

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»

На правах рукописи



МОЛОЧКОВА ОЛЬГА СЕРГЕЕВНА

**КОМПЛЕКСНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ, МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ,
МОДИФИЦИРОВАНИЯ И УСЛОВИЙ ОХЛАЖДЕНИЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И СВОЙСТВА
ЖАРОИЗНОСОСТОЙКИХ БЕЛЫХ ЧУГУНОВ**

Специальность 2.6.1. Металловедение и термическая обработка
металлов и сплавов

Диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант:
доктор технических наук, профессор
Колокольников Валерий Михайлович

Магнитогорск – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЛЕКСНО-ЛЕГИРОВАННЫХ БЕЛЫХ ЧУГУНОВ	16
1.1 Основные факторы, определяющие актуальность создания комплексно-легированных белых чугунов	16
1.2 Способы рационального легирования, обеспечивающие стабильную структуру при повышенных температурах и высокий комплекс специальных свойств.....	20
1.3 Формирование первичной литой структуры комплексно-легированных белых чугунов	29
1.3.1 Образование дендритов первичного аустенита при кристаллизации КЛБЧ.....	29
1.3.2 Затвердевание и эвтектическая кристаллизация высокохромистого белого чугуна.....	31
1.4 Металлургические факторы, влияющие на композиционную структуру, механические и эксплуатационные свойства комплексно-легированных белых чугунов	34
1.5 Модифицирование, микролегирование, рафинирование и инокулирование КЛБЧ.....	37
1.6 Факторы, влияющие на жаростойкость комплексно-легированных белых чугунов. Строение и тип оксидных пленок	49
1.6.1 Внутренние факторы, влияющие на жаростойкость	49
1.6.2 Внешние факторы, влияющие на жаростойкость чугуна.....	51
1.6.3 Строение и тип оксидных пленок.....	53
1.7 Износостойкость комплексно-легированных белых чугунов.....	54
1.7.1 Абразивное изнашивание при повышенных температурах	55
1.8 Применение комплексно-легированных белых чугунов.....	56
1.9 Цель и задачи исследования.....	58
Глава 2 ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СПЛАВА И УСЛОВИЙ ОХЛАЖДЕНИЯ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И СПЕЦИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНО-ЛЕГИРОВАННЫХ БЕЛЫХ ЧУГУНОВ СИСТЕМЫ Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti	59
Выводы по главе 2.....	86
Глава 3 ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СПЛАВА И УСЛОВИЙ ОХЛАЖДЕНИЯ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И СПЕЦИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНО-ЛЕГИРОВАННЫХ БЕЛЫХ ЧУГУНОВ СИСТЕМЫ Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti, ДОПОЛНИТЕЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ АЛЮМИНИЕМ И НИОБИЕМ РАЗДЕЛЬНО И СОВМЕСТНО.....	89

3.1 Влияние алюминия на фазовый состав, структуру и свойства жароизносостойкого чугуна системы Fe-Cr-Mn-Ni-Ti	89
3.2 Влияние ниобия на структурно-фазовый состав, механические и специальные свойства чугунов системы Fe-Cr-Mn-Ni-Ti	104
3.3 Влияние совместного легирования алюминием и ниобием на фазовый состав, структуру и свойства жароизносостойких чугунов системы Cr-Mn-Ni-Ti.....	116
Выводы по главе 3.....	131
Глава 4 КОМБИНИРОВАННОЕ ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК БОРА И УСЛОВИЙ ОХЛАЖДЕНИЯ ПРИ ЗАТВЕРДЕВАНИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНО-ЛЕГИРОВАННЫХ БЕЛЫХ ЧУГУНОВ СИСТЕМ Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti, Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb.....	134
4.1 Комбинированное влияние добавок бора и условий охлаждения при затвердевании на структуру и свойства комплексно-легированных белых чугунов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti..	134
4.2 Комбинированное влияние добавок бора и условий охлаждения при затвердевании на структуру и свойства комплексно-легированных белых чугунов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb	149
Выводы по главе 4.....	171
Глава 5 КОМБИНИРОВАННОЕ ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ КАЛЬЦИЙ-СТРОНЦИЕВЫМ КАРБОНАТОМ И УСЛОВИЙ ОХЛАЖДЕНИЯ ПРИ ЗАТВЕРДЕВАНИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНО-ЛЕГИРОВАННЫХ БЕЛЫХ ЧУГУНОВ СИСТЕМ Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti, Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb	173
Выводы по главе 5.....	191
Глава 6 ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ РАЦИОНАЛЬНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ КОМПЛЕКСНО-ЛЕГИРОВАННЫХ БЕЛЫХ ЧУГУНОВ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ВЫСОКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ СПЕЦИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ.....	192
6.1 Основные принципы создания перспективных КЛБЧ	192
6.2 Области применения перспективных комплексно-легированных белых чугунов.....	199
Выводы по главе 6.....	202
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	203
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	205
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Акт об использовании в учебном процессе.....	227
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Акты промышленных испытаний.....	228
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Совместное влияние алюминия и ниобия на параметры карбидной фазы (Nb, Ti)C	232
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Совместное влияние алюминия и ниобия на параметры карбидной фазы (Fe, Cr, Mn) ₇ C ₃	233

ПРИЛОЖЕНИЕ Д. Совместное влияние алюминия и ниобия на свойства комплексно-легированного чугуна марки ИЧ220Х18Г4НТ	234
---	-----

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Белые легированные чугуны на протяжении многих лет являются важным конструкционным материалом, их используют в сельхозтехнике, строительно-отделочных машинах, деталях размольного, дробеметного и горношахтного оборудования, а также коксохимическом производстве как материал для деталей машин и механизмов, подвергающихся интенсивному изнашиванию и окислению. Возможности повышения механических и специальных свойств традиционных легированных чугунов в настоящее время практически исчерпаны. По сравнению с ними комплексно-легированные белые чугуны (КЛБЧ) обладают повышенными показателями окалиностойкости, ростоустойчивости и износостойкости одновременно, что делает их перспективным полифункциональным материалом. Детали из таких чугунов получают только методом литья, и они могут иметь массу от нескольких килограммов до нескольких тонн. Поэтому при кристаллизации и затвердевании одного и того же сплава структура таких изделий может существенно различаться, а значит и свойства.

Существуют различные эффективные методы управления параметрами первичной структуры сплавов для улучшения их механических и эксплуатационных свойств. Легирование и микролегирование позволяют регулировать химический состав фаз, фазовые превращения в твердом состоянии и структурно-фазовые превращения при охлаждении в литейной форме. Модифицирование позволяет управлять структурно-фазовым состоянием сплава, морфологией и дисперсностью эвтектик, влияя на весь спектр свойств. Применение режимов регламентированного теплоотвода при кристаллизации подразумевает контролируемое охлаждение сплава, что позволяет получить рациональное распределение фаз и структурных составляющих. Этими вопросами занимались следующие ученые: Б.Б. Гуляев, Я.Е. Гольдштейн, В.Г. Мизин, К.П. Бунин, Я.Н. Малиночка, Ю.Н. Таран, А.А. Жуков, Н.Г. Гиршович, Г.И. Сильман, В.М. Колокольников и др. В основном, это была качественная оценка этих методов. Исследования в рамках диссертационной работы являются актуальными, они направлены на установление качественной и количественной оценки легирования, микролегирования, модифицирования и скорости охлаждения при кристаллизации на закономерности формирования структурно-фазовых состояний, их влияния на механические и эксплуатационные свойства КЛБЧ.

Комбинированное применение всех этих методов позволяет создавать сплавы с уникальными свойствами, которые удовлетворяют требованиям различных промышленных отраслей.

Цель работы – разработка и научное обоснование технических решений создания новых жароизносостойких белых чугунов и повышение их свойств путем легирования, микролегирования и модифицирования высокоактивными элементами.

В работе были поставлены и решены следующие основные научные **задачи**:

1. Провести анализ существующих и разработать принципы создания КЛБЧ с высоким комплексом специальных свойств.
2. Исследовать особенности структурно-фазовых превращений, изменения специальных свойств комплексно-легированных белых чугунов под воздействием легирования, микролегирования, модифицирования и условий охлаждения в литейной форме.
3. Определить влияние различных факторов на повышение защитных свойств оксидных слоев, образующихся в процессе эксплуатации при повышенных температурах.
4. Исследовать параметры фаз и структурных составляющих КЛБЧ, определить степень модифицирования и установить количественные соотношения степени модифицирования с условиями кристаллизации.
5. Разработать математические зависимости совместного влияния C, Cr, Mn, Ni, Ti, Nb, Al, условий охлаждения при затвердевании и структурных параметров на твердость, износостойкость и жаростойкость чугунов.
6. На основе обобщения результатов разработать новый состав жароизносостойкого чугуна, провести практическое апробирование и внедрить результаты диссертационного исследования в практику производства.

Методология и методы исследования

Исследования проводили на комплексно-легированных белых чугунах. Экспериментальные плавки опытных чугунов осуществляли в индукционной тигельной печи с основной футеровкой, проводили раскисление расплава в ковше и заливку его в сухие и сырые песчано-глинистые формы (ПГФ) и кокиль. Скорость охлаждения в интервале кристаллизации в сухой ПГФ составляет 3-10 град/мин, в сырой ПГФ – 8-12 град/мин, в чугунном кокиле – до 30 град/мин. В качестве раскислителя использовали алюминий марки АВ 97 (ГОСТ 295-98). Для исследования использовали образцы чугунов размерами 35×35×10 мм.

Определение химического состава чугунов осуществляли на оптическом эмиссионном спектрометре «SpectromaXx» фирмы «Spectro», Германия (НИИ Наносталей, ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова»), а также на эмиссионном спектрометре фирмы «Бэрд» и на спектрометре OBLF QSG 750 по ГОСТ 18895-97.

Структуру, фазовый состав чугунов и оксидных слоев исследовали с помощью металлографического и рентгенографического методов. Рентгеновская съемка производилась на дифрактометрах ЭКРОС XRD-9510, ДРОН-УМ1, ДРОН-3 (в излучениях Co-K α , Cr-K α).

Обработку экспериментальных данных производили по комплексу КО-ИМЕТ. Фазовый анализ осуществляли с помощью программы XRAYAN и базы данных PDF.

Рентгеноспектральный микроанализ фазовых составляющих в сплавах проводили на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6490 LV, JEOL JSM 700IF (НИИ Наносталей, ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», ЦЛК ПАО «ММК», ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)») с помощью специальной системы энергодисперсионного спектрального анализа INCA Energy 450. Химический состав оксидных слоев определяли методом локального рентгеноспектрального микроанализа на растровом электронном микроскопе TESCAN VEGA II XMU, оснащенный системой рентгеновского энергодисперсионного (ЭДС) микроанализа INCA ENERGY 450 с ADD-детектором фирмы OXFORD и программным обеспечением INCA. Распределение химических элементов по глубине оксидного слоя исследовали на спектрометре тлеющего разряда фирмы SPECTRO GDA (Германия).

Металлографические исследования микроструктуры сплавов проводили на оптических микроскопах «МЕТАМ-ЛВ31», MEIJI-2700 при увеличении от 100 до 1000 крат. Растровый электронно-микроскопический (РЭМ) анализ осуществлялся с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6490 LV при ускоряющем напряжении 30 кВ. Исследования производилось на микрошлифах, используемых для световой микроскопии, в режимах вторичных и отраженных электронов при увеличениях до 50000 крат.

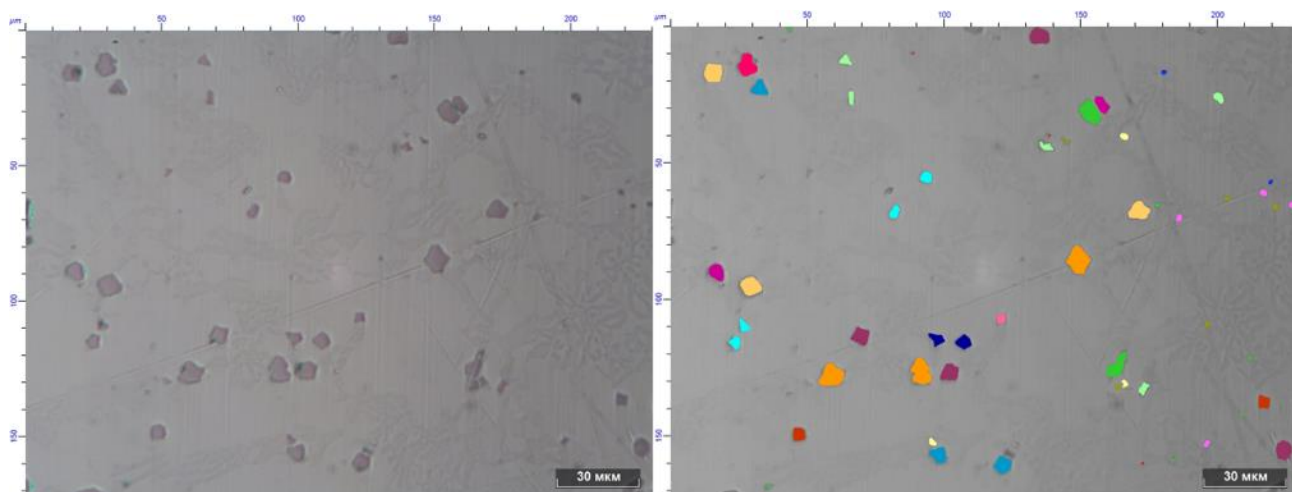
Количественный металлографический анализ проводили с помощью анализатора изображений Thixomet PRO нарастающим итогом от поля к полю, а также используя панорамную склейку полей зрения. Анализ карбидных фаз проводили на нетравленных и травленных микрошлифах в соответствии со стандартом ASTM 1245-00 «Стандартная методика определения содержания включений или второй фазы в металлах посредством автоматического анализа изображений» (рисунок 1).

Количественный анализ дендритов твердого раствора осуществляли в соответствии с методикой «Анализ дендритной структуры. Определение расстояния между осями второго порядка» (рисунок 2), эвтектики – в соответствии с методикой «Определение доли эвтектики в сплавах» (рисунок 3).

Автоматизированную обработку результатов измерения микротвердости на приборе ПМТ-3 проводили на промышленной системе обработки и анализа изображений Thixomet Standart.

Жаростойкость определяли по двум показателям: окалиностойкость (ГОСТ 6130-71) и ростоустойчивость (ГОСТ 7769-82). Окалиностойкость определяли после выдержки образцов в камерной высокотемпературной электропечи типа ПЛ 20/12,5 с автоматической регулировкой температуры в течение заданного времени (100 ч) при постоянной температуре (800°C) в среде

атмосферного воздуха весовым методом по увеличению массы образца. Количественную оценку окалинстойкости определяли по весовому показателю, выраженному в $\text{г/м}^2\cdot\text{ч}$, за данный период времени. Величину роста чугунов определяли по изменению линейных размеров образцов цилиндрической формы длиной 150-200 мм и диаметром 25-30 мм в процентах после выдержки в печи с воздушной атмосферой в течение 150 ч при температуре 800°C .



а

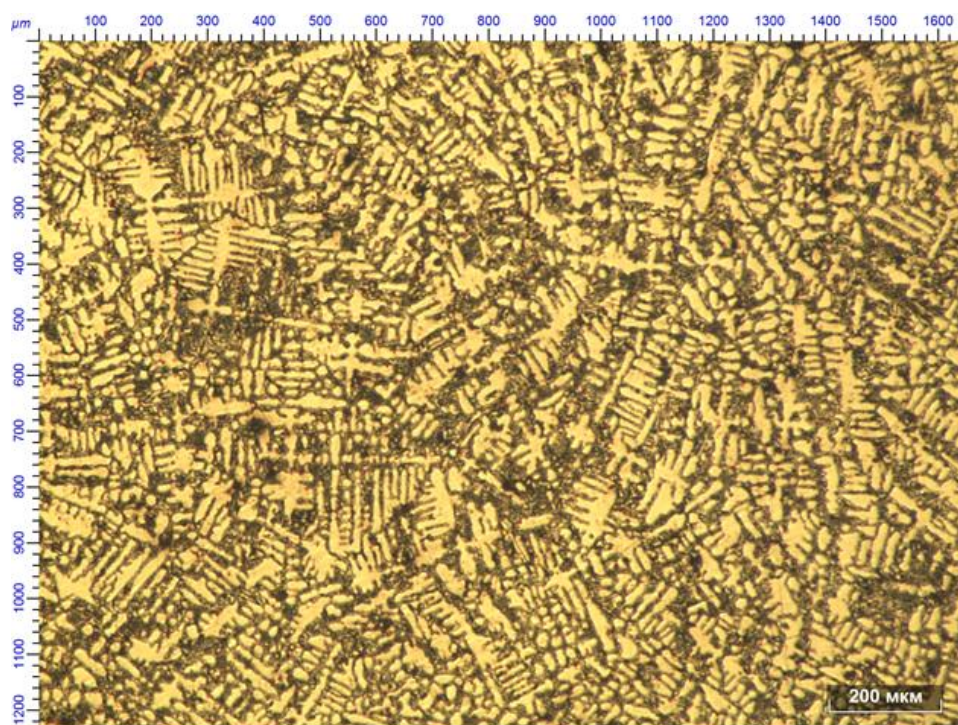
б

Рисунок 1 – Анализ карбидных фаз. Количественный анализ первичных карбидов:

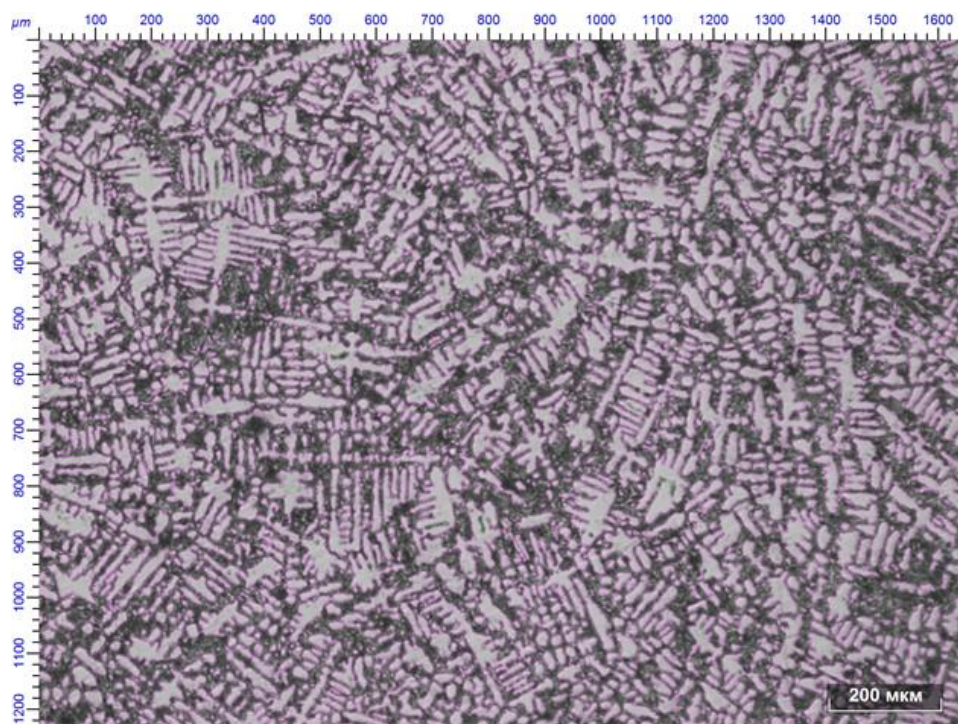
а – микрофотография образца в нетравленном виде;

б – обработка изображения с помощью Thixomet PRO

Испытания на износостойкость исследуемых образцов ($K_{\text{и}}$) проводили по методике, регламентированной ГОСТ 23.208-79 «Метод испытания материалов на износостойкость при трении о не жестко закрепленные абразивные частицы». В качестве абразива использовали электрокорунд зернистостью №16П по ГОСТ 3647-80. Мерой износа служило отношение потери веса образца к потере веса эталона, в качестве которого использовали сталь 45. Взвешивание образцов проводили на аналитических электронных весах фирмы Acculab с точностью $\pm 0,0001$ г.



а



б

Рисунок 2 – Анализ дендритной структуры. Определение объемной доли
и параметров дендритов твердого раствора:

а – фотография микроструктуры;

б – обработка изображения в соответствии с методикой Thixomet PRO

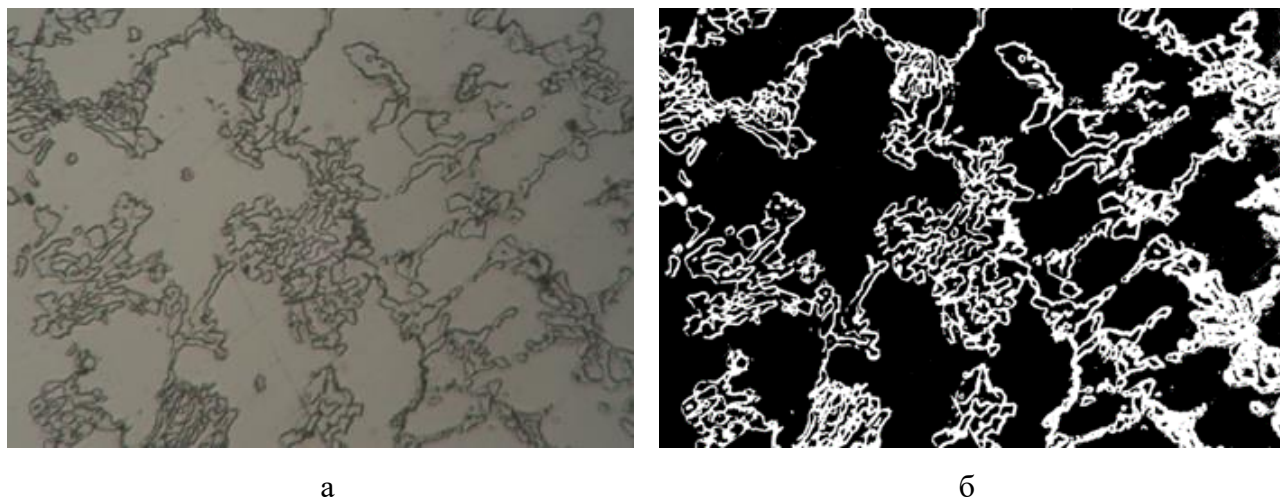


Рисунок 3 – Определение доли эвтектики в сплавах:

а – микрофотография образца в травленном виде;

б – обработка изображения с помощью Thixomet PRO для количественного анализа эвтектики

Твердость образцов по Роквеллу (HRC) определяли в соответствии с ГОСТ 9012-59 вдавливанием алмазного конуса с нагрузкой 1457 Н.

Научная новизна диссертационной работы:

1. Сформулированы основные требования к базовому составу сплавов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti для получения жароизносостойких материалов с высоким комплексом специальных свойств за счет создания гетерофазной структуры, состоящей из стабильной аустенитной металлической основы и упрочняющих фаз: первичных и эвтектических карбидов типа MC и M_7C_3 .

Показаны возможности повышения специальных свойств сплавов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti путем дополнительного легирования ниобием и алюминием вследствие повышения структурно-фазовой стабильности сплавов в результате вторичного твердения в литейной форме и образования на поверхности отливок оксидных пленок типа шпинели.

2. Описаны количественные зависимости между химическим составом, структурными параметрами, условиями охлаждения при затвердевании и твердостью, износостойкостью и жаростойкостью чугунов, которые могут использоваться для разработки новых жароизносостойких сплавов систем Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti и Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb с высоким уровнем специальных свойств: окалиностойкостью, ростоустойчивостью и износостойкостью.

Впервые получены ряды влияния параметров микроструктуры на свойства чугунов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb, позволяющие определить эффективность влияния легирующих элементов на твердость и специальные свойства сплавов.

3. Определено, что формирование оксидных слоев непосредственно зависит от первичной литой структуры. Структура оксидной пленки повторяет исходную структуру

чугуна, состав оксидной пленки существенно зависит от распределения легирующих элементов между структурными составляющими поверхностного слоя литых чугунов. Таким образом, окалинотойкость зависит не только от химического состава сплава, но и от особенностей его структуры (литье в кокиль и ПГФ). Это связано с тем, что изменение скорости охлаждения при затвердевании влияет на количество и плотность эвтектики, а также на химический состав металлической основы, дендритов и эвтектики.

4. Получены новые научные данные о влиянии бора на структуру и свойства КЛБЧ. Микролегирующее влияние бора сопровождается перераспределением легирующих элементов между фазами сплава и изменением количественного соотношения фаз. Показано, что бор влияет на превращения в твердом состоянии – происходит вторичное твердение при охлаждении сплавов в литейной форме с выделением дисперсных карбидов типа MC и M_7C_3 в зависимости от системы легирования. Определено, что модифицирующий эффект бора проявляется в изменении параметров дендритной структуры и карбидных фаз. Условия охлаждения при затвердевании оказывают существенное влияние на эффективность действия бора, как модифицирующей и микролегирующей добавки.

5. Установлено, что обработка чугунов кальций-стронциевым карбонатом повышает специальные свойства жароизносостойких чугунов. Повышение износостойкости сплавов происходит за счет увеличения объемной доли карбидной фазы. Окалинотойкость сплавов повышается вследствие образования на поверхности отливок оксидной пленки хромата стронция $SrCrO_4$. Структурно-модифицирующий эффект карбоната, проявляющийся в изменении морфологии и дисперсности первичных и эвтектических карбидов, зависит от условий охлаждения при кристаллизации. Определено необходимое количество карбоната для сплавов разных систем легирования, обеспечивающее стабильный модифицирующий эффект.

6. Показано, что эвтектики, кристаллизующиеся в интервале температур, имеют переменный состав в зависимости от скорости охлаждения. Это напрямую влияет на конечную структуру и свойства КЛБЧ и позволяет управлять ими при получении литых изделий различной массы и толщины стенки.

7. Разработаны аналитические схемы закономерностей формирования структуры и свойств в зависимости от условий охлаждения при затвердевании и химического состава сплавов для следующих систем легирования: Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti; Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al; Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Nb; Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-B; Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb-B; Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-(Ca, Sr)CO₃; Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb-(Ca, Sr)CO₃.

Практическая значимость состоит в следующем:

1. Разработан новый состав белого жароизносостойкого чугуна (патент РФ № 2777733, С22С 37/06). Химический состав, мас. %: углерод 2,0–2,3; кремний 0,4–0,7; марганец 4,0–4,5;

хром 18,0–19,0; титан 0,2–0,6; никель 1,0–1,2; ниобий 1,5–2,0; алюминий 1,5–2,0; бор 0,01–0,03; железо – остальное. Новый состав белого жароизносостойкого чугуна обеспечивает лучшие показатели специальных свойств по сравнению с прототипом: на 9,3–29% выше износостойкость; в 2–5 раз выше окислительная стойкость; показатель ростоустойчивости равен нулю.

2. Определено необходимое количество бора 0,02% для сплавов систем Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-B и Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb-B для повышения комплекса специальных свойств: окислительной стойкости, ростоустойчивости, износостойкости и твердости сплавов.

3. Выявлено, что максимальные износостойкость, окислительная стойкость и ростоустойчивость у сплавов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti будут обеспечены при обработке карбонатом в количестве 5 кг/т. Для сплавов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb рациональное количество вводимого карбоната 3-5 кг/т. При введении кальций-стронциевого карбоната свыше 6 кг/т произойдет эффект перемодифицирования сплавов, что приведет к снижению износостойкости и жаростойкости чугунов.

4. Исследованные сплавы прошли промышленное опробование для производства деталей, эксплуатируемых в условиях абразивного изнашивания при повышенных температурах (до 800–1000°C), что подтверждено актами промышленных испытаний:

- в условиях ПАО «Гайский ГОК» из разработанного состава белого износостойкого чугуна ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ были изготовлены облицовочные плиты, идущие на комплектацию тушильных вагонов для коксохимического производства. Это позволило значительно продлить срок эксплуатации облицовочных плит (более чем в два раза) и привело к сокращению количества текущих и капитальных ремонтов самих тушильных вагонов. Облицовочные плиты, изготовленные из предложенного состава, позволяют сохранять свою работоспособность при температурах до 800°C и менее чувствительны к резкому перепаду температур;

- на Буруктадьском металлургическом заводе (г. Светлый) проведены производственные испытания экспериментальной брони желоба агломерата, отлитой из чугуна ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ. Испытания показали, что брони из ранее применяемых сплавов имеют сквозные дыры диаметром до 19 см, а бронь из экспериментального чугуна оказалась более износостойкой при высоких температурах. При начальной толщине брони 10 см износ (прогар) составил не более 4,5 см в глубину;

- на предприятии ЗАО «Южуралвормет» (г. Челябинск) проводились промышленные испытания колосников спекательных тележек, изготовленных из комплексно-легированного белого чугуна ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ. Колосники спекательных тележек работают при температуре до 600°C и повышенном абразивном износе. В среднем срок службы колосников из ранее использованной стали составляет 5 месяцев, применение нового состава чугуна для данного типа отливок увеличило срок их службы более чем в 2 раза. Увеличение срока

эксплуатации, снижение трудоемкости изготовления колосников (за счет лучших литейных свойств и отсутствия термической обработки чугуна ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ в сравнении с ранее применяемой сталью), а также сокращения количества ремонтов спекательных тележек позволило получить экономический эффект более 2 млн руб. в год;

– в условиях предприятия ООО «УралЭнергоРесурс» проведены производственные испытания экспериментальных образцов конус-клиньев, отлитых из белого чугуна ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТР. Применение нового чугуна для данного типа отливок увеличило несущую способность до 90 кН, срок службы более, чем в 2 раза и исключило потерю несущей способности вследствие увеличенных физико-механических свойств. При этом достигаемый экономический эффект при изготовлении обеспечил сокращение себестоимости изделия на 30% за счет отсутствия термической обработки чугуна в сравнении с ранее применяемой сталью, а также дополнительный эффект для горнодобывающих предприятий (определить расчетом затруднительно) за счет сокращения количества объемов перекрепки и восстановления анкеров.

5. Результаты работы используются в учебном процессе ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова» при подготовке обучающихся по направлениям 22.03.02 «Металлургия», 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов», что подтверждено актом.

Личный вклад автора заключается в инициативе постановки, планирования и выполнения работы по теме диссертации, основывающейся на результатах собственных экспериментов и аналитическом рассмотрении современных научных знаний о химическом составе, структурных превращениях, механических, специальных свойствах комплексно-легированных белых чугунов. Большая часть результатов, изложенных в диссертации, получены лично автором, другая часть – при ее активном участии в работе совместно с коллективами соавторов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Развитие принципов формирования структурно-фазовых состояний в зависимости от химического состава и условий охлаждения в литейной форме и подходов к выбору легирующих элементов для управления структурой и свойствами КЛБЧ различных систем легирования.

2. Математические зависимости, описывающие связь химического состава, твердости, износостойкости и жаростойкости чугунов, кристаллизовавшихся с различными скоростями охлаждения, которые могут использоваться в качестве базы данных для выбора и разработки новых жароизносостойких сплавов. Коэффициенты весового влияния легирующих элементов на параметры микроструктуры, механических и специальных свойств чугунов.

3. Качественные и количественные закономерности влияния легирования, микролегирования, модифицирования и условий охлаждения на параметры структурных

составляющих КЛБЧ различных систем легирования.

4. Качественная и количественная оценка влияния легирования, микролегирования, модифицирования и условий охлаждения чугунов на тип, строение и химический состав оксидных слоев.

5. Математические зависимости твердости, окалиностойкости и износостойкости от параметров карбидной фазы и ряды влияния параметров микроструктуры на свойства чугунов оптимального состава, дополнительно легированных алюминием и ниобием.

6. Данные по влиянию бора и кальций-стронциевого карбоната в зависимости от условий охлаждения при кристаллизации на морфологию и дисперсность фаз и структурных составляющих, перераспределение легирующих элементов между фазами, количественное соотношение фаз чугунов оптимального состава, а также с добавками алюминия и ниобия.

7. Новый состав белого жароизносостойкого чугуна.

Достоверность и обоснованность результатов и научных выводов работы обеспечены применением комплекса стандартных и современных методов исследования: сканирующей микроскопии, количественного анализа с применением статистической обработки данных, рентгенографии, рентгеноспектрального микроанализа, измерений микротвердости, испытаний на твердость, износостойкость и жаростойкость; согласованностью результатов лабораторного и промышленных экспериментов; большим объемом выполненных экспериментальных данных с их статистико-вероятностной обработкой и воспроизводимостью результатов эксперимента; проведением опытных и промышленных плавок чугунов разработанных составов и внедрением их в производство отливок различного функционального назначения. Для сопоставления собственных экспериментальных результатов со сведениями, известными из зарубежных и российских научных публикаций, использовались современные методы компьютерной обработки данных.

