца в металлической основе (в феррите и цементите) должно способствовать повышению микротвердости;

- увеличение степени дисперсности Δ_{0} феррито-карбидной смеси должно повышать микротвердость металлической основы.

Следовательно, уменьшение твердости HRC чугуна при модифицировании его 0,1 мас.% ФСМг7 обусловлено снижением микротвердости легированного цементита и степени дисперсности феррито-цементитной смеси. Микротведость металлической основы существенного влияния на твердость не оказывает (рисунок 4.10, A).

В интервале добавок 0,10...0,30 мас.% ФСМг7 твердость резко повышается и остается на уровне 50,2 HRC. На рост твердости чугуна в этом случае оказывает формирование тригонального карбида K_2 с повышенной микротвердостью, повышение степени дисперсности Δ_0 продуктов распада переохлажденного аустенита и микротвердости металлической основы. Некоторое снижение микротвердости тригонального карбида K_2 в интервале добавок 0,2...0,3 мас.% ФСМг7, вероятно, связано с уменьшением растворимости в тригональном карбиде хрома и углерода (рисунок 4.4, A, a).

Аналогичное влияние на твердость и микротвердость модифицированного чугуна оказывает иттрий (рисунок 4.10 Б).

4.8. Фазовый анализ слитков и карбидного осадка модифицированного хромистого чугуна

На рисунках 8-14 приложения Б приведены микроструктуры карбидных фаз и распределение элементов в различных структурных составляющих хромистого чугуна, модифицированного различным количеством комплексного модификатора ФСМг7 до 0,3 мас.%. В качестве примера на рисунке 4.11, а и б приведены направление профиля, точки анализа и распределение элементов в карбидной фазе и металлической основе. Как видно, в центральной части карбидных фаз кристаллизируются кристаллы тригонального карбида K_2 (~27 мас.% Cr), а вокруг них (точки 2-3, 4-5) карбиды цементитного типа (~13-14 мас.% Cr).

В карбидных осадках методом рентгеновской дифракции (дифрактометр Дрон-7 Си_{кα} - излучение, 15°≤2Q≤100°) идентифицирована цементитная фаза

(рисунок 4.12). Поиск "вторичной" фазы типа Cr_7C_3 указывает на её возможное присутствие, однако наиболее интенсивные пики "накладываются" на рефлексы основной фазы Fe_3C , а оставшаяся часть пиков фазы Cr_7C_3 отсутствует. Таким образом наличие фазы Cr_7C_3 требует подтверждение другими аналитическими методами.



Рисунок 4.11 - Направление профиля (а) и распределение элементов в различных структурных составляющих хромистого чугуна, модифицированного 0,3 мас.%

ΦСΜΓ7

Отсутствие пиков фазы Cr_7C_3 ((Fe,Cr)₇C₃) возможно обусловлено тем, что при кристаллизации сначала выделяются кристаллы тригонального карбида, а затем в процессе эвтектического превращения ледебуритная эвтектика кристаллизуется на поверхности кристаллов тригонального карбида.



Рисунок 4.12 - Дифрактограмма хромистого чугуна, легированного 0,3 мас.% ФСМг7

На рисунке 4.13, а-в приведена микроструктура карбидного осадка в виде порошков. Карбидный осадок получен путем растворения фрагмента слитка хромистого чугуна, модифицированного 0,3% ФСМг7, в царской водке. Микрорентгеноспектральный анализ порошков показал, что в центральной части карбидного осадка (точка 3 на рисунке 4.13, а) содержание хрома достигает до 25,99 мас.% (23,20 мас.% Сг), а на поверхности порошка карбидного осадка (точки 1-2 на рисунке 4.12, а) - 13,96...15,03 мас.%, (11,48...15,57 ат.%). Содержание хрома на торцах карбидных включений (рисунок 4.13, б) соответственно в точке 1 - 30,83 ат.% Сг (30,85 мас.% Сг) и в точке 2 - 25,7 ат.% Сг (27,41 мас.% Сг). На поверхности порошка карбидных осадков содержание хрома существенно ниже, чем в центре торца кристаллов (смотри таблицу на рисунке 4.13).

Поэтому проводился фазовый анализ шлифа методом дифракции электронов. В качестве примера представлены отраженных результаты, полученные на образце с добавкой 0,25 мас.% ФСМг7. В структуре карбидов были идентифицированы две фазы: легированный цементит (Fe,Cr)₃C (точки 8 и 10 на рисунке 4.14 A и Б) и тригональный карбид хрома (Fe,Cr)₇C₃ (точка 9 на рисунке 4.15).

а Порошок карбидов БЧ+8%Сr+0,3% ФСМг7 Анализ по точкам участок 3 (х2000)



N⁰	ат.%/мас.%		
	С	Cr	Fe
1	3,15/0,7	15,37/15,03	81,28/84,27
2	28,82/8,09	11,48/13,96	59,69/77,95
3	19,45/5,03	23,20/25,99	57,35/68,98

б Порошок карбидов БЧ+8%Сr+0,3% ФСМг7 Анализ по точкам участок 3 (х6000)



№	ат.%/мас.%		
	С	Cr	Fe
1	6,16/1,42	30,83/30,85	63,01/68,14
2	13,92/3,43	28,70/27,41	60,38/69,16
3	48,4/17,04	13,48/20,55	38,12/62,40
4	27,27/7,7	19,99/24,15	52,54/62,40

В

Порошок карбидов БЧ+8%Сr+0,3% ФСМг7 Анализ по точкам участок 3 (х2000)



N⁰	ат.%/мас.%		
	С	Cr	Fe
1	29,25/8,25	11,09/13,54	59,66/78,21
2	22,71/6,01	12,56/14,38	64,73/79,61
3	23,96/6,41	12,23/14,17	63,81/79,42
4	23,46/6,25	12,26/14,14	64,28/79,60

Рисунок 4.13 - Строение порошка карбидных осадков и распределение элементов (C, Cr, Fe) на различных поверхностях карбидных фаз

А

Электронное изображение (х5000) Точка 8



Дифракционная картина в линиях Кикучи



Пространственное расположение кристаллической решетки



Рисунок 4.14 - Фазовый анализ шлифа методом дифракции отраженных электронов для карбида (Fe,Cr)₃C

Рентгеновский спектр анализируемой точки



Дифракционная картина в линиях Кикучи проиндексированная



Параметры кристаллической решетки

Описание	
Название	(Fe,Cr) ₃ C
База данных	Пользовательская
Структура	
Кристаллическая	Ромбический
система	
Группа Лауэ	3
Пространственная	62
группа	
Элементарная ячейка	
a	4.496 Å
b	6.79 Å
с	4.51 Å
Альфа	90.00 °
Бета	90.00 °
Гамма	90.00 °

Б

Электронное изображение (х5000) Точка 10



Дифракционная картина в линиях Кикучи



Пространственное расположение кристаллической решетки



Окончание рисунка 4.14





Дифракционная картина в линиях Кикучи проиндексированная



Параметры кристаллической решетки

(Fe,Cr) ₃ C
Пользовательская
Ромбическая
3
62
4.496 Å
6.79 Å
4.51 Å
90.00 °
90.00 °
90.00 °



Дифракционная картина в линиях Кикучи

5µm



Пространственное расположение кристаллической решетки



Рисунок 4.15 - Фазовый анализ шлифа методом дифракции отраженных электронов для карбида (Fe,Cr)₇C₃





Дифракционная картина в линиях Кикучи проиндексированная



Параметры кристаллической решетки

Описание	
Название	(Cr,Fe) ₇ C ₃
База данных	Пользовательская
Структура	
Кристаллическая	Ромбическая
система	
Группа Лауэ	3
Пространственная	62
группа	
Элементарная ячейка	
a	4.52 Å
b	6.97 Å
с	12.07 Å
Альфа	90.00 °
Бета	90.00 °
Гамма	90.00 °

4.9. Влияние модифицирования хромистого чугуна на его жаростойкость (окалиностойкость)

Для испытания на жаростойкость модифицированных чугунов получены цилиндрические образцы методом всасывания расплава кварцевой трубкой диаметром 3 мм и длинной 30-40 мм.

На рисунке 4.16, а приведены политермы жаростойкости (прироста массы образца Δm/s, г/м²) хромистого чугуна от величины добавки модификатора ФСМг7. Как видно, окисление чугуна от температуры испытания идет неравномерно, а скачками.

Из изотермы жаростойкости (рисунке 4.16, б) чугуна следует, что минимум прироста массы образца наблюдаются при величинах добавки модификатора ФСМг7, равных 0,1 и 0,15 мас.%. При температурах ниже 400°С металл практически не окисляется при этих добавках модификатора.

На рисунке 4.17, в приведены временные зависимости (20, 40 и 60 мин.) жаростойкости хромистого чугуна после испытания на жаростойкость при температуре 900°С. Как видно наиболее жаростойкими после 60-минутного воздействия температуры при 900°С является хромистые чугуны, модифицированные 0,05 и 0,3 мас.% модификатора ФСМг7. Интервалы добавки модификатора от 0,15 мас.% до 0,2 мас.% являются неблагоприятными для повышения жаростойкости хромистого чугуна.

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

- при температуре испытания 900°С в 3,54 раза;

- при температуре испытания 500°С в 9 и более раз;

Увеличение жаростойкости обусловлено тем, что карбиды (Fe,Cr)₇C₃ более жаростойкие по сравнению с карбидами цементитного типа, хром и кремний обладают повышенной активностью к кислороду и образующих в процессе окисления плотные оксидные пленки, диффузия кислорода через которые не происходит. Кроме того, с увеличением содержания модификатора и повышением концентрации хрома, кремния в металлической основе повышается химический потенциал, а следовательно и жаростойкость.

Отрицательное влияние интервала добавки модификатора ФСМг7 0,14...0,2 мас.% на жаростойкость хромистого чугуна, по-видимому, связано с резким измельчением структурных составляющих карбидов хромистой эвтектики и металлической основы, образующих дополнительные поверхности раздела и микрогальванические пары для окислительных процессов.

Жаростойкость хромистого чугуна зависит от количества модификатора – металлического иттрия. Как видно из рисунка 4.17, а-в, при увеличении добавки иттрия до 0,3 мас.% жаростойкость хромистого чугуна резко возрастает в температурном интервале испытания 400...600°С (почти в 8...9 раз). При дальнейшем повышении температуры испытания от 700°С до 900°С жаростойкость чугуна изменяется по экстремальной зависимости с минимумом её при 0,1 мас.% Ү. При дальнейшем увеличении добавки иттрия до 0,3 мас.% жаростойкость хромистого чугуна возрастает при 700°С – в 12 раз; при 800°С – в 4 раза и при 900°С в 3,4 раза (рисунок 4.17, б).

Увеличение продолжительности изотермической выдержки при температуре 900°С в течение 60 мин снижает жаростойкость хромистого чугуна, но значительно выше по сравнению с немодифицированным чугуном (рисунок 4.17, в).

137



зависимость (в) жаростойкости (при 900°С) хромистого чугуна, модифицированного ФСМг7



Рисунок 4.17 - Политермы (а), изотермы (б) и временная зависимость (в) жаростойкости (при 900°С) хромистого чугуна, модифицированного иттрием

4.10. Обсуждение полученных результатов

Исходный образец из хромистого чугуна имел микроструктуру, состоящей из легированного перлита с легированной ледебуритной эвтектикой (ЛП+(Fe,Cr)₃C). По мере повышения количества вводимой добавки модификатора ФСМг7 происходит постоянное изменение микроструктуры хромистого чугуна: ледебуритная эвтектика постоянно исчезает и появляется хромистокарбиданая эвтектика:

 $\Pi.A.+(Fe,Cr)_3C \rightarrow \Pi.A.+(Fe,Cr)_7C_3.$

Существенное изменение микроструктуры наступает уже после введения более 0,1 мас.% модификатора ФСМг7: появляется наряду с ледебуритной эвтектикой хромистокарбидная эвтектика при 0,15 мас.% модификатора (рисунок 4.3). При данной величине добавки модификатора происходит скачкообразное увеличение содержания хрома с 9,8 ат.% до 22,5 ат.% Сг и углерода с 17,5 ат.% до 20 ат.% С и уменьшение содержания железа с 73 ат.% до 53,0 ат.% Fe. В области добавок 0,2...0,3 мас.% ФСМг7, где происходит полная инверсия карбидных фаз с образованием тригонального карбида K_2 (Fe,Cr)₇C₃, содержание железа несколько возрастает (на 4 ат.%), а концентрация хрома практически не изменяется, хотя наблюдается незначительное его уменьшение. Содержание углерода также остается без изменения в интервале добавок, где формируются стабильная хромитокарбидная эвтектика.

Особый интерес представляют области добавки модификатора ФСМг7 до 0,1 мас.% включительно, при которой в структуре наблюдается легированная ледебуритная эвтектика:

- происходит резкое снижение концентрации хрома в легированном цементите (ЛЦ) с 13,5 до 9,8 ат.% Сг;

- содержание углерода практически остается без изменения на уровне 17,5 ат.%;

- концентрация железа в карбиде цементитного типа резко возрастает с 68 до 72 ат.%.

Таким образом, в цементите (Fe,Cr)₃C под воздействием возрастающего количества модификатора ФСМг7 до 0,1 мас.% постоянно происходит удаление атомов хрома из него и переход его в жидкую фазу перед эвтектическим превращением (до 0,1 мас.% ФСМг7) и кристаллизацией тригонального карбида K_2 (0,1...0,3 мас.% ФСМг7).

Аналогичная картина наблюдается и в металлической основе: из легированного перлита удаляется хром (с 3,5 до 2,4 ат.% Сг); содержание углерода в перлите возрастает (с 4,6 до 5,5 ат.% С), а концентрация кремния также увеличивается до 3,8 ат.%. При этом наблюдается некоторая тенденция роста растворимости марганца в перлитной основе.

Полученные новые результаты об изменении характера ликвации хрома в цементите и аустените (перлите) под воздействием модифицирующей добавки до 0,1 мас.% позволяют сделать предположение о том, что в процессе кристаллизации в избыточном аустените происходит ликвация хрома в расплав. Это приводит к обогащению жидкой фазы атомами хрома перед началом эвтектической кристаллизации.

При эвтектическом превращении также происходит обеднение цементитной составляющей эвтектики хромом и обогащение его атомами железа. Следовательно, в эвтектической жидкости содержание хрома резко возрастает и появляется возможность образования тригонального карбида (Fe,Cr)₇C₃, что реализуется только в присутствии указанного комплексного модификатора. Это подтверждается ростом термодинамической оценки возможности образования карбида хрома Cr_7C_3 в низкохромистом чугуне (4X5) при различных вариациях его модифицирования модификаторами ФС75 и ФС50Мг6 [111].

Модифицирующее влияние на процессы ликвации хрома в карбидной фазе цементитного типа и металлической основы оказывает также металлический иттрий: при 0,1 мас. Ү происходит уменьшение содержания хрома в карбиде цементитного типа и перлите, следовательно, обогащение ими эвтектической жидкости (рисунок 4.4).

140

Возникает вопрос, какую роль играют модификаторы Mg, P3M, Y, Si на процессы кристаллизации и структурообразования, а также на ликвационные процессы при затвердевании хромистого белого чугуна?

При небольшой добавке модификатора происходят процессы раскисления и рафинирования, часть продуктов реакции могут удалятся из расплава в виде оксидов, нитридов и сульфидов Mg, P3M и Y по закону Стокса. Расплав становится более плотным и подвергается меньшей усадке, т.е. уменьшается степень уплотнения расплава $-\Delta J_{\infty}$ при 0,05 мас.% модификатора ФСМг7 (рисунок 4.2, а). При дальнейшем повышении добавки модификатора, вероятно, происходят:

-во-первых, загрязнение расплава элементами, входящими в состав комплексных модификаторов (Si, Ca, Mg, P3M);

-во-вторых, коалесценция оставшихся в жидкой фазе субмикроскопических неметаллических включений эндогенного происхождения (нитридов, оксидов, сульфидов Mg, P3M, Y). При этом загрязняется расплав субмикроскопическими неметаллическими включениями И разуплотняется расплав (становится "рыхлым") и он поддается большей усадке (- ΔJ_{∞}). При определенных добавках модификаторов эти субмикроскопические включения критического размера зародышей могут служить потенциальными зародышевыми центрами кристаллизации избыточного аустенита, карбидами К₂ и эвтектики. Вследствие адсорбирующего действия Mg, P3M, Y возникающие потенциальные зародышевые центры кристаллизации аустенита дезактивируются и температура начала кристаллизации аустенита снижается до 0,3 мас.% ФСМг7 (рисунок 4.2., б). Кроме того, увеличение эвтектичности чугуна ($C_2 = C + 1/3Si$ и др.) под воздействием кремния, находящегося в составе комплексного модификатора ФСМг7 (более 45 мас.%), также снижает температуру начала кристаллизации хромистого чугуна.

Аналогичное влияние оказывают на температуры начала кристаллизации ледебуритной эвтектики (до 0,15 мас.% ФСМг7) и тригонального карбида К₂ (0,2...0,3 мас.% ФСМг7): адсорбируясь на поверхности эвтектического аустенита

и цементитной фазы, модификатор (Mg и P3M), во-первых уменьшает растворимости хрома в кристаллизующихся фазах- аустенита и цементита, вовторых, тормозит начало эвтектической кристаллизации и переохлаждая жидкую фазу способствует кристаллизации мелкодисперсной ледебуритной эвтектики при модифицировании чугуна до 0,15 мас.% ФСМг7.

При дальнейшем увеличении добавки модификатора ФСМг7 свыше 0,15 мас.% из-за повышения содержания хрома и углерода в жидкой фазе начинается кристаллизация тригонального карбида К₂ и повышается температура начала его кристаллизации до 0,3 мас.% ФСМг7 (рисунок 4.2). При этом температура эвтектического превращения $t_{\mathfrak{I}}^{H}$ практически не изменяется (смотри разрез диаграммы Fe-C-Cr (8 мас.%), рисунок 4.1 [3]. По-видимому, при эвтектической кристаллизации (Ж А+ЛЦ) легированный цементит кристаллизуется на карбида, поверхности кристалла тригонального 0 чем свидетельствует металлографический анализ (рисунок 4.11) и строение карбидного осадка (рисунок 4.13).

Максимальная степень уплотнения расплава при кристаллизации избыточного аустенита - ΔJ_{π} наблюдается при 0,15 мас.% ФСМг7, где наблюдается в структуре ледебуритная эвтектика наряду с хромисто-карбидной эвтектикой, в соответствии с расширением температурного интервала кристаллизации аустенита $\Delta t = t_{\pi} - t_{\kappa_{2}}^{\infty}$

Минимальная степень уплотнения расплава при кристаллизации эвтектики - ΔJ_3 наблюдается также при 0,1...0,15 мас.% ФСМг7. При дальнейшем увеличении добавки модификатора, вследствие кристаллизации менее плотной фазы тригонального карбида (Fe,Cr)₇C₃, степень уплотнения расплава - ΔJ_3 возрастает до 0,3 мас.% ФСМг7.

Таким образом, поверхностно-активные модифицирующие элементы Mg, P3M, Y, адсорбируясь на поверхности кристаллических фаз, тормозят процессы кристаллизации и структурообразования хромистого белого чугуна, переохлаждая жидкую фазу.

При переходе от ледебуритной эвтектики к хромокарбидной, т.е. при полной инверсии карбидных фаз с образованием тригонального карбида K₂ (Fe,Cr)₇C₃ происходит измельчение структурных составляющих - карбидной фазы K₂ и металлической основы.

На основании произведенных комплексных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Поверхностно-активные модифицирующие элементы Mg, P3M, входящих в состав исследованных комплексным модификаторов типа ФСМг6 и ФСМг7, снижают температуру начала кристаллизации избыточного аустенита (t_{Λ}) и температуру начала кристаллизации ледебуритной эвтектики t_{3}^{H} до 0,1 мас.% модификатора. При дальнейшем увеличении добавки модификатора до 0,3 мас.% температура начала кристаллизации тригонального карбида $t_{K_{2}}$ повышается.

2. Модифицирование хромистого белого чугуна поверхностно-активными элементами - Mg, P3M, Y является одним из способов экономии дорогостоящего хрома для получения тригонального карбида.

3. Основной причиной облегчения условий формирования тригонального карбида при меньшем содержании хрома в чугуне являются адсорбция поверхностно-активных элементов на поверхности растущих кристаллов аустенита и цементита , предохраняющая проникновение (растворение) атомов хрома в них и создание в жидкой фазе эвтектического состава скопления атомов хрома, необходимого для формирования тригонального карбида К₂ (Fe,Cr)₇C₃.

Как уже сказано выше, увеличение величины добавки модификатора ФСМг7 до 0,1 мас.% способствует измельчению структурных составляющих хромистого чугуна (x50). При модифицировании 0,2 мас.% ФСМг7 наблюдается некоторое укрупнение макроструктуры структурных составляющих (карбидных фаз и зерен перлита) с последующим измельчением их до 0,3 мас.% ФСМг7.

Макрозерна продуктов распада переохлажденного аустенита состоит из феррито-карбидных пластин с различной степенью дисперсности Δ₀, мкм или нм. Установлено, что в металлической основе вдали от карбидов с увеличением добавки модификатора до 0,1 мас.% степень дисперсности феррито-цементитной смеси уменьшается с 162 нм для немодифицированного до 183 нм. При дальнейшем увеличении добавки модификатора в области формирования тригонального карбида К₂ степень дисперсности возрастает: 120 нм при 0,25 мас.% ФСМг7.