Апробация работы

Основные результаты работы доложены на следующих международных и российских конференциях: международная научно-техническая конференция «Актуальные проблемы современной науки, техники и образования» (Магнитогорск, 2007, 2013, 2014, 2017, 2019, 2021 гг.); Международная научно-техническая конференция Шлифабразив-2014 «Процессы абразивной обработки, абразивные инструменты и материалы» (Волгоград, 2014 г.); Всероссийское совещание заведующих кафедрами материаловедения и технологии конструкционных материалов (Нижний Новгород, 2014 г.); Национальная научная школа-конференция «Современные достижения университетских научных школ» (Магнитогорск, 2016 г.); XXIV Уральская школа металловедов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов» (Магнитогорск, 2018 г.); Международная научно-

практическая конференция «Современные проблемы и направления развития металловедения и термической обработки металлов и сплавов» (Курск, 2020 г.); Международная научно-техническая web-конференция «Наука и технологии модифицирования чугуна-2020» (Казань, 2020 г.); Всероссийская научно-техническая конференция «Вопросы металловедения и термической обработки в машиностроении» (Москва, 2021 г.); Международная научно-практическая конференция им. Д.И. Менделеева (Тюмень, 2022 г.); 14-я Международная научно-практическая конференция «Литейное производство сегодня и завтра» (Санкт-Петербург, 2023 г.).

Глава 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЛЕКСНО-ЛЕГИРОВАННЫХ БЕЛЫХ ЧУГУНОВ

1.1 Основные факторы, определяющие актуальность создания комплексно-легированных белых чугунов

Нержавеющие и коррозионностойкие железоуглеродистые сплавы находят широкое применение в химической промышленности при изготовлении разнообразной химической аппаратуры, в нефтяной промышленности – в трубчатках крекинг-установок, аппаратуре переработки нефти. В металлургической и машиностроительной промышленности жаростойкие сплавы используются при изготовлении элементов печного оборудования. Современная энергетика, газотурбостроение, нефтеперерабатывающая промышленность и промышленность производства органических и синтетических материалов широко применяют нержавеющие железоуглеродистые сплавы, обладающие более высокими механическими свойствами при повышенных температурах.

Выбор материалов для быстроизнашивающихся деталей, работающих при повышенных температурах, зависит обычно от конструкции и назначения узла, технологии изготовления детали, условий её эксплуатации, требований к общей прочности деталей, сроку их службы при учете стоимости материала и его дефицитности, расходов на изготовление деталей из данного материала и эксплуатационных расходов [1].

Для изготовления деталей горно-обогатительного оборудования, работающего в различных условиях абразивного изнашивания, широко применяется высокомарганцовистая сталь 110Г13Л [2]. Из этой стали изготавливают футеровки мельниц, брони и молотки дробилок и др. Броневые плиты желобов агломерационных машин, используемые в горно-обогатительном производстве в условиях ООО «Буруктальский металлургический завод» (г. Светлый), также изготавливаются из стали 110Г13Л. В литом состоянии сталь 110Г13Л имеет аустенитную структуру и включения карбидов. Износостойкость деталей определяется наклепываемостью стали, которая тем больше, чем выше удельная нагрузка [3]. Однако при изнашивании без больших удельных нагрузок сталь 110Г13Л показывает низкую износостойкость уже при температуре 500°C [4].

На предприятии ЗАО «Южуралвтормет» (г. Челябинск) используются колосники спекательных тележек, которые изготавливают из высокохромистой стали 75Х24ТЛ. Колосники работают в условиях высоких температур (до 900°C), агрессивных газовых сред, абразивного и ударно-абразивного изнашивания. Колосники должны обладать высокой жаростойкостью, жаропрочностью и износостойкостью. Структура образца стали 75Х24ТЛ состоит из равноосных зерен феррита и эвтектической составляющей, которая располагается в

виде сплошной (рисунок 1.1, а) или частично разорванной сетки (рисунок 1.1, б) по границам зерен феррита. Оксикарбонитриды титана образуют скопления по границам зерен феррита и в эвтектике, а также располагаются в виде разрозненных мелких кристаллов в объеме зерен феррита.

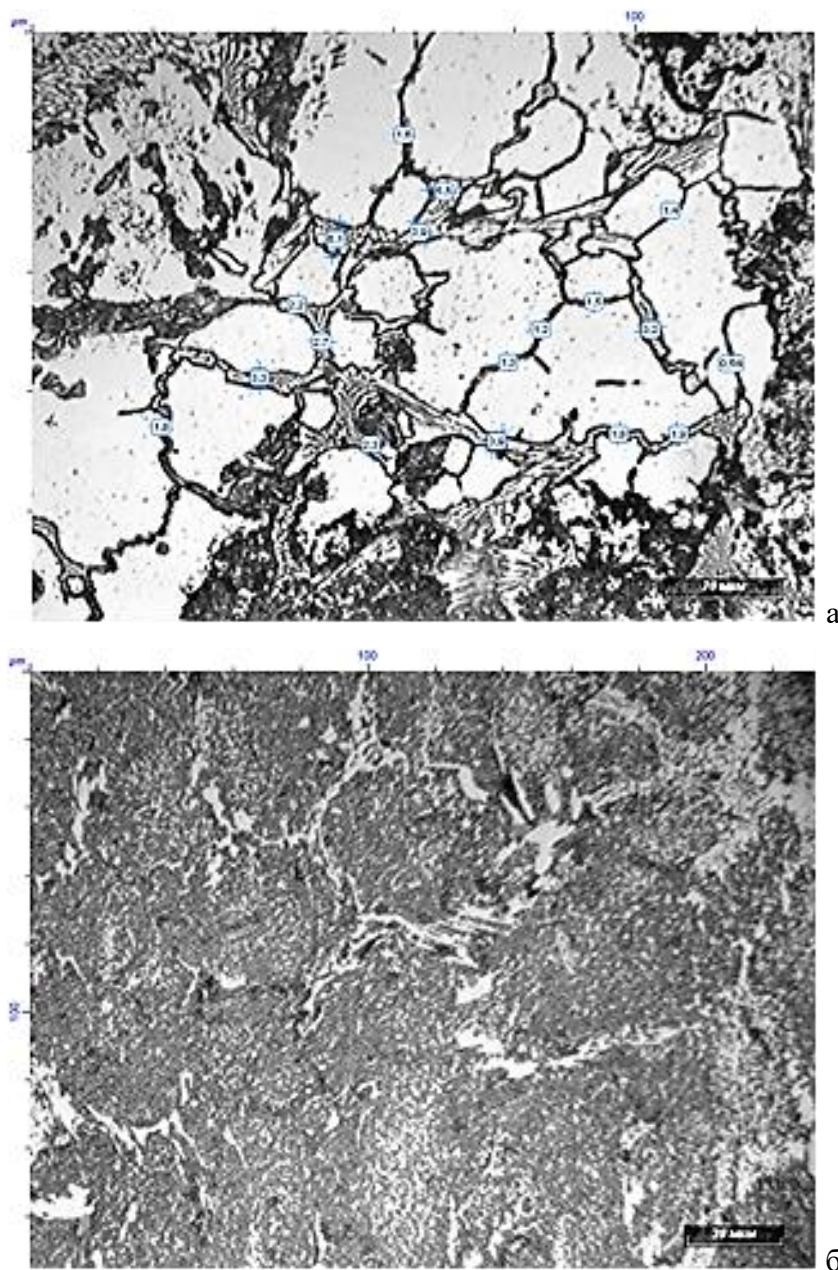


Рисунок 1.1 – Микроструктура образца стали 75X24ТЛ:

а – сплошная; б – частично разорванная сетка эвтектической составляющей, $\times 500$

Ферритные стали, вследствие их большой склонности к охрупчиванию при повышенных температурах, применяются очень редко в качестве жаростойкого материала [5-9]. Кроме того, при температурах выше 800°C ферритные хромистые стали настолько теряют жаропрочность, что часто прогибаются под собственным весом [11]. Поэтому при использовании этих сталей для работы при высоких температурах необходимо ставить специальные дополнительные опоры [12].

Присадка титана в литье препятствует росту зерна при нагреве, но эффективность действия титана сказывается только тогда, когда весь углерод переводится в карбиды титана. Поэтому, несмотря на положительное влияние титана, нагрев стали до повышенных температур (800°C) значительно снижает ударную вязкость и несколько меньше прочностные характеристики.

Замеры твердости колосников после эксплуатации показали, что места наибольшего износа имеют наименьшую твердость, то есть в этих местах колосники при эксплуатации нагреваются в наибольшей степени, что влечет за собой изменение структуры и, соответственно, снижение прочностных свойств и износостойкости. В среднем срок службы колосников из высокохромистой стали 75X24ТЛ составляет 2–9 месяцев. Увеличение срока эксплуатации, снижение трудоемкости изготовления колосников (за счет лучших литейных свойств и отсутствия термической обработки), а также сокращение количества ремонтов спекательных тележек является актуальной задачей.

В условиях коксохимического производства ПАО «Гайский ГОК» раскаленный до 1050°C кокс транспортируется до тушильной башни в тушильных вагонах (рисунок 1.2). Внутреннюю поверхность вагона и рельсовый путь от воздействия раскаленного кокса защищают облицовочными плитами (рисунок 1.3), которые подвергаются абразивному изнашиванию. В таких же условиях работают коксовозы и в ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат». Облицовочные плиты должны обладать высокой жаростойкостью, жаропрочностью и износостойкостью.



Рисунок 1.2 – Тушильный вагон



Рисунок 1.3 – Облицовочные плиты тушильных вагонов

Облицовочные плиты изготавливают из чугунов марок СЧ 10, СЧ 15, СЧ 20, потому что эти чугуны обладают низкой стоимостью и хорошими литейными свойствами.

Жаростойкость и износостойкость в значительной мере определяются структурой сплава. Структура чугунов, используемых для изготовления облицовочных плит, представляет собой феррит, перлит и пластинчатый графит. Чем больше феррита в структуре серого чугуна, тем меньше его износостойкость [6-11]. На темп износа влияет распределение графита, которое характеризуется средним расстоянием между пластинами графита. Окалиностойкость серого чугуна с пластинчатым графитом низкая, поскольку по границам графитовых включений идет окисление чугуна. Рост в результате графитизации при нагреве и выдержке заметен при температуре свыше 400°C и достигает максимума при 700°C . При этом окисление значительно меньше, чем графитизация, влияет на рост чугуна, то есть процесс необратимого увеличения объема [12].

Вышеприведенные условия работы деталей горно-металлургического и коксохимического оборудования требуют повышения износостойкости и жаростойкости за счет разработки нового состава сплава, так как комплексное воздействие на структуру известных сплавов не дало желаемого повышения стойкости изделий.

Для изделий, работающих при повышенных температурах и интенсивном абразивном износе, в том числе сложной геометрии, базовым материалом остается легированный белый чугун, так как изготовление из него экономически целесообразно и зачастую единственно возможно методами литья. Изделия, работающие в таких условиях, должны обладать повышенными специальными свойствами, а также высокими механическими, технологическими и литейными свойствами, чтобы избежать окисления, потери веса и деформации изделия, которые являются основными причинами выхода таких изделий из строя.

Внедрение в производство multifunctional конкурентоспособных материалов, обладающих повышенной прочностью и рядом специальных свойств, является одной из приоритетных задач современного металловедения. Эти материалы должны обеспечивать длительную и надежную работу изделий в самых разнообразных условиях на протяжении всего заданного срока эксплуатации.

Комплексно-легированные белые чугуны (КЛБЧ) обеспечивают высокие показатели нескольких механических и специальных свойств одновременно. Наибольший интерес представляют высокохромистые белые чугуны, дополнительно легированные марганцем, никелем, титаном, алюминием, ниобием, а также микролегированные и модифицированные бором и кальций-стронциевым карбонатом. Два последних десятилетия исследование структуры, фазовых превращений, механических и специальных свойств КЛБЧ занимают большое место в научной деятельности материаловедов, создающих жароизносостойкие материалы, используемые в различных областях, где устойчивость в агрессивной среде является основным требованием.

В комплексно-легированных белых чугунах реализуются несколько механизмов упрочнения (суперпозиция механизмов упрочнения):

- композиционный механизм упрочнения реализуется за счет образования специальных видов эвтектик на базе карбидов M_7C_3 ;
- дисперсионное твердение за счет выделения дисперсных карбидов в процессе охлаждения в литейной форме, что исключает необходимость проведения закалки и двух- и трехкратного отпуска;
- образование первичных, эвтектических и вторичных карбидов, которые обеспечивают увеличение сопротивления деформации при повышенных температурах;
- комплексное легирование, обеспечивающее отсутствие фазовых превращений в процессе работы, что приводит к повышению окалиностойкости, ростоустойчивости и износостойкости.

При разработке новых составов износостойких КЛБЧ целесообразно исследовать влияние добавок легирующих и модифицирующих элементов, которые способны повысить механические и служебные свойства отливок из белых чугунов.

1.2 Способы рационального легирования, обеспечивающие стабильную структуру при повышенных температурах и высокий комплекс специальных свойств

К настоящему времени разработан ряд способов защиты металлов от окисления при высоких температурах, основной из них – рациональное легирование. На основании законов газовой коррозии были выдвинуты две наиболее обоснованные теории жаростойкого легирования в зависимости от предлагаемого механизма действия легирующей добавки [13-20].

Первая теория предполагает, что легирующий компонент образует на поверхности металла защитную оксидную пленку из чистого легирующего компонента, препятствующий окислению более легко окисляющегося основного металла. Вторая теория исходит из того, что легирующий компонент с основным металлом дает смешанные оксидные пленки, обладающие повышенными защитными свойствами по сравнению с оксидными пленками из чистых компонентов [19-23].

Принцип повышения жаростойких свойств железоуглеродистых сплавов, согласно второй теории, можно свести к двум основным положениям:

1. Структура вюстита (FeO) оказывает меньшее защитное действие при газовой коррозии, чем структуры других окислов железа (Fe_3O_4 , Fe_2O_3).
2. Защитными являются окислы, обладающие шпинельной структурой типа Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Еще более защитными будут сложные шпинели типа $\text{FeO} \cdot \text{Me}_2\text{O}_3$ или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MeO}$.

При рассмотрении этой теории жаростойкого легирования можно сказать, что оптимальными (количество и состав) являются такие легирующие элементы, которые уменьшают вероятность образования вюститной фазы в металле, с одной стороны, и благоприятствуют образованию шпинельной структуры с возможно меньшим параметром решетки – с другой [24-26].

Приведенные две теории жаростойкого легирования не противоречат, а скорее, дополняют одна другую.

Максимального эффекта в отношении сопротивления окислению и росту можно достигнуть не только за счет понижения окисляемости чугуна, но и путем полного исключения процессов графитизации и фазовых превращений. Это возможно путем создания стабильных структур, в которых отсутствуют карбиды, или путем увеличения стабильности самих карбидов. Фазовые превращения можно исключить путем соответствующего повышения или понижения критической температуры за пределы температур работы отливок [27-30].

Высокохромистый чугун – природный композиционный материал, в структуре которого сочетаются относительно пластичная основа и более твердый и прочный каркас эвтектических и (в случае заэвтектических чугунов) избыточных карбидов хрома. Идеальная структура для абразивного и ударно-абразивного изнашивания – мелкозернистая с максимальным количеством мелких, равномерно распределенных включений карбидной фазы в пластичной металлической основе [31].

Получение износостойкого чугуна с соответствующими физико-механическими и специальными свойствами во многом зависит от правильного выбора его химического состава. Для выбора химического состава необходимо знать влияние как отдельного элемента, так и совместное с другими элементами на то или иное свойство. В настоящее время применяются

легирующие элементы, которые оказывают существенное влияние на жаростойкость и износостойкость белых чугунов.

При производстве белых износостойких чугунов применяются следующие системы легирования: хром, хром-никель, хром-марганец, хром-никель-марганец и др. При этом хром выполняет роль ферритообразующего и карбидообразующего элемента и основного элемента, обеспечивающего износостойкость и коррозионную стойкость, никель – аустенитообразующего элемента, повышающего вязкость разрушения, марганец – аустенитообразующего, стабилизирующего аустенит и карбидообразующего элемента [32].

Углерод является регулятором карбидной фазы. Он почти не ухудшает жаростойкости, если он находится в твердом растворе (феррит, аустенит). Присутствуя же в карбидах, углерод понижает жаростойкость по двум основным причинам:

- 1) вследствие того, что он связывает большее или меньшее количество легирующего элемента, например хрома, обедняя им основную массу;
- 2) вследствие того, что наличие карбидной фазы делает структуру неоднородной.

Поэтому введение в сплав более энергичного карбидообразующего элемента, чем хром, например титана, уменьшает вредное воздействие углерода [33]. Содержание углерода в жароизносостойких чугунах изменяется в широких пределах – от 1,7 до 3,6%. Увеличение содержания углерода способствует росту твердости и износостойкости чугуна до определенного момента и улучшению его литейных свойств, при этом снижается ударная вязкость и возрастает хрупкость чугуна [34-36]. При высоком содержании углерода в структуре чугуна выделяются заэвтектические карбиды с крупной грубой структурой, которые в процессе износа растрескиваются и выкрошиваются, тем самым снижая износостойкость [37, 38].

Таким образом, содержание углерода в износостойких чугунах должно выбираться в зависимости от содержания карбидообразующих элементов [39]. Получение в структуре чугуна углерода в полностью связанном виде приводит к заметному повышению окалиностойкости и повышает температуру начала интенсивного роста. Повышается ростоустойчивость.

Хром является главным легирующим элементом для отливок, работающих при высоких температурах в различных газовых средах [40].

В железоуглеродистых сплавах хром распределяется между твердыми растворами и карбидами. Первая часть хрома может образовывать твердые растворы с двумя модификациями железа: α -железо и γ -железо. В α -железе хром имеет неограниченную растворимость, в γ -железе растворяется до 12% Cr [41]. Вторая часть хрома образует ряд карбидов: карбиды цементитного типа $(Fe, Cr)_3C$ с содержанием до 15% Cr, тригональный карбид $(Fe, Cr)_7C_3$ до 36% Cr и кубический карбид $(Fe, Cr)_{23}C_6$ с содержанием до 70% хрома.

Количество хрома в металлической основе чугунов определяет износостойкие и коррозионные свойства [42]. Изменение распределения хрома между структурными составляющими имеет большое значение при получении чугунов с заданными структурой и свойствами. Содержание хрома в металлической основе зависит от общего его содержания в сплаве, распределения между структурными составляющими, типа кристаллической решетки железа, количества карбидов и их типа, а также количества других легирующих элементов [43-45].

Закономерности структурообразования в белых высокохромистых чугунах определяются ликвационными процессами, которые изучены недостаточно. Литературные данные о закономерностях структурообразования и перераспределение легирующих элементов между структурными составляющими в процессе термической обработки не позволяют объективно оценить остаточное содержание хрома в твердом растворе [46-50].

Окалиностойкость чугунов находится почти в прямой зависимости от содержания в них хрома [30]. На уменьшение окисления и роста отливок влияние хрома сказывается уже при относительно небольших добавках (0,5–1,5%). Хром повышает сопротивляемость окислению металлической массы чугуна за счет повышения электрохимического потенциала металлической основы, а также вследствие повышения температуры образования вюститной фазы в оксидном слое [20, 46]. При легировании хромом жаростойкость резко повышается, что связано с образованием на поверхности чугуна прочной и тугоплавкой пленки оксида хрома Cr_2O_3 или оксидов шпинельного типа [51, 52].

Своего максимального уровня жаростойкость достигает при содержании хрома более 15%. Так, в области высоких температур (900°C) лишь при содержании хрома в чугуне 15,32% (таблица 1.1) наблюдается образование в оксидном слое фазы $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ с решеткой типа шпинели [51]. Такой чугун обладает повышенной жаростойкостью. Поэтому содержание хрома в чугуне должно быть тем больше, чем выше температура работы отливки.

Процесс окисления чугуна с 15-19% хрома – параболический (диффузионный). Этот закон роста оксидной пленки показывает защитные свойства оксидов. В этом случае достигается достаточно высокая концентрация хрома для формирования сплошной пленки оксидов $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ и Cr_2O_3 . Чем больше содержание хрома в чугуне, тем при более высоких температурах образуются пленки оксидов. Атомы хрома, занимая дефектные узлы (вакансии) кристаллической решетки $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ или Cr_2O_3 , препятствуют диффузии кислорода и железа для нарастания слоя оксидной пленки [24, 25].

Таблица 1.1 – Влияние содержания хрома на фазовый состав оксидных пленок и окалиностойкость чугуна

Содержание Cr, %	Фазовый состав оксидной пленки			Увеличение массы, г/(мм ² ·ч)
	внешнего слоя	среднего слоя	нижнего слоя	
-	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	FeO	36
4,0	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	FeO	23
9,66	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	FeO	14
15,32	FeO·Cr ₂ O ₃	-	-	0,6

Практически для жаростойких и ростоустойчивых отливок можно применять сплавы с содержанием до 40% хрома. Более высокие концентрации хрома вызывают охрупчивание отливок.

Большая часть жаростойких хромистых чугунов (более 10% Cr) относится к классу белых чугунов. Характерной особенностью их структуры является наличие карбидной эвтектики (Cr, Fe)₇C₃ + аустенит или (Cr, Fe)₇C₃ + феррит. Эвтектика (Cr, Fe)₇C₃ + аустенит имеет переменный химический состав (поскольку она кристаллизуется в интервале температур) и различное содержание карбидов в зависимости от химического состава чугуна [39, 41].

Одной из основных причин выхода изделия из строя в промышленности при различных температурах является изнашивание, которое обусловлено сложными механическими, теплофизическими и химическими процессами на поверхностях деталей в условиях контакта их друг с другом или с изнашивающей внешней средой. Интенсивность этих процессов в значительной мере зависит от структуры поверхности и условий работы деталей. При этом оба фактора взаимозависимы, то есть конкретным условиям работы деталей соответствует определенная оптимальная структура [53].

Износ является комплексным процессом, на который кроме чисто абразивной составляющей оказывают влияние различные факторы: вид трения и изнашивания; характер и величина удельных нагрузок на поверхности трения; относительные скорости перемещения трущихся поверхностей; форма и размер зазора между сопряженными поверхностями; условия смазки трущихся поверхностей; скорости, крупности, твердости абразива, угла атаки и др., участвующего в процессе износа и физико-механические свойства абразива [54].

Износостойкость деталей, в свою очередь, зависит от материала и качества поверхности детали. При этом качество материала и поверхности детали характеризуется физико-механическими свойствами, которые, в свою очередь, определяются структурой.

При содержании хрома в чугуне более 12% происходит полная замена карбидов M₃C с твердостью около 1000 HV на карбиды M₇C₃ с высокой твердостью около 1400-1600 HV [54]. Именно при таком содержании хрома наблюдается максимальная износостойкость белого

чугуна [52, 53]. При содержании хрома выше 24% в структуре чугуна образуются крупные заэвтектические карбиды и возрастает твердость металлической основы. Но при этом снижается обрабатываемость чугуна и износостойкость [54].

Если сравнить вклад карбида Me_{23}C_6 и Me_7C_3 в повышение износостойкости, то можно отметить, что твердость кубического карбида в среднем сопоставима с твердостью тригонального карбида. Однако поскольку при равном составе чугуна кубического карбида образуется в несколько раз меньше, чем тригонального, то этот фактор и является определяющим. При содержании хрома 12-24% образуются карбиды M_7C_3 , что способствует повышению твердости, прочности и износостойкости сплава [45, 55-57].

Как правило, применяют доэвтектические и эвтектические чугуны, так как в заэвтектических чугунах при кристаллизации образуются крупные первичные карбиды, снижающие прочность и износостойкость отливок. Чугуны с 12-18% хрома становятся заэвтектическими при содержании углерода более 3,0-3,3%. Высокохромистые чугуны (26% Cr) рекомендуется применять с содержанием углерода не выше 2,6% [58].

Таким образом, содержание углерода и хрома определяет износостойкость чугуна [59, 60].

Кремний, являясь технологической добавкой, распределяется при кристаллизации между аустенитом и эвтектическим расплавом, улучшает жидкотекучесть чугуна. Содержание кремния менее 0,4 мас. % не обеспечивает достаточной жидкотекучести чугуна, а более 0,7 мас. % увеличивает верхнюю критическую скорость отбеливания чугуна, уменьшая его отбеливаемость, снижает устойчивость аустенитной структуры, а также приводит к увеличению хрупкости отливок [61]. Кремний увеличивает активность углерода и, таким образом, легко способствует образованию графита и замедляет образование карбидов. Кроме того, кремний снижает прокаливаемость и способствует образованию перлита, что отрицательно сказывается на износостойкости. В низколегированном белом чугуне содержание кремния составляет около 1%, в высоколегированном белом чугуне – 0,4–0,7% [62].

Никель, являясь аустенитообразующим элементом, повышает прокаливаемость, способствует твердорастворному упрочнению металлической основы и повышению вязкости разрушения сплавов [63]. Никель относится к некарбидообразующим элементам. Его содержание ограничивают, так как он относится к дорогостоящим легирующим элементам. Он увеличивает растворимость карбидов хрома в аустените, что приводит к увеличению содержания хрома в твердом растворе и повышает коррозионную стойкость сплава [45, 65].

Марганец является одним из основных легирующих элементов в высокохромистых чугунах. Его содержание в металлической основе определяет ее структуру и свойства. В количестве до 1,0% марганец вводится как технологическая добавка при производстве сплавов. Более высокие концентрации марганца обеспечивают получение спектра закалочных структур

от мартенсита до аустенита. Марганец образует собственные карбиды и входит в состав карбидов железа и хрома, что снижает его концентрацию в металлической основе и оказывает влияние на структуру и свойства чугуна [54, 64, 65].

Необходимость контролировать концентрацию марганца в металлической основе связана с его отрицательным влиянием на обрабатываемость чугуна [65] и положительным влиянием на износостойкость, особенно при ударных нагрузках [66]. Предельная растворимость марганца в α -фазе в системе Fe-Mn составляет около 3,5% [67]. Марганец с γ -железом образует ряд непрерывных твердых растворов. Таким образом, он преимущественно концентрируется в высокоуглеродистых фазах (аустените и карбидах). По данным [62], соотношение количества марганца в карбидах к его содержанию в сплаве составляет 4:1, при этом повышение содержания марганца в сплаве не оказывает влияния на это соотношение. При увеличении содержания углерода количество марганца в карбидах снижается, что объясняется различной степенью обеднения металлической основы. Равновесное отношение марганца в карбидах к его содержанию в основе устанавливается после довольно продолжительной выдержки при высоких температурах.

Влияние марганца определяется его аустенито- и карбидообразующими свойствами, а также он повышает прокаливаемость. В высокохромистых чугунах, содержащих до 0,6% Mn, карбидообразующие свойства марганца не проявляются, он находится в твердом растворе [68].

Марганец способствует стабилизации аустенита в белых чугунах, из-за этого с увеличением его содержания в хромистом чугуне твердость уменьшается в результате увеличения количества остаточного аустенита в основе металла [69]. Кроме этого, известно использование марганца как частичного заменителя никеля. Марганец, обладая большим сродством к углероду, замещает железо в карбидах хрома, при этом образуются железо-хромистые карбиды, легированные марганцем. Изменение химического состава карбидов по хрому и марганцу приводит к изменению их свойств и, как следствие, оказывает влияние на эксплуатационные свойства сплава. Влияние марганца на структуру и свойства чугунов описано в литературе не в полной мере, что требует проведения дополнительных исследований. Легирование высокохромистых чугунов марганцем в количествах до 3,8–4,5% способствует повышению твердости металлической основы, более высокие содержания марганца приводят к образованию аустенитной структуры и, соответственно, снижению ее микротвердости и макротвердости сплава [70].

При увеличении содержания марганца в чугуне его содержание в хромистых карбидах увеличивается, достигая равномерного распределения между карбидами и матрицей при 3–3,5% Mn. При дальнейшем увеличении содержания марганца в чугуне его концентрация в карбидах превышает концентрацию в металлической основе. В карбидах, в процессе охлаждения отливок или при термической обработке, протекают процессы замещения атомами хрома атомов железа

и марганца, в результате которых создается химическая неоднородность металлической основы по хрому. Обоеднение хромом околокарбидных зон может приводить к снижению коррозионной стойкости [62, 71-73].

Титан используют для раскисления чугуна, он обладает инокулирующим и модифицирующим действием, а также выступает в качестве микролегирующего элемента. Обладая большим сродством к углероду, чем хром, молибден и ванадий, титан при кристаллизации расплава образует многочисленные карбиды (карбонитриды), которые, являясь центрами кристаллизации, измельчают структурные составляющие чугуна. Карбиды титана, находясь в виде изолированных включений, обладают высокой термической стойкостью (температура плавления больше 3200°C) и твердостью (30-32 ГПа), вследствие этого повышается износостойкость и твердость чугуна. Карбонитриды титана располагаются в аустенитной матрице и на границах фаз матрица-эвтектика. Кристаллические решетки аустенита и карбида титана имеют соответствие по типу, поэтому карбиды TiC могут выступать центрами кристаллизации аустенита, а также, выступая зародышами для образования шестигранных карбидов $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$, инокулируют расплав [74-76].

Образование специальных карбидов титана приводит к увеличению концентрации хрома в твердом растворе. Это способствует повышению износостойкости [71]. Повышение износостойкости происходит за счет выделения устойчивых высокотвердых карбидов титана, размеры которых меньше размеров карбидов хрома, и они находятся в основном в виде изолированных включений [40, с. 42-66].

Титан в белых чугунах при концентрациях свыше 1% оказывает сильное графитизирующее действие, что будет способствовать снижению ростоустойчивости чугунов и дальнейшему окислению. Модифицирующее и стабилизирующее воздействие титана в полной мере может быть реализовано при комплексном легировании хромом и никелем.

Титан в количестве 0,27-0,6% способствует измельчению первичной структуры, устраняет столбчатое строение отливок, что позволяет получать однородные механические свойства по толщине отливок, стабилизирует структуру. При содержании титана менее 0,27 мас. % стабилизирующее влияние будет незначительное, так как невелико количество карбидов TiC . При содержании титана свыше 0,6 мас. % в чугуне образуются пленочные включения оксидов титана больших размеров, которые располагаются по границам аустенитных зерен, что снижает износостойкость и жидкотекучесть чугуна [75, 76].

При легировании титаном в количестве 0,2% Ti , карбиды измельчаются. Карбиды титана, находясь в металлической матрице, тормозят рост и зарождение карбидов хрома. Они практически не присутствуют в карбидах хрома. Чугуны, содержащие титан, подвержены сильному окислению и требуют особых мер для получения из них крупных отливок [78].

Введение титана меньше 0,1–0,15% нежелательно, так как не повышается износостойкость чугуна. Нецелесообразно введение титана более 2%, так как снижается жидкотекучесть чугуна, увеличивается его газонасыщенность, уменьшается его плотность и возрастает пористость изделий [76].

Дополнительное легирование комплексно-легированных чугунов *алюминием* (>2%) способствует значительному повышению жаростойкости [23, 79]. При содержаниях до 2% Al происходит повышение концентраций вакансий в окалине вследствие частичного замещения двухвалентных атомов железа и никеля трехвалентными атомами алюминия. Повышение числа вакансий влечет за собой ускорение диффузии кислорода к поверхности металла. Существенное повышение окалинстойкости следует ожидать при введении в сплав 2,5–3,5% Al. Это связано с образованием шпинели $\text{FeO}(\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3)$ и собственного стабильного оксида Al_2O_3 [25, 26].

Ниобий в белых чугунах образует в γ -железе как самостоятельные, так и сложные карбиды. Эти карбиды, имеющие малую скорость коагуляции и обладающие термической стойкостью, способствуют сохранению механических свойств сплавов при высоких температурах в течение продолжительного времени, что приводит к повышению жаростойкости и износостойкости [80].

Ниобий снижает активность углерода, при повышении концентрации ниобия с 1 до 3% происходит резкое снижение диаметра первичных карбидов хрома, которые становятся соизмеримы с эвтектическими карбидами. Ниобий формирует карбидные эвтектики, содержащие NbC, которые, судя по термограммам, образуются в конце затвердевания чугунов. Легирование ниобием снижает общее количество карбидов Cr_7C_3 . Одним из способов изменения морфологии карбидной фазы является кристаллизация с повышенной скоростью охлаждения, с ростом которой снижается содержание ниобия, которое необходимо для получения сплавов с эвтектической структурой. Ниобий существенно повышает микротвердость металлической основы высокохромистых чугунов, что приводит к росту износостойкости этих сплавов [81].