Степень дисперсности металлической основы, примыкающей к карбидным включениям и карбидной эвтектике (кривые 2 и 3 на рисунок 4.9), изменяется по экстремальной зависимости от величины добавок модификатора с минимумом её при 0,1 мас.% (Δ_0 =183 нм) и максимумом её значений при 0,15 мас.% (Δ_0 =142...166 нм). Полная инверсия карбидных фаз с образованием тригонального карбида (0,2...0,3 мас.%) сопровождается резким уменьшением степени дисперсности Δ_0 (соответственно 188 и 210 нм).

Аналогичная картина изменения степени дисперсности продуктов распада переохлажденного аустенита от величины добавок ФСМг7 наблюдается в области металлической основы, находящейся внутри хромисто-карбидной эвтектики.

Таким образом, между макроструктурой металлической основы (x50) и степенью дисперсности продуктов распада переохлажденного аустенита существует определенная связь:

- в области кристаллизации ледебуритной эвтектики (А+ЛЦ) при 0...0,1 мас.% ФСМг7 увеличение добавки модификатора измельчает макроструктуру перлита (x50), но степень дисперсности феррито-цементиной смеси существенно уменьшается (укрупняется размер феррито-карбидных пласти Δ_o);

- в области кристаллизации тригонального карбида (0,14...0,25 мас.% ΦСМг7) увеличение добавки модификатора способствует измельчению макроструктуры перлитной основы (x50) и повышает степень дисперсности Δ_o продуктов распада переохлажденного аустенита в металлической основе вдали от карбидных фаз и хромокарбидной эвтектики;

- аналогичная картина изменения размера феррито-карбидных частиц Δ_δ наблюдается в металлической основе вокруг карбидных частиц и внутри
хромисто-карбидной эвтектики до 0,15 мас.% ФСМг7; в области формирования тригонального карбида (0,2...0,25 мас.% ФСМг7) в металлической основе, примыкающей к карбидным включениям и находящихся внутри карбидной размеры феррито-карбидной эвтектики увеличиваются, эвтектики, a В наоборот, металлической областей, основе вдали ОТ вышеописанных уменьшается.

Глава 5. ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНАЯ ОБРАБОТКА РАСПЛАВА НАНОСЕКУНДНЫМИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ (НЭМИ) ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННОГО ХРОМИСТОГО БЕЛОГО ЧУГУНА

5.1 Исследование влияния продолжительности облучения расплава (ПОН) НЭМИ на процесс структурообразования модифицированного хромистого белого чугуна

В качестве исходного объекта использовался чугун следующего состава, мас.%: 2,7 C; 1,67 Si; 0,33 Mn; 0,05 S; 0,23 P. Исследование проводилось на установке «Параболоид - 4». Расплав перегревали до 1500°C, после выдержки в течении 5 минут в расплав вводили 8 мас.% хрома в виде феррохрома ФХ025. После интенсивного перемешивания расплава последний охлаждали до температуры 1350°C и осуществляли электроимпульсную обработку НЭМИ в течение 5;10;15 и 20 минут. Затем расплав подвергался модифицированию комплексно-легированным модификатором ФСМг7 в количестве 0,25 мас.%. Далее расплав охлаждали со скоростью 20°C/мин. до температуры 500°C.

Из рисунка 5.1 следует, что микроструктура исходного чугуна (8 мас.% Сг и 0,25 мас.% ФСМг7) состоит из тригонального карбида К₂ и металлической основы – перлита. Увеличение продолжительности облучения расплава НЭМИ (ПОН) незначительно измельчает структурные составляющие до 15-минутного облучения НЭМИ.

На рисунке 5.2 приведены микроструктуры чугуна в зависимости от ПОН в отраженных электронах. Как видно, В центральной части кристаллов имеющие более тригонального карбида, темный цвет, кристаллизуется тригональный карбид К₂, а в периферии этих карбидов – легированный цементит. При увеличениях х2000-х5000 можно наблюдать некоторое измельчение структурных составляющих.



Рисунок 5.1 – Микроструктура белого чугуна (8 мас.% Cr и 0,25 мас.% ФСМг7), подвергнутого в жидком

состоянии электроимпульсной обработке НЭМИ в течении 5...20 мин. Шлифы протравлены 4%-ным раствором азотной



Рисунок 5.2 – Микроструктура белого чугуна (8 мас.% Cr и 0,25 мас.% ФСМг7), подвергнутого в жидком

состоянии электроимпульсной обработке НЭМИ в течении 5...20 мин. в отраженных электронах. Шлифы протравлены

4%-ным раствором азотной кислоты

5.2 Влияние ПОН расплава на твердость и микротвердость структурных составляющих хромистого чугуна

Твердость чугуна от ПОН расплава изменяется по экстремальной зависимости с максимумом значения при 15-минутном облучении расплава НЭМИ (рисунок 5.3, а). Резкое снижение наблюдается при 20-минутном облучении НЭМИ.

Для выяснения причин снижения твердости измерялась микротвердость структурных составляющих – тригонального карбида хрома и металлической основы (рисунок 5.3, б). Исходя из графиков видно, микротвердость тригонального карбида хрома К₂ резко возрастает с 12500 МПа для исходного, необлученного НЭМИ чугуна до 21250 МПа при ПОН, равной 15 минутам (рисунок 5.3, б). Микротвердость металлической основы монотонно возрастает до 5000 МПа по мере увеличения ПОН до 20 мин.

Относительная износостойкость К_и (рисунок 5.3, в) изменяется от ПОН расплава также по экстремальной зависимости с максимумом при 15-минутном облучении расплава НЭМИ.

Таким образом, основной причиной повышения твердости чугуна при электроимпульсной обработке расплава НЭМИ является увеличение микротвердости структурных составляющих, обусловленное большим содержанием хрома в карбидных фазах (тригональном карбиде хрома и легированном цементите) и металлической основы (смотри параграф 5.4).

Относительная износостойкость чугуна от ПОН расплава изменяется в соответствии с изменением твердости чугуна.

5.3 Влияние ПОН расплава на окалиностойкость модифицированного хромистого чугуна

Как видно из рисунка 5.4, а, с увеличением температуры испытания до 400°С прирост массы образца $\Delta m/s$ из исходного чугуна (8 мас.% Сг и 0,25 мас.%





Рисунок 5.3 – Влияние продолжительности облучения расплава НЭМИ на свойства модифицированного хромистого чугуна (8 мас.% Сг и 0,25 мас.% ФСМг7)

При облучении расплава НЭМИ в течение 5 минут прирост массы образца резко уменьшается до 20 г/м² при температуре испытания 900°С, а при температуре 600°С – примерно 10 г/м² (рисунок 5.4, б).

Дальнейшее увеличение ПОН расплава способствует повышению окалиностойкости модифицированного хромистого чугуна и прирост массы образца практически не зависит от температуры испытания ($\Delta m/s=0,5...1,0 \ r/m^2$). Таким образом, повышение продолжительности облучения расплава НЭМИ до 20 минут увеличивает окалиностойкость в 10 и более раз, а до 15 минут – примерно в 5 раз. При малой ПОН расплава (5 мин.) повышение температуры испытания с 600 до 900°C способствует увеличению массы образца на 10 г/м².



Рисунок 5.4 – Влияние температуры и продолжительности облучения расплава НЭМИ на окалиностойкость (прирост массы Δm/s, г/м²) модифицированного хромистого чугуна

На следующем этапе исследовалось влияние времени (10, 20, 30,40, 50, 60 мин.) изотермической выдержки (900°С) на прирост массы образца, уже подвергнутого испытанию до 900°С (рисунок 5.5, а и б). Как видно, увеличение

времени изотермической выдержки способствует повышению прироста массы образца исходного не подвергнутого электроимпульсной обработке НЭМИ.



Рисунок 5.5 – Влияние времени выдержки (10, 20, 30, 40, 50, 60 мин) при температуре 900°С и продолжительности облучения расплава НЭМИ на прирост массы образца

При повышении ПОН расплава абсолютная величина прироста массы образца и темп его роста (тангенс угла наклона прямой Δm/s от времени изотермической выдержки) снижаются.

Электроимпульсная обработка расплава НЭМИ является одним из эффективных способов повышения жаростойкости модифицированного белого чугуна.

5.4 Влияние ПОН расплава на характер распределения компонентов в различных структурных составляющих модифицированного хромистого чугуна

Исследовалось влияние ПОН расплава на характер распределения компонентов в кристаллах тригонального карбида (рисунок 5.6, а), металлической основе (рисунок 5.6, б) и легированном цементите (рисунок 5.6, в).

С увеличением ПОН расплава растворимость хрома в тригональном карбиде изменяется по экстремальной зависимости с максимумом её значения при 15минутном облучении расплава НЭМИ. При этом содержание железа изменяется по обратной зависимости с минимумом его значения. Под воздействием электроимпульсной обработки НЭМИ также изменяется характер распределения элементов (Cr, Fe, Si) в металлической основе (рисунок 5.6, а):

- увеличение ПОН способствует интенсивному растворению хрома до 10минутной обработки расплава НЭМИ, а затем растворимость возрастает монотонно до 20-минутной обработки расплава НЭМИ;

- содержание кремния возрастает до 20-минутной обработки расплава НЭМИ;

- содержание железа монотонно уменьшается по мере повышения ПОН расплава.

Аналогичная временная зависимость растворения хрома и железа в легированном цементите (Fe, Cr)₃C наблюдается при обработке расплава НЭМИ: максимум содержания хрома и минимум концентрации железа наблюдается при ПОН, равной 10 минутам (рисунок 5.6, в).

Таким образом, можно сделать вывод о том, что при электроимпульсной обработке расплава НЭМИ в течение 10...15 минут в тригональном карбиде K₂ концентрируется хром (30 мас.% Cr), в легированном цементите (Fe, Cr)₃C – 15,3 мас.% Cr, а в металлической основе – 4,25 мас.% Cr. По этой причине при ПОН, равной 15 минутам, наблюдаются максимумы твердости, микротвердости тригонального карбида хрома и относительной износостойкости.



распределения компонентов в различных структурных составляющих модифицированного хромистого чугуна

5.5 Выводы

1. Увеличение ПОН расплава измельчает структурные составляющие хромистого чугуна – тригональный карбид и металлическую основу.

2. Электроимпульсная обработка расплава РЭМИ резко повышает твердость, микротвердость тригонального карбида $K_2 = (Fe, Cr)_7 C_3$ до ПОН, равной 15 минутам. При этом также возрастает относительная износостойкость. Микротвердость металлической основы монотонно возрастает до 5000 МПа.

3. Электроимпульсная обработка расплава НЭМИ усиливает ликвационные процессы:

- с увеличением ПОН расплава растворимость хрома в тригональном карбиде хрома и легированном цементите изменяется по экстремальной

зависимости с максимум при 10...15-минутном облучении. При этом содержание железа изменяется по обратной зависимости с минимумом его значения;

- в металлической основе увеличение ПОН расплава способствует интенсивному растворению хрома до 10-минутной обработки расплава НЭМИ с последующим более медленным темпом увеличения его содержания;

- содержание железа монотонно уменьшается по мере повышения ПОН расплава.

4. Облучение расплава НЭМИ проводит к повышению окалиностойкости чугуна:

- при облучении расплава НЭМИ в течение 5 минут прирост массы образца резко уменьшается с 47 г/м² до 20 г/м² при температуре испытания 900°С, а при температуре 600°С – примерно 10 г/м²; дальнейшее увеличение ПОН расплава до 20 минут способствует повышению окалиностойкости модифицированного хромистого чугуна и прирост массы образца практически не зависит от температуры испытания на жаростойкость ($\Delta m/s=0,5...1,0$ г/м²).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

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

- параметры жидкого состояния $-J_{\mathcal{K}}$ и $\alpha_{\mathcal{K}}$ 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 Fe₃AlC_x при легировании алюминием более 1,0 мас.%;

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

2. Легирующие усиливают процессы элементы ликвационные В структурных составляющих хромистого чугуна. Содержание в карбидной фазе К₂ 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) → $Cu(6,04) \rightarrow Sn(5,5) \rightarrow Al(5,34) \rightarrow Ni(5,31)$. 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.

Экспериментально установлена и научно обоснована общая закономерность изменения параметров жидкого состояния (-ДJ_ж), процессов кристаллизации и структурообразования, а также свойств хромистого чугуна (8 мас.%) от величины добавок комплексного модификатора ФСМг7:

- степень уплотнения расплава - $\Delta J_{\mathcal{H}}$ 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_n , t_k , t_3 , τ_n , $\tau_{\kappa 2}$, $-\Delta J_n$, $-\Delta J_K$, $-\Delta J_3$) 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 К₂ (Fe,Cr)₇C₃; 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.% Сг; 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 K_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

157

формирование тригонального карбида К₂ 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 с 13.6 ат.% цементитной фазе содержание хрома уменьшается ЛЛЯ 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 К₂ (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.% Сг 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 К₂; 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 К₂ и металлическую основу;

- при этом повышаются твердость (с 47,5 до 50 HRC) вследствие увеличения микротвердости тригонального карбида хрома K₂ в 1,68 раз, относительная износостойкость K_и возрастает в 1,45 раза и окалиностойкость при температуре 900°C - 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.% Сг, 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.% Сг, 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.

159

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ри Х. Комплексно-легированные чугуны специального назначения / Х. Ри, Э.Х. Ри – Владивосток. Дальнаука, 2000 – 287 с.

2. Ри Э. Х. Комплексно-легированные белые чугуны специального назначения в литом термообработанном состояниях / Х. Ри, Э.Х. Ри – Владивосток. Дальнаука, 2006 – 274 с

3. Справочник по чугунному литью. Изд. 3-е, перераб. и доп. / Под ред. Н.Г. Гиршовича. – Л. : Машиностроение. – 1978. – 758 с.

4. Цыпин И.И. Белые износостойкие чугуны. Структура и свойства //М. : Металлургия, 1983. – 176 с.

5. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения. – М. : Гостехиздат.–1963. – 398 с.

6. Комаров О.С. Формирование структуры чугунных отливок. – Мн. : Наука и техника. – 1977. – 234 с.

7. Поддубный А.Н. Износостойкие отливки из белых чугунов для металлургии и машиностроения / А.Н. Поддубный, Л.М. Романов. – Брянск : Придеснье. – 1999. – 120 с.

 8. Романов. О.М. износостойкость материалов, применяемых для работы в условиях ударно-абразивного износа / О.М. Романов, Е.В. Рожкова, Л.Я. Козлов // Реферативный сб. ЦНИИТЭИТЯЖМАШ. – М. – 1981. – № 14. – 19 с.

9. Цыпин И.И. Белые износостойкие чугуны – эволюция и перспективы//Литейное производство, 2000. - №9 – с.15-16

10. Износостойкие мелющие элементы среднеходных углеразмольных мельниц/ И.О.Цыпин, Н.А.Трубицын, П.П.Крючков и др. Литейное производство, 1970, №2, с.11-13

11. Norman T.E. Materials for the Miling Industry, Symposium./T.E. Norman. Colorado. 1974.- p.207-217

12. Henke F.//Giesserei-Praxis, 1973.-№3.-S.52.

13. Гарбер М.Е. Отливки из износостойких белых чугунов / М.Е. Гарбер //
 М.: Машиностроение, 1972. – 107 с.

14. Афанасьев В.К., Кольба А.В., Толстогузов В.Н. Разработка литого режущего инструмента из чугуна без специального легирования // Литейное производство. 2011. № 11. С. 5–10.

15. Афанасьев В.К., Кольба А.В. Разработка нелегированного инструментального чугуна // Технология металлов. 2012. № 4 С. 3-12.

16. Печенкина Л.С. Разработка износостойких самозакаливающихся сплавов тонкостенных точнолитых деталей: Автореферат диссертации на соискание степени кандидата технических наук / Л.С. Печенкина. – Курск. 2000. – 24 с.

17. Серпик Л.Г. разработка, исследование и применение износостойких белых чугунов высокой прокаливаемости : Автореферат диссертации на соискание степени кандидата технических наук / Л.Г. Серпик.–Тула. 1991. – 24 с.

18. Крачельский И.В. Трение и износ.-М. :Машиностроение. - 1968. - 480 с.

19. Войнов Б.А. Износостойкие сплавы и покрытия. – М. : Машиностроение. – 1980. – 120 с.

20. Крамченков Е.М. Разогрев твердого тела в зоне удара эрозирующей твердой частицы // Трение и износ. – 1994. – Т. 15. – № 6. –995-972 с.

21. Крамченков Е.М. Исследование низкотемпературной газообразивной эрозии // Трение и износ. – 1992. – Т. 13. – № 6. –1052-1056 с.

22. Матвеевский Б.Р. Разработка метода испытания и исследование ударноабразивного изнашивания сталей при различных скоростях удара: автореф. дисс. канд. техн. наук. – 1980. – 30 с.

23. Бобро Ю.Г. Легированные чугуны / Ю.Г. Бобро // М. : Машиностроение, 1976. – 287 с.

24. Воздвиженский Б.М. Исследование структуры и свойств хромованадиевого чугуна / Б.М. Воздвиженский, В.А. Кононов // Тр. Яросл. политехн. ин-т. – Ярославль. – 1979. – 59-62 с.

25. Flemunt P. Vysokolegovana Vanadva Litina / P. Flemunt, B. Pacal, Z. Rusnak // Slevazenstvi. – 1971. Bd 19. – № 9. – 384–387 p.

26. Engineering properties and applications of Ni-hard martensitic cast irons/ Juternational al nickel limited. – London. – 1965. – 36 p. 27. Герек А. Легированный чугун – конструкционный материал. – М. : Металлургия. – 1978. – 305 с.

28. Лившиц Л.С. Основы легирования наплавленного металла / Л.С. Лившиц, Н.А. Гринберг, Э.Г. Куркмелли // Абразивный износ. – 1969. – 114-143

29. Цыпин И.И. Применение белых чугунов повышает стойкость футеровок обогатительного оборудования // Цветные металлы. – 1979. – № 4. –79-84 с

30. Герек А. Легированный чугун – конструкционный материал. – М. : Металлургия. – 1978. – 305 с.

31. Поддубный А.Н. Принципы технологического «конструирования» структуры и свойств мелющих тел / А.Н. Поддубный, Н.И. Бестужев, Э.Д. Щербаков. // Литейное производство. – 2000. – № 5. –22-23 с.

32. Бестужев А.Н. половинчатые белые чугуны в условиях ударноабразивного износа / А.И. Бестужев, Н.И. Бестужев, ЭД. Щербаков // Литейное производство. – 2003. – № 10. – 9-11 с.

33. Lellinghaus W. – Archiv für das Eisenhüttenwessen. / W. Lellinghaus. H.
 Keller. – 1972. – Bd. 43, – № 4. 319-322 p.

34. Таран Ю.Н. Морфология эвтектики Fe–C–Cr сплавов / Ю.Н. Таран, В.М.
Снаговский // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1966. – № 4.
– 27-30 с.

35. Martrag F. – Memories scientifigues de matallurgie. – 1971. t. 68, – № 2. 67-74 p.

36. Ткачев В.Н. исследование механизма абразивного изнашивания металлов / Индукционная наплавка износостойких сплавов. – Ростов-на-Дону. ОНТИ. – 1983. – 37 с.

37. Хрущев М.М. Исследование изнашивания материалов. – М. : АНСССР. – 1980. – 54 с.

38. Гарбер М.Е. Основы подбора состава и структуры износостойких отливок из белого чугуна / М.Е. Гарбер, И.И. Цыпин // Литейное производство, 1970. – №6. –2-6 с

39. Гарбер М.Е. Влияние структуры на износостойкость белых чугунов /
 М.Е. Гарбер, Л.И. Леви и др. // МиТОМ. – 1968. – № 1. – 5-7 с

40. Попов В.С. Влияние карбидов на абразивную износостойкость сплавов/ В.С. Попов, П.Л. Нагорный // Литейное производство. – 1969. – № 8. – С. 27-29.

41. Гарбер М.Е. О производстве комбинированных (сталь-износостойкий чугун) отливок / М.Е. Гарбер, О.М. Романов, И.И. Цыпин // Литейное производство. 1980. – №6. – 20-21 с.

42. Шабцев С.А. О влиянии состава и структуры хромистых сплавов на их абразивную износостойкость / С.А. Шабцев, С.Я. Мкрышнчан, В.И. Пишанский // Литейное производство. 1972. – № 3. – С. 28-29

43. Малик И.В. Исследование влияния марганца на механизм и кинетику кристаллизации чугуна : автореф. дисс. канд. техн. наук. Днепропетровск. 1980.

44. Жуков А.А. Ванадиевые и некоторые другие легированные чугуны, отвечающие принципу Шарпи. Чугунное литье / А.А. Жуков, Г.И. Сильман // Л. : Машиностроение, 1978. –127-131 с.

45. Жуков А.А. Износостойкие отливки из комплексно-легированных белых чугунов / А.А. Жуков, М.С. Фрольцов, Г.И. Сильман // М. : Машиностроение, 1984. – 102 с.

46. Сильман Г.И. Методика термодинамического анализа тройных систем в области трехфазного равновесия // Диаграммы состояния металлических систем. – М. : Наука. – 1971. 233-237 с.