Скорчеллетти В.В. в своей книге отмечает, что дополнительное легирование хромомарганцевого чугуна ниобием обеспечивает значительный эффект дисперсионного упрочнения сплава [14].

Таким образом, основными принципами рационального легирования белых чугунов для достижения необходимого комплекса механических и специальных свойств являются:

- получение стабильной однофазной аустенитной матрицы;
- формирование определенного типа эвтектики;
- отсутствие эвтектики ледебуритного типа;

- ионы легирующего компонента должны входить в кристаллическую решетку оксида основного металла, уменьшая его дефектность и скорость диффузионных процессов;
- легирующий компонент должен образовывать на поверхности сплава свой защитный оксид, который препятствует окислению основного металла;
- легирующий компонент должен образовывать с основным компонентом двойственные оксиды типа шпинелей, которые имеют повышенные защитные свойства.

1.3 Формирование первичной литой структуры комплексно-легированных белых чугунов

Известно, что первичная структура, а именно размеры, форма, морфология структурных составляющих, их взаимное расположение, дисперсность содержат важную информацию о процессе кристаллизации и структурообразования и существенно влияют на механические и специальные свойства сплавов [82-84].

Структура комплексно-легированных белых чугунов следующих систем легирования: Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti; Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-B; Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al; Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Nb; Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb, Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb-B и Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti, обработанных кальций-стронциевым карбонатом, при различных скоростях охлаждения состоит из дендритов твердого раствора, первичных карбидов MC, эвтектики на базе карбидов M_7C_3 , торичных карбидов типа MC и M_7C_3 .

1.3.1 Образование дендритов первичного аустенита при кристаллизации КЛБЧ

Неравновесные условия кристаллизации сплавов предопределяют появление неравновесных форм кристаллов. Такой типичной для металлических кристаллов неравновесной формой являются дендриты. Неодновременность кристаллизации материала в межосных пространствах создает ликвационную неоднородность по химическому составу и, как следствие, разную травимость областей, непосредственно прилегающих к дендритным ветвям и находящихся вдали от них. Чем больше неоднородность, тем сильнее выражена разность потенциалов между участками и интенсивнее коррозия [85–89].

Особенности дендритного строения содержат важную информацию о процессах кристаллизации и структурообразования в реальных объемах металла и во многом определяют уровень физико-механических свойств отливок. Применение режимов ускоренного и регламентированного теплоотвода при кристаллизации позволяет целенаправленно воздействовать на дисперсность и морфологию литой структуры и фазово-структурное состояние литых изделий. Заложенные при кристаллизации особенности дендритного строения сохраняют свое влияние на структуру и свойства после операций окончательной термической

обработки отливок [90]. Исходя из этого, количественная оценка первичной структуры в связи с условиями кристаллизации является одним из основных критериев оценки и прогнозирования свойств литых изделий [89].

Дендриты твердого раствора КЛБЧ, образующиеся в процессе кристаллизации чугуновой отливки, претерпевают трансформации, увеличивая свои первоначальные размеры в несколько раз. Это огрубление и неразрывно связанная с ней химическая неоднородность отливок всегда оказывает отрицательное воздействие, снижая свойства чугунов [87, 92]. Увеличение скорости охлаждения влияет на формирование дендритов в слитке. Чем больше скорость охлаждения, тем тоньше оси дендритов, меньше расстояния между ними. Измельчение внутреннего строения дендрита (малые размеры дендритных ячеек) сопровождается заметным улучшением механических свойств сплава.

Дендриты первичного аустенита в белом чугуне делятся на два типа:

1) Длинные, стержнеподобные дендриты (так называемая «шиповидная» структура). Этот тип дендритов демонстрирует очевидную ориентировку и параллельное расположение, дендриты образуют крупные грубые зерна аустенита.

2) Равноосные дендриты. Этот тип дендритов расположен беспорядочно, без какой-либо ориентировки. Дендриты образуют мелкие зерна аустенита, которые распределены беспорядочно [83].

Морфология первичного аустенита напрямую связана с режимом его затвердевания. Для отливок из белого чугуна, которые затвердевают в экзогенном режиме (кристаллы зарождаются и растут рядом со стенкой формы), первичные дендриты имеют в основном «шиповидную» структуру. Для отливок из белого чугуна, которые затвердевают в эндогенном режиме (кристаллы зарождаются и растут внутри расплава), затвердевшая структура показывает второй тип морфологии дендритов. В белом чугуне влияние морфологии аустенита более важно, в то время как в сером чугуне более важно количество дендритов.

Морфология первичного аустенита влияет на жидкотекучесть, распределение объемной усадки и связанные с этим дефекты белого чугуна. Когда затвердевание происходит в основном экзогенно, грубые и ориентированные дендритные структуры склонны к образованию горячих трещин по границам зерен. Это происходит потому, что включения вокруг границ зерен ослабляют прочность границ кристаллов. Кроме того, образование при граничной усадке из-за затрудненного питания граничных областей также способствует образованию трещин. И наоборот, мелкие размеры зерен значительно снижают чувствительность к образованию горячих трещин [93].

1.3.2 Затвердевание и эвтектическая кристаллизация высокохромистого белого чугуна

Фазовая диаграмма Fe-Cr-C является инструментом для анализа процесса затвердевания сплавов системы белого высокохромистого чугуна.

На диаграмме присутствуют области: феррит, аустенит, карбиды типа $(Cr, Fe)_{23}C_6$, $(Cr, Fe)_7C_3$ и $(Cr, Fe)_3C$. В условиях равновесия, в зависимости от содержания углерода и хрома, можно определить типы первичных фаз.

Микроструктура доэвтектического белого высокохромистого чугуна представляет собой дендриты аустенита + эвтектика. Чем дальше от линии эвтектики, тем больше первичных дендритов аустенита и тем меньше эвтектики остается между ними. Когда содержание углерода $\leq 3,18\%$, сначала образуются первичные дендриты аустенита.

Содержание углерода и хрома оказывают важное влияние на характер кристаллизации белого высокохромистого чугуна. С увеличением содержания углерода температура начала и температура окончания кристаллизации эвтектики снижаются. При постоянном содержании углерода чем выше содержание хрома, тем выше температура начала и конца кристаллизации эвтектики, но температура жидкой фазы практически не изменяется. Кремний, никель и молибден снижают температуру начала и конца кристаллизации эвтектики.

В зависимости от содержания углерода, хрома и других легирующих элементов, карбиды в высокохромистом белом чугуне могут быть типа M_3C , M_7C_3 , или двойные $M_7C_3 + M_3C$, или даже многофазные карбиды $M_7C_3 + M_3C + M_2C$. Тип, морфология и количество эвтектических карбидов оказывают важное влияние на износостойкость и механические свойства, особенно на вязкость.

Для сплава с Cr = 10%, 15%, 20% и C < 3% все эвтектические карбиды относятся к типу M_7C_3 [42, 66, 74]. Эвтектический карбид M_7C_3 и первичный карбид M_7C_3 имеют разные характеры роста. В условиях переохлаждения эвтектический карбид типа M_7C_3 имеет двойниковые дефекты, легко разветвляется и быстро вырастает в виде изогнутых пластин. При более сильном переохлаждении карбид типа M_7C_3 растет в виде тонких стержневых волокон с неправильным расположением, и в поперечном сечении видны небольшие блоки зернистой структуры [94, 95]. Каждый стержень не является независимым, а растет вдоль направления [1011], соединяясь друг с другом.

Форма эвтектических карбидов тесно связана с химическим составом и условиями охлаждения. В зависимости от различных составов могут быть сформированы следующие формы карбидов: стержневой, пластинчатый или сфероидальный.

Для высокохромистого чугуна, имеющего эвтектический или близкий к эвтектическому состав, эвтектический карбид типа M_7C_3 имеет форму стержня и самый мелкий размер [96, 97]. Эвтектические карбиды в доэвтектическом высокохромистом чугуне существуют в областях

между дендритами первичного аустенита и затвердевают последними. Образовавшиеся карбиды распределены прерывисто и почти все имеют пластинчатую форму. Эксперименты Дурмана подтвердили, что при увеличении содержания углерода с 0,78 до 3,40% вначале эвтектические карбиды распределяются между границами зерен аустенита в виде тонкой пленки, затем образуют прерывистую сеть и развиваются до непрерывной сети, окружающей дендриты. В конце концов образуются эвтектические зерна с карбидами, растущими радиально от зародыша; в это время эвтектические карбиды имеют форму стержня с гексагональным поперечным сечением [98].

В высокохромистом чугуна после выделения первичной фазы (аустенита или карбида) происходит тройное равновесное превращение: $L \leftrightarrow \gamma + M_7C_3$.

Продуктами превращения являются эвтектические колонии, состоящие из эвтектических аустенита и карбида. Механизм образования эвтектических колоний в белом высокохромистом чугуна можно описать следующим образом [97, 99, 100].

Эвтектические колонии в доэвтектическом высокохромистом чугуна образуются в промежутках между дендритами аустенита. В центральной области каждой эвтектической колонии расположены тонкие карбидные волокна с мелкозернистым поперечным сечением. Волокна простираются от центра радиально в виде изогнутых пластин (поперечное сечение имеет форму длинной нити/полосы). При расширении к краю эвтектических колоний количество выделяющегося скрытого тепла увеличивается, что приводит к образованию крупных карбидов. Внутри эвтектических колоний эвтектический аустенит находится между промежутками карбидов. Карбид типа M_7C_3 в эвтектической колонии растет медленно в радиальном направлении, но быстро в продольном направлении вдоль $[0001]$ в гексагональной кристаллической системе, образуя пучок/группу пластин или стержней карбидов [99]. В конце концов длинные стержни или длинные пластины карбидов вместе с эвтектическим аустенитом образуют столбчатые эвтектические колонии в виде сферы, которые неравномерно установлены/вложены/распределены между дендритами аустенита.

Для высокохромистого белого чугуна считается, что сначала образуется аустенит, а затем в пространстве между дендритами аустенита образуются карбиды M_7C_3 , где происходит обогащение углеродом и хромом. Поскольку аустенит образуется раньше карбидов, на конце карбидов легко образуется аустенитный мостик, в результате чего эвтектические карбиды имеют прерывистое распределение. Пауэлл подтвердил [94], что при определенных условиях переохлаждения эвтектические карбиды M_7C_3 легко образует двойники, в результате чего кристаллы карбида имеют угловые канавки (трещины). Это способствует разветвлению эвтектических карбидов в виде волокон и ускоряет зарождение аустенита. Пауэлл также

предположил, что при условии существования двойников эвтектический карбид M_7C_3 как фаза может выступать в качестве зародышей для эвтектического роста (M_7C_3 – аустенит).

Размер эвтектических колоний непосредственно отражает дисперсность эвтектических карбидов и влияет на размер карбидных зерен в приграничной области эвтектических зерен. При увеличении диаметра эвтектических колоний увеличивается количество скрытой теплоты кристаллизации, что приводит к укрупнению карбидов в приграничной области, а это влияет на вязкость и износостойкость высокохромистого белого чугуна. Основные параметры, описывающие характеристики эвтектических колоний, включают диаметр эвтектических колоний, расстояние между пограничными областями, где существуют эвтектические карбиды, и расстояние между областями, где карбиды занимают центр эвтектической колонии. Факторы, влияющие на диаметр эвтектических колоний, включают скорость затвердевания, содержание хрома, других легирующих элементов и модифицирующего агента. Среди них содержание хрома имеет наиболее тесную связь с диаметром [99]. Чем ниже содержание хрома, тем больше диаметр эвтектических колоний, и наоборот, с увеличением содержания хрома диаметр эвтектических колоний становится меньше. С увеличением скорости охлаждения влияние содержания хрома на диаметр эвтектических колоний постепенно ослабевает.

Влияние содержания хрома на размер эвтектических колоний соответствует его влиянию на интервал затвердевания эвтектики [100]. Когда содержания хрома составляет 15%, интервал затвердевания самый большой, то есть 65°C , в то время как при содержании хрома 30% интервал затвердевания самый маленький – всего 21°C . Для сплава с большим интервалом затвердевания эвтектики время роста является длительным и, следовательно, конечный размер эвтектических колоний является большим. По этой же причине интервал эвтектического затвердевания влияет на расстояние между областями границ колоний, в которых присутствуют эвтектические карбиды, но не влияет на расстояние между областями, где карбиды занимают центр эвтектических колоний. Это объясняется тем, что центральная область эвтектических колоний выделяется на самой ранней стадии и поэтому не имеет связи с интервалом эвтектического затвердевания [101].

Таким образом, особенностями формирования первичной литой структуры КЛБЧ являются:

- формирование многофазной структуры: первичные и вторичные карбиды, дендриты твердого раствора, эвтектические карбиды, карбиды компактной формы с фактором формы $F > 0,6$;
- сохранение достаточного количества хрома в металлической основе сплавов для образования в процессе работы при повышенных температурах оксидов типа шпинелли (Me_2O_3) и вторичных карбидов.

1.4 Металлургические факторы, влияющие на композиционную структуру, механические и эксплуатационные свойства комплексно-легированных белых чугунов

Легирование в большей степени влияет на внутренние свойства отдельных фазовых составляющих, рафинирование в основном определяет содержание неметаллических включений и примесей, а модифицирование ответственно за макро- и микроструктурирование всей структурной композиции литого материала [102].

На основании проведенного информационно-патентного поиска и литературного обзора автором создана схема влияния металлургических факторов на композиционную структуру опытных сплавов, а именно: морфологию и тип эвтектик, морфологию первичных и эвтектических карбидов, тип металлической основы и химический состав структурных составляющих и, как следствие, на механические и эксплуатационные свойства (рисунок 1.4).

Свойства литых заготовок из износостойких сплавов и композиций определяются не только содержанием легирующих элементов, но и зависят от металлургических особенностей подготовки жидкого металла, внепечной обработки расплава, способа литья и режима термической обработки отливок [103].

Технологические трудности при изготовлении деталей сложной конфигурации и их условия эксплуатации стимулируют проведение исследований, направленных на оптимизацию их структуры и свойств. Следует отметить при этом, что преобладающее влияние на структуру сплавов данного типа оказывают условия первичной кристаллизации, определяемые химическим составом [54]. Известно, что при заливке сплава в различные типы форм: – сухие и сырые песчано-глинистые формы (ПГФ) и кокиль – скорость охлаждения в интервале кристаллизации составляет 3-10 град/мин, в сырой ПГФ – 8-12 град/мин, в чугунном кокиле – до 30 град/мин [104]. Кокили нашли широкое применение при массовом изготовлении деталей, работающих в условиях повышенного износа. Применение кокильной технологии позволяет улучшить структуру толстостенных отливок из белого чугуна – за счет ускорения кристаллизации значительно уменьшаются размеры карбидов. Ускорение кристаллизации плиты толщиной 100 мм в два раза повышает ее стойкость в условиях износа типа микрорезания. В условиях ударно-абразивного износа этот фактор может оказаться более значительным. Важное следствие отливки толстостенных футеровок в кокиль – значительное повышение их прочностных свойств [105].



Рисунок 1.4 – Схема влияния металлургических факторов на композиционную структуру опытных сплавов

Наличие в расплаве нескольких определенным образом взаимодействующих компонентов является причиной того, что кристаллизация сплава, в отличие от чистого металла, происходит не при одной постоянной температуре, а в некотором постоянном интервале температур. Чем шире температурный интервал кристаллизации сплава, тем больше вероятность развития в нем зон химической неоднородности (ликвации) [106].

Измельчение зерна в процессе кристаллизации расплава можно осуществлять с помощью различных методов. К наиболее распространенным относятся методы измельчения зерна, основанные на увеличении глубины переохлаждения расплава, а также на использовании специальных модифицирующих добавок и энергетических воздействий [107, 108].

Регулировать тип и строение металлической основы чугунов, количество, тип и морфологию карбидной фазы в эвтектике, характер эвтектических композиций можно изменением скорости охлаждения (заливка в различные типы форм) и дополнительным их микролегированием и модифицированием малыми добавками высокоактивных элементов. В качестве таких элементов атором были выбраны титан, бор, кальций.

Немаловажным фактором в формировании структуры и свойств отливок является температура заливки чугуна в формы. В работах [39, 109] определены рациональные температурные интервалы заливки чугуна в формы, позволяющие предотвратить появление зоны столбчатых кристаллитов, нежелательной морфологии карбидов, образование пригара, в ряде случаев трудноудаляемого, и трещин. Изучено влияние толщины стенки отливок из чугунов различных марок, залитых в песчано-глинистые формы и чугунные кокили.

Скорость охлаждения – наиболее существенный фактор, определяющий характеристики первичной литой структуры белых износостойких чугунов. Определяя переохлаждение, при котором начинается кристаллизация, скорость охлаждения отливки меняет кристаллизационные параметры – скорость образования центров и линейную скорость роста кристаллов. Скорость охлаждения отливки определяется главным образом приведенной толщиной отливки, типом литейной формы, температурой заливки и неодинакова на поверхности и в центре отливки, особенно массивной. Номенклатура отливок из износостойких высокохромистых чугунов по массе и толщине стенок достаточно широка. Соответственно, широк и диапазон скоростей охлаждения реальных отливок в интервале кристаллизации. По данным [51, 82, 110, 111] он составляет $0,5-200^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Вследствие этого могут существенно меняться структура и свойства одного и того же состава чугуна при изготовлении из него отливок различных конфигураций, массы, толщины стенки. Знание характера изменения этих свойств позволяет управлять конечной литой структурой сплавов и прогнозировать их свойства.

1.5 Модифицирование, микролегирование, рафинирование и инокулирование КЛБЧ

Процессы микролегирования, модифицирования, рафинирования широко исследовали, а также обобщили знания следующие ученые: К.П. Бунин, Я.Н. Малиночка, Ю.Н. Таран, А.А. Жуков, Н.Г. Гиршович, Г.И. Сильман, и др. Модифицирование способствует измельчению структурных составляющих, активно воздействуя на степень чистоты сплава, размер зерна, состав и морфологию избыточных фаз, влияет на весь спектр свойств, микролегирование положительно влияет на состояние границ зерен, фаз, поверхностных слоев, способствуя повышению стабильности материала. Принципиальная разница между этими процессами, однако, заключается в том, что модифицирование действует главным образом на процесс кристаллизации, а микролегирование – на процессы, протекающие в твердом состоянии.

Согласно общепринятому определению, под модифицированием сплавов понимают создание различного рода воздействий на расплав, в результате которых происходит измельчение кристаллической структуры и повышение механических свойств металлов и сплавов [112]. Однако в литературе встречаются различные определения понятия модифицирования. К примеру, авторы [113] под модифицированием понимают термодинамически нестабильные химические, а также энергетические воздействия, эффекты от которых во времени после их реализации носит экстремальный характер. Авторы [114] дают следующее определение: модифицирование – процесс активного регулирования первичной кристаллизации и (или) изменения дисперсности кристаллизующихся фаз путем введения в расплав малых добавок отдельных элементов или их соединений. Необходимо отметить, что термин «модифицирование» чаще используется в более узком значении и предполагает введение в расплав малых добавок веществ, увеличивающих дисперсность кристаллизующихся фаз и повышение механических свойств.

Для воздействия на кристаллизацию расплава применяются несколько методов. Один из них заключается в создании искусственных центров кристаллизации или зародышей в расплаве. Другой метод предусматривает добавление в расплав веществ, которые адсорбируются на зародышах и снижают поверхностное натяжение на границе между кристаллом и жидким металлом. Это способствует условиям образования центров кристаллизации и препятствует росту кристаллов. Также для воздействия на расплав используются механическое, электромагнитное, вибрационное и ультразвуковое воздействия. В зависимости от физико-химических свойств модификаторов и их способности взаимодействовать с расплавом, используются различные методы.

Введение микроэлементов в расплав изменяет структуру сплавов и придает им уникальные физические, химические или механические характеристики. Инокулирование, в

свою очередь, представляет собой процесс воздействия на кристаллизацию расплава с помощью введения различных затравок, таких как металлические стержни, сетки, проволока, гранулы, стружки и другие дисперсные материалы.

Для рафинирования используются добавки, которые реагируют с примесными элементами. В результате примесные элементы связываются в другие химические соединения или выводятся в шлак. Это делается для того, чтобы получить более чистый металл или сплав.

Введенные в расплав частицы модификаторов различного химического состава или соединений могут быть двух видов [112]:

- экзогенные – вводятся в расплав в виде порошка или дробы;
- эндогенные – частицы, которые синтезируются в расплаве за счет химических реакций между его компонентами.

Эндогенные частицы являются наиболее активными, но процесс их получения недостаточно контролируем и по своей природе они менее устойчивы, чем экзогенные частицы, поэтому очень редко используются при модифицировании сплавов [115]. В работах [116-119] выявлено, что наиболее перспективными являются экзогенные частицы, так как процесс их получения позволяет широко варьировать химический состав и размер частиц. Однако их использование вызывает необходимость обеспечить смачиваемость частиц расплавом, предохранить от коагуляции, растворения и окисления.

Важно отметить, что при изготовлении отливок в процессе производства всегда присутствуют примеси в сплавах. Таким образом, в реальных металлических расплавах всегда содержатся взвешенные частицы, которые могут быть как эндогенного, так и экзогенного происхождения. Эндогенные частицы образуются внутри расплава в результате металлургических реакций с участием футеровки печи и атмосферы. Экзогенные частицы, в свою очередь, представляют собой частицы футеровки, намеренно добавленные частицы или частицы шлака.

Несмотря на большое количество экспериментальных и теоретических данных, посвящённых модифицированию, до сих пор нет ясной и единой теории модифицирования металлов и сплавов. В настоящее время все существующие теории кристаллизации связаны с диаграммой структурного состояния Fe-C сплавов. В соответствии с диаграммой состояния Fe-C сплавов описываются механизмы образования центров кристаллизации и соответствующие этому механизму теории модифицирования. Предложенные теории модифицирования подтверждаются на практике с помощью создания новых модификаторов определенного типа [120].

Первоначальные основы кристаллизации металлов были заложены Д.К. Черновым, который, изучая структуру литой стали, указал, что процесс кристаллизации состоит из двух основных процессов:

1) зарождение мельчайших частиц кристаллов (зародышей или центров кристаллизации);

2) рост кристаллов из этих центров [121].

Систематическое исследование процесса образования центров кристаллизации и их роста сначала на органических веществах, а затем и на металлах было проведено Г. Тамманом. Им установлена зависимость между числом центров кристаллизации, скоростью роста и степенью переохлаждения. Позднее теория Таммана была интерпретирована с точки зрения термодинамики [121].

Самопроизвольное возникновение центров кристаллизации, согласно молекулярно-кинетической теории кристаллизации, развитой М. Фольмером, Я.И. Френкелем и В.И. Даниловым, происходит при возникновении в жидкости гетерофазных флуктуаций – небольших участков с таким же расположением в них молекул, как и в будущих кристаллах. Процесс зародышеобразования определяется энергообменными процессами, протекающими на поверхности, раздела «зародыш – расплав», и зависит от степени переохлаждения ΔT и уровня поверхностного натяжения σ . Оценку этих параметров на образование зародышей из расплава проводили также Г.Ф. Баландин, Б.Б. Гуляев, О.С. Комаров, Н.Г. Гиршович, Б. Чалмес, М. Флемингс и др. [122-128]. Из работ этих авторов следует, что модифицирующий эффект возрастает, если на границе «кристалл-расплав» поверхностное натяжение снижается, а переохлаждение возрастает.

На сегодняшний день существует более 10 теорий модифицирования железоуглеродистых сплавов и более 1000 действующих типов модификаторов различного химического состава, включающих от 2–3 до 15 компонентов [120]. Каждая теория модифицирования основана на механизме действия определенного модификатора и его природы. Существующие теории модифицирования по типу процесса можно разделить на: адсорбционную теорию, теорию гетерогенного зародышеобразования, теорию поверхностного натяжения расплава и теорию рафинирующего действия.

Адсорбционная теория. Современные представления о модифицировании складывались в процессе формирования механизма действия различного рода модификаторов. Классификация модификаторов впервые была дана П.А. Ребиндером [129]. Он разделил модификаторы на две группы. Модификаторы первого рода – это поверхностно-активные вещества (ПАВ), адсорбирующиеся на зародышах и уменьшающие поверхностное натяжение на границе «кристалл-жидкий металл», приводящие к торможению роста зародышей кристаллизации и облегчающие условия образования центров кристаллизации. Модификаторы второго рода – добавки, которые сами являются искусственными центрами кристаллизации либо облегчают возникновение таких центров, служащих подложкой для роста как основной

фазы, так и включений других фаз. Однако П.А. Ребиндер полагал, что модифицирующее влияние на расплав могут оказывать только поверхностно-активные добавки, которые усиливают переохлаждение расплава [129]. В соответствии с критериями, выдвигаемыми П.А. Ребиндером и В.К. Семенченко, при модифицировании расплава ПАВ происходит уменьшение числа зародышей и замедление их роста вследствие образования сплошной адсорбционной пленки, что дает возможность другим зародышам расти и не поглотиться быстрорастущими, более крупными кристаллами [130]. К адсорбционной теории также склонялись Л.А. Шевчук, А. Гварр, Х. Филлипс, Л.Л. Кунин, Ю.Д. Новомейский, В.И. Отмахов и др. [131-133, 138,140].

Стоит отметить, что адсорбция не происходит равномерно на всех гранях: на одних протекает более интенсивно, а на других молекулы ПАВ не адсорбируются вовсе. Часть граней оказываются разделенными адсорбционным слоем ПАВ от расплава, вследствие чего происходит задержка развития кристалла и изменение его формы. При замедлении скорости роста увеличивается число центров кристаллизации, и в результате затвердевания расплава получают мелкодисперсные кристаллы. Адсорбция ПАВ на поверхностях кристаллов является причиной их большей устойчивости также и при вторичных превращениях. При последующей термической обработке и эксплуатации отливок затруднены выделение и коагуляция вторичных фаз по границам кристаллов. Твердые растворы становятся более устойчивы, и это приводит к увеличению срока службы отливок и большей стабильности их технологических свойств [127, 128].

Теория гетерогенного зародышеобразования. Согласно теории И.Н. Богачева [134], модифицирование добавками характеризуется образованием в расплаве мелкодисперсных включений – гетерогенных зародышей, которые «замутняют» жидкий металл и облегчают зарождение центров кристаллизации. Такими модификаторами являются тугоплавкие вещества, обладающие структурным сходством с кристаллизующимся веществом (то есть являются изоморфными примесями), по принципу П.Д. Данкова. Согласно принципу, модифицирующие добавки должны иметь одинаковые кристаллические решетки с кристаллизующейся фазой, а параметры решетки могут отличаться от параметров решетки кристаллизующейся фазы не более чем на 10-15% [112]. Проявление принципа заключается в том, что, например, частицы TiN и TiCN активно измельчают зерно в литых заготовках из сплавов на основе железа и никеля, имеющих ОЦК-решетку при кристаллизации, действуя как готовые центры кристаллизации [135]. Однако в работе [135] показано, что эти частицы практически не влияют на величину зерна литых заготовок из тех же сплавов (Ni и Fe), имеющих при кристаллизации ГЦК-решетку.

Из большого количества частиц различных нерастворимых примесей в расплаве (сотни тысяч частиц в 1 см³) лишь небольшая их часть удовлетворяет условию структурного

соответствия П.Д. Данкова. В общем случае основная масса частиц в расплаве является с этой точки зрения инертной. Однако в работах В.И. Данилова и Б.Е. Неймарка показано, что присутствие и таких частиц сказывается на кристаллизации [135] и проявляется через действие перегрева расплава над точкой плавления на переохлаждение перед последующей кристаллизацией и на возникающую макроструктуру.

К этой теории относили свою классификацию модификаторов Л.А. Шевчук, В.А. Чайкин, В.Т. Калинин, Ю.Д. Новомейский, Н.Н. Сирота, В.П. Сабуров и др. Согласно [136–141], вводимые модификаторы образуют с расплавом коллоидно-дисперсную систему. В такой системе частицы модификатора являются центрами кристаллизации, вокруг которых образуются и растут кристаллы. Такие модификаторы увеличивают число центров кристаллизации за счет того, что являются тугоплавкими и сохраняют в расплаве модифицируемого металла твердую фазу. Условие превращения дозародыша в зародыш сводится к тому, чтобы радиус дозародыша достиг критической величины, соответствующей данной степени переохлаждения. При этом не обязательно, чтобы зародыш имел сферическую форму, любая часть его поверхности достаточно большого радиуса кривизны обладает способностью к росту.

Теория поверхностного натяжения расплава. Влияние различных добавок на поверхностное натяжение расплава было подробно изучено И.А. Андреевым, Н.С. Крещановским и др. Согласно И.А. Андрееву [142], при затвердевании расплава особую роль играет поверхностное натяжение расплава: изменение поверхностного натяжения влияет на процесс затвердевания расплава и качество выплавляемого металла. Этот эффект также был исследован Н.С. Крещановским с соавторами [143]. Значительные результаты были достигнуты при модифицировании бором: установлена связь между поверхностным натяжением и структурой стали. Кроме этого, исследовалось влияние магния, кальция, церия, азота и других элементов на поверхностное натяжение и кристаллизацию сталей. Авторы обращают внимание на то, что в случае понижения поверхностного натяжения жидкой стали, обусловленного добавлением того или иного элемента, происходит устранение столбчатой структуры и формируется мелкозернистая структура [143]. Полученные выводы относятся не только к легированным, но также к углеродистым и низколегированным сталям. Вследствие уменьшения поверхностного натяжения переохлаждение стали перед началом кристаллизации также становится меньше. Авторы акцентируют внимание на том, что воздействие модификаторов на поверхностное натяжение и кристаллизацию стали зависит от состава металла и технологии его выплавки.

Теория рафинирующего действия. А.П. Гуляев, И.А. Андреев, Ю.Д. Новомейский и М.В. Приданцев являются сторонниками теории рафинирующего действия, согласно которой

малые добавки модификатора очищают расплав от примесей в силу высокой химической активности и взаимодействия с кислородом, азотом, водородом, серой, фосфором [121, 133, 142]. К таким рафинирующим добавкам относят марганец, кремний, кальций, магний, алюминий, редкоземельные металлы (РЗМ) и др. Введение рафинирующих добавок обеспечивает снижение в 1,5-2 раза загрязненности границ аустенитных зерен оксидными, нитридными, сульфидными включениями, а также приводит к равномерному распределению структурных составляющих. Согласно А.П. Гуляеву [121, 123], существует 39 химических элементов, которые могут оказывать модифицирующий эффект в сталях. Такое предположение было высказано на основании активности химических элементов и их взаимодействия с кислородом. В дальнейшем показано, что эффект модификаторов заключается не только в их рафинирующем воздействии, но и в проявлении эффекта микролегирования [144].

Таким образом, из литературных источников по классификации модификаторов и теориям кристаллизации расплава с их применением видно, что нет единой теории кристаллизации и единой классификации модификаторов. Эффект модифицирования определяется способом получения модификатора, химическим составом, размером частиц, химическим сродством с расплавом и другими факторами. На это указывает большое число разработанных на сегодняшний день модифицирующих составов, количество которых превышает 1000 [120]. Из анализа литературных данных видно, что перспективно использовать комплексные модификаторы, так как совместное действие нескольких добавок усиливает модифицирующий эффект [133, 145]. Производство и эффективное использование модификаторов является сложной научно-технической задачей, основой которой является разработка эффективных рациональных составов модификаторов, которые могли бы обеспечить простоту введения модификатора в расплав, безопасность и экономичность процесса модифицирования металлов и сплавов [146].

При литье металлов и сплавов модифицирование представляет собой такое воздействие на расплав и его кристаллизацию, при котором происходит измельчение и округление (глобуляризация) элементов микроструктуры, приводящие к повышению механических свойств отливки. Особенно возрастают ее пластические свойства вследствие повышения структурной инверсии сплава. Поэтому цель модифицирования – повышение дисперсности и степени инвертирования микроструктуры отливки.

Известны следующие способы модифицирования [147]:

- примесное – применение модификаторов I и II рода;
- термовременное – выдержка расплава при различных перегревах;
- силовое – с применением перемешивания расплава, ультразвука, встряхивания, вибрации и других силовых методов воздействия на кристаллизацию отливки;

- суспензионное – обработка расплава твердыми металлическими порошками (микрохолодильниками);
- наложением на кристаллизацию расплава электромагнитных полей;
- смешиванием расплавов;
- ускорением охлаждения отливки;
- наследственное – использование в качестве шихты переплава с более дисперсной структурой.