47. Жуков А.А. Структура стали и чугунов и принцип Шарпи / А.А. Жуков, Л.З. Энштейн, Г.И. Сильман // Изв. АН СССР. Металлы. 1971. – №2. 145-152 с.

48. В. В. Нетребко, И. П. Волчок Особенности легирования хромом износостойких чугунов // Литейное производство №3(72) 2013 г.

49. Бунин К.П. Основы металлографии чугуна / К.П. Бунин, Я.Н. Малиночка, Ю.Н. Таран // М. : Металлургия, 1969. – 416 с.

50. Бунин К.П. Строение чугуна / К.П. Бунин, Ю.Н. Таран // М. : Металлургия, 1972. – 160 с.

51. Таран Ю.Н. Структуры эвтектических сплавов / Ю.Н. Таран, В.И. Мазур // М.: Металлургия, 1978. – 312 с.

52. Ларнер Ю.С. Структура и свойства чугунов, легированных медью/ Ю.С. Ларнер, А.А. Гетьман // Основы образования литейных сплавов: Сб. научных трудов. – М. : Наука. – 1970. – 122-127 с.

53. Металлография / Бунин К.П., Баранов А.А., Изд-во «Металлургия», 1970, 256 с.

54. Таран Ю.Н. О модификации эвтектик в чугунах // Структура и свойства чугуна и стали. – Днепропетровск. – 1967. – 41–47 с.

55. Иванов Б.В. Ликвация в литом высокохромистом чугуне и его термическая обработка / Б.В. Иванов, И.Е. Лев, К.Н. Миняйловский // Литейное производство. – 1988. – № 5.

56. Лучкин В.С. Факторы износостойкости белых хромистых чугунов / В.С.
Лучкин, В.М, Снаговский, Ю.Н. Таран // Литейное производство. – 1976. – № 11.
– 9 с.

57. Шалашов В.А. Белый износостойкий ванадиевый чугун / В.А. Шалашов, Г.И. Сильман, Ю.Н. Таран и др. // Литейное производство. – 1970. – № 6. – 7-10 с.

58. Fremunt P., Pacal B., Varhanisek I. // Vershleissfeste Abgusse 40. Inten. Giessereikohgr

59. Maganescu M. La plase defonfes blanches Cr-V dous la famisle des fonts ressistantes a lusure par abrasion / M. Maganescu, L. Dinescu, K. Hatfrich, I. Diaconu // Coupres International de Fondere 35. Budopest. 1978.

60. Пикулина Л.М. Отливки из белого комплексно-легированного чугуна / Л.М. Пикулина, К.Н. Миняйловская // Литейное производство.–1979.– № 2. – 29 с.

61. Тейх В.А. Концентрационная зависимость распределения легирующих элементов между фазами чугуна / В.А. Тейх, Г.И. Сильман // Всесоюзн. конф. по термодинамике чугунов : Тез. докл. – Тула. – 1967. – 116-122 с.

62. Попов В.С. Абразивное изнашивание некоторых высокоуглеродистых сплавов / В.С. Попов, Г.И. Василенко, П.Л. Нагорный // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1970. – № 5. – 47-48 с.

63. Норманн Т. Износостойкие стали и сплавы // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1973. – № 7. – 1217 с.

64. Куркумели Э.Г. Влияние бора на свойства износостойких хромистых и хромоникелевых наплавок / Э.Г. Куркумели, Н.А. Гринберг, Л.С. Лившиц // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1974. – № 5. – 62-64 с.

65. Попов В.С. Сопротивление износостойкости гетерогенных сплавов / В.С. Попов, П.Н. Нагорный // Литейное производство. – 1971. – № 9. – 30-33 с.

66. Boyes I.W. Development and use of fn abrasion Nest for Cast iron and steel // Foundry Supplement. 1969. February.

67. Fremunt P. Vliv vanadu na zvuseni odolnosti ledeburitickych chromorych oseli proti abrazivumu opotrebeni // Slevarenstvi. 1971. Bd 19, № 11. – 466-470 p

68. Справочник по материалам в машиностроении. Т. 4. Чугун / Под. Ред.
И.В. Кудрявцева. – М.: Машиностроение. – 1969. – № 12. – 197-220 с.

69. Материаловедение: Учебник для высших учебных заведений. Б.Н. Арзамасов, И.И. Сидорин, Г.Ф. Косолапов и др.; под общ. ред. Б.Н. Арзамасова. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Машиностроение, 1986. – 384 с.

70. Владимиров А.А. Применение высокохромистых чугунов для изготовления мелющихся шаров / А.А. Владимиров, В.И. Удовиков, Э.А. Косоногова // Литейное производство, 1991, № 9. – 31-32 с.

71. Колокольцев В.М. Теоретические и технологические основы разработки литейных износостойких сплавов системы железо–углерод–элемент: Дисс. д-ра техн. наук. – Магнитогорск, 1995. – 427 с.

72. Александров Н.Н. Технология получения и свойства жаростойких чугунов / Н.Н. Александров, Н.И. Клочнев // М. : Машиностроение, 1964. – 169 с.

73. А.с. № 1731855 С22С 37/06. Износостойкий чугун / Л.З. Писаренко, А.с. Монаенко, М.Б. Трунов и др. // Бюл. изобрет., 1992, № 19.

74. А.с. № 1592380 С22С 37/06. Чугун / А.В. Татарчук, С.Л. Бабченко, Л.А. Хмара и др. // Бюл. изобрет., 1984, № 12

75. А.с. № 1082854 С22С 37/06. Чугун М.П. Шебаршов, В.П. Абросимов, П.П. Сбитнев и др. // Бюл. изобрет., 1984, № 12

76. Емелюшин А.Н. Влияние титана и бора на износостойкость чугуна, предназначенного для механической обработки неметаллических материалов инструмента из хромистых чугунов / А.Н. Емелюшин // Изв. вузов. Черная металлургия, 2000, № 2. – 28-29 с

77. Специальные стали. Учебник для ВУЗов / М.И. Гольдштейн, С.В. Грачев, Ю.Г. Векслер. // М. : Металлургия, 1995. – 408 с.

78. Бобро Ю.Г. Жаростойкие и ростостойкие чугуны / Ю.Г. Бобро // М. : Машгиз, 1960. – 201 с.

79. Стали и сплавы для высоких температур: Справ. Изд. В 2-х кн. Кн. 1/ С.Б. Маслеников, Е.А. Масленикова. // М. : Металлургия, 1991. – 383 с

80. Тейх В.А. Раскисление и рафинирование чугуна / В.А. Тейх, Хосен Ри, А.Н. Тейх, Г.С. Дзюба // Литейное производство – 1984 г. - №8 стр.10

81. А.С. №954425 СССР, 27.08.81 г. Способ легирования чугуна / Ри Хосен, Клочков Н.И., Тейх В.А. и др.//СССР, 4с.;4л.

82. Ри Хосен. Выбор температурных режимов обработки на основе анализа структурно-чувствительных свойств расплавов / Хосен Ри, Д.Н. Худокормов, Н.И. Клочнев // Литейное производство. 1982. -№5.-С. 1-3.

83. Ивахненко И.С. Измерение плотности жидкой стали по поглощению проникающего излучения / И.С. Ивахненко // Научно-техническая информация о работах ЦНИИТМАШа. – М. : ОНТ ЦНИИТМАШ 1966. Вып. 62. – 79-84 с.

84. Мильман Б.С. Плотность жидкого чугуна и процессы структурообразования / Б.С. Мильман, Н.И. Клочнев, И.С. Ивахненко и др. // Литейное производство. – 1969. – № 5. – 26-28 с.

85. Неразрушающие испытания. Справочник / Под. ред Р. Мак-Мастера. –
М. : Энергия. – 1965. – 504 с.

86. Гамма-метод в металлургическом эксперименте // Сб. научных трудов. – Новосибирск. Институт теплофизики СО АН СССР, 1981.

87. Корнилов И.И. Железные сплавы. Твердые растворы железа. – М. : Издво АН СССР. – 1951. 88. Уэнланд У. Термические методы анализа / У. Уэнланд. – М. : Мир, 1978.
– 526 с.

89. Кубышевский О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубышевский, С.Б. Гокнин. – М. : Металлургия, 1965.

90. Архаров В.И. О термодинамике и кинетике с участием активированных комплексов / В.И. Архаров и др. // Защитные покрытия на металлах. 1972. – №6. – 24-28 с.

91. ГОСТ 23.209–79. Метод испытания материалов на износостойкость о нежестко закрепленные абразивные частицы. – М. : Изд-во стандартов, 1980.–6 с.

92. Васильев Д.М. Дифракционные методы исследования структуры / Д.М. Васильев. – М. : Металлургия, 1977. – 247 с.

93. Adam J. Schwartz Mukul Kumar Brent L. Adams David P, Electron Backscatter Diffraction in Materials Science // Springer Science+Business Media, LLC 2009 – 403 p

94. Новецкий Л.А. Теплофизические свойства металлов при низких температурах / Л.А. Новецкий, И.Т. Кожевников. – М. : Машиностроение, 1975.

95. Матунов Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме / Е.С. Матунов. – Л. : Энергия, 1973

96. Белых В. В. Исследование физико-механических свойств железоуглеродистых сплавов и разработка на этой основе методов контроля и прогнозирования качества отливок: Автореф. дис....канд. техн. наук. / В. В. Белых. – Комсомольск-на-Амуре, 1999. – 24 с.

97. Ри Э.Х. Влияние облучения жидкой фазы наносекундными электромагнитными импульсами на ее строение, процессы кристаллизации, структурообразования и свойства литейных сплавов / Э.Х.Ри, Хосен Ри, С.В. Дорофеев, В.И. Екимов. – Владивосток: Издательство Дальнаука. - 2008 – 176 с.

98. Балакирев В.Ф. Электроимпульсное нанотехнологии / В.Ф.Балакирев,
В.В. Крымский, В.А. Кулаков, Хосен Ри / Под ред. гл. кор. РАН Л.А. Смирнова. – Екатеринбург: УрО РАН, 2009. - 140 с. 99. Балакирев В.Ф. Электроимпульсная обработка расплава / В.Ф. Балакирев, В.В. Крымский, Э.Х. Ри, Хосен Ри, Н.А. Шабурова / Под ред. академика РАН Л.А. Смирнова. – Хабаровск: Изд-во ТОГУ. – 2014. – 146 с.

100. Ри Э.Х. Кристаллизация, структурообразование и свойства низкокремнистого серого чугуна под действием электромагнитных импульсов на расплав / Э.Х. Ри, Хосен Ри, М.А. Ермаков, Г.А. Князев, В.Э. Ри / Известия ВУЗов: Черная металлургия - 2013 - №8 – с. 11-14

101. Ри Э.Х. Изменение эвтектичности серого чугуна при воздействии облучения расплава наносекундными электромагнитными импульсами / Э.Х. Ри, Хосен Ри, М.А. Ермаков, Г.А. Князев, В.Э. Ри / Известия ВУЗов: Черная металлургия - 2013 - №10 – с. 12-15

102. Ри Э.Х. Повышение физико-механических и эксплуатационных свойств серого чугуна методом облучения расплава наносекундными электромагнитными импульсами / Э.Х. Ри, Хосен Ри, М.А. Ермаков, Г.А. Князев, В.Э. Ри / Известия ВУЗов: Черная металлургия - 2013 - №12 – с. 39-41

103. 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. унта им. Г.И. Носова, 2012. № 11. стр. 4-12

104. 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

105. 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

106. Ри Хосен. Исследование некоторых структурно-чувствительных параметров комплексно-легированных жидких чугунов и установление корреляционной связи между их свойствами в жидком и твердом состояниях / Хосен Ри, Э.Х. Ри, Я.В. Соболева и др. // Тезисы докладов II международной научно-технической конференции. – Екатеринбург. 2000

107. Э.Х. Ри, Хосен Ри, М.А. Ермаков, А.В. Середюк Влияние графитизирующих элементов на процессы кристаллизации и структурообразования низкоуглеродистого хромистого белого чугуна // Литейное производство и металлургия / материалы Междунар.науч.-техн. конф., Минск, 22-24 октября 2014 г. с. 33-38

108. 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

109. Ри Э.Х., Ри Хосен, Ермаков М.А. Жаростойкость хромистого чугуна, легированного графитизирующими элементами // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии № 4, 2014 с. 445-450

110. Рожкова Е.В. Управление первичной структурой хромистого чугуна /
Е.В. Рожкова, А.И. Орехова, В.Д. Белов, Т.А. Базлова // Черные металлы. М.: Издво: Руда и металлы – 2010, №1, с. 10-12

111. Орехова А.И. Исследование и разработка способа управления первичной структурой хромистых чугунов с помощью модифицирования с целью повышения качества отливок. Автореферат кандидатской диссертации. Москва 2010 г. – 22 с.

112. Кристаллизация, структурообразование и свойства хромистого чугуна, модифицированного комплексным модификатором ФСМг7 // Международная научно-практическая конференция «Современное состояние и перспективы развития литейного производства»: Сб. трудов. – М.: Университет машиностроения, 2015, с. 31-38

113. 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

Приложение А

к главе 4.



0.0

Processing option: All elements analysed (Normalised), мас. %: 0,05% Al.

Профиль № 1, х400



Рисунок 1 – Распределение элементов в различных структурных составляющих хромистого чугуна (8,0 мас. %), легированного 0,05 мас. % Аl по профилям 1 и 2.

Место анали- за	С	Si	Р	V	Cr	Mn	Fe
10	5.75	1.55	0.25	0.00	5.47	0.34	86.63
11	7.04	1.62	0.07	0.06	6.60	0.47	84.15
12	12.20	0.23	0.00	0.22	30.74	0.62	55.98
13	4.95	1.15	0.04	0.00	5.62	0.36	87.88
14	11.58	0.04	0.03	0.26	35.21	0.66	52.22
15	5.48	1.51	0.03	0.07	8.98	0.44	83.50
16	10.52	0.13	0.10	0.24	31.01	0.60	57.39
17	9.39	0.17	0.02	0.23	34.39	0.67	55.13
18	4.87	1.56	0.06	0.09	6.56	0.54	86.32

Processing option: All elements analysed (Normalised), мас. %: 0,05% Al.

Профиль № 2, х400





Окончание рисунка 1

Место анализа	С	Al	Si	Р	Cr	Mn	Fe
1	4.34	0.25	1.55	0.00	5.92	0.51	87.43
2	11.05	0.00	0.09	0.03	30.93	0.82	57.07
3	11.32	0.06	0.14	0.04	28.97	0.73	58.74
4	11.91	0.00	0.30	0.00	26.74	0.76	60.29
5	12.82	0.00	0.08	0.00	30.64	0.57	55.88
6	7.26	0.10	1.73	0.06	5.30	0.50	85.06
7	6.79	0.20	1.72	0.12	5.11	0.38	85.67
8	12.89	0.03	0.16	0.00	30.60	0.87	55.46
9	8.43	0.07	1.74	0.16	5.19	0.31	84.09
10	7.20	0.08	1.62	0.26	5.79	0.38	84.67
11	5.91	0.08	1.65	0.33	4.88	0.36	86.79

Processing option: All elements analysed (Normalised), мас. %: 0,25% Al.

Профиль № 1, х650





Рисунок 2 – Распределение элементов в различных структурных составляющих хромистого чугуна (8,0 мас. %), легированного 0,25 мас. % Аl по профилям 1 и 2.

Место анализа	C	Al	Si	Р	Cr	Mn	Fe
12	11.16	0.00	0.02	0.08	29.63	0.46	58.65
13	5.21	0.31	1.60	0.08	5.52	0.60	86.68
14	3.92	0.00	1.81	0.15	5.41	0.61	88.11
15	12.78	0.08	0.01	0.05	27.96	0.68	58.43
16	6.82	0.10	1.71	0.13	4.55	0.38	86.30
17	11.03	0.08	0.04	0.01	32.08	0.59	56.17
18	7.08	0.02	1.56	0.18	5.15	0.42	85.60
19	11.23	0.06	0.01	0.04	32.27	0.71	55.68
20	12.84	0.00	0.02	0.01	30.63	0.48	56.01

Processing option: All elements analysed (Normalised), мас. %: 0,25% Al.

Профиль № 2, х650





Окончание рисунка 2

Место анализа	С	Al	Si	V	Cr	Mn	Fe
1	6.95	0.50	1.23		5.63	0.56	85.13
2	5.77		1.65		6.27	0.41	85.90
3	10.75				31.06	0.80	57.40
4	9.99	0.24	1.63		5.44	0.46	82.24
5	11.48				28.88	0.68	58.97
6	8.89	0.28	1.73		5.42	0.45	83.23
7	10.69				31.71		57.60
8	8.68	0.24	1.80		5.14	0.49	83.64
9	11.01			0.25	25.33	0.69	62.71
10	7.82	0.28	1.65		5.63		84.63
11	6.95	0.29	1.48		5.99	0.60	84.69

40

30

50

60

70

80

Carbon Kat

0.5

10

20

Aluminum Hat, Iron Hat, Chil

Processing option: All elements analysed (Normalised), мас. %: 0,5% Al.

Профиль № 1, х650



Рисунок 3 – Распределение элементов в различных структурных составляющих хромистого чугуна (8,0 мас. %), легированного 0,5 мас. % Аl по профилям 1 и 2.

0.5

0

Место анализа	С	Al	Si	V	Cr	Mn	Fe
12	8.66	0.29	1.46		6.15		83.44
13	11.20		0.60		17.31	0.51	70.38
14	11.60				26.36	0.77	61.27
15	13.48	0.33	1.56		5.24	0.47	78.92
16	13.36		0.49		22.17		63.98
17	12.46		0.42		24.27	0.84	62.01
18	8.03	0.27	1.67		5.78	0.54	83.72
19	12.54				30.23	0.81	56.42
20	11.64				31.15	0.53	56.68
21	6.80		1.68		5.99	0.53	85.00

:50

Fe

Aluminum Kat, Iron Kat, Ctribmum Hbt.

0.5

D

Processing option: All elements analysed (Normalised), мас. %: 0,5% Al. Профиль № 2, x650



Окончание рисунка 3



Processing option: All elements analysed (Normalised), Mac. %: 1,0% Al.

Профиль № 1, х650

Рисунок 4 – Распределение элементов в различных структурных составляющих хромистого чугуна (8,0 мас. %), легированного 1,0 мас. % Аl по профилям 1 и 2.

Место анализа	С	Al	Si	Р	V	Cr	Mn	Fe
11	9.13	0.45	1.60	0.30		5.00	0.49	83.04
12	11.68					32.52	0.83	54.96
13	10.96	0.74	1.55			5.38		81.37
14	11.51		0.21			28.62	0.50	59.16
15	6.77	0.68	1.60			5.93	0.47	84.54
16	10.38				0.29	33.00	0.54	55.79
17	9.13	0.76	1.69			5.12	0.41	82.89
18	11.52					32.76	0.54	55.18
19	8.92	0.65	1.88	0.37		3.43		84.75

Fe

0.5-

Ó

50

Aluminum Hat, Iron Hat, Chinomium Hat

Processing option: All elements analysed (Normalised), мас. %: 1,0% Al.

Профиль № 2, х650



Окончание рисунка 4



Processing option: All elements analysed (Normalised), Mac. %: 1,5% Al.


Место	С	A1	Si	Р	V	Cr	Mn	Fe
анализа	C		51	1	•		IVIII	10
12	10.29					33.73	0.66	55.33
13	12.72		0.31			27.86	0.47	58.63
14	8.18	0.39	1.64			4.99	0.37	84.42
15	10.58				0.28	33.47		55.67
16	6.02	0.30	1.73			6.01	0.42	85.53
17	6.62	0.52	1.47			5.73	0.54	85. 2
18	4.81	0.38	1.51			5.89	0.42	86.98
19	9.12	0.34	1.49			5.82		83.23
20	11.17				0.34	31.54	0.53	56.43
21	7.36	0.29	1.73			4.75	0.51	85.37
22	11.64				0.40	30.73	0.84	56.39
23	8.13	0.28	1.60			5.19	0.45	84.36
24	11.89					29.07	0.54	58.50
25	6.23	0.43	1.62			6.04		85.69
		•			•			

Processing option: All elements analysed (Normalised), мас. %: 1,5% Al.







Processing option: All elements analysed (Normalised), Mac. %: 2,0% Al.

Рисунок 6 – Распределение элементов в различных структурных составляющих хромистого чугуна (8,0 мас. %), легированного 2,0 мас. % Аl по профилям 1 и 2.

	U				· · · · ·					
	Место анализа	С	0	Al	Si	S	V	Cr	Mn	Fe
	15	11.89						31.51	0.63	55.96
	16	8.29		0.53	1.87			5.31	0.40	83.59
	17	11.27						31.33	0.84	56.56
	18	7.38		0.64	1.71			5.55	0.51	84.21
	19	6.89	4.05	0.93	1.44			5.63		81.06
	20	6.90		0.62	1.65			5.36	0.51	84.96
	21	7.42		0.60	1.68			5.00	0.55	84.75
	22	10.82					0.28	32.30	0.82	55.79
	23	7.20		0.73	1.80			5.58		84.69
	24	7.43	3.33	0.74	1.80			5.06	0.40	81.23
	25	10.48						33.35	0.83	55.34
	26	10.69						32.13	0.52	56.66
	27	10.64					0.28	30.94	0.62	57.53
	28	5.88		1.72		34.18		0.56	55.00	2.65
_										

Processing option: All elements analysed (Normalised), Mac. %: 2,0% Al.