В настоящее время термовременное модифицирование почти не используют ввиду его слабой изученности и недостаточной разработки. Силовое модифицирование применяют для литья в металлические формы. Модифицирование этого вида в основном используют для электромагнитного перемешивания расплава в кристаллизаторе и получения тиксотропных материалов. Суспензионное модифицирование также имеет очень узкое применение по причинам снижения жидкотекучести расплава металлическими порошками и малого времени действия инокулирующего эффекта. Модифицирование наложением электрических полей и модифицирование смешиванием расплавов не получили широкого применения ввиду недостаточной изученности. Модифицирование ускорением охлаждения отливки не получило широкого применения из-за недостаточного эффекта диспергирования микроструктуры заготовок вследствие ограниченных охлаждающих возможностей щелевых кристаллизаторов.

В последние годы при литье металлов и сплавов в основном применяется примесное модифицирование. Оно подходит для всех видов литья. Главными недостатками примесного модифицирования являются отсутствие универсальности модификаторов, их экологическая небезопасность, относительно малое время живучести. Так, для диспергирования первичных кристаллов кремния в заэвтектических силуминах применяют в основном фосфорсодержащие лигатуры, а для измельчения эвтектических кристаллов кремния – натрийсодержащие флюсы. Известно, что эти модификаторы нейтрализуют друг друга. Кроме того, время живучести натрийсодержащих флюсов не превышает 25-30 мин [148].

Теория модифицирования недостаточно разработана, многие ее положения являются спорными. Поэтому отсутствует единая классификация примесного модифицирования и модификаторов. Одни исследователи модификаторами I рода (основными) считают поверхностно-активные примеси (ПАП), блокирующие рост кристаллов или зерен, а модификаторами II рода – твердые гетерогенные центры кристаллизации [149-151]. Другие авторы дают обратную классификацию, где модификаторами I рода (основными) считают зародышеобразующие гетерогенные примеси, а ПАП являются модификаторами II рода [152-154].

В последние годы принято считать, что к модификаторам I рода относятся элементы, образующие в расплаве высокодисперсную взвесь. Частицы этой взвеси являются зародышами

кристаллизации, вокруг которых образуются и растут кристаллы. Такими модификаторами могут быть тугоплавкие металлы и их соединения для металлических сплавов, частицы которых находятся во взвешенном состоянии в предкристаллизационный период. Так, например, к ним относятся титан, ванадий, бор, алюминий, цирконий, ниобий и их нитриды. К модификаторам II рода относятся элементы или их соединения, которые адсорбируются на гранях зарождающихся кристаллов и сдерживают их дальнейший рост. Адсорбция не происходит на всех гранях равномерно и в конечном итоге происходит торможение в развитии отдельных граней кристалла, что приводит к изменению его формы.

Широко применяется для повышения механических свойств железоуглеродистых сплавов микролегирование и модифицирование их поверхностно-активными элементами (ПАЭ). Эти элементы воздействуют на структуры сплавов в процессе кристаллизации [83].

Благодаря рафинирующему и упрочняющему воздействию поверхностно-активных элементов на границы зерен происходит межзеренное армирование матрицы сплава [155], и в то же время границы зерен являются эффективными барьерами на пути распространения трещины [156].

Как известно, к поверхностно-активным элементам относят бор, особенностью которого является его воздействие на размер зерен и состояние межзеренных границ [83, 157-160].

Бор используют как микролегирующую и модифицирующую добавку в износостойких чугунах [161]. Бор как поверхностно-активный элемент оказывает сильное влияние на процессы кристаллизации чугуна, улучшает состояние границ зерен, измельчает их и дополнительно раскисляет металл, что положительно влияет на процесс производства отливок и их эксплуатационные свойства. Бор также уменьшает размеры эвтектических колоний и устраняет транскристаллизацию в белых чугунах [161]. Улучшение технологических и эксплуатационных свойств чугуна после добавления бора позволяет снизить содержание хрома, марганца, никеля и других элементов.

По проведенным исследованиям авторов М.М. Яшминского, К.С. Радченко [71] и др. [51, 78], установлено, что обработка базового чугуна (290Х19Г4) бором существенно улучшает его износостойкость и повышает твердость металла. Целесообразно модифицировать белые чугуны бором по присадке в пределах 0,005-0,020% для повышения эксплуатационных и механических свойств. При присадке бора более 0,03% проявляется эффект перемодифицирования, при этом чугун приобретает хрупкий излом при комнатной температуре, а его износостойкость практически не изменяется. Отливки из износостойкого хромомарганцевого чугуна, модифицированного бором в количестве более 0,03%, также могут работать в условиях абразивного и гидроабразивного изнашивания, но с гарантированным отсутствием ударных нагрузок и при минимальных углах атаки абразива на поверхность детали [71].

В модифицированном чугуна углерод более равномерно распределен в металлической матрице и это тормозит выделение карбидов цементитного типа $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$, имеющих слоистое строение и выкрошивающихся при ударах. Модифицированный чугун имеет больше эвтектических карбидов тригональной формы $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$, равномерное распределение структурных составляющих в литом и термообработанном состояниях по сравнению с исходным. Для повышения эксплуатационных свойств хромистых чугунов и ускорения процессов формирования карбидов тригональной формы их следует модифицировать комплексными модификаторами, которые не содержат кремния [162, 163].

Постепенное «старение» (или снижение) модифицирующего эффекта при длительной выдержке модифицированного металла давно известно литейщикам. Данный эффект «старения» при длительной выдержке чугуна перед заливкой форм постепенно приводит к укрупнению карбидов и ухудшению структуры чугуна. Причиной «старения» является укрупнение и рост полученных в результате модифицирования включений, называемое также эффектом Оствальда-Рипайнинга. Движущей силой такого укрупнения является уменьшение удельной поверхности включений ввиду того, что любая система стремится к снижению своей полной энергии. Объемная доля неметаллических включений при этом, однако, остается неизменной из-за высокой стабильности фазы [164]. Эффект «старения» протекает очень быстро и начинается сразу же после проведения модифицирования, когда расстояние между включениями невелико, и оказывает значительно более сильное влияние на свойства чугуна. Скорость «старения» модифицирующего эффекта напрямую связана со скоростью диффузии элементов-модификаторов в жидком металле. Период времени между модифицированием и заливкой чугуна должен быть минимальным с целью предотвращения «старения» модифицирующего эффекта. Основными модифицирующими элементами являются кальций, барий, стронций и алюминий, они являются сильными оксидообразующими элементами [165].

Анализ современных представлений о строении чугунных расплавов и производственной практики показывает, что в термовременных условиях литейного производства расплавы микрогетерогенны, имеют разнообразные изменчивые структурные составляющие, строение которых в настоящее время точно не определено и зависит от исходной структуры шихтовых материалов. Для стабилизации структуры и свойств отливок в таких условиях применяется обработка расплава рафинирующе-модифицирующими материалами типа БСК (Р20) на основе карбонатов щелочноземельных металлов [166].

При вводе кальций-стронциевого карбоната в жидкий расплав чугуна он диссоциирует (без плавления) по следующим реакциям:



Кальций-стронциевый карбонат – это побочный продукт при производстве селитры. Согласно нормам радиационной безопасности НРБ-99, стронций в виде карбоната стронция по содержанию радионуклидов не является радиоактивным. Все вышеперечисленное делает кальций-стронциевый карбонат дешевым, безопасным и эффективным материалом для рафинирования [104].

Средний химический состав кальций-стронциевого карбоната, следующий:

- массовая доля карбоната кальция – 90%;
- массовая доля карбоната стронция – 5%;
- остальное MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , фториды натрия и калия.

Карбонат при введении его в расплав диссоциирует на оксиды и CO_2 . Рафинирующее действие карбоната проявляется в том, что образовавшиеся оксиды (CaO и SrO) способствуют дефосфорации и десульфурации чугуна и очищению границ зерен от неметаллических включений и переводу их в глубь зерна, измельчению структуры. Другой продукт диссоциации – пузырьки CO_2 начинают всплывать и ухватывают за собой неметаллические включения и газы.

Жароизносостойкость чугуна повышается вследствие очищения расплава от вредных примесей и образования тугоплавких включений (SrO и имеющихся в карбонате MgO , Al_2O_3 , SiO_2), которые становятся центрами кристаллизации и измельчают структуру.

При нагреве чугуна на поверхности отливок образуется оксидная пленка хромата стронция ($SrCrO_4$), которая имеет более высокую плотность и более сильное сцепление с металлической основой, чем оксидная пленка типа шпинели ($FeO \cdot Cr_2O_3$), вследствие этого повышается окалиностойкость [104].

Микролегирование – это введение в металлический сплав малых добавок легирующих элементов для изменения его свойств в необходимом направлении. Микролегирующая концентрация каждого отдельно взятого элемента, которая характеризует его влияние на структуру и свойства, является его индивидуальным показателем. Микролегирование благоприятно воздействует на строение и энергетическое состояние границ зерен, вместе с тем в сплаве реализуются два механизма упрочнения – в результате легирования твердого раствора и дисперсионного твердения. Роль небольших добавок при микролегировании проявляется главным образом в результате воздействия на твердое состояние металла (образование твердого раствора внедрения или замещения; размер вторичных зерен; дисперсность, форму и распределение неметаллических включений: строение и тонкую структуру зерен; снижение отрицательного влияния примесей).

Микролегирование хромистых чугунов бором повышает их твердость, а износостойкость при этом возрастает незначительно. Наиболее эффективно повышает твердость и износостойкость хромистых чугунов при абразивном изнашивании одновременное

легирование титаном и бором (1,4% Ti и 0,35% B) за счет образования высокотвердых боридов и карбоборидов титана [78].

Для достижения служебных и технологических свойств, необходимых при производстве и эксплуатации изделий из белого чугуна, следует выбирать конкретный химический состав чугуна, обеспечивающий оптимальное сочетание требуемых свойств для определенной конфигурации детали и условий ее эксплуатации [167].

Для повышения вязкости и срока службы белого чугуна, помимо термической обработки для изменения структуры матрицы и морфологии карбидов, еще одним методом является управление процессом затвердевания, а именно модифицирование эвтектической структуры. Меры по улучшению эвтектической структуры включают:

- рафинирование (очистка от примесей) эвтектических зерен;
- разъединение эвтектических карбидов;
- изменение морфологии карбидов (пластинчатая → стержневая → сферическая форма).

Меры по рафинированию эвтектических зерен заключаются в увеличении количества зародышей. Поэтому увеличение скорости охлаждения во время кристаллизации, корректировка химического состава, изменение зародышей и добавление гетерогенных зародышей (инокулирование) являются эффективными мерами по очистке от примесей эвтектических зерен.

Нарушение сплошности эвтектических карбидов является важной мерой для повышения вязкости белого чугуна. В обычном белом чугуне цементит в эвтектических зернах ледебурита связан друг с другом и образует сеть между дендритами первичного аустенита, что серьезно снижает вязкость белого чугуна.

Изменение морфологии карбидов в белом чугуне является эффективной мерой для повышения вязкости и прочности, поскольку, подобно крупным включениям графита в сером чугуне, пластинчатые карбиды очень хрупкие и не обладают высокой прочностью. На концах карбидных пластин возникает серьезная концентрация напряжений, и трещины легко и быстро распространяются вдоль острого конца.

Технологические меры по улучшению эвтектической структуры белого чугуна следующие:

1) Корректирование химического состава.

Увеличение количества определенных легирующих элементов может изменить тип карбида, что приведет к изменению морфологии. Для белого высокохромистого чугуна тип карбида тесно связан с содержанием хрома. Когда содержание хрома больше 10% и отношение $Cr/C > 4$, эвтектические карбиды изменяются от пластинчатых $Fe(Cr)_3C$ на стержневые Cr_7C_3 .

2) Увеличение скорости охлаждения.

При увеличении скорости охлаждения эвтектические зерна становятся меньше и карбиды измельчаются. Например, при использовании металлического кокиля для литья или на поверхности наплавки сварного шва можно получить очень мелкие стержнеподобные карбиды M_7C_3 [90]. Однако скорость затвердевания не может изменить типы карбидов, поэтому трудно изменить морфологию карбидов.

3) Инокулирование.

В зависимости от типа сплава и области применения, цели инокулирования белого чугуна включают повышение вязкости и износостойкости, а также снижение температуры отжига и/или сокращение времени отжига [102]. В качестве инокулирующих элементов для белого чугуна используются ванадий, титан, бор, рений и алюминий. Среди них образовавшиеся включения редкоземельных элементов с серой и кислородом в жидком железе могут действовать как подложки для зарождения первичного аустенита, что приводит к увеличению зародышей и рафинированию дендритов аустенита. Титан и углерод образуют отличные гетерогенные зародыши для аустенита, увеличивая скорость зарождения аустенита. Карбиды ванадия и бора благоприятны для зарождения аустенита.

4) Модифицирование.

Для белого чугуна редкоземельные металлы также являются поверхностно-активными элементами, которые обогащаются в жидкости перед фронтом кристаллизации, они увеличивают переохлаждение и повышают скорость роста аустенита. Когда ведущая фаза меняется на аустенит, возможно образование мостов аустенита на концах карбидов. Дендриты аустенита соединяются друг с другом, разъединяют карбид и меняют форму карбида от пластинчатого на карбид в виде полос или стержней.

Изменение морфологии карбидов путем модифицирования для повышения прочности и вязкости очень важно, и исследовательская работа по этому аспекту постоянно проводится многими учеными [168-174].

Эвтектические карбиды в высокохромистом белом чугуне имеют форму разъединенных изогнутых пластин (или тонких волокнистых стержней при сильном переохлаждении), и их вязкость значительно повышается по сравнению со сплошными пластинчатыми карбидами M_3C в обычном белом чугуне. Однако для карбидов M_7C_3 из-за присущих ему предпочтительных характеристик роста вдоль направления $[0001]$ трудно изменить характеристики морфологии кристалла, в котором длина больше радиального размера, поэтому его вязкость остается низкой. По этой причине исследователи уделяют особое внимание сфероидизации карбида M_7C_3 [175]. Редкоземельные металлы оказывают определенное ингибирующее влияние на рост M_7C_3 [95]. Например, добавление небольшого количества алюминия и редкоземельных

элементов может привести к выделению изолированных карбидов в белом чугуна с содержанием хрома 4%. А при увеличении содержания алюминия выше 8% карбиды могут полностью сфероидизироваться [175]. Обработка белого высокохромистого чугуна с помощью модификатора, содержащего калий и натрий, может изменить форму карбидов M_7C_3 на дисперсные мелкие частицы, которые образуют неправильные сфероиды [176, 177]. Это происходит потому, что щелочные металлы калий и натрий, как поверхностно-активные элементы, абсорбируются на границе раздела между карбидом и аустенитом и вызывают переохлаждение, что благоприятно для формирования разьединенной эвтектики. Кроме того, сильное раскисляющее действие калия и натрия очищает расплав, поэтому карбиды растут в условиях ограничения диффузии, что снижает скорость роста эвтектических карбидов вдоль предпочтительного направления [010].

1.6 Факторы, влияющие на жаростойкость комплексно-легированных белых чугунов.

Строение и тип оксидных пленок

Срок службы деталей, работающих в условиях повышенных температур при воздействии агрессивных агентов внешних сред, будет определяться жаростойкостью материала, из которого изготовлено данное изделие. В свою очередь, жаростойкость зависит от характера металлической основы, склонности сплава к возникновению внутренних напряжений, количества легирующих элементов, количества и морфологии карбидной фазы, строения и типа образующихся оксидных пленок и других факторов [19, 20, 79, 178-180].

Исходное положение теории окисления – «оксидный слой является плотной, идеально прилегающей к сплаву окалиной». Оно справедливо при окислении некоторых особо чистых металлов (никель, медь, алюминий и др.), но в случае окисления сплавов, содержащих несколько химических элементов и неизбежные сопутствующие примеси, практически не выполняется [181]. Причины этого: образование на поверхности сплавов оксидов с большим количеством дефектов различной природы; присутствие в структуре сплавов фаз с различной склонностью к окислению и их трансформация при эксплуатационных температурах; наличие при эксплуатации рабочих напряжений и термических циклов и др. [182, 183]. Эти факторы неизбежно приводят к разрушению структуры оксидных пленок на поверхности сплавов и снижению их защитных функций в процессе эксплуатации [184-186].

1.6.1 Внутренние факторы, влияющие на жаростойкость

Окисляемость структурных составляющих

На поведение чугуна при высоких температурах оказывает влияние характер его металлической основы. Мерой окисляемости чугуна служит непосредственная стойкость его

структурных составляющих. По степени стойкости против окисления основные структурные составляющие материала отливок – чугуна можно расположить в следующий нисходящий ряд: графит, фосфиды, карбиды, цементит, аустенит, мартенсит, перлит, феррит и сульфиды. Последовательность этого ряда может быть нарушена в присутствии легирующих элементов в чугуне.

При циклическом нагреве и охлаждении чугуна в диапазоне температур фазовых превращений происходит попеременное расширение и сжатие вследствие изменений удельных объемов образующихся фаз. Обычно фазовые превращения протекают неравномерно по сечению металла, и эта неравномерность тем больше, чем выше скорость нагрева и охлаждения. Благодаря неодинаковому реагированию структурных составляющих чугуна на действие высоких температур в отливке могут развиваться большие внутренние напряжения, способные вызывать трещины и, следовательно, усиливать рост (снижать ростоустойчивость). Можно достичь улучшения жаростойкости отливок, если металлическая матрица чугуна состоит из структурных составляющих, равнозначных по своим физическим свойствам. Вообще можно сказать, что мерилom жаростойкости чугуна является степень его однородности. Таким образом, следует добиваться получения однофазной стабильной структуры металлической матрицы.

Степень окисляемости структурных составляющих чугуна зависит от многих факторов и среди них важное значение имеют физико-химические свойства образующихся на поверхности оксидных пленок.

Рыхлая и пористая, слабо связанная с основным металлом пленка окислов оказывает слабое препятствие развитию окисления. Поэтому увеличение сопротивляемости окислению металлической массы чугуна может быть достигнуто путем образования на поверхности высокостойких оксидных пленок. Такого рода защитные пленки можно получить при помощи легирования чугуна такими элементами, как кремний, хром, алюминий в необходимых для этого количествах и соотношениях.

При условии хорошей сопротивляемости металлической массы окислению лучшими жаростойкими качествами будут обладать чугуны с однофазной металлической основой и стабильной упрочняющей фазой.

Склонность к возникновению внутренних напряжений

Внутренние напряжения, возникающие в процессе нагрева и охлаждения, являются следствием неравномерного распределения температур по сечению изделия или в отдельных ее частях. Возникающие напряжения могут превосходить не только предел упругости, но и сопротивление разрушению, что вызывает не только коробление и деформацию отливки, но и разрушение. При этом внутренние напряжения могут быть термическими и фазовыми. Однако опасными являются лишь те напряжения, которые возникают тогда, когда материал отливки

находится в упругом состоянии, то есть чем ниже температура, чем менее пластичен чугун, тем сильнее становится опасность наличия большого градиента температур.

Помимо перечисленных факторов, на величину возникающих напряжений оказывает влияние конфигурация изделия и однородность по структуре в различных частях.

1.6.2 Внешние факторы, влияющие на жаростойкость чугуна

Влияние чистых газов

Наиболее часто воздействующим на чугун при высокотемпературных условиях является кислород, который входит в том или ином виде в состав многих промышленных атмосфер.

Разрушительное действие процессов окисления на чугунах может с одинаковой силой развиваться как на поверхности отливки, так и по ее глубине. При этом отличительной чертой чугуна по отношению к другим сплавам является сильная развитость процессов внутреннего окисления. Под влиянием этих процессов происходит необратимое увеличение объема и снижение прочности.

Окисление протекает непрерывно и возрастает с повышением температуры и времени выдержки. При этом во многих случаях обнаруживается неравномерный рост отливок. В большей мере, чем во всей отливке, рост происходит в поверхностных слоях, выступающих частях и углах с острой кромкой. Это обстоятельство следует учитывать при выборе конструктивных форм жаростойких отливок.

Среди окисляющих газов чаще всего используется воздух. Реагирующей частью воздуха является кислород, причем воздействиями азота обычно пренебрегают. Малые примеси влаги, обычно содержащиеся в воздухе, способны оказывать каталитическое действие по ускорению окисления. Если воздействующая атмосфера состоит из паров воды, то окисление может идти двумя путями. Первый – взаимодействие с кислородом, который выделяется при диссоциации паров воды. Второй – прямая реакция с образованием гидроокисей и гидратов окисей. В большинстве случаев продуктами окисления металлов в парах воды при высокой температуре являются окислы. При температурах 700–1100°C в парах воды на железе образуется единственный слой, состоящий из FeO. При обычном окислении на воздухе образуется несколько слоев, например, FeO + Fe₂O₃, Fe₃O₄ и, возможно, Fe₂O₃. Пленки, образованные под воздействием пара, меньше подвержены растрескиванию, образованию пузырей и отслаиванию при охлаждении, чем многослойные пленки, образованные под воздействием воздуха. Однако, несмотря на это, пар окисляет железо быстрее, чем воздух. Это связано с тем, что пленка, образующаяся при окислении паром, не обладает защитными свойствами, поскольку вюститная фаза (FeO) не может препятствовать распространению окисления.

Вследствие обезуглероживания оксидная пленка на отливках под действием окиси углерода частично восстанавливается и становится рыхлой и тонкой, что может ухудшить жаростойкость чугуна в процессе дальнейшей работы.

Обезуглероживанию больше всего подвержены высококачественные чугуны. Присадка в них даже небольшого количества легирующих элементов (например, хрома) заметно уменьшает обезуглероживание.

Чистая атмосфера двуокиси углерода воздействует на металлы несколько медленнее, чем пары воды. Вместе с тем при длительной выдержке окисление парами воды и двуокисью углерода происходит с одинаковой скоростью. Окалина на железе, образованная CO_2 , сходна с окалиной, образованной H_2O , и также состоит из одного лишь вюстита. Поэтому близкие по значению скорости окисления в указанных средах и объясняются сходством в строении оксидной пленки.

Наименьшей скоростью окисления обладает атмосфера CO . В окиси углерода окисление происходит со скоростью, в 6 раз меньшей, чем в кислороде. Таким образом, по степени воздействия на металлы при высокой температуре можно установить следующую последовательность: кислород, воздух, водяной пар, двуокись углерода, окись углерода [187].

Влияние реальных смесей газов

В условиях промышленного использования отливок из белого чугуна состав атмосферы может быть самым разнообразным. В этом случае приведенный выше распорядок расположения газов по их воздействию на металлы сильно нарушается [188].

Наиболее опасным для долговечности работы отливок при высоких температурах является чередование окислительной и восстановительной среды. Такую опасность таят в себе среды, содержащие наряду с окислительными агентами такие газы, как CO и H_2 . Как было замечено, образующаяся оксидная пленка в таких случаях может быть частично восстановлена, становясь при этом хрупкой и пористой [188].

Испытания чугунов при различных температурах в воздушной среде показывают, что почти у всех чугунов энергичное окисление наблюдается с повышением температуры выше 950°C . В среде, содержащей серу, температура такого разрушения снижена до 850°C .

Следует отметить, что в условиях службы чугуны могут подвергаться и эрозионному разрушению под действием различных твердых частиц (частички шлака, пылинки топлива и т.п.), находящиеся в продуктах горения во взвешенном состоянии.

Влияние температуры

Разрушение чугуна под воздействием окислительных процессов особо усиливается при повышенных и высоких температурах. В чугунах отмечается критическая температура, выше

которой процессы окисления протекают с огромной скоростью [23]. Это объясняется образованием при определенной температуре (570°C) в окалине вюстита.

Таким образом, газовая коррозия чугунов протекает как бы в две стадии. Первая стадия соответствует нагреву до температуры образования в окалине вюстита, которая характеризуется малой скоростью окисления и приводит к образованию тонких и плотных оксидных пленок. В этом случае процесс окисления имеет тенденцию к полному затуханию. Вторая стадия соответствует нагреву от температуры образования в окалине вюстита. Для этой стадии процесса характерна большая степень окисления и образование толстых, пористых и легко отслаивающихся пленок.

Большое влияние на жаростойкость чугуна может оказать также род нагрева. В наиболее худших условиях будут находиться отливки, подвергающиеся переменному нагреву и охлаждению. Быстрое чередование нагрева с охлаждением способствует образованию трещин в оксидной пленке и приводит к ухудшению ее защитных свойств.

1.6.3 Строение и тип оксидных пленок

Кристаллохимическая теория, опирающаяся на термодинамические принципы и классическую теорию диффузии, предполагает, что рост оксидной пленки возможен как за счет диффузии ионов металла и электронов от границы «металл – окисел» к границе «окисел – кислород», так и за счет диффузии ионов кислорода в обратном направлении, через оксидную пленку [189]. Известно, что окисление железа при температуре ниже 560°C сопровождается образованием двух зон окислов: Fe_2O_3 и Fe_3O_4 . При более высоких температурах структура окалины состоит уже из трех зон окислов: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и FeO . При этом толщины зон относятся друг к другу как 1:10:100. Другими словами, скорость окисления заметно возрастает при переходе через температуру 560–570°C [189].

Резкое нарастание слоя вюстита (FeO) является следствием более ускоренной диффузии кислорода ионов сквозь его решетку. Стехиометрическое соотношение в этом соединении не выдержано. Наличие пустых мест в решетке и широкая область гомогенности в бинарной системе Fe-O_2 облегчают диффузию внутри такого соединения. Кристаллическая же структура Fe_2O_3 и Fe_3O_4 сложна, и из-за пониженной скорости диффузии сквозь такие не дефектные решетки интенсивность окисления относительно мала.

В сплавах же в образовании оксидного слоя могут принимать участие все его компоненты. При этом некоторые из них в состоянии образовывать по несколько видов окислов. Строение пленок может оказаться еще сложнее, если в составе самой газовой среды имеется несколько составляющих, образующих наряду с окислами и другие соединения. При

этом в одних случаях они могут защищать металл от дальнейшего разрушения, в других, наоборот, содействовать этому.

Таким образом, от природы образовавшихся на поверхности чугуна пленок во многом будет зависеть его окалиностойкость. В этой связи действие легирующих элементов на окалиностойкость должно проявляться, прежде всего, в образовании при высокой температуре защитных пленок, состоящих из шпинелей типа M_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2O_3$. Еще большими защитными свойствами будут обладать оксидные слои со структурой сложных шпинелей типа $FeMe_2O_4$ и Fe_2MeO_4 или состоящие из чистого оксида легирующего элемента.

Описанные выше защитные свойства оксидных пленок реализуются лишь при условии их непрерывности и плотности на поверхности изделия [15]. Для выполнения этого условия необходимо, прежде всего, соблюдение неравенства

$$\frac{\text{Молекулярный объем окисла}}{\text{Атомный объем металла}} > 1. \quad (1.3)$$

При этом оба объема относятся к эквивалентным количествам металла.

Только при выполнении условий неравенства в большинстве случаев возможно возникновение на поверхности металла сплошной, без разрывов пленки из чистого его оксида.

Кинетика окисления ряда чугунов может усложняться процессами обезуглероживания, протекание которых при наличии в рабочей среде O_2 , CO_2 и H_2 не является редким случаем. Вследствие протекания процессов обезуглероживания оксидная пленка на отливках под действием окиси углерода частично восстанавливается и становится рыхлой и тонкой.

В условиях промышленного использования чугунных отливок состав рабочей атмосферы может быть самым разнообразным. По степени воздействия газов на металл при высоких температурах можно установить следующую нисходящую последовательность: кислород, воздух, водяной пар, двуокись углерода, окись углерода.

1.7 Износостойкость комплексно-легированных белых чугунов

Абразивный износ является наиболее распространенным видом износа. Под абразивным изнашиванием понимают разрушение поверхности детали в результате ее взаимодействия с твердыми частицами при наличии относительной скорости [121].

На процесс абразивного изнашивания может влиять природа частиц, свойства изнашиваемых поверхностей, агрессивность среды, ударное взаимодействие, нагрев и другие факторы [57, 58, 190-194].

Износ рабочих поверхностей деталей зависит, с одной стороны, от свойств материала, а с другой – уровня испытываемых напряжений, возникающих в контактных поверхностях,

температуры, природы и физико-химических свойств окружающей среды и длительности процесса трения [74, 195-198].

Процессы изнашивания поверхности материала абразивными частицами с учетом свойств изнашиваемого материала, абразива и условий нагружения сводятся к следующим основным схемам [4, 191]:

- царапание (микрорезание) кромками абразивных частиц поверхности материала с отделением микростружки;
- многократное пластическое оттеснение материала кромками абразивных частиц с образованием канавок и валиков оттесненного материала на поверхности трения и их отделением;
- образование и распространение трещин на поверхности материала в результате воздействия абразивных частиц, хрупкое отделение материала;
- образование на поверхности трения материала оксидных и коррозионных пленок, сопровождающее и усиливающее износ по первым трем схемам.

В работах [57, 199-201] показано, что на износостойкость металлов и сталей большое влияние оказывают следующие факторы:

- условия взаимодействия поверхности детали и абразива (удельная нагрузка, мощность трения, скорость скольжения и др.);
- свойства абразива (размер частиц, твердость, прочность, огранка);
- состояние поверхности детали;
- структура и свойства сплава.

Причем эти факторы связаны. Изменение одного из них в ту или иную сторону приводит к соответствующему изменению износостойкости.

1.7.1 Абразивное изнашивание при повышенных температурах

Одной из отличительных черт современной промышленности является все более широкое применение деталей из комплексно-легированных белых чугунов, эксплуатация которых осуществляется при повышенных и высоких температурах (800°C) в условиях воздействия агрессивных сред и износа.

На долговечность деталей, работающих в таких условиях, решающее влияние оказывают процессы их взаимодействия с окружающей средой. Находясь в агрессивной среде при повышенных температурах, комплексно-легированные белые чугуны подвергаются высокотемпературной коррозии. Наиболее распространенным видом взаимодействия является окисление. Роль процессов окисления в жароизносостойкости сплавов огромна. При наличии в окружающей среде кислорода и других окислителей создаются условия для образования

защитных оксидных пленок, препятствующих развитию изнашивания. Защитные свойства оксидов будут определяться их составом, структурой, прочностью сцепления с основой, толщиной и физико-механическими свойствами [104]. Износостойкость сплава при повышенной температуре будет определяться наличием в газовой среде окислителей, способствующих восстановлению прочных защитных оксидных пленок на поверхности.

Однако окисление не является единственной причиной разрушения чугуна. Для чугуна характерно ещё и протекание процесса необратимого увеличения объема при окислении [14]. При этом происходит коробление, растрескивание детали и иногда полное её разрушение. Явление роста чугуна сопровождается также резким падением механических свойств. Поэтому вопрос повышения ростоустойчивости чугунов также является важной проблемой. Таким образом, жаростойкость чугунов определяется двумя показателями: окалиностойкостью и ростоустойчивостью.

Ростоустойчивость – способность материала сопротивляться увеличению объема при постоянном или циклическом нагреве. Рост сплава можно разделить на первичный и вторичный. Причиной первичного роста являются фазовые превращения, протекающие в сплаве, однако величина первичного роста обычно невелика. Вторичный рост значительно больше первичного и вызван окислением сплава, идущим вглубь материала из-за разрыхления структуры сплава.

Повышения жаростойкости чугуна можно добиться путем создания в металлической основе равномерной дисперсной структуры со стабилизированной легирующими добавками карбидной фазой. Этого можно добиться также в случае, если сплав является эвтектическим. Преимуществами эвтектических композиций являются исключительно хорошее сопряжение матрицы с упрочняющей фазой и высокая термодинамическая стабильность структуры. Этим объясняется возможность сохранения эффекта композиционного упрочнения при нагреве до высоких температур.

Таким образом, долговечность жароизносостойких отливок оказывается органически связанной и с жаропрочными характеристиками чугуна [41].

1.8 Применение комплексно-легированных белых чугунов

Создание новых многофункциональных высококачественных материалов, обладающих сочетанием высоких механических, технологических и эксплуатационных свойств является одной из главных задач современного материаловедения. Практически все известные в настоящее время высококачественные сплавы многокомпонентные, поэтому выбор новых химических составов возможен на основе тщательного теоретического и экспериментального исследования взаимодействия компонентов в сложнелегированных системах [202-205].