№28: 34,18% S и 55,0% Mn ______28





Окончание рисунка 6

184

1,5 мас. % Аl место анализа № 6 Fe Cr Mn Fe Mn V Cr





место анализа № 22

Cr



место анализа № 27 Fe Cr Mn Mn Fe V Cr Mn Fe $\frac{T}{6}$

таблица на рисунке 6



Fε



таблица на рисунке 4





место анализа № 6

Fe Cr Mn Cr Mn Fe

Fe Cr Mn Mn Fe

Fe Mn Cr Mn

таблица на рисунке 5

Место	C	Si	V	Cr	Mn	Fe	Cu
анализа)	51	•	CI	10111	10	Cu
1	5.86	1.49		6.32	0.41	85.93	
2	9.92			33.72		56.36	
3	12.08		0.31	30.94	0.77	55.90	
4	10.01			34.14		55.83	
5	10.91			34.19		54.90	
6	4.76	1.71		5.36	0.50	86.66	0.51
7	5.43	1.64		6.31	0.51	85.61	0.49

900

800-

700

600 500

400 300

200 100

MANAM

Processing option: All elements analysed (Normalised), мас. %: 0,1% Си.



Рисунок 8 – Распределение элементов в различных структурных составляющих хромистого чугуна (8,0 мас. %), легированного 0,1 мас. % Си по профилям 1 и 2.

Место	С	Si	V	Cr	Mn	Fe	Cu
анализа							
8	5.98	1.63		6.17	0.39	0.39	
9	10.19			30.48	0.50	0.50	
10	12.59			33.25			
11	11.63			31.19	0.59	0.59	
12	8.18	0.26		29.71	0.68	0.68	
13	4.58	1.70		6.90			

Processing option: All elements analysed (Normalised), мас. %: 0,1% Си.

Профиль № 2, x400





Окончание рисунка 8



Профиль № 1, х650

Processing option: All elements analysed (Normalised), мас. %: 0,5% Си.

Рисунок 9 – Распределение элементов в различных структурных составляющих хромистого чугуна (8,0 мас. %), легированного 0,5 мас. % Си по профилям 1 и 2.

Место анализа	С	Si	Cr	Mn	Fe	Cu
9	7.11	1.36	6.06	0.45	84.25	0.77
10	6.91	1.42	6.40	0.47	84.17	0.63
11	10.67	0.10	32.63	0.43	56.18	0.00
12	10.38	0.25	26.22	0.72	62.14	0.28
13	8.89	1.45	6.33	0.53	82.21	0.58
14	5.15	1.55	6.32	0.49	85.54	0.95
15	8.10	1.40	6.19	0.44	83.05	0.83
16	9.60	0.00	32.92	0.63	56.74	0.11
17	6.57	1.48	6.06	0.32	84.86	0.71

Processing option: All elements analysed (Normalised), мас. %: 0,5% Си.

Профиль № 2, х650



C







Рисунок 10 – Распределение элементов в различных структурных составляющих хромистого чугуна (8,0 мас. %), легированного 0,75 мас. % Си по профилям 1 и 2.

Место анализа	C	Si	Р	V	Cr	Mn	Fe	Cu
10	6.53	1.47	0.07	0.06	6.42	0.38	84.47	0.61
11	7.76	1.50	0.00	0.00	6.43	0.38	82.91	1.02
12	10.92	0.17	0.04	0.18	30.11	0.73	57.61	0.23
13	9.61	0.11	0.07	0.28	35.05	0.71	54.17	0.00
14	5.57	1.50	0.06	0.03	6.28	0.27	85.04	1.16
15	5.97	1.57	0.06	0.07	6.51	0.47	84.35	1.00
16	7.66	1.46	0.15	0.04	6.15	0.37	83.58	0.59
17	12.24	0.00	0.01	0.12	33.86	0.51	53.27	0.00
18	10.18	1.37	0.23	0.16	5.77	0.48	80.93	0.87
19	13.81	0.06	0.12	0.27	25.06	0.26	60.42	0.00
20	5.43	1.37	0.33	0.01	5.06	0.33	86.53	0.92

Processing option: All elements analysed (Normalised), мас. %: 0,75% Си.

Профиль № 2, х650





Окончание рисунка 10



Processing option: All elements analysed (Normalised), мас. %: 1,0% Си.

Рисунок 11 – Распределение элементов в различных структурных составляющих хромистого чугуна (8,0 мас. %), легированного 1,0 мас. % Си по профилям 1 и 2.

Место	C	Si	V	Cr	Mn	Fe	Cu
анализа	C	51	v	CI	14111	10	Cu
11	8.78	1.49	0.02	6.14	0.67	81.47	1.43
12	10.21	1.39	0.00	6.29	0.48	80.25	1.37
13	11.42	0.06	0.22	30.89	0.55	56.71	0.15
14	11.28	0.27	0.12	26.66	0.63	60.72	0.32
15	14.00	1.31	0.06	5.64	0.34	77.21	1.45
16	11.54	0.04	0.18	32.18	0.50	55.48	0.08
17	12.16	1.30	0.00	6.47	0.36	78.27	1.44
18	9.49	1.37	0.01	5.50	0.50	81.72	1.43

900 800

700-

600-500-

400-300-

200-100-

0-

Processing option: All elements analysed (Normalised), мас. %: 0,1% Си.

Профиль № 2, х650



Окончание рисунка 11

193

0,75 мас. % Си

место анализа № 13



таблица на рисунке 10.



место анализа № 5



таблица на рисунке 11.

Рисунок 12 – Рентгеновские спектры точек анализа



Cr

Fe

600 500

400 300-

200 100

.....

Processing option: All elements analysed (Normalised), Mac. %: 0,5% Ni.

Профиль № 1, х400



Рисунок 13 – Распределение элементов в различных структурных составляющих хромистого чугуна (8,0 мас. %), легированного 0,5 мас. % Ni по профилям 1 и 2.

Mn

Ni

Si

Место анализа	С	Si	V	Cr	Mn	Fe	Ni
11	12.75		0.29	28.77	0.63	57.56	
12	7.14	1.56		5.26	0.48	85.57	
13	4.35	1.68		5.61	0.38	87.99	
14	5.53	1.68		5.56	0.56	86.67	
15	12.06		0.27	30.84	0.54	54.63	
16	11.13		0.26	30.80	0.73	57.07	

Processing option: All elements analysed (Normalised), мас. %: 0,5% Ni.

Профиль № 2, х650





Окончание рисунка 13



Processing option: All elements analysed (Normalised), Mac. %: 1,5% Ni.

Рисунок 14 – Распределение элементов в различных структурных составляющих хромистого чугуна (8,0 мас. %), легированного 1,5 мас. % Ni по профилям 1 и 2.

Место анализа	С	Si	Р	V	Cr	Mn	Fe	Ni
12	3.19	1.67			5.30	0.44	88.04	1.36
13	9.07	0.46		0.30	23.49	0.65	65.55	0.48
14	3.44	1.72			5.66		87.89	1.29
15	10.46				32.49	0.57	56.48	
16	10.94				32.14	0.50	56.42	
17	4.17	1.73			5.50		87.53	1.07
18	3.90	1.62			5.92		87.43	1.13
19	10.07			0.29	34.61		55.03	
20	7.54	6.94			20.21	1.52	48.61	
21	3.33	1.69			6.18	0.45	86.87	1.48
22	10.58			0.30	31.21	0.78	57.13	
23	3.75	1.71			5.34	0.45	87.50	1.24
24	3.51	1.58			6.23		87.29	1.39
25	4.30	1.59			6.01	0.52	86.35	1.23

Processing option: All elements analysed (Normalised), мас. %: 1,5% Ni.

Профиль № 2, х650





50

С



Ni

100

Carbon Ka1_

Mn





Окончание рисунка 14



Рисунок 15 – Распределение элементов в различных структурных составляющих хромистого чугуна (8,0 мас. %), легированного 2,0 мас. % Ni по профилям 1 и 2.

Processing option: All elements analysed (Normalised), мас. %: 2,0% Ni.

Место анализа	С	Si	Р	V	Cr	Mn	Fe	Ni
8	12.17				31.43	0.77	54.92	
9	6.43	1.51			5.71	0.63	84.31	1.41
10	5.46	1.33			5.66		86.39	1.16
11	6.57	1.45			5.89		84.83	1.25
12	11.25			0.28	31.40	0.58	56.49	

Processing option: All elements analysed (Normalised), мас. %: 2,0% Ni.





Окончание рисунка 15

Место анализа	С	Si	S	V	Cr	Mn	Fe	Ni
1	4.28	1.68			5.52	0.43	87.32	0.68
2	9.69				28.95	0.77	60.59	0.75
3	6.58	0.67			15.39	0.57	76.80	0.82
4	10.82	0.64			15.93	0.60	72.01	
5	9.04	0.37			18.74	0.56	71.29	
6	9.61		0.38		28.95	1.10	59.05	

700

600 500

+00 900-

200 100

11-1

INDERED HER T., INOT HER T. C.I.I.

Processing option: All elements analysed (Normalised), мас. %: 2,0% Ni.

Профиль № 1, х400



Рисунок 16 – Распределение элементов в различных структурных составляющих хромистого чугуна (8,0 мас. %), легированного 2,0 мас. % Ni по профилям 1 и 2.

Место анали-	С	Si	S	v	Cr	Mn	Fe	Ni
за								
7	5.07	1.58			5.28	0.47	86.91	0.68
8	3.43	1.56			5.01	0.51	88.74	0.75
9	3.84	1.29			6.16	0.44	87.45	0.82
10	10.05				28.96		60.99	
11	10.13			0.29	30.38	0.65	58.55	
12	4.55	1.84			5.48		88.12	

Processing option: All elements analysed (Normalised), мас. %: 1,5% Ni.

Профиль № 2, x400





Окончание рисунка 16



1,5 мас. % Ni, место анализа № 13, место анализа № 19 (таблица на рисунке 14)





2,0 мас. % Ni, место анализа № 11 (таблица на рисунке 15)



Рисунок 17 – Распределение ванадия в карбидной фазе и металлической основе хромистого чугуна, легированного никелем.

Место анализа	С	Si	Р	Cr	Mn	Fe	Sn
1	7.80	0.68	0.07	17.62	0.43	71.71	0.29
2	10.45	0.11	0.00	26.68	0.62	61.75	0.00
3	4.61	1.62	0.07	4.41	0.34	88.04	0.36
4	9.02	0.22	0.00	25.03	0.58	63.00	0.05
5	6.13	1.58	0.37	3.30	0.24	87.07	0.87

700 600-

500-400

300-200-100

-

Processing option: All elements analysed (Normalised), мас. %: 0,25% Sn.