Для изготовления деталей машин и механизмов, работающих в абразивных средах при нормальных и повышенных температурах, широкое применение получили белые комплексно-легированные чугуны [15, 80, 82, 206, 207]. При работе без значительных ударных нагрузок стойкость таких чугунов позволяет в 3-15 раз увеличить срок службы деталей по сравнению с углеродистыми сталями, сталями типа 110Г13Л и другими сплавами [82], которые традиционно применяют в промышленности.

Высокохромистый комплексно-легированный белый чугун – один из материалов, который способен работать в сложных условиях. Он нашел применение в металлургической и коксохимической промышленности, в горно-обогатительном производстве, где требуется стабильность специальных свойств в агрессивной окружающей среде при повышенных температурах [208-2011]. Его конкурентные позиции на рынке основаны на его низкой себестоимости при производстве, возможности отсутствия термической и минимальной механической обработками.

Легирующие элементы и управление скоростью охлаждения при кристаллизации сплавов должны обеспечить стабильную однофазную структуру металлической основы с достаточным количеством упрочняющей фазы, которая не будет испытывать фазовых превращений при нагреве [22-26], а также образование на поверхности изделий тонкой сплошной защитной оксидной пленки и сочетание необходимых механических и эксплуатационных свойств. Особое значение приобретают вопросы дополнительного легирования и модифицирования, варьирование скорости охлаждения при затвердевании сплавов, в том числе сталей и чугунов [212-215], которые должны обеспечить наиболее благоприятные структурно-фазовое состояние и сочетание необходимых свойств.

Таким образом, основными факторами, определяющими использование КЛБЧ для изготовления литых деталей, являются следующие:

- высокая технологичность литых КЛБЧ;
- экономическая эффективность, так как эти чугуны, как правило, работают в литом состоянии, термическая обработка не требуется;
- высокий комплекс механических и разнообразных специальных характеристик этих сплавов;
- за счет комплексного легирования в процессе работы этих сплавов при повышенных температурах отсутствуют фазовые превращения, что приводит к повышению окалиностойкости, ростоустойчивости и износостойкости.

1.9 Цель и задачи исследования

Постановка цели и задач настоящего исследования основывалась на имеющихся к началу работы достижениях в области комплексно-легированных белых чугунов (КЛБЧ) и была направлена на дальнейшее развитие представлений и принципов создания литых композиционных материалов с композиционным и дисперсионным упрочнением.

Цель работы – разработка и научное обоснование технических решений создания новых жароизносостойких белых чугунов и повышение их свойств путем легирования, микролегирования и модифицирования высокоактивными элементами.

В работе были поставлены и решены следующие основные **научные задачи**:

1. Провести анализ существующих и разработать принципы создания КЛБЧ с высоким комплексом специальных свойств.
2. Исследовать особенности структурно-фазовых превращений, изменения специальных свойств комплексно-легированных белых чугунов под воздействием микролегирования, модифицирования и условий охлаждения в литейной форме.
3. Определить влияние различных факторов на повышение защитных свойств оксидных слоев, образующихся в процессе эксплуатации при повышенных температурах.
4. Исследовать параметры фаз и структурных составляющих КЛБЧ, определить степень модифицирования и установить количественные соотношения степени модифицирования с условиями кристаллизации.
5. Разработать математические зависимости совместного влияния C, Cr, Mn, Ni, Ti, Nb, Al, условий охлаждения при затвердевании и структурных параметров на твердость, износостойкость и жаростойкость чугунов.
6. На основе обобщения результатов разработать новый состав жароизносостойкого чугуна, провести практическое апробирование и внедрить результаты диссертационного исследования в практику производства.

**Глава 2 ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СПЛАВА И УСЛОВИЙ
ОХЛАЖДЕНИЯ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ,
МЕХАНИЧЕСКИЕ И СПЕЦИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
КОМПЛЕКСНО-ЛЕГИРОВАННЫХ БЕЛЫХ ЧУГУНОВ СИСТЕМЫ Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti**

В главе приведены результаты исследований, показывающие влияние химического состава сплава и условий охлаждения на химический состав фаз и структурных составляющих, морфологию и тип эвтектик, тип металлической основы, морфологию первичных, эвтектических карбидов и на твердость, износостойкость, окалиностойкость и ростоустойчивость сплавов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti [216].

Для исследования чугунов, легированных хромом, марганцем, никелем и титаном и определения оптимального содержания этих элементов, для достижения максимальных жаро- и износостойкости был спланирован и проведен дробный факторный эксперимент ДФЭ 2⁵⁻² [217-219]. Верхние и нижние границы содержания элементов были следующие: 1,9 и 2,5% С (X₁); 3,5 и 5,0% Mn (X₂); 15,0 и 19,0% Cr (X₃); 0,4 и 1,0% Ni (X₄); 0,2 и 0,6% Ti (X₅), матрица планирования представлена в таблице 2.1. Было отлито 9 составов опытных чугунов в 3 типа литейных форм: сухую и сырую ПГФ и чугунные кокили. В таблице 2.2 приведен химический состав опытных образцов.

Рентгенофазовый анализ проводили в условиях ЦЗЛ ОАО «БМК» г. Белорецка (Республика Башкортостан) на приборе ДРОН-3 в кобальтовом K_α излучении. Количество аустенита и феррита определяли методом гомологических пар при сравнении интегральной интенсивности линий (110)_α и (111)_γ. Результаты анализа приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.1 – Матрица планирования ДФЭ 2⁵⁻²

Номер состава	Содержание химических элементов, %									
	C		Mn		Cr		Ni		Ti	
	X ₁	%	X ₂	%	X ₃	%	X ₄	%	X ₅	%
1	-1	1,9	-1	3,5	-1	15	+1	1,0	-1	0,2
2	+1	2,5	-1	3,5	-1	15	-1	0,4	+1	0,6
3	-1	1,9	+1	5,0	-1	15	-1	0,4	+1	0,6
4	+1	2,5	+1	5,0	-1	15	+1	1,0	-1	0,2
5	-1	1,9	-1	3,5	+1	19	+1	1,0	+1	0,6
6	+1	2,5	-1	3,5	+1	19	-1	0,4	-1	0,2
7	-1	1,9	+1	5,0	+1	19	-1	0,4	-1	0,2
8	+1	2,5	+1	5,0	+1	19	+1	1,0	+1	0,6
9	2,2		4,25		17		0,7		0,4	

Таблица 2.2 – Химический состав опытных образцов

Номер состава	Химический состав, %							
	C	Cr	Mn	Ni	Ti	Si	S	P
1	2,08	15,64	3,24	0,97	0,13	0,44	0,015	0,042
2	2,72	15,02	3,15	0,54	0,34	0,64	0,015	0,049
3	1,81	16,04	4,69	0,51	0,46	0,81	0,015	0,034
4	2,63	15,28	3,91	1,18	0,10	0,59	0,012	0,049
5	2,06	19,35	3,53	1,23	0,58	0,52	0,013	0,042
6	2,70	19,08	3,57	0,55	0,16	0,53	0,013	0,051
7	2,11	19,44	4,54	0,57	0,11	0,64	0,012	0,041
8	2,81	19,48	4,67	1,15	0,41	0,63	0,012	0,052
9	2,42	17,40	4,01	0,80	0,33	0,54	0,013	0,046

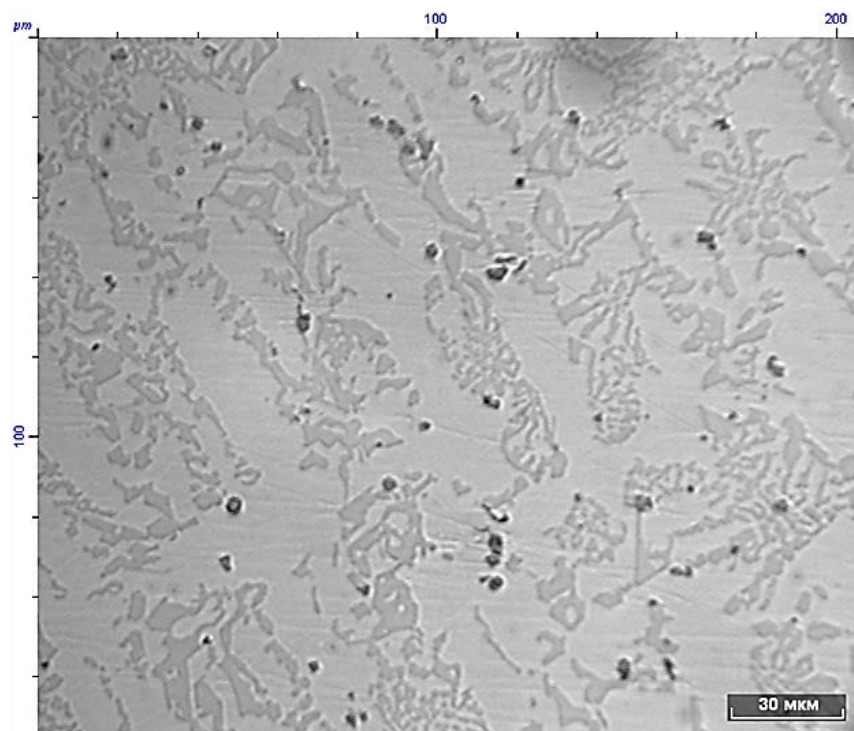
Таблица 2.3 – Результаты рентгенофазового анализа образцов чугунов

Образец	Пик A→α		Пик C→γ		Пик B→карбид M ₇ C ₃		Соотношение α/ γ
	V _{1/2} , мм	I _α инт.	V _{1/2} , мм	I _γ инт.	V _{1/2} , мм	I _{карб} инт.	
Состав №5	7	49	7,5	810	505	82	3/97
Оптимальный состав	7	49	7,8	569	6	126	2/98

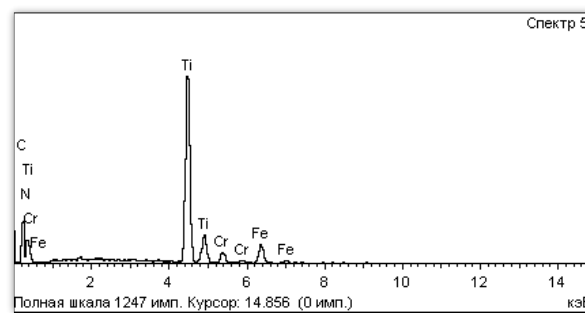
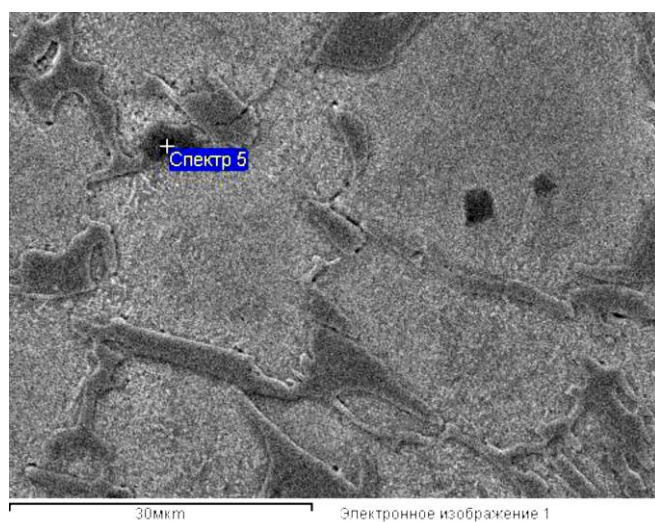
Микроструктура сплава №8, залитого в сухую песчано-глинистую форму, до травления и микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) первичных карбидов представлены на рисунке 2.1. Первичные карбонитриды титана располагаются в аустенитной матрице на границах фаз матрица-эвтектика. Существует соответствие типов кристаллических решеток аустенита и карбонитрида титана, поэтому Ti(C, N) может выступать центрами кристаллизации аустенита, то есть инокулировать расплав.

Микроструктура исследуемого чугуна ИЧ220Х18Г4НТ после травления, залитого в сухую ПГФ и кокиль, представлена на рисунке 2.2.

После металлографического анализа структуры, изучения химического и фазового состава сплавов установлено, что все они содержат три фазы: γ-твердый раствор легирующих элементов в железе, карбиды типа MC и комплексные карбиды типа M₇C₃. В состав комплексного карбида (Cr, Fe, Mn, Ti)₇C₃ входит титан в количестве 0,29-0,8% (рисунок 2.3). После завершения кристаллизации во всех типах форм в сплавах формируется структура, состоящая из избыточных дендритов аустенита, карбонитридов титана Ti(C, N) и двойной аустенитно-хромистокарбидной эвтектики γ+(Cr, Fe, Mn, Ti)₇C₃ (см. рисунок 2.2).



а



Спектр	Содержание химических элементов, %				
	C	N	Ti	Cr	Fe
Спектр 5 - Ti(C, N)	25,83	7,88	52,08	4,33	9,87

б

Рисунок 2.1 – Микроструктура сплава №8 в нетравленном виде, залитого в сухую песчано-глинистую форму (а) и результаты МРСКА карбонитридов титана (б)

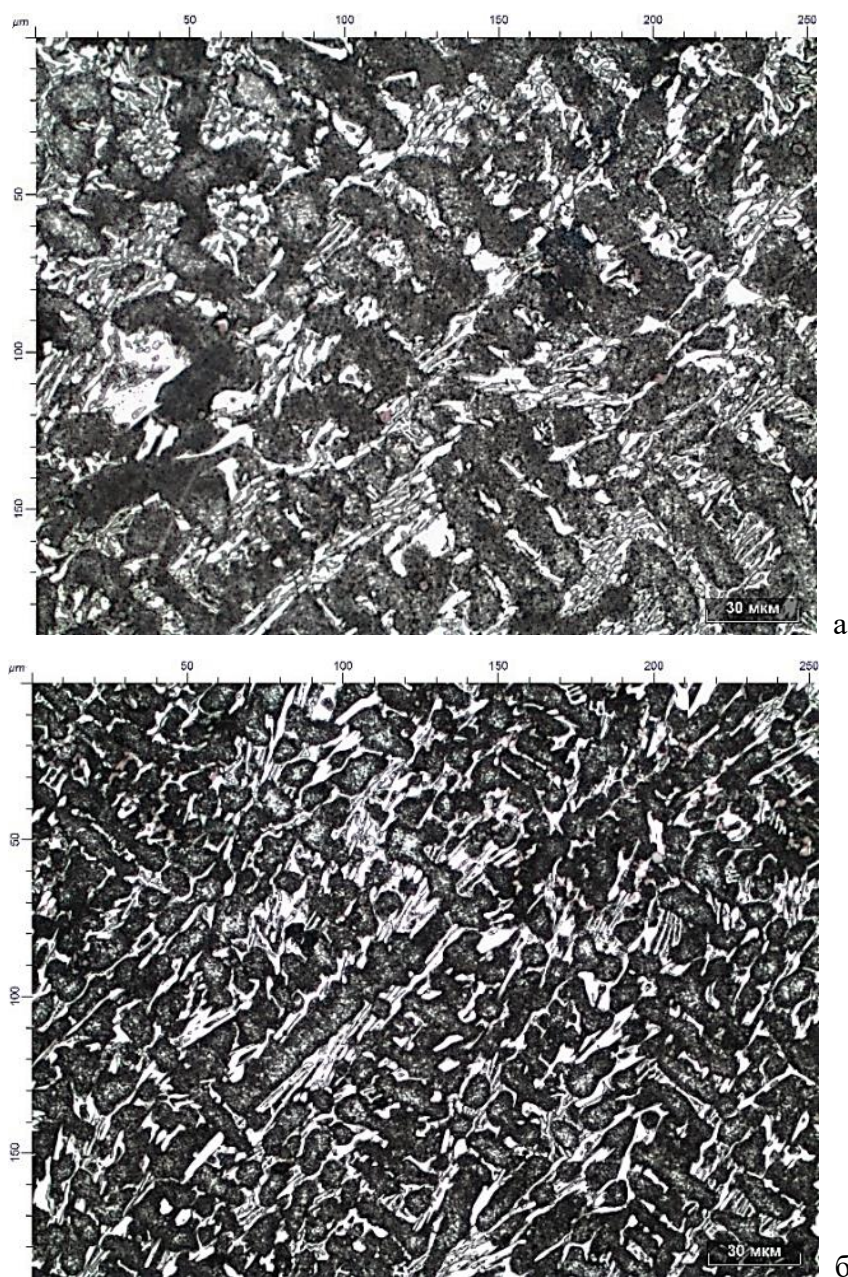


Рисунок 2.2 – Микроструктура исследуемого чугуна ИЧ220Х18Г4НТ, залитого в сухую ПГФ(а) и кокиль (б)

Результаты изучения механических свойств опытных чугунов – твердости (HRC), микротвердости металлической основы ($HV_{\text{осн}}$) и эвтектики ($HV_{\text{эвт}}$), а также специальных свойств: износостойкости ($K_{\text{и}}$), окалинестойкости (Δm^{800}), ростоустойчивости (L) – приведены в таблице 2.4. Проведен количественный металлографический анализ карбидных фаз, эвтектики и дендритов аустенита.

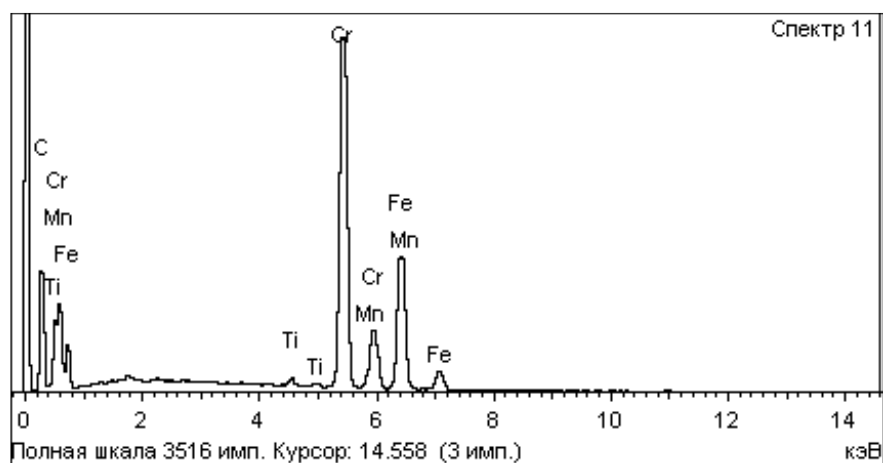
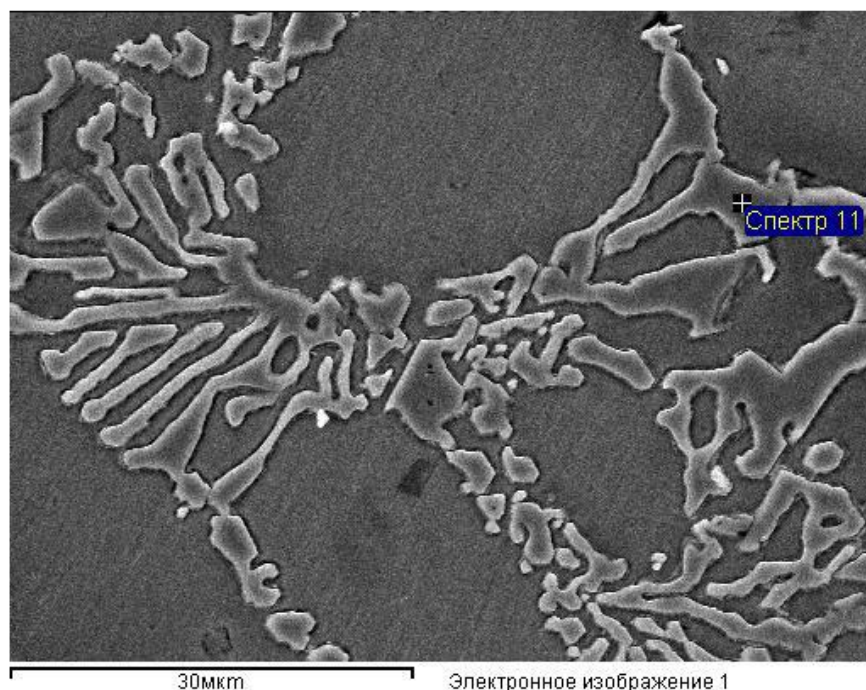


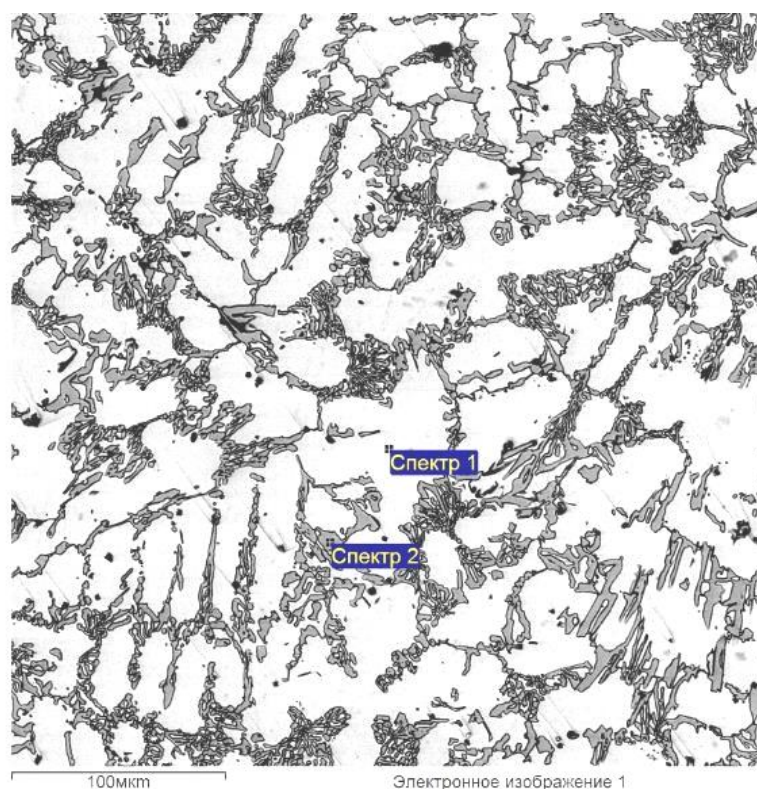
Рисунок 2.3 – Результаты МРСКА карбидов $(\text{Cr, Fe, Mn, Ti})_7\text{C}_3$

Таблица 2.4 – Свойства исследуемых сплавов в зависимости от скорости охлаждения

Номер состава	$K_{\text{и}}$, ед.	Твердость, HRC	Δm^{800} , г/м ² ·ч	HV _{осн} , МПа	HV _{эвт} , МПа	L, %
1	3,8/4,7/5,3*	42/42/45	0,035/0,038/0,018	4710/4881/6230	8821/9960/7988	0,24/0,23
2	5,2/6,2/8,1	46/46/47	0,025/0,039/0,039	4603/4772/6512	8750/9300/8139	0,25/0,24
3	4,5/4,8/4,9	43/42/47	0,036/0,02/0,035	4328/3581/5900	8686/9278/7865	0,21/0,16
4	3,8/4,8/6,5	47/44/50	0,035/0,043/0,024	4942/5065/4300	8501/9073/8586	0,29/0,27
5	3,5/5,5/9,2	44/42/47	0,02/0,014/0,021	4873/3811/6123	8559/7831/7750	0,26/0,25
6	4,3/4,7/9,0	48/51/53	0,035/0,019/0,039	5512/4047/6533	8505/10600/8828	0,24/0,22
7	3,6/5,1/6,9	45/44/47	0,02/0,013/0,028	5664/4175/6013	11433/8418/6965	0,28/0,25
8	3,4/5,3/8,4	47/49/52	0,021/0,014/0,029	5543/4213/6225	10200/10145/7923	0,28/0,26
9	3,6/5,6/8,9	46/46/51	0,028/0,032/0,047	5625/4125/4597	8634/9500/9275	0,42/0,4

* Сухая ПГФ/сырая ПГФ/кокиль.

Методом микрорентгеноспектрального количественного анализа определено распределение элементов в локальных участках структурных составляющих чугунов (рисунок 2.4).



Спектр	Содержание химических элементов, %						
	C	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni
Спектр 1	5.28	1.22		13.21	3.83	75.31	1.15
Спектр 2	11.45		0.29	52.52	3.95	31.44	

Рисунок 2.4 – Электронная микрофотография чугуна, залитого в ПГФ и химический состав структурных составляющих

При повышении содержания хрома в сплаве снижается температура начала кристаллизации первичных карбидов TiC [42]. Влияние увеличения скорости охлаждения при затвердевании (от сухой ПГФ к кокилю) на окалиностойкость связано с изменением химического состава карбидов $(Cr, Fe, Mn, Ti)_7C_3$, а также количественного соотношения и фаз. В них снижается количество хрома на 9,3–10,9%, а марганца и железа растет в среднем на 1,3% и 8,1% соответственно. Меняется количество легирующих элементов в металлической основе: она обогащается хромом, содержание железа и никеля снижается, это приводит к повышению окалиностойкости сплавов, растет микротвердость основы и эвтектики. Чем больше хрома в сплаве, тем ниже содержание углерода в эвтектике $A + M_7C_3$.

Эвтектика $\gamma + (Cr, Fe, Mn, Ti)_7C_3$ имеет переменный химический состав, поскольку она кристаллизуется в интервале температур, в зависимости от химического состава сплава меняется количество карбидов в ней [42]. Одновременно увеличение скорости охлаждения при

кристаллизации и содержания хрома в сплаве приводит к снижению температуры кристаллизации карбидов типа M_7C_3 , изменяются температурно-временные условия кристаллизации, что приводит к изменению химического состава M_7C_3 .

Повышение содержания марганца в сплаве приводит к заметным изменениям химического состава карбидов типа M_7C_3 : в них уменьшается содержание железа и растет количество марганца и хрома (происходит замещение атомов Fe атомами Cr и Mn). За счет повышения количества хрома в карбидах происходит обеднение твердого раствора хромом в областях, примыкающих к карбидной эвтектике. В карбидах M_7C_3 растворяется от 30 до 50% железа. Увеличение содержания марганца более 4,5% приводит к обеднению металлической основы чугунов углеродом и хромом, что снижает жаро- и абразивостойкость.

При повышении скорости охлаждения сплавов (заливка в кокиль) уменьшается расстояние между карбидами от 13,8 до 8,1 мкм (сухая ПГФ) и от 4,9 до 3,5 мкм (кокиль) и объемная для эвтектики $\gamma+M_7C_3$, увеличивается число карбидов M_7C_3 от 10,5 до 16 тыс./мм² (ПГФ) и от 32,5 до 64 тыс./мм² (кокиль), повышается объемная доля этих карбидов в эвтектике (таблица 2.5). Объемная доля карбидов в эвтектике в образцах, залитых в сухую ПГФ, 17–29%, средний размер карбидов 4,2–5,7 мкм, максимальный – 251–1321 мкм, микротвердость карбидов (Fe, Cr, Mn, Ti)₇C₃ составляет 13–15 ГПа. С увеличением скорости охлаждения (заливка в кокиль) растет объемная доля карбидов в эвтектике до 20–35%, уменьшается средний размер карбидов до 2,1–2,6 мкм, максимальный размер карбидов до 88–230 мкм, снижается количество (с 52 до 30%) и размеры (с 105,0 до 54,0 мкм) дендритов первичного аустенита, что приводит к увеличению твердости и износостойкости.

При заливке в кокиль увеличивается количество легирующих элементов в металлической матрице в среднем на 1,5–1,7%, что приводит к повышению ее микротвердости (с 4328 до 6512 МПа), микротвердости эвтектики (с 8501 до 12675 МПа), твердости на 2–5 ед. и износостойкости на 2–5 ед.

После анализа литературных данных и результатов исследований была создана схема закономерностей формирования структуры и свойств КЛБЧ в зависимости от условий охлаждения при затвердевании и химического состава сплавов Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti (рис. 2.5).

Таблица 2.5 – Результаты количественного анализа карбидов типа M_7C_3

Номер образца	Тип формы	Объемная доля карбидов $V_v \%$	Число карбидов $N_A, 1/\text{мм}^2$	Средняя длина карбидов $L, \text{мкм}$	Средняя площадь карбидов $A, \text{мкм}^2$	Среднее расстояние между карбидами, мкм	Максимальный размер карбидов, мкм
1	Сухая	23	10659	5,4	21	11	1321
	Сырая	24	15133	4,4	16	9,8	874
	Кокиль	27	22303	2,3	10	5,5	95
2	Сухая	18,3	10692	4,62	17,2	13,8	604
	Сырая	16,3	19218	3,12	8,6	12,9	297
	Кокиль	23	20566	2,0	4,2	4,5	94
3	Сухая	21	13957	4,7	15	11	327
	Сырая	25	13746	4,7	19	9,3	409
	Кокиль	22	45348	2,6	4,8	6,2	88
4	Сухая	19	12900	6,2	12,1	25	580
	Сырая	19,8	13507	3,4	9,4	17	303
	Кокиль	20	14890	2,5	6,6	12	92
5	Сухая	26	9180	5,7	29	10	903
	Сырая	20	20709	3,3	9,5	11	309
	Кокиль	22	79759	2,1	2,8	4,0	90
6	Сухая	17	11629	4,3	15	13	850
	Сырая	21	13253	4,0	12	12	572
	Кокиль	24	15676	2,6	8	8,8	100
7	Сухая	23	16308	4,6	14	9,5	259
	Сырая	23	25759	3,3	8,8	8,2	217
	Кокиль	27	57594	2,5	4,6	4,8	139
8	Сухая	18,4	14909	4,2	12,4	11,2	251
	Сырая	22	27890	4,0	9,9	6,7	178
	Кокиль	25	45825	2,5	5,4	5,7	102
9	Сухая	29	14392	4,9	19	8,1	369
	Сырая	22	25081	3,2	8,8	8,0	1382
	Кокиль	35	64939	2,6	5,4	3,5	210

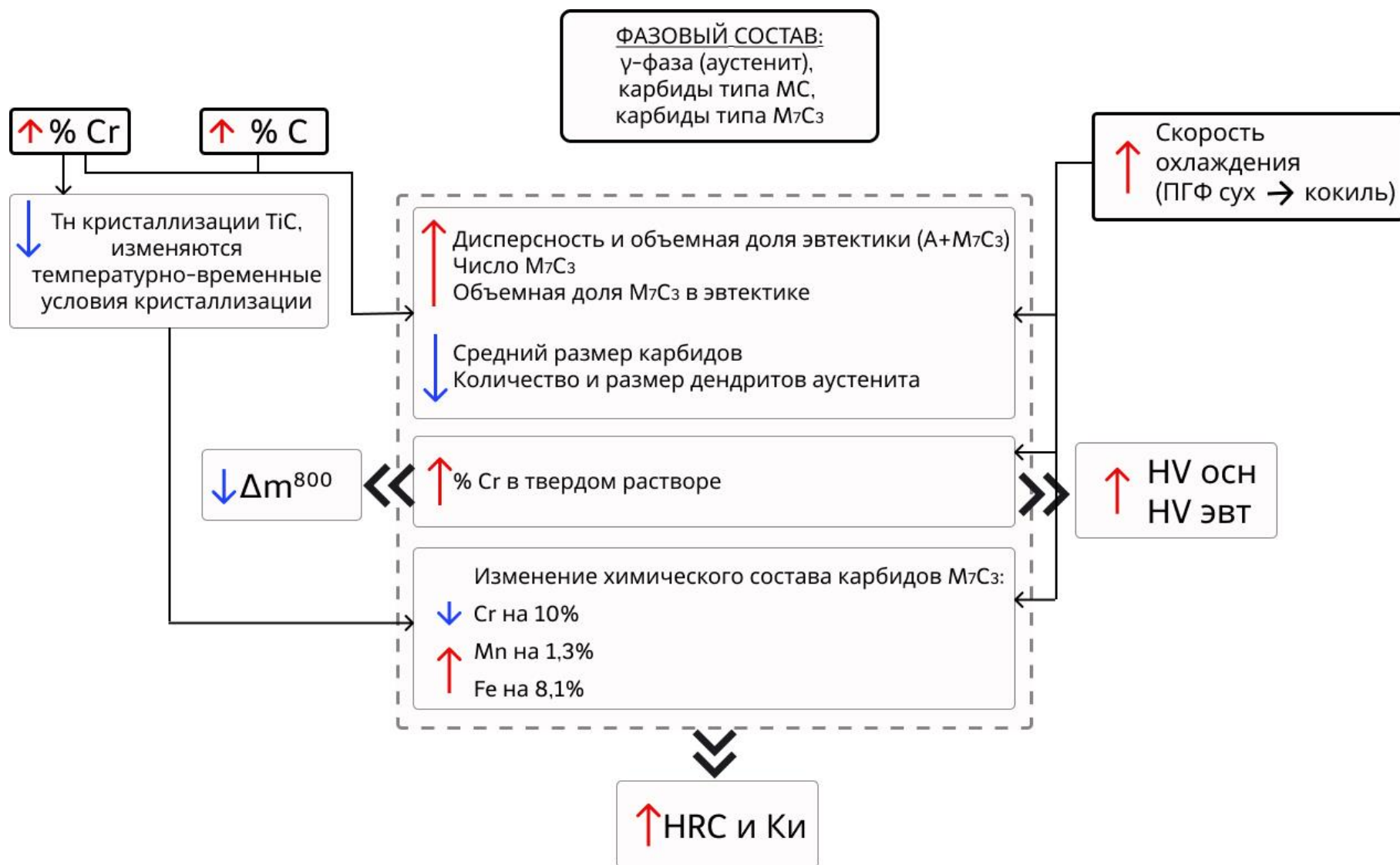


Рисунок 2.5 – Схема закономерностей формирования структуры и свойств КЛБЧ в зависимости от условий охлаждения при затвердевании и химического состава сплавов Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti

Проведено исследование химического состава оксидных и подоксидных слоев чугунов. Распределение элементов по глубине слоев определяется составом сплава и условиями охлаждения. Например, при содержании в чугуне 15% хрома в оксидном слое около 15% (рисунок 2.6). На поверхности таких чугунов формируется неплотная рыхлая оксидная пленка, что приводит к увеличению общей толщины оксидных слоев до 60-90 мкм (рисунок 2.7) и снижению окалиностойкости ($\Delta m^{800} = 0,039 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$). При содержании хрома в сплаве 19% в оксидной пленке его концентрация 35% (рисунки 2.8, 2.9). В результате на поверхности образуется плотная сплошная оксидная пленка, толщина пленки уменьшается до 0,7-10,0 мкм (рисунок 2.10), при этом увеличивается окалиностойкость ($\Delta m^{800} = 0,013\text{-}0,014 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$).