Рисунок 18 – Распределение элементов в различных структурных составляющих хромистого чугуна (8,0 мас. %), легированного 0,25 мас. % Sn по профилям 1 и 2.

Место анализа	C	Si	Р	Cr	Mn	Fe	Sn
6	11.16	0.14	0.08	24.79	0.60	61.86	0.00
7	5.67	1.69	0.05	5.50	0.40	86.21	0.47
8	11.45	0.58	0.00	14.90	0.67	70.67	0.32
9	7.31	1.70	0.04	5.49	0.33	84.24	0.27
10	10.75	0.15	0.00	27.41	0.60	59.51	0.13
11	7.31	1.46	0.04	4.88	0.44	84.77	0.28
12	3.19	1.60	0.00	4.38	0.60	89.89	0.03

Processing option: All elements analysed (Normalised), мас. %: 0,25% Sn. Профиль № 2, х400



Окончание рисунка 18

100 µm



Профиль № 1, х650

Рисунок 19 – Распределение элементов в различных структурных составляющих хромистого чугуна (8,0 мас. %), легированного 0,5 мас. % Sn по профилям 1 и 2.

Processing option: All elements analysed (Normalised), Mac. %: 0,5% Sn.



Processing option: All elements analysed (Normalised), Mac. %: 0,5% Sn.

Окончание рисунка 19

LICE



Cr

Processing option: All elements analysed (Normalised), мас. %: 0,75% Sn.

Fe

Рисунок 20 – Распределение элементов в различных структурных составляющих хромистого чугуна (8,0 мас. %), легированного 0,75 мас. % Sn по профилям 1 и 2.

Si

μm

Sn

Место анализа	С	Si	V	Cr	Mn	Fe	Sn
9	3.86	1.57	0.00	5.50	0.41	88.28	0.37
10	6.18	1.54	0.10	6.88	0.36	83.95	0.99
11	10.76	0.18	0.15	28.59	0.36	59.77	0.20
12	3.37	1.92	0.18	5.12	0.48	87.65	1.28
13	9.77	0.09	0.13	31.21	0.90	57.81	0.08
14	5.34	1.78	0.00	5.54	0.26	85.99	1.09
15	3.57	1.78	0.03	5.89	0.50	87.53	0.69

Processing option: All elements analysed (Normalised), мас. %: 0,75% Sn. Профиль № 2, x400

<u>15 14 12 11 10 9</u> 13



Окончание рисунка 20



Processing option: All elements analysed (Normalised), мас. %: 1,00% Sn.

Рисунок 21 – Распределение элементов в различных структурных составляющих хромистого чугуна (8,0 мас. %), легированного 1,00 мас. % Sn по профилям 1 и 2.

Профиль № 1, х400

Lim

Приложение Б. к главе 5.



Рисунок 1 - Направление профиля (а) и распределение элементов (б) в различных структурных составляющих немодифицированного чугуна



Рисунок 2 - Распределение Cr, Mn и Si в различных структурных составляющих немодифицированного хромистого чугуна

Рисунок 3 - Распределение Cr, Mn и Si в различных структурных составляющих хромистого чугуна, модифицированного 0,05 мас.% ФСМг7



Рисунок 4 - Направление профиля (а) и распределение элементов (б) в различных структурных составляющих хромистого чугуна, модифицированного 0,05 мас.% ФСМг7



Рисунок 5 - Направление профиля (а) и распределение элементов (б) в различных структурных составляющих хромистого чугуна, модифицированного 0,10 мас.% ФСМг7



Рисунок 6 - Распределение Cr, Mn и Si в различных структурных составляющих хромистого чугуна, модифицированного 0,10 мас.% ФСМг7



Рисунок 7 - Распределение Cr, Mn и Si в различных структурных составляющих хромистого чугуна, модифицированного 0,15 мас.% ФСМг7



Рисунок 8 - Направление профиля (а) и распределение элементов (б) в различных структурных составляющих хромистого чугуна, модифицированного 0,15 мас.% ФСМг7


Рисунок 9 - Направление профиля (а) и распределение элементов (б) в различных структурных составляющих хромистого чугуна, модифицированного 0,20 мас.% ФСМг7



Рисунок 10 - Направление профиля (а) и распределение элементов (б) в различных структурных составляющих хромистого чугуна, модифицированного 0,25 мас.% ФСМг7



Рисунок 11 - Направление профиля (а) и распределение элементов (б) в различных структурных составляющих хромистого чугуна, модифицированного 0,30 мас.% ФСМг7



Рисунок 12 - Направление профиля (а) и распределение элементов (б) в различных структурных составляющих хромистого чугуна, модифицированного 0,30 мас.% ФСМг7



Рисунок 13 - Распределение Cr, Mn и Si в различных структурных составляющих хромистого чугуна, модифицированного ФСМг7: а - в - 0,20 мас.%; г - е - 0,25 мас.%;



Рисунок 14 - Распределение Cr, Mn и Si в различных структурных составляющих хромистого чугуна, модифицированного 0,3 мас.% ФСМг7 по профилям №1 и №2



Рисунок 15 - Микроструктура хромистого чугуна и степень дисперсности продуктов распада переохлажденного аустенита от величины добавок ФСМг7 в области между карбидными частицами (х10000)



	Features	Length, nm	
1	L1		122
2	L2		110
3	L3		130
4	L4		98
5	L5		126
6	L6		110
7	L7		90
8	L8		171
9	L9		132
10	L10		120
11	L11		110
12	L12		100
13	L13		100
14	L14		120
15	L15		170
Среднее	значение		121
1.7	1 –		



	Features	Length, nm	
1	L1		122
2	L2		136
3	L3		140
4	L4		120
5	L5		140
6	L6		170
7	L7		133
8	L8		153
9	L9		194
10	L10		133
11	L11		150
12	L12		163
13	L13		90
14	L14		120
15	L15		150
Среднее	значение		141

0,20	мас.%	ΦСΜг7	
	1. All		Ņ



	Features	Length, nm	
1	L1		173
2	L2		202
3	L3		180
4	L4		150
5	L5		130
6	L6		151
7	L7		160
8	L8		128
9	L9		155
10	L10		189
11	L11		172
12	L12		122
13	L13		150
14	L14		202
15	L15		162
Среднее	значение		162



Рисунок 16 - Микроструктура хромистого чугуна и степень дисперсности продуктов распада переохлажденного аустенита от величины добавок ФСМг7 вокруг карбидных частиц (х10000)

SU70 10.0kV 15.3mm x10.0k SE(M) 9/24/2014 13:28 5.00um
0,25 мас.% ФСМг7
SU70 10.0kV 15.6mm x10.0k SE(M) 9/24/2014 13:37

Окончание рисунка 16

	1	L1	237
200	2	L2	202
19	3	L3	184
4	4	L4	162
	5	L5	197
ALC .	6	L6	204
ALC: NOT THE OWNER OF	7	L7	160
	8	L8	156
	9	L9	161
	10	L10	210
-	11	L11	121
1	12	L12	211
12.0	13	L13	200
	14	L14	160
	15	L15	259
5.00um	Средн	ее значение	188
		Features	Length, nm
Constant of	1	L1	184
200	2	L2	166
	3	L3	297
The second second	4	L4	240
10000	5	L5	201
154	6	L6	152
	7	L7	202
an all	8	L8	220
	9	L9	206
	10	L10	215
	11	T 11	228
	11		220
1	11 12	L11 L12	228
1	11 12 13	L11 L12 L13	223 227 166
1.	11 12 13 14	L11 L12 L13 L14	223 227 166 184
2h	$ \begin{array}{r} 11 \\ 12 \\ 13 \\ 14 \\ 15 \\ 15 \end{array} $	L11 L12 L13 L14 L15	223 227 166 184 261
5.00um	11 12 13 14 15 Средно	L11 L12 L13 L14 L15 ее значение	223 227 166 184 261 210

0,20 мас.% ФСМг7

SU70 10.0kV 15.3mm x10.0k SE(M) 9/24/2014 13.07

0,15 мас.% ФСМг7



	Features	Length, nm
1	L1	204
2	L2	160
3	L3	190
4	L4	160
5	L5	160
6	L6	130
7	L7	120
8	L8	140
9	L9	120
10	L10	110
11	L11	130
12	L12	202
13	L13	92
14	L14	100
15	L15	124
Средн	ее значение	143

Features

Length, nm

5.00um

SU70 20.0kV 15.0mm x10.0k SE(M) 9/24/2014 10.42

0,05 мас.% ФСМг7



0,10 мас.% ФСМг7



	Features	Length, nm
1	L1	162
2	L2	220
3	L3	292
4	L4	144
5	L5	170
6	L6	214
7	L7	114
8	L8	168
9	L9	136
10	L10	152
11	L11	210
12	L12	136
13	L13	180
14	L14	166
15	L15	170
Среднее	значение	176

	Features	Length, nm
1	L1	210
2	L2	292
3	L3	233
4	L4	234
5	L5	184
6	L6	175
7	L7	238
8	L8	240
9	L9	198
10	L10	197
11	L11	212
12	L12	230
13	L13	200
14	L14	248
15	L15	198
Среднее значение		219

	Features	Length, nm
1	L1	376
2	L2	373
3	L3	230
4	L4	175
5	L5	202
6	L6	264
7	L7	247
8	L8	212
9	L9	269
10	L10	292
11	L11	208
12	L12	304
13	L13	253
14	L14	234
15	L15	215
Среднее значение		257

Рисунок 17 - Микроструктура хромистого чугуна и степень дисперсности продуктов распада переохлажденного аустенита от величины добавок ФСМг7 внутри карбидной эвтектики (х10000)

0 % ФСМг7

0,15 мас.% ФСМг7



0,20 мас.% ФСМг7



0,25 мас.% ФСМг7



	Features	Length nm
1	I 1	170
2		179
2	L2	170
3		160
4	L4	101
5	LS	158
6	L6	1/1
1	L7	98
8	L8	160
9	L9	221
10	L10	192
11	L12	190
12	L13	128
13	L14	164
14	L15	152
15	L16	170
Среднее	значение	166
	Faatumaa	Longth nm
1	Features	Length, nm
1		110
2	L2	140
3	L3	140
4	L4	160
5	LS	150
6	L6	166
7	L7	163
8	L8	169
9	L9	121
10	L10	157
11	L11	163
12	L12	141
13	L13	183
14	L14	163
15	L15	143
Среднее значение		151
- Produce	Features	Length nm
1	L1	126
2	12	1/20
3	13	1/0
3		149
4	L/ 1	14/

Окончание рисунка 17

5 L5

6 L6

7 L7

8 L8

9 L9

10

11

12 13

14

15

Среднее значение

L10

L11 L12

L13

L14

L15

129 126

149

129

133

240

185

212

201

177

204

164