Оксидная пленка состоит из двух слоев (см. рисунок 2.7, б). Наружный слой представляет собой оксид типа Me_2O_3 , внутренний – Me_3O_4 . Металлическая часть оксидов кроме железа содержит также хром, марганец, никель. Внешний слой обогащен марганцем до 25-35%, внутренний хромом – до 35%.

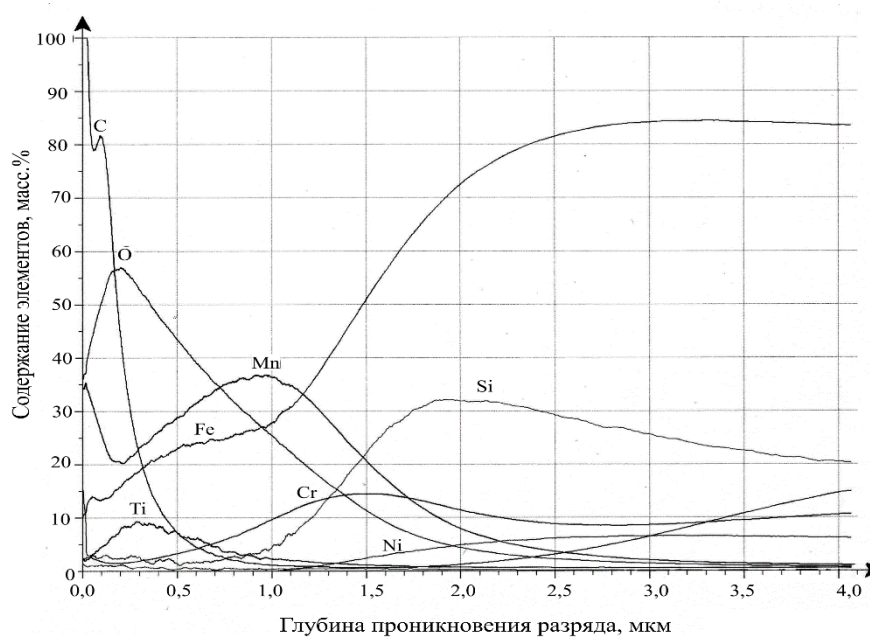
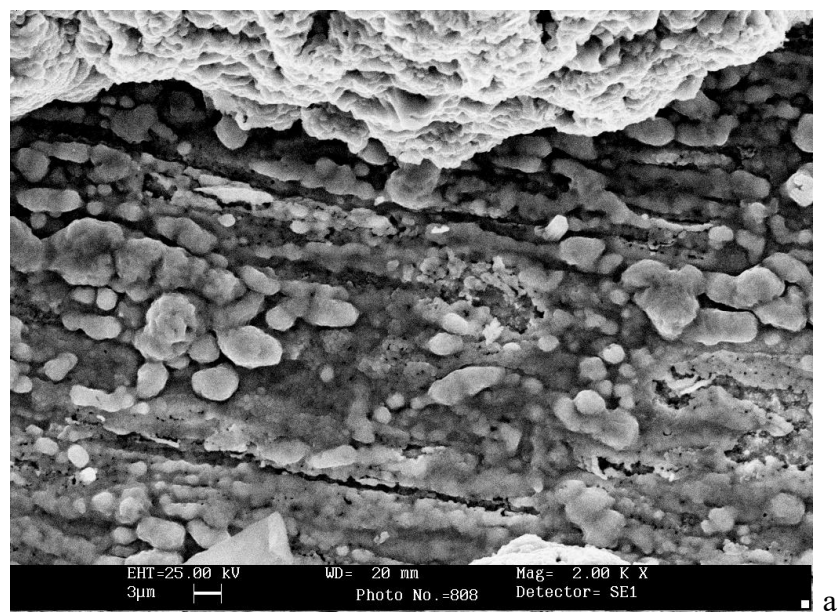


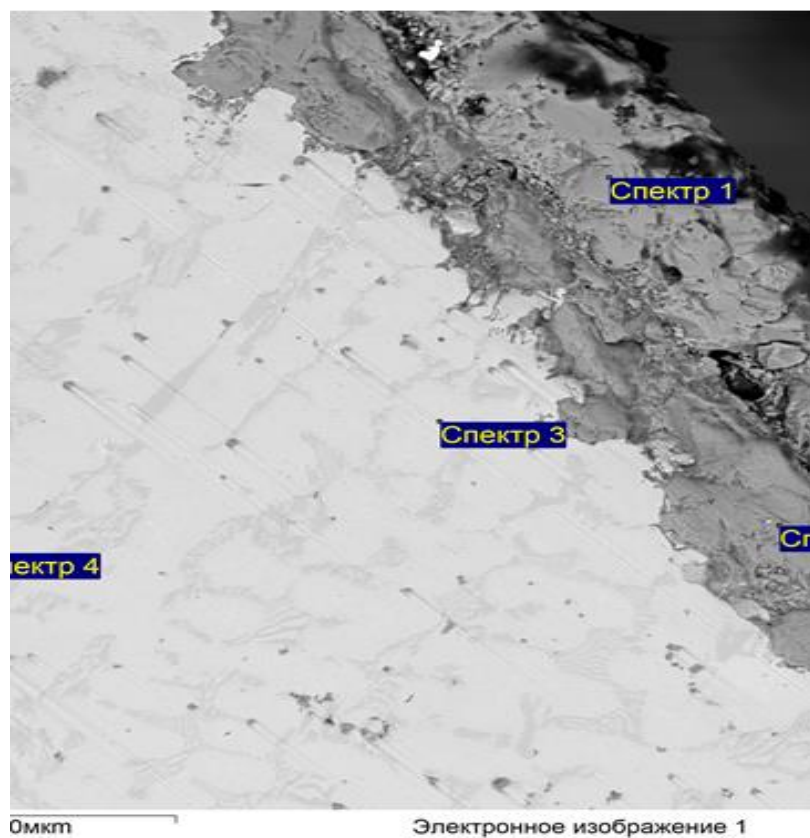
Рисунок 2.6 – Химический состав оксидных слоев. Состав № 2.

Масштаб шкалы «Содержание элементов, мас. %»:

Fe – 100; Cr – 100; C – 10; Si – 10; Ni – 10; Mn – 100; O – 100; Ti – 10



a



б

Спектр	Содержание химических элементов, %							
	C	O	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Итого
Спектр 1	4,56	35,04		0,47	9,45	50,47		100,00
Спектр 2	9,03	27,18	0,34	20,47	2,04	29,51	11,43	100,00

Рисунок 2.7 – Микроструктура окисленной поверхности (а), $\times 2000$ и химический состав оксидных слоев (б): спектр 1 и спектр 2 чугуна состава № 2

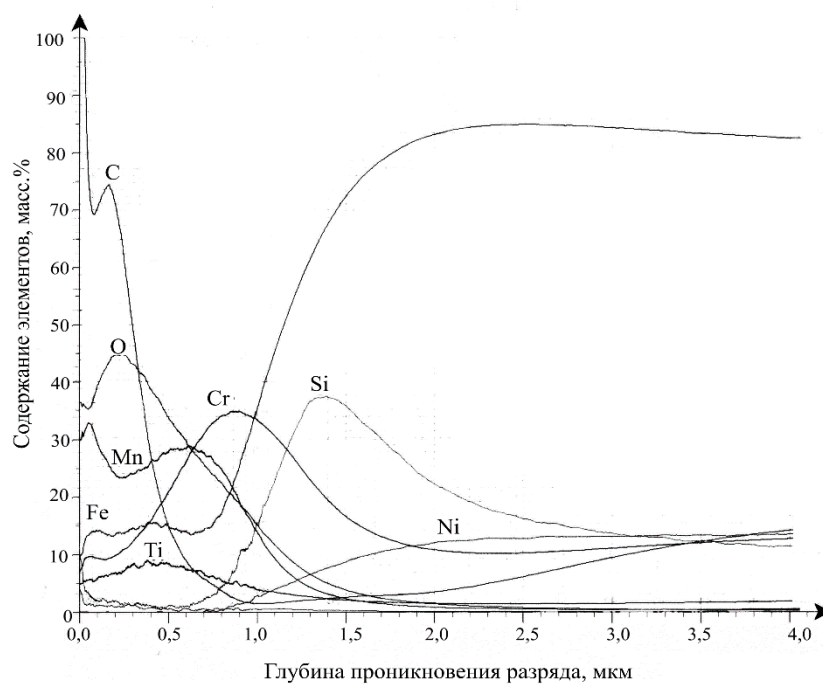


Рисунок 2.8 – Химический состав оксидных слоев. Состав № 5.

Масштаб шкалы «Содержание элементов, мас. %»:

Fe – 100; Cr – 100; C – 10; Si – 10; Ni – 10; Mn – 100; O – 100; Ti – 10

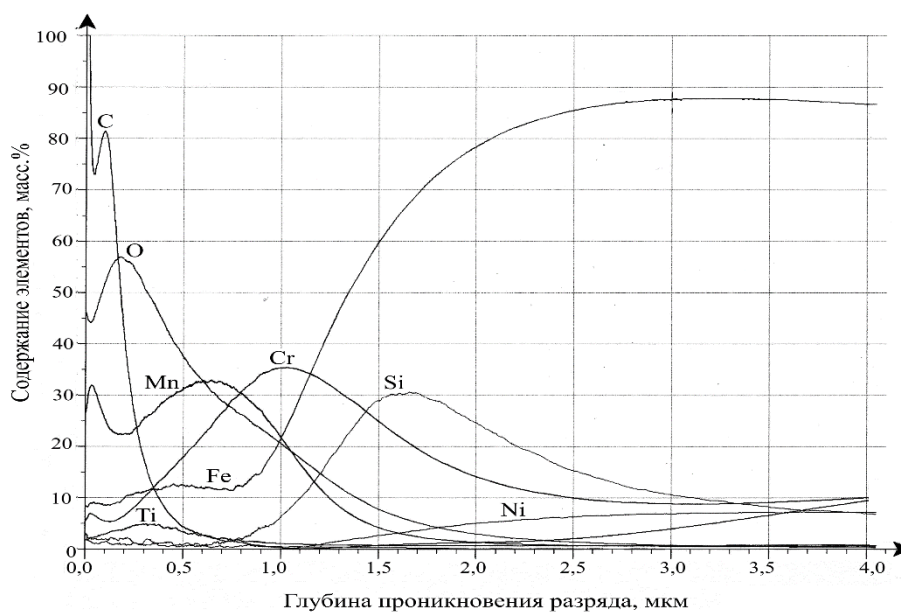
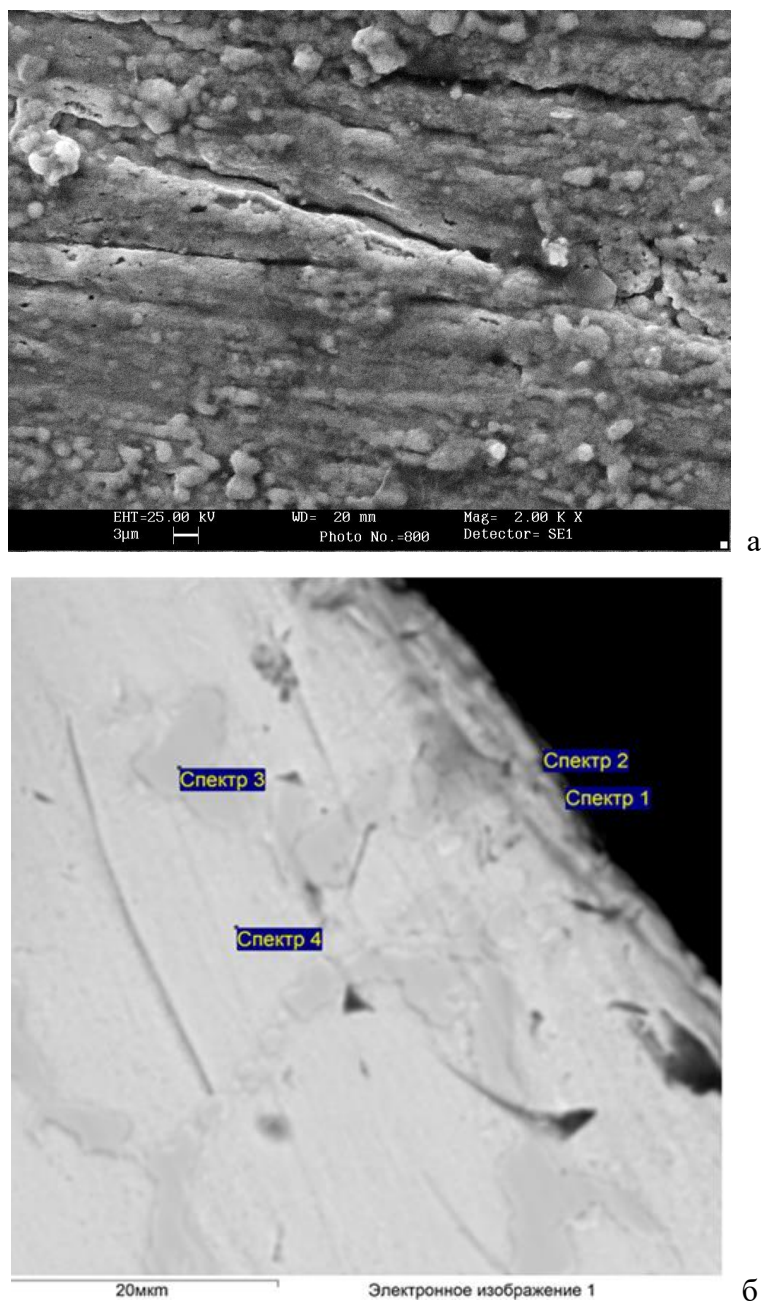


Рисунок 2.9 – Химический состав оксидных слоев. Состав № 7.

Масштаб шкалы «Содержание элементов, мас. %»:

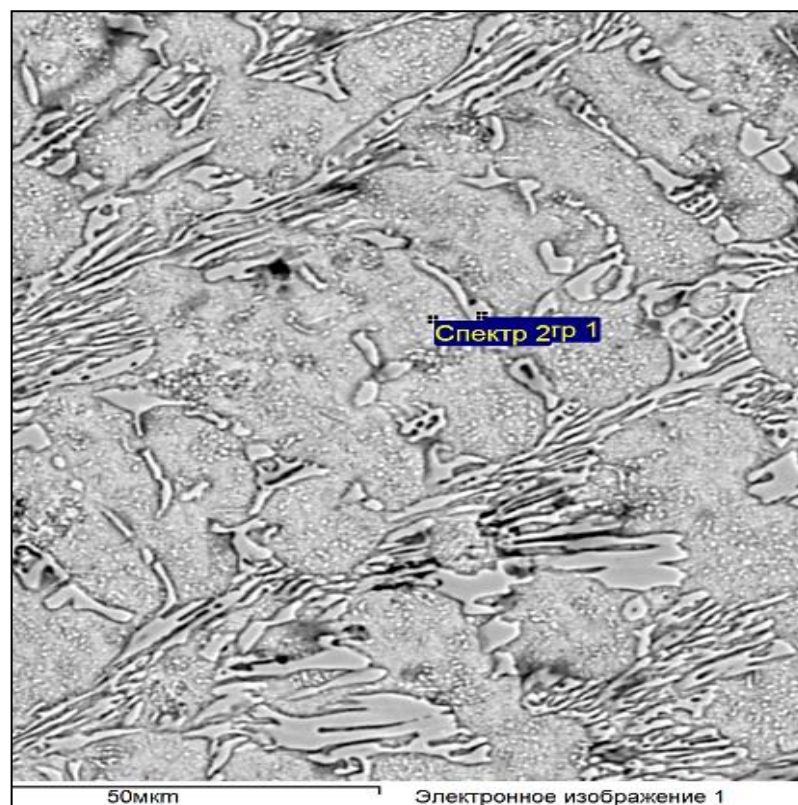
Fe – 100; Cr – 100; C – 10; Si – 10; Ni – 10; Mn – 100; O – 100; Ti – 10



Спектр	Содержание химических элементов, %			
	О	Cr	Mn	Fe
Спектр 1	6,88	45,17	7,05	25,22
Спектр 2	6,42	54,11	2,79	30,86
Спектр 3	-	54,11	2,79	30,86
Спектр 4	-	14,25	2,52	71,66

Рисунок 2.10 – Микроструктура окисленной поверхности (а), $\times 2000$
и химический состав оксидных слоев (б) исследованных чугунов состава № 5

В металлической основе в результате выдержки при 800°C образовались частицы карбидов M_{23}C_6 (рисунок 2.11), легирующие элементы перешли в карбидную фазу, содержание хрома в аустените снизилось до 8,51–10,66% (в литом состоянии количество хрома в аустените составляет 13–14%). Ростоустойчивость чугунов составляет 0,16–0,42%.



Спектр	Содержание химических элементов, %							
	C	O	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni
Спектр 1	10,66	3,04		0,44	35,64	5,07	45,15	
Спектр 2	8,51	2,12	0,73		10,47	3,47	73,96	0,73

Рисунок 2.11 – Вторичные карбиды в структуре чугунов и химический состав карбидов $(Cr, Fe, Mn)_7C_3$ (спектр 1) и аустенита (спектр 2)

Методом микрорентгеноспектрального анализа было определено распределение элементов в локальных участках окисленной поверхности (рисунок 2.12).

Первичная литая структура чугунов при одном и том же химическом составе сильно влияет на строение оксидных слоев (рисунки 2.12, 2.13). При этом обнаруживается эффект наследования оксидными слоями первичной литой структуры чугуна (участок 1 соответствует эвтектике; 2 – дендритам аустенита; 3 – карбиду TiC); состав оксидной пленки зависит от распределения элементов в поверхностном слое чугунов (см. рисунок 2.12). На карбидах TiC формируется оксидная пленка с содержанием титана 39,6%, на эвтектике с содержанием хрома – 25,84% и марганца – 21,98%, в пленке, образовавшейся на дендритах аустенита, хрома – 16,06% и марганца – 27,49%. Таким образом, окалиностойкость зависит не только от химического состава сплава, но и от особенностей его структуры (литье в кокиль и ПГФ), так как изменение скорости охлаждения при затвердевании влияет на количество и плотность эвтектики, химический состав металлической основы, карбидов и эвтектики.

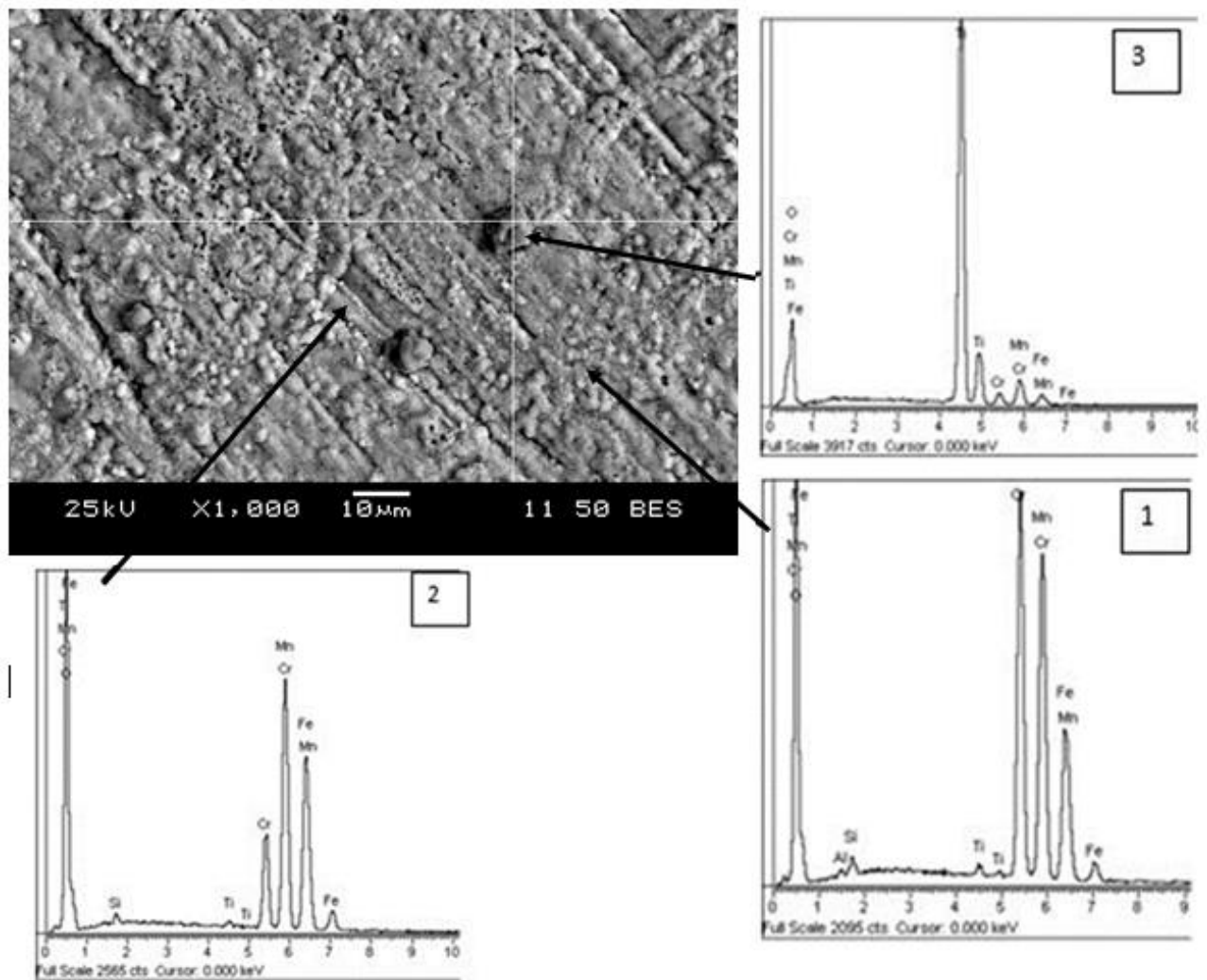


Рисунок 2.12 – Микроструктура поверхности оксидного слоя

и МРСА фрагментов полей зрения, масс. %:

1 – Ti – 0,48, Cr – 25,84, Mn – 21,98, Fe – 15,39;

2 – Ti – 0,19, Cr – 16,06, Mn – 27,49, Fe – 14,01;

3 – Ti – 39,6, Cr – 1,6, Mn – 4,1, Fe – 1,55

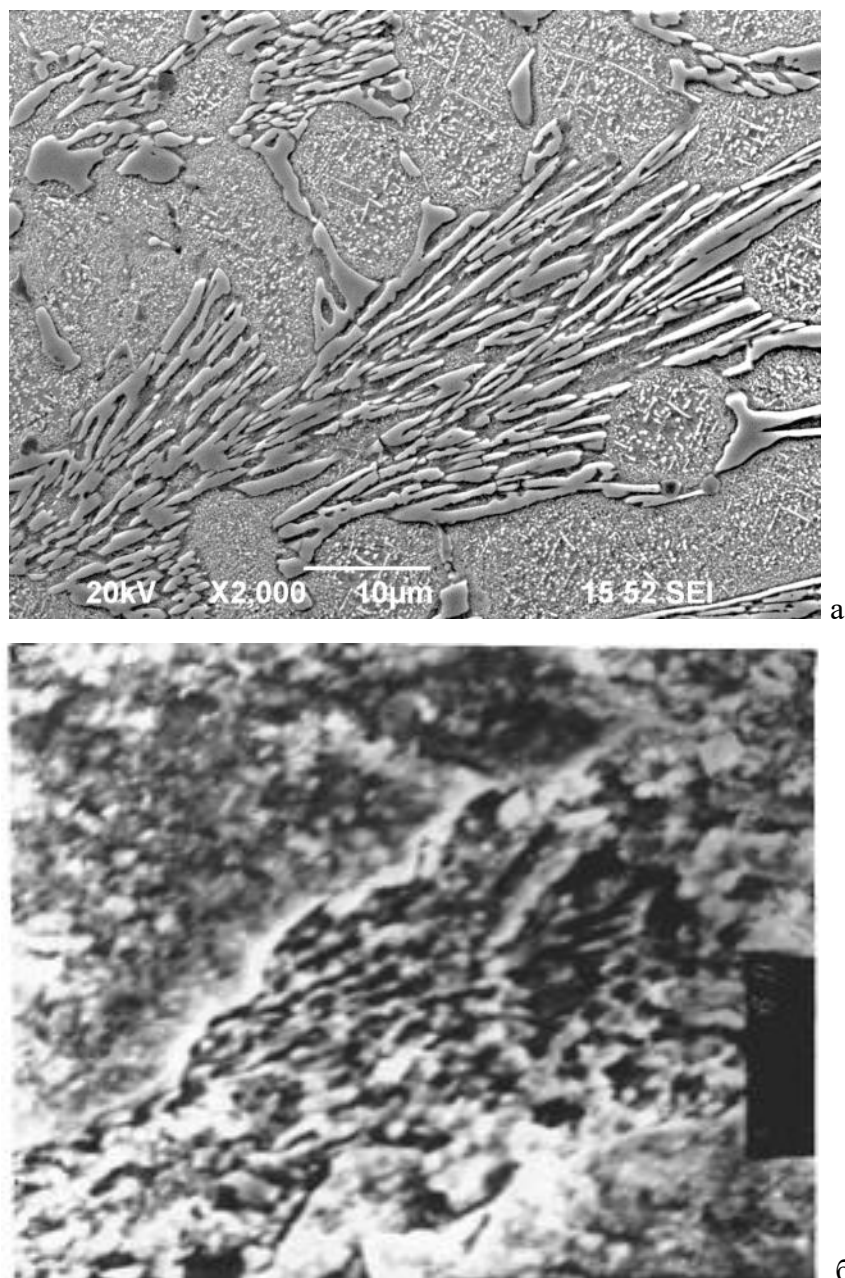


Рисунок 2.13 – Микроструктура образца № 5, сухая ПГФ в литом состоянии (а); микроструктура окисленной поверхности образца, после высокотемпературной выдержки при 800°C (б). Окислы пластинчатой формы наследуют структуру эвтектики

Оксидная пленка повторяет по форме структуру сплава, в ней присутствуют участки пластинчатой формы, они наследуют структуру эвтектики, также есть участки, соответствующие дендритам твердого раствора.

После обработки результатов дробного факторного эксперимента получили адекватные математические зависимости твердости (HRC), коэффициента относительной износостойкости ($K_{и}$), показателя окалиностойкости (Δm^{800}) и ростоустойчивости (L) экспериментальных сплавов от химического состава:

$$HRC_{\text{сух}} = 45,2 + 1,7 X_1 + 0,2 X_2 + 0,8 X_3 - 0,2 X_4 - 0,2 X_5 \quad (2.1)$$

$$(F_{\text{расч}} = 0,35, F_{\text{табл}} = 3,63);$$

$$HRC_{\text{сыр}} = 44,9 + 2,4 X_1 - 0,5 X_2 + 1,4 X_3 - 0,7 X_4 - 0,2 X_5 \quad (2.2)$$

$$(F_{\text{расч}} = 0,02, F_{\text{табл}} = 3,63);$$

$$HRC_{\text{кок}} = 48,6 + 2,1 X_1 + 0,4 X_2 + 1,3 X_3 - 0,1 X_4 - 0,3 X_5 \quad (2.3)$$

$$(F_{\text{расч}} = 0,028, F_{\text{табл}} = 3,63);$$

$$K_{\text{и сух}} = 4,01 + 0,16 X_1 - 0,18 X_2 - 0,31 X_3 - 0,39 X_4 + 0,14 X_5 \quad (2.4)$$

$$(F_{\text{расч}} = 0,04, F_{\text{табл}} = 3,63);$$

$$K_{\text{и сыр}} = 5,1 + 0,11 X_1 - 0,14 X_2 - 0,06 X_4 + 0,31 X_5 \quad (2.5)$$

$$(F_{\text{расч}} = 0,05, F_{\text{табл}} = 3,24);$$

$$K_{\text{и кок}} = 7,3 + 0,71 X_1 - 0,6 X_2 + 1,1 X_3 + 0,06 X_4 + 0,36 X_5 \quad (2.6)$$

$$(F_{\text{расч}} = 0,63, F_{\text{табл}} = 3,63);$$

$$\Delta m^{800}_{\text{сух}} = 0,028 + 0,0006 X_1 - 0,0004 X_2 - 0,004 X_3 - 0,0006 X_4 - 0,003 X_5 \quad (2.7)$$

$$(F_{\text{расч}} = 0,23, F_{\text{табл}} = 3,63);$$

$$\Delta m^{800}_{\text{сыр}} = 0,03 + 0,004 X_1 - 0,003 X_2 - 0,01 X_3 + 0,002 X_4 - 0,003 X_5 \quad (2.8)$$

$$(F_{\text{расч}} = 0,23, F_{\text{табл}} = 3,63);$$

$$\Delta m^{800}_{\text{кок}} = 0,029 + 0,004 X_1 - 0,0001 X_2 + 0,0001 X_3 - 0,006 X_4 + 0,002 X_5 \quad (2.9)$$

$$(F_{\text{расч}} = 0,001, F_{\text{табл}} = 3,63);$$

$$L_{\text{сух}} = 0,2 + 0,01 X_1 + 0,01 X_2 + 0,01 X_3 + 0,01 X_4 - 0,01 X_5 \quad (2.10)$$

$$(F_{\text{расч}} = 0,61, F_{\text{табл}} = 3,63);$$

$$L_{\text{сыр}} = 0,2 + 0,01 X_1 + 0,003 X_2 + 0,01 X_3 + 0,02 X_4 - 0,01 X_5 \quad (2.11)$$

$$(F_{\text{расч}} = 0,36, F_{\text{табл}} = 3,63).$$

Полученные математические уравнения реально отражают физику явлений и описывают связь механических и специальных свойств с химическим составом сплавов в зависимости от условий охлаждения: толщиной стенок, массой и размерами отливки. Статистически обосновано влияние химического состава сплавов на твердость, износостойкость, окалиностойкость и ростоустойчивость.

Используя полученные математические зависимости, а также нейросетевую программу «Модель», были определены весовые коэффициенты и ряды влияния легирующих элементов на свойства экспериментальных чугунов. По силе влияния на твердость (а), износостойкость (б), окалиностойкость (в) и ростоустойчивость (г) легирующие элементы можно расположить в следующие ряды, в порядке уменьшения:

ПГФ сухая	ПГФ сырая	кокиль
а) $C \rightarrow Cr \rightarrow Mn \rightarrow Ti \rightarrow Ni$; 0,75 0,13 0,05 0,04 0,03	$C \rightarrow Cr \rightarrow Ni \rightarrow Mn \rightarrow Ti$; 0,41 0,17 0,16 0,14 0,11	$C \rightarrow Mn \rightarrow Cr \rightarrow Ti \rightarrow Ni$; 0,42 0,2 0,14 0,13 0,12
б) $C \rightarrow Cr \rightarrow Ti \rightarrow Mn \rightarrow Ni$; 0,72 0,15 0,08 0,045 0,043	$Cr \rightarrow Ti \rightarrow C \rightarrow Mn \rightarrow Ni$; 0,34 0,2 0,16 0,15 0,14	$C \rightarrow Cr \rightarrow Ni \rightarrow Ti \rightarrow Mn$; 0,34 0,22 0,19 0,16 0,1
в) $Cr \rightarrow C \rightarrow Ni \rightarrow Mn \rightarrow Ti$; 0,45 0,19 0,17 0,12 0,08	$Cr \rightarrow Mn \rightarrow Ti \rightarrow C \rightarrow Ni$; 0,27 0,26 0,25 0,21 0,02	$Cr \rightarrow Ti \rightarrow Ni \rightarrow Mn \rightarrow C$; 0,52 0,2 0,15 0,065 0,06
г) $Ni \rightarrow Ti \rightarrow Mn \rightarrow Cr \rightarrow C$; 0,33 0,23 0,2 0,12 0,11	$Ti \rightarrow Ni \rightarrow Cr \rightarrow Mn \rightarrow C$; 0,28 0,22 0,18 0,17 0,16	

При повышении скорости охлаждения сплавов при затвердевании усиливается влияние марганца и никеля на твердость в 4 раза, титана в 3 раза, снижается влияние углерода в 1,8 раза, влияние хрома меняется незначительно. Увеличивается влияние хрома на износостойкость сплавов в 1,5 раза, никеля в 4 раза, титана и марганца в 2 раза, снижается влияние углерода в 2 раза. Возрастает сила влияния титана в 2,5 и хрома на 15% на показатель окалиностойкости, снижается влияние углерода в 7,5 раз, марганца в 2 раза и незначительно никеля. При увеличении скорости охлаждения влияние химических элементов на ростоустойчивость незначительное.

С увеличением скорости охлаждения при затвердевании снижается влияние углерода на твердость, износостойкость и окалиностойкость. Повышение скорости охлаждения приводит к росту количества карбидной фазы и металлическая основа обедняется хромом, что приводит к возрастанию потери массы образца, а, следовательно, к снижению окалиностойкости. Поэтому для поддержания твердости, износостойкости и окалиностойкости на том уровне, который был у образцов в сухой форме, нужно снижать содержание углерода в сплаве при заливке в кокиль.

Рассмотрим влияние химических элементов на ростоустойчивость исследованных сплавов. При заливке в сухую форму никель и марганец обеспечивают стабильную аустенитную основу, а титан приводит к образованию стойких карбидов TiC . Углерод и хром при температуре испытаний приводят к образованию вторичных карбидов хрома, что снижает ростоустойчивость.

Таким образом, меняя условия охлаждения, можно корректировать химический состав сплавов, обеспечивающий определенный фазовый состав, структуру и свойства применительно к определенным условиям работы.

Оптимизацию химического состава проводили с помощью метода крутого восхождения [179, 220-223]. Для этого использовали математические зависимости, полученные при проведении ДФЭ (формулы (2.1)-(2.11)). Оптимизацию химических составов проводили по наибольшей износостойкости, окалиностойкости и ростоустойчивости.

Оптимальный состав жароизносостойкого хромомарганцевого чугуна следующий, мас. %: 2,1–2,2 С; 4,5–5,0 Мп; 18,0–19,0 Сr; 1,0–1,2 Ni; 0,4–0,5 Ti. При этом оптимальный состав должен содержать технологическую добавку Si 0,4–0,6% [216, 224]. Микроструктура чугуна оптимального состава представлена на рисунке 2.14.

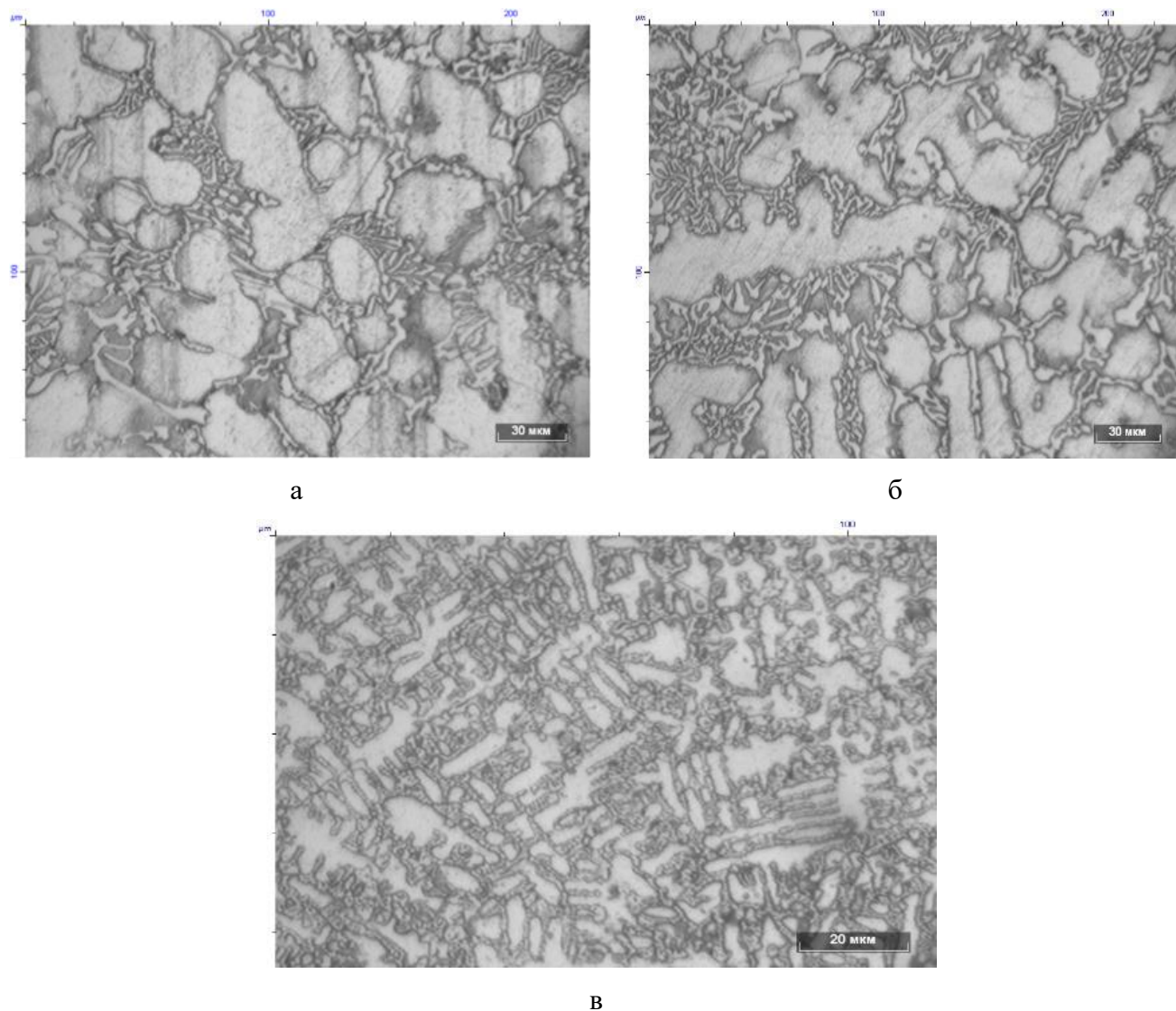


Рисунок 2.14 – Микроструктуры чугунов оптимального состава, залитого в сухую ПГФ (а), сырую ПГФ (б), $\times 500$ и кокиль (в), $\times 1000$

Результаты исследования морфологии первичных карбидов MC в зависимости от скорости охлаждения сплава (объемной доли карбидов MC (V_{MeC}), длины, площади, среднего диаметра карбидов, расстояния между ними и фактора формы приведены в таблице 2.6. Фактор формы или фактор компактности F – это отношение периметра частиц к их площади. Исследование НВ (частиц, карбидов) проводили с помощью анализатора изображений Thixomet PRO нарастающим итогом от поля к полю в соответствии со стандартом ASTM E 1245.

Таблица 2.6 – Влияние скорости охлаждения на параметры карбидов МС

Тип формы	Параметры карбидной фазы МС				
	Объёмная доля V_{MeC} , %	Площадь S , μm^2	Расстояние между карбидами, μm	Средний диаметр, μm	Фактор формы F
Сухая	1,33	1,7	154	11,2	0,49
Сырая	1,17	1,66	178	9,8	0,50
Кокиль	1,11	1,1	190	8,5	0,55

Титан расходуется на карбиды перед началом кристаллизации основных структурных составляющих чугуна и может принимать участие в процессе структурообразования лишь в качестве инокулирующего модификатора. Карбиды TiC – мелкие включения октаэдрической формы, имеют розоватую окраску. Они оттесняются растущими дендритами аустенита и располагаются в объемах жидкости, затвердевающих последними, и будут располагаться в междуветвиях дендритов аустенита (рисунок 2.15).

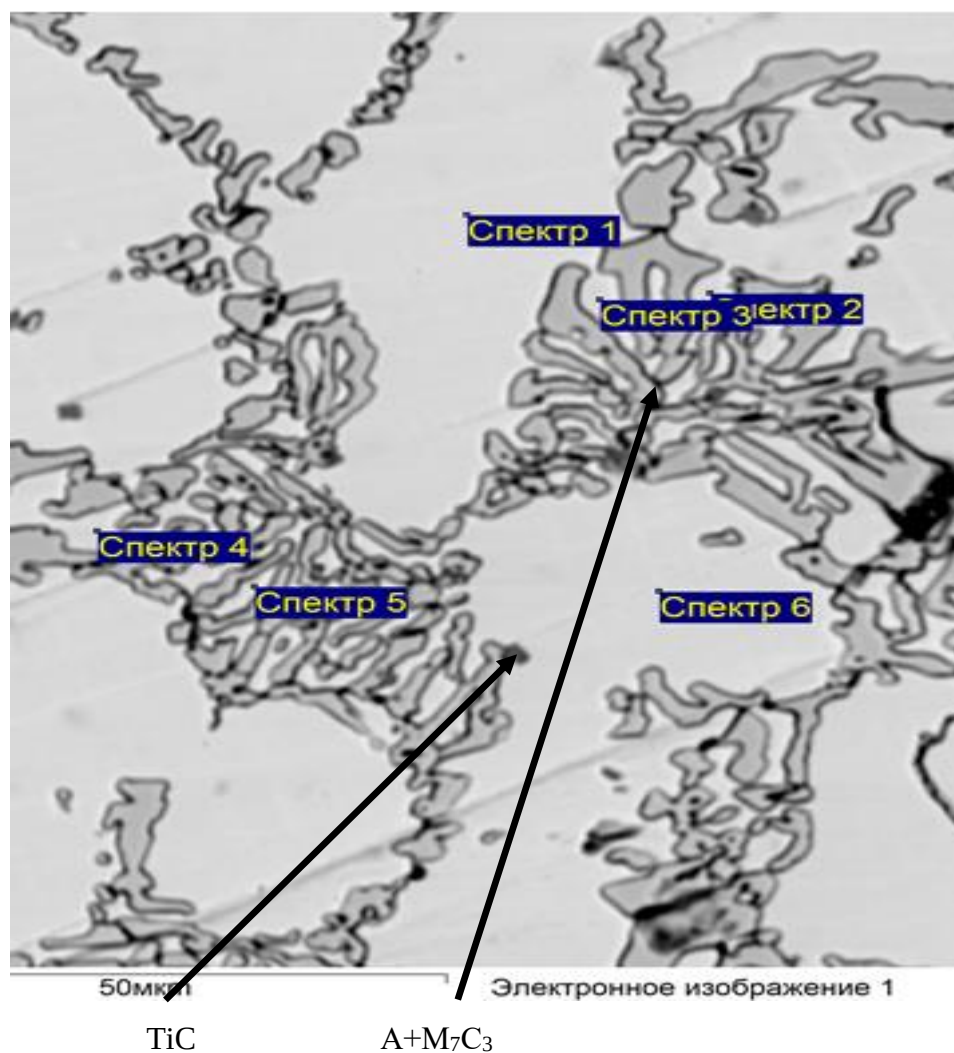


Рисунок 2.15 – Двойная эвтектика $A+M_7C_3$ розеточного строения и карбонитриды титана $Ti(C, N)$

При увеличении скорости охлаждения снижается объемная доля первичных карбидов TiC , их длина, площадь и средний диаметр, а расстояние между ними возрастает со 154 до 190 мкм. Фактор формы возрастает, карбиды становятся более компактными и надежно удерживаются металлической основой при изнашивании. Износостойкость повышается.

Дендриты твердого раствора, образующиеся в процессе кристаллизации чугуновой отливки, претерпевают трансформации, увеличивая свои первоначальные размеры в несколько раз. Это огрубление всегда оказывает отрицательное воздействие, снижая механические и эксплуатационные свойства чугунов. Разветвленность дендритов также неблагоприятна тем, что увеличивается химическая неоднородность в межосевых участках дендрита, что приводит к снижению жаростойкости сплава [87, 92].

Для количественной оценки дендритной структуры применяют следующие параметры: дисперсность дендритной структуры δ , размеры осей дендритов (длина ℓ и ширина β дендритов), расстояние между дендритными осями второго порядка λ_2 , средняя площадь S , средний диаметр дендритов, толщина дендритных ветвей, фактор формы [92, 225–228]. Дисперсность дендритной структуры δ оценивали величиной, обратной расстоянию между осями второго порядка λ_2 [229]. При подсчете ширины дендритов β измеряются дендритные оси низших порядков, изменение размеров которых определяет изменение дендритной структуры в целом. Для получения достоверных результатов измерения проводили тотально на всей площади образца с помощью панорамных исследований при увеличении 50 крат, результаты представлены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Влияние скорости охлаждения на параметры дендритов аустенита

Тип формы	Параметры дендритной структуры						
	S , мкм ²	ℓ , мкм	β , мкм	V , %	λ_2 , мкм	F	δ , 1/мкм
Сухая	2235	212	10,1	46	5,2-6,2	0,29	0,17
Сырая	1793	165	9,33	44	4,3-5,5	0,31	0,41
Кокиль	95	49	2,38	42,6	1,1-1,3	0,35	0,83

Увеличение скорости охлаждения влияет на формирование дендритов. Чем больше скорость охлаждения, тем тоньше оси дендритов, меньше расстояния между ними. Измельчение внутреннего строения дендритов (малые размеры дендритных ячеек) сопровождается заметным улучшением механических свойств сплава. Скорость охлаждения влияет не только на междендритные расстояния, но и на любые диффузионно-контролируемые процессы, в том числе на процессы зарождения и роста фаз в жидком и твердом состояниях. Дисперсность фазовых составляющих более чувствительна к химическому составу сплава, чем размер дендритной ячейки, так как определяется диффузией в твердом состоянии, существенно зависящей от соотношения легирующих элементов в сплаве, в отличие от коэффициента диффузии в расплаве [225, 226].

Применение предлагаемых критериев позволяет не только количественно оценить дендритную структуру, но и ввести понятие «степень модифицирования», то есть относительное (например, в процентах) изменение каждого критерия в модифицированном слитке по сравнению с не модифицированным слитком [230].

С увеличением скорости охлаждения растет дисперсность дендритной структуры, повышается фактор формы дендритов. Они становятся менее разветвленными. Объемная доля дендритов аустенита снижается, следовательно, растет объемная доля аустенитно-хромистокарбидной эвтектики. В поперечном сечении колония $A+M_7C_3$ имеет розеточную форму (см. рисунок 2.15). Аустенит выступает в качестве ведомой фазы, ведущая фаза – карбиды M_7C_3 . Форма эвтектических колоний, которые беспрепятственно растут в жидкости, повторяет форму структурно-свободных карбидных кристаллов. Колонии сферолитной эвтектики $A+M_7C_3$ формируются на базовом кристалле карбида [74].

Проведен количественный анализ карбидной фазы $(Fe, Cr, Mn)_7C_3$ (таблица 2.8). Свойства чугуна оптимального состава представлены в таблице 2.9. Приведен химический состав фаз (таблица 2.10).

Таблица 2.8 – Количественный анализ комплексных карбидов $(Fe, Cr, Mn)_7C_3$

Тип формы	Объемная доля карбидов, %	Длина карбидов L, мкм	Площадь карбидов A, мкм ²	Расстояние между карбидами, мкм
Сухая	25	6,71	16	8,6
Сырая	26	7,54	15	9,0
Кокиль	31	3,85	4,5	3,7

Таблица 2.9 – Свойства чугуна оптимального состава

К _и , ед.	HRC, ед.	HV _{эвт} , МПа	Δm^{800} , г/м ² ч	L, %
4,5/4,8/5,0*	42/43/44	6970/6270/5500	0,08/0,1/0,07	0,16/0,17

* Сухая ПГФ/сырая ПГФ/кокиль

Таблица 2.10 – Химический состав фаз

Химический элемент	Эвтектические карбиды		Металлическая основа	
	$0_{\text{сух}}^*$	$0_{\text{кок}}$	$0_{\text{сух}}$	$0_{\text{кок}}$
Cr	52,52	41,61	13,06	14,50
Mn	3,95	5,12	3,72	4,51
Fe	31,44	39,51	75,87	74,05
Si	-	-	1,36	1,02
Ni	-	-	1,13	0,93
Ti	0,29	0,81	-	-

* $0_{\text{сух}}$ – оптимальный состав, залитый в сухую ПГФ, $0_{\text{кок}}$ – он же, залитый в кокиль.

С увеличением скорости охлаждения (заливка в кокиль) происходит повышение твердости и износостойкости [217, 230, 231]. Это можно объяснить тем, что растет дисперсность и объемная доля аустенитохромистокарбидной эвтектики: снижается площадь, длина карбидов и расстояние между ними; объемная доля карбидов увеличивается, снижаются количество и размеры дендритов первичного аустенита.

При увеличении скорости охлаждения чугунов (от сухой ПГФ до кокиля) изменяется химический состав фаз (значения содержания химических элементов в фазах были рассчитаны как среднее из более чем 30 измерений). В ходе кристаллизации происходит перераспределение хрома, большая его часть входит в состав карбидной фазы. В металлической основе увеличивается содержание хрома и марганца на 1,44 и 0,79% соответственно, снижается содержание никеля от 1,13 (ПГФ) до 0,93% (кокиль) и железа примерно на 2,0%. В карбидах понижается содержание хрома от 52,5 до 41,6%, содержание марганца и железа возрастает на 1,17 и 8% соответственно.

В эвтектических карбидах присутствует титан, с ростом скорости охлаждения его количество растет в 2,8 раза, что способствует повышению микротвердости эвтектики (см. таблицу 2.10). Такие изменения химического состава фаз определяют повышение окалиностойкости при термокинетическом воздействии в процессе охлаждения в литейной форме.

В процессе испытаний оптимального состава на окалиностойкость при температуре 800°C происходит выделение высокодисперсных комплексных карбидов из пересыщенного твердого раствора аустенита, который в результате обедняется углеродом и легирующими элементами (рисунок 2.16).

Объемная доля комплексных карбидов увеличивается от 22 до 35%, что свидетельствует о температурной неустойчивости карбидов данного типа предположительно из-за легирования сплава марганцем, при этом происходит разрыв и утонение эвтектики.

Микроструктура оксидной пленки представлена на рисунке 2.17, пленка покрывает всю поверхность металла и имеет различную толщину, средняя толщина пленки 20,4 мкм.

Методом спектрального анализа определили распределение элементов по глубине оксидных слоев (таблицы 2.11, 2.12, рисунок 2.18).

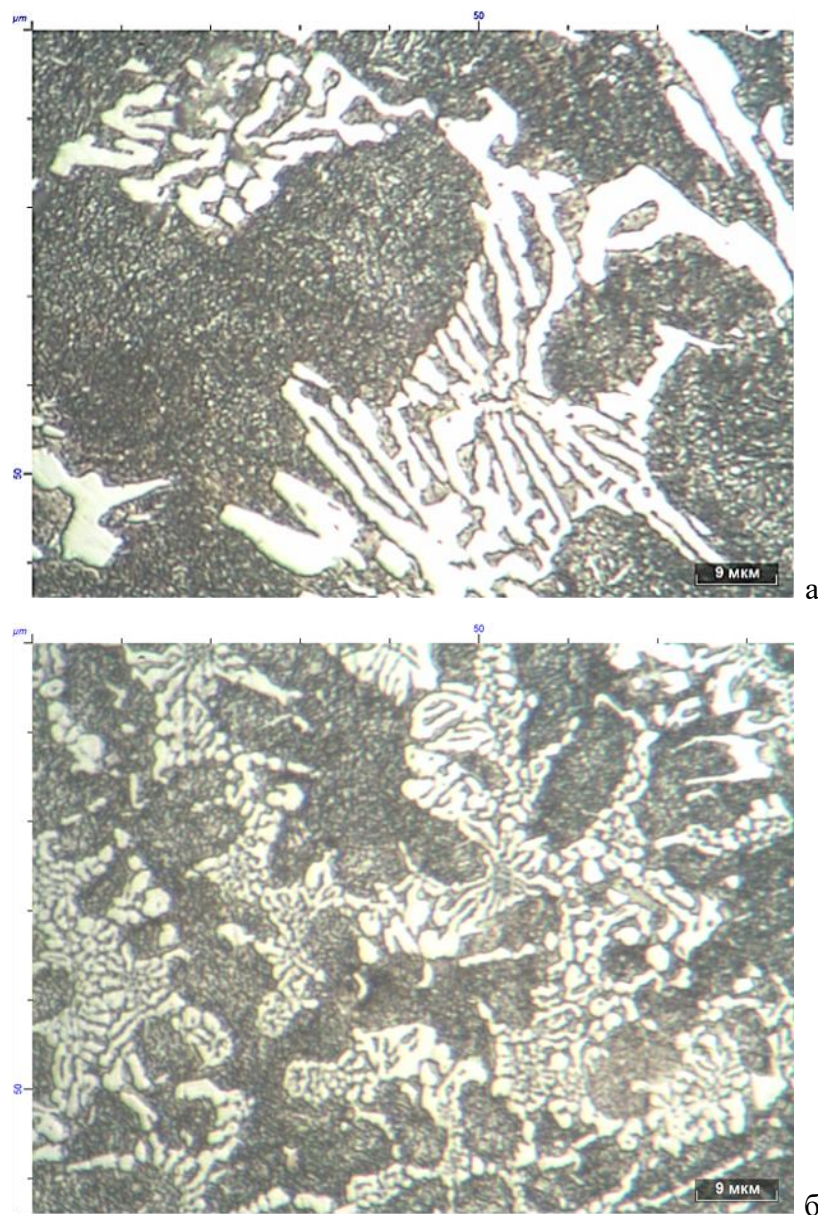


Рисунок 2.16 – Микроструктура чугуна оптимального состава, залитого в сухую ПГФ (а) и кокиль (б) после испытаний на жаростойкость при 800°C

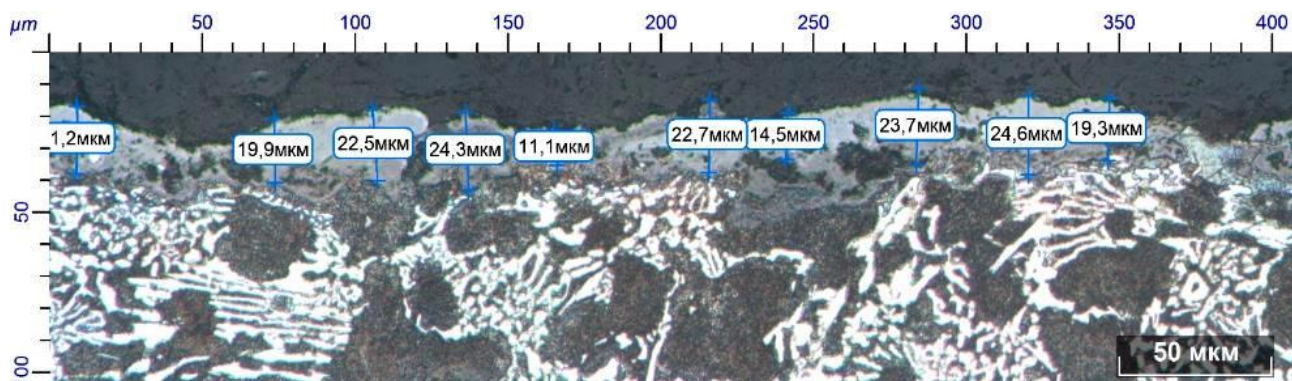


Рисунок 2.17 – Панорамное изображение микроструктуры оксидной пленки чугуна оптимального состава с определением ее толщины

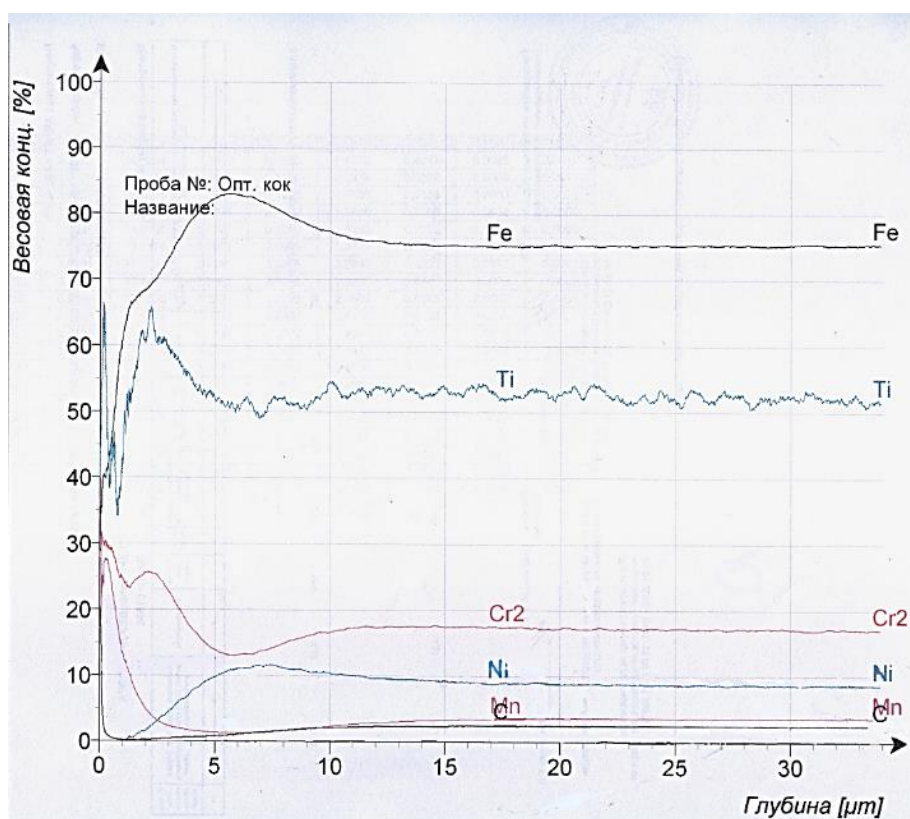


Рисунок 2.18 – Химический состав оксидных слоев чугуна оптимального состава.

Масштаб шкалы «Содержание элементов, мас. %»:

Fe – 100; Cr – 100; C – 100; Ti – 1; Ni – 10; Mn – 100

Таблица 2.11 – Распределение химических элементов по глубине оксидных слоев, %

Глубина, мкм	Mn	Cr	Ti	Fe	C	Ni
1,7	17,7	30,8	0,48	53,3	1,58	0,015
3,5	3,63	24,2	0,6	70,8	0,3	0,3
5	1,6	16,6	0,54	80	0,65	0,8
8,5	1,5	14,4	0,5	81	1,54	1,13

Таблица 2.12 – Максимальная концентрация химических элементов по глубине оксидных слоев

Параметр	Химический элемент, %					
	C	Cr	Mn	Ni	Ti	Fe
Максимальная концентрация, %	2,4	26,8	17,7	1,13	0,6	83
Глубина слоя, мкм	17	1,7	1,7	8,5	3	7

Содержание элементов меняется от поверхности в глубину оксидного слоя, максимальные концентрации элементов находятся на разной глубине: содержание Mn в поверхности оксидного слоя на глубине 1,7 мкм – 17,7%, на расстоянии 8,5 мкм от поверхности – 1,5%, так как оксиды Mn участвуют в формировании внешних слоев оксидной пленки. Концентрация хрома в поверхности оксидной пленки – 30,8%, на расстоянии от поверхности 8,5 мкм падает до 14,4%, поскольку оксиды шпинельного типа формируют внешний слой

пленки. Содержание Fe увеличивается от 53,3% на поверхности (1,7 мкм) до 81% на глубине 8,5 мкм. Начиная с глубины 20 мкм, содержание элементов выходит на постоянную концентрацию.

Оксидная пленка состоит из нескольких типов соединений, имеет различную толщину и химический состав (рисунки 2.19, 2.20).

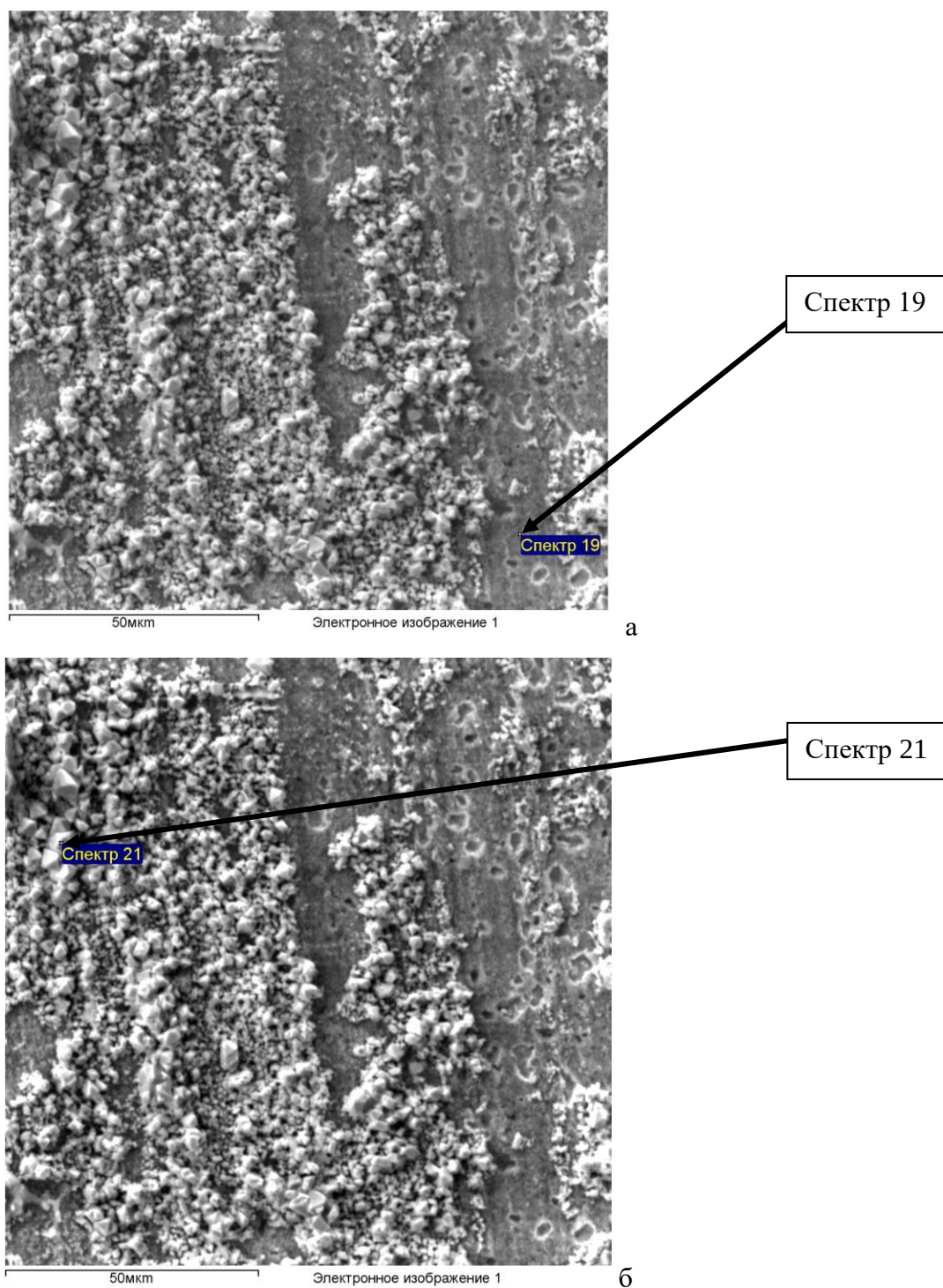


Рисунок 2.19 – Микроструктура поверхности оксидного слоя и результаты МРСКА

фрагментов полей зрения, мас. %:

а – спектр 19: Cr – 35,6%, Mn – 6,05%;

б – спектр 21: Cr – 36,9%, Mn – 31,5%, $\times 2000$

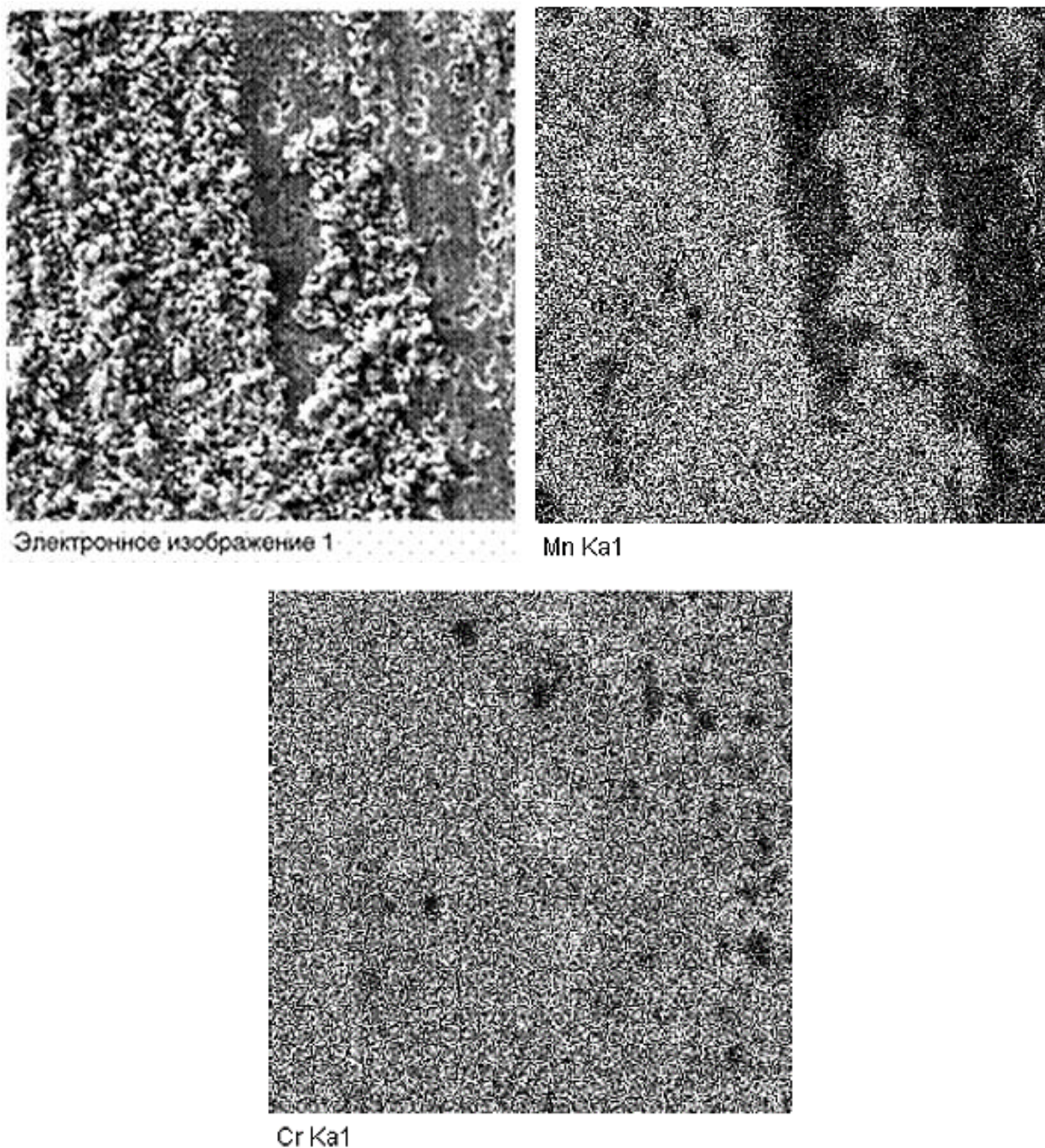


Рисунок 2.20 – Микрофотография окисленной поверхности чугуна ИЧ 220Х18Г4НТ
и поэлементное картирование, $\times 2000$

Внешний слой оксидных слоев сильно обогащен марганцем, он оказывает отрицательное влияние на окалиностойкость. Марганец, имеющий более высокое сродство к кислороду, чем железо, обладает большей диффузионной подвижностью в γ -железе, чем хром. Он в больших количествах попадает в окалину, но не образует на поверхности чугуна собственных оксидов, которые обладают защитными свойствами. Входя в состав образующихся в оксидной пленке фаз типа шпинели, марганец увеличивает параметр кристаллической решетки, ослабляет силы межатомной связи и, таким образом, увеличивает проницаемость окалины, которая не обладает

защитными свойствами уже при не слишком высоких температурах и снижает сопротивление металла окислению. При высоком содержании марганца в оксидной пленке толщина ее увеличивается, структура неоднородная, рыхлая. При низком содержании марганца оксидная пленка тонкая и плотная.

Выводы по главе 2

1. Для чугунов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti установлено, что фазовый состав представляет собой γ -фазу (аустенит), карбиды типа M_7C_3 и карбиды типа MC. Во всех сплавах формируется двойная эвтектика $A+M_7C_3$ розеточного строения и карбиды титана TiC.

При повышении содержания хрома и углерода в сплаве снижается температура начала кристаллизации первичных карбидов TiC, это приводит к изменению химического состава эвтектических карбидов M_7C_3 : в них снижается содержание хрома на 10%, возрастает содержание марганца и железа. Меняется количество легирующих элементов в металлической основе: она обогащается хромом и марганцем, содержание железа и никеля снижается, это приводит к повышению окалиностойкости сплавов, растет микротвердость основы и эвтектики. Чем больше хрома в сплаве, тем ниже содержание углерода в эвтектике $A+M_7C_3$.

Эвтектика $\gamma+(Fe, Cr, Mn)_7C_3$ имеет переменный химический состав, поскольку она кристаллизуется в интервале температур. В зависимости от состава сплава и условий охлаждения меняется количество карбидов в ней. При повышении скорости охлаждения сплавов растет дисперсность и объемная доля эвтектики $\gamma+(Fe, Cr, Mn)_7C_3$, увеличивается число карбидов M_7C_3 , повышается объемная доля этих карбидов в эвтектике. При заливке в кокиль увеличивается количество легирующих элементов в металлической матрице, что приводит к повышению ее микротвердости (с 4328 до 6512 МПа), микротвердости эвтектики (с 8501 до 12675 МПа), твердости на 2-5 ед. и износостойкости на 2-5 ед.

Влияние увеличения скорости охлаждения при затвердевании (от сухой ПГФ к кокилю) на окалиностойкость связано с изменением химического состава карбидов $(Cr, Fe, Mn)_7C_3$, аустенита и количественного соотношения фаз сплава.

Повышение содержания марганца в сплаве приводит к заметным изменениям химического состава карбидов M_7C_3 : в них снижается содержание железа и растет количество марганца и хрома (происходит замещение атомов Fe атомами Cr и Mn). За счет повышения процента Cr в карбидах происходит обеднение твердого раствора хромом в областях, примыкающих к карбидной эвтектике. В карбидах M_7C_3 растворяется от 30 до 50% железа. Увеличение содержания марганца более 4,5% приводит к обеднению металлической основы чугунов углеродом и хромом, что снижает жаро- и износостойкость.

2. Получены математические зависимости, описывающие связь химического состава, твердости, износостойкости и жаростойкости чугунов, кристаллизовавшихся с различными скоростями охлаждения, которые могут использоваться в качестве базы данных для выбора и разработки новых жароизносостойких сплавов. Также получены коэффициенты весового влияния легирующих элементов на параметры микроструктуры, механические и специальные свойства чугунов. Предложен оптимальный состав жароизносостойкого чугуна при следующем содержании компонентов, мас. %: 2,1-2,2 C; 4,5-5,0 Mn; 18,0-19,0 Cr; 1,0-1,2 Ni; 0,4-0,5 Ti.

3. Изучены фазовый состав оксидных слоев, структура поверхности оксидных слоев, распределение элементов между структурными составляющими сплава и на поверхности окисления. Исследован химический состав оксидных слоев чугунов. Установлено, что распределение элементов по глубине слоев определяется составом сплава и условиями охлаждения. Выявлены различные типы оксидных слоев чугуна после испытаний на окалинотойкость.

При содержании хрома в сплаве более 19% в оксидной пленке его концентрация более 30%, в результате на поверхности образуется плотная сплошная оксидная пленка, а глубина проникновения коррозии снижается. Марганец оказывает отрицательное влияние на окалинотойкость. При повышении содержания Mn в сплаве от 3,5 до 5% происходит увеличение его концентрации в поверхности оксидной пленки от 20–30 до 35–45%, при этом снижается окалинотойкость чугунов в 1,5–2,7 раз.

4. Показано, что первичная литая структура чугунов при одном и том же химическом составе влияет на строение оксидных слоев, а состав оксидной пленки зависит от распределения легирующих элементов в поверхностном слое чугунов. Поэтому окалинотойкость зависит не только от химического состава сплава, но и от условий охлаждения металла в форме, так как изменение скорости охлаждения при затвердевании влияет на количество и плотность эвтектики, химический состав металлической основы, карбидов и эвтектики.

5. Меняя условия охлаждения, можно корректировать химический состав сплавов, обеспечивающий определенный фазовый состав, структуру и свойства применительно к определенным условиям работы. Повышение скорости охлаждения приводит к росту количества карбидной фазы и металлическая основа обедняется хромом, что снижает окалинотойкость чугунов. Для поддержания твердости, износостойкости и окалинотойкости на том уровне, который был у чугунов, залитых в сухую форму, нужно снижать содержание углерода в сплавах при заливке в кокиль.

6. Определено влияние химических элементов на ростоустойчивость исследованных сплавов. При низкой скорости охлаждения никель и марганец обеспечивают стабильную

аустенитную основу, а титан приводит к образованию стойких карбидов TiC . Углерод и хром при температурах $800^{\circ}C$ образуют вторичные карбиды хрома, что снижает ростоустойчивость.

7. Для повышения специальных свойств чугунов системы $Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti$ на основании информационно-патентных исследований и литературного обзора были выбраны три пути:

- дополнительное легирование алюминием и ниобием по отдельности и совместно;
- микролегирование бором;
- модифицирование кальций-стронциевым карбонатом.

**Глава 3 ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СПЛАВА И УСЛОВИЙ
ОХЛАЖДЕНИЯ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ,
МЕХАНИЧЕСКИЕ И СПЕЦИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
КОМПЛЕКСНО-ЛЕГИРОВАННЫХ БЕЛЫХ ЧУГУНОВ СИСТЕМЫ Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti,
ДОПОЛНИТЕЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ АЛЮМИНИЕМ И НИОБИЕМ
РАЗДЕЛЬНО И СОВМЕСТНО**

На долговечность деталей существенно влияют процессы их взаимодействия с рабочей средой. Протекают процессы внутреннего и наружного окисления чугуна, необратимого увеличения объема отливки (роста). В результате роста может происходить коробление, растрескивание деталей. Возникающие растягивающие напряжения ускоряют процесс высокотемпературного окисления.

Длительное воздействие высоких температур и внешних нагрузок может привести к снижению износостойкости вследствие протекания необратимых структурных и фазовых превращений. Поэтому работающие в таких условиях отливки должны обладать комплексом свойств – высокими износо- и окалиностойкостью, ростоустойчивостью.

В главе установлены закономерности, характеризующие влияние химического состава сплава и условий охлаждения на химический состав фаз и структурных составляющих, морфологию и тип эвтектик, тип металлической основы, морфологию первичных, эвтектических карбидов и на твердость, износостойкость, окалиностойкость, ростоустойчивость сплавов Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti дополнительно легированных алюминием и ниобием раздельно и совместно.

**3.1 Влияние алюминия на фазовый состав, структуру и свойства жароизносостойкого
чугуна системы Fe-Cr-Mn-Ni-Ti**

Алюминий в белых высокохромистых чугунах играет основную роль в изменении защитных свойств оксидов других элементов (хрома, железа, марганца). Он замещает часть ионов железа (или марганца) в фазе типа шпинели M_3O_4 , снижая параметр кристаллической решетки этой фазы и, следовательно, ее проницаемость; через такую шпинель диффузия протекает гораздо медленнее, чем в оксидах железа. За счет растворения в фазе типа M_2O_3 алюминий повышает сцепление этой фазы с фазой типа шпинели и вследствие этого уменьшает развитие процесса отслаивания и осыпания ее при охлаждении [207, 233, 234].

Для изучения воздействия алюминия на механические и специальные свойства чугунов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti было отлито 4 состава в 3 типа литейных форм. Содержание алюминия менялось от 1,5 до 3% с шагом 0,5%. Химический состав чугунов, дополнительно легированных алюминием, приведен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Химический состав опытных образцов

Номер состава	Химический состав, %						
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Al	Ti
1	2,19	1,05	4,50	19,70	0,85	1,52	0,58
2	2,15	1,09	4,30	18,90	0,91	1,56	0,60
3	2,17	0,95	4,45	18,59	0,87	1,59	0,61
4	2,29	0,68	4,550	18,55	0,89	2,07	0,47
5	2,56	0,89	4,57	18,85	0,92	2,02	0,64
6	2,50	0,90	4,48	18,95	0,85	2,05	0,58
7	2,47	1,05	4,55	18,57	0,83	2,56	0,46
8	2,48	1,05	4,49	18,51	0,95	2,49	0,57
9	2,44	1,10	4,40	18,90	0,94	2,52	0,43
10	2,45	0,88	4,51	18,415	0,86	3,01	0,56
11	2,67	1,09	4,50	19,05	0,89	3,02	0,62
12	2,45	0,81	4,52	18,70	0,84	3,13	0,53

После легирования алюминием металлическая основа чугунов становится двухфазной (без алюминия представляет собой γ -фазу). Фазовый состав чугунов представляет собой α -фазу (феррит) и γ -фазу (аустенит), комплексные карбиды типа M_7C_3 и карбиды типа MC. При содержании алюминия 1,5-2,5% в структуре металлической основы преобладает γ -твердый раствор, а при содержании 3,0% Al металлическая основа на 77-92% (для сплавов, залитых в сухую ПГФ и кокиль) состоит из α -твердого раствора (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Фазовый состав металлической основы чугунов с алюминием

Тип формы	Содержание Al, %			
	1,5	2,0	2,5	3,0
	Соотношение α/γ , %			
Сухая ПГФ	11/89	19/81	20/80	92/8
Кокиль	12/88	15/85	18/82	77/23

Микроструктуры чугунов, легированных 2,5% алюминия до травления, залитых в формы с разной теплоаккумулирующей способностью, представлены на рисунке 3.1. Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) первичных карбидов представлен на рисунке 3.2. После качественного металлографического анализа карбидов TiC можно сделать вывод, что повышение скорости охлаждения сплавов при кристаллизации приводит к измельчению карбидов для чугунов во всем диапазоне концентрации алюминия.

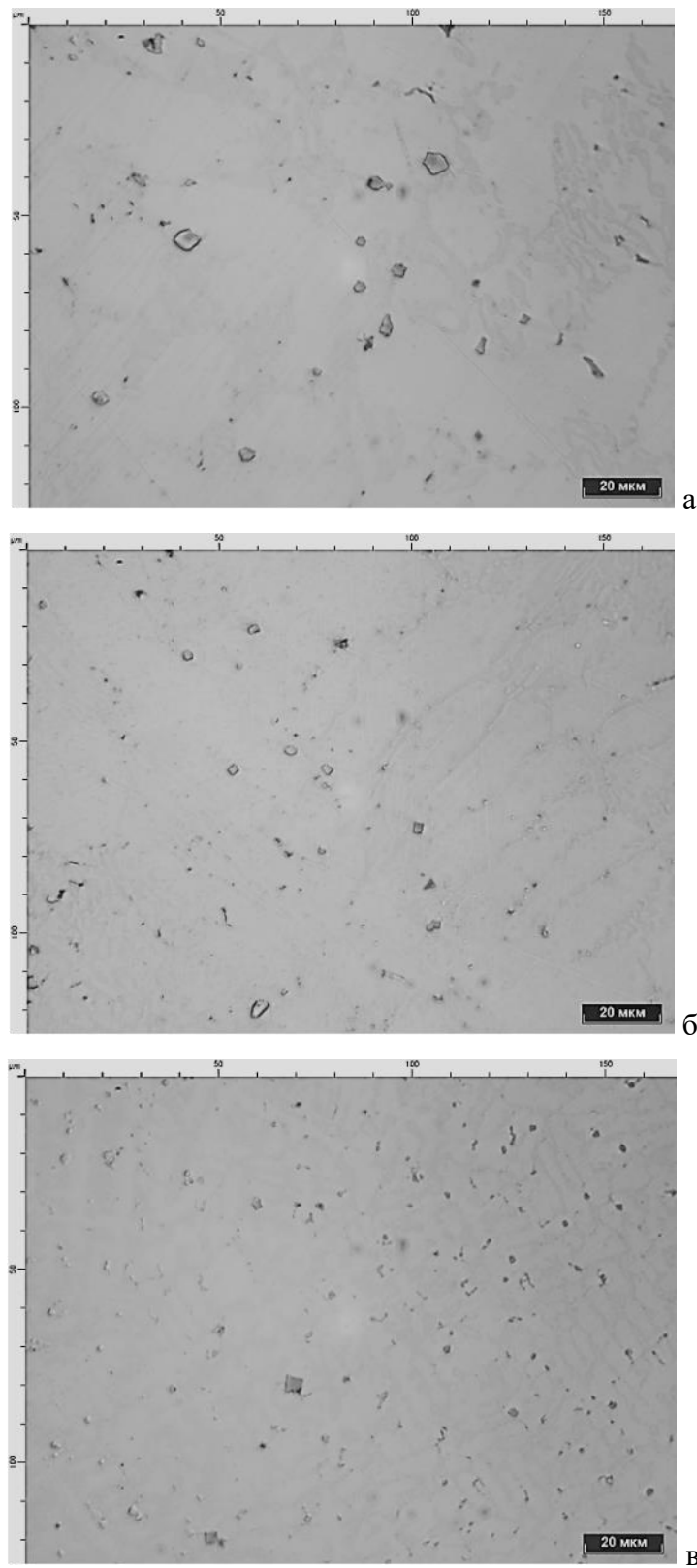


Рисунок 3.1 – Микроструктуры чугунов,
легированных 2,5% алюминия до травления, залитых в:
а – сухую ПГФ; б – сырую ПГФ; в – кокиль

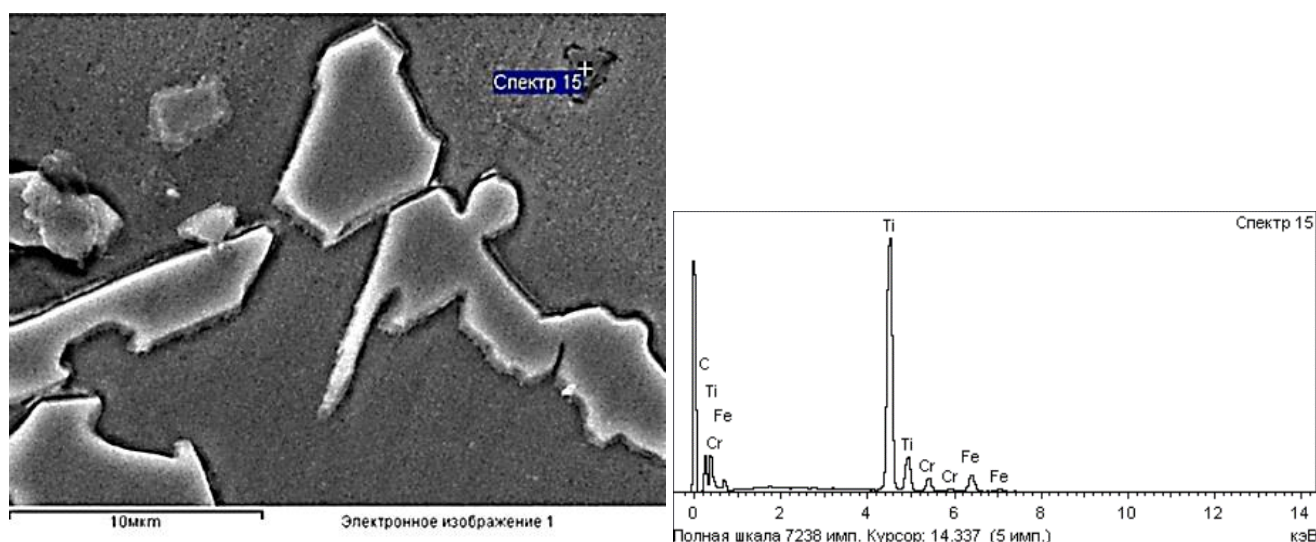
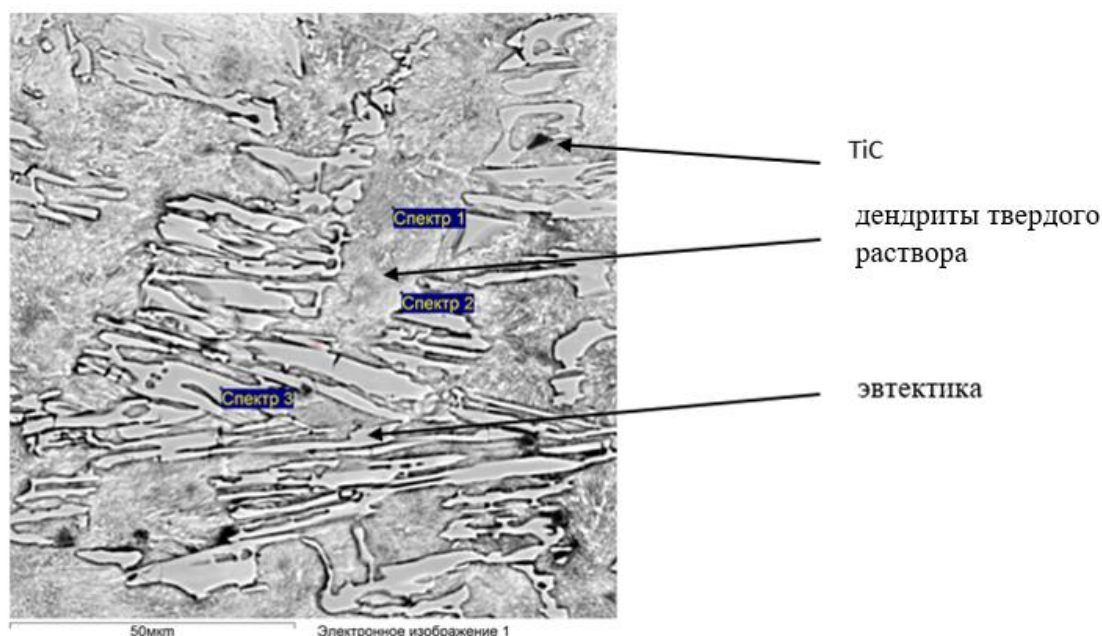


Рисунок 3.2 – Микроструктура чугуна, легированного 2,5% алюминия, залитого в сухую ПГФ и химический состав первичных карбидов TiC

После завершения кристаллизации структура чугунов состоит из избыточных дендритов твердого раствора (α и γ -твердые растворы), карбидов TiC и эвтектики (рисунок 3.3). Эвтектические карбиды являются комплексными $(Cr, Fe, Mn)_7C_3$. Микроструктура сплавов с различным содержанием алюминия в зависимости от условий охлаждения представлена на рисунке 3.4.



Спектр	Содержание химических элементов, %							
	C	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni
Спектр 1(дендрит тв. р-ра ($\alpha + \gamma$))	18,75	2,77	0,59		17,33	4,13	55,63	0,80
Спектр 3 (эвтектический карбид)	12,57			0,64	54,1	4,32	28,25	

Рисунок 3.3 – Микроструктура чугуна, легированного 3% алюминия, залитого в сухую ПГФ и химический состав структурных составляющих, $\times 1670$

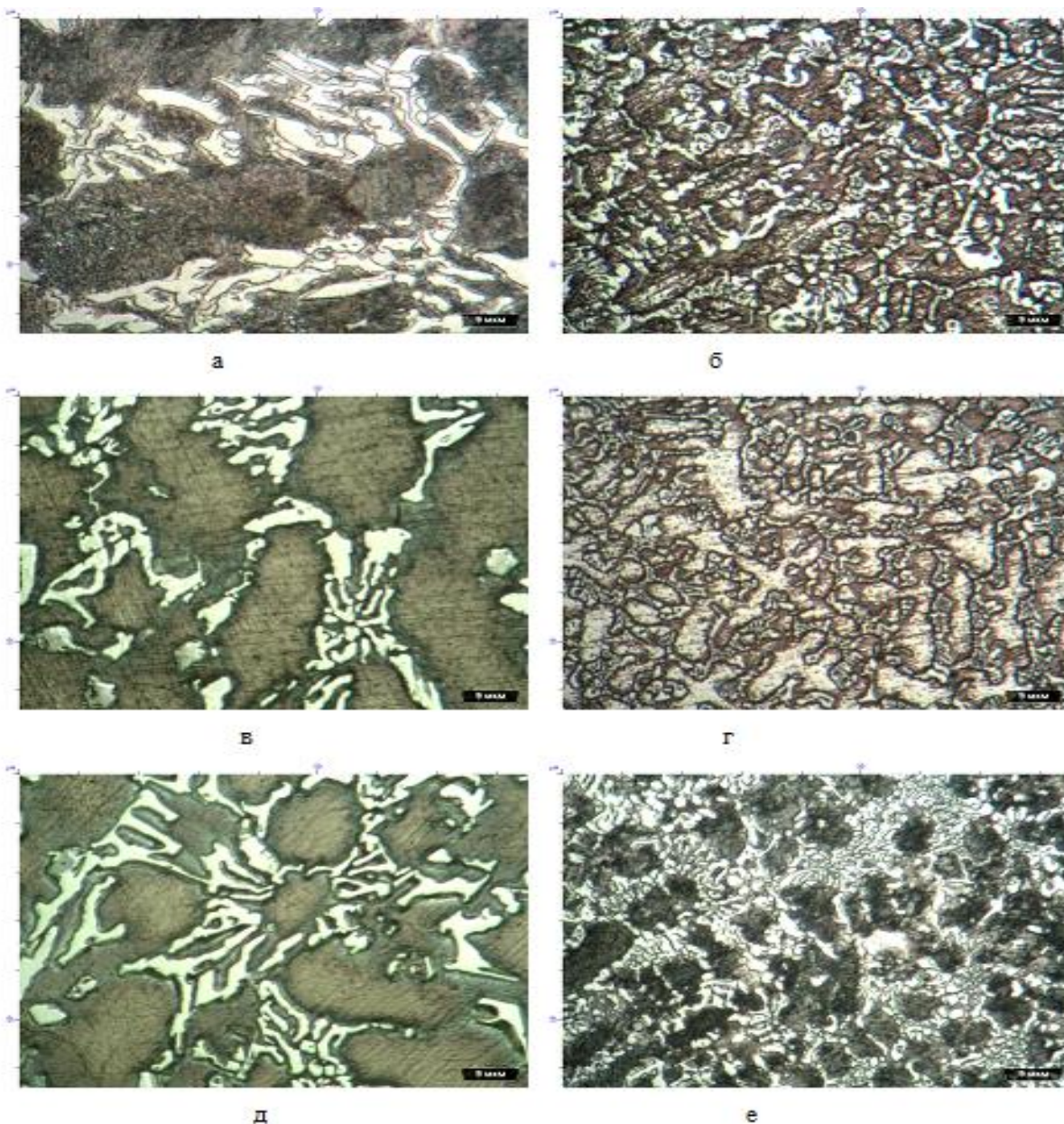


Рисунок 3.4 – Фотография микроструктуры чугуна:

а – 1,5% Al, сухая ПГФ; б – 1,5% Al, кокиль; в – 2% Al, сухая ПГФ;
г – 2% Al, кокиль; д – 3% Al, сухая ПГФ; е – 3% Al, кокиль, $\times 1000$

Количественный металлографический анализ карбидов TiC проводили на шлифах до травления, комплексных карбидов $(\text{Cr, Fe, Mn})_7\text{C}_3$ – после травления в растворе: 5 мл HNO_3 + 50 мл HCl + 50 мл H_2O по ГОСТ 5639-82.

При легировании чугуна базового состава алюминием в количестве 1,5% повышается термодинамическая активность углерода в расплаве, тем самым увеличивается количество карбидов TiC в 2–9 раз, выделяющихся в первую очередь из расплава, а количество кристаллизующихся последними эвтектических карбидов $(\text{Fe, Cr, Mn})_7\text{C}_3$ вследствие этого уменьшается в 1,4–1,7 раза (таблицы 3.3, 3.4). Содержание углерода и хрома в твердом растворе снижается. Растет содержание хрома в эвтектических карбидах примерно на 2–4%. Двойная

эвтектика в многокомпонентных системах кристаллизуется в интервале температур, поэтому химический состав эвтектических карбидов и металлической основы переменный. Он зависит не только от химического состава сплава, но и от условий кристаллизации.

Повышение содержания алюминия от 1,5 до 3% вызывает увеличение его концентрации как в аустените, так и в феррите, а содержание углерода в твердом растворе снижается, поэтому увеличивается объемная доля карбидов типа M_7C_3 в 1,2–1,5 раза. Объемная доля карбидов TiC уменьшается от 12,3 до 3,06% (сухая ПГФ); от 9,6 до 2,06% (сырая ПГФ) и незначительно изменяется при заливке в кокиль от 2,43 до 4,1%. Снижается количество дендритов аустенита, такое изменение структуры наблюдается для сплавов, залитых во все типы форм.

Таблица 3.3 – Результаты количественного металлографического анализа карбидов TiC

Содержание алюминия	Объемная доля карбидов TiC, %	Площадь включений, мкм^2	Расстояние между карбидами, мкм
без Al	1,33/1,17/1,11	1,7/1,66/1,1	154/178/190
1,5% Al	12,3/9,6/2,43	0,63/0,53/0,65	14,9/21/13
2% Al	5,3/3,1/3,4	0,58/1,13/0,87	29/64/87
2,5% Al	3,1/2,06/3,8	0,79/0,7/0,73	24/82/19
3% Al	3,06/2,1/4,1	0,40/0,4/0,36	31,8/87/31

* Тип формы: сухая ПГФ/сырая ПГФ/кокиль.

Таблица 3.4 – Результаты количественного металлографического анализа карбидов $(Cr, Fe, Mn)_7C_3$

Содержание алюминия	Объемная доля карбидов $(Cr, Fe, Mn)_7C_3$, %	Длина включений, мкм	Площадь включений, мкм^2	Расстояние между карбидами, мкм
без Al	25/26/31	6,71/7,54/3,85	16/15/4,5	8,6/9,0/3,7
1,5% Al	14/17/15	0,9/1,6/1,3	0,82/3,9/2,1	5,1/8,9/4
2% Al	21/11/16	1,3/1,4/1,8	2,4/2,4/4,0	5,9/12/9,7
2,5% Al	18,4/12,5/20	1,54/1,28/1,3	3,68/2,41/1,4	8,63/12,6/3,5
3% Al	17/12/22	1,90/1,6/1,7	3,91/2,5/3,5	11,0/13/5,6

* Тип формы: сухая ПГФ/сырая ПГФ/кокиль.

Выявили особенности изменения твердости (HRC), микротвердости металлической основы ($HV_{\text{осн}}$) и эвтектики ($HV_{\text{эвт}}$), износостойкости ($K_{\text{и}}$), ростоустойчивости (L) и окалиностойкости (Δm^{800}) в зависимости от количества Al и условий охлаждения (заливка в разные типы форм). Результаты исследований представлены в таблице 3.5.

При введении в чугун оптимального состава 1,5% Al металлическая основа становится двухфазной, содержит феррит и аустенит (см. таблицу 3.2), что влечет за собой снижение ростоустойчивости (чем ниже показатель, тем лучше ростоустойчивость) по сравнению с

оптимальным составом от 0,16 до 0,33% для сухой ПГФ и от 0,17 до 0,36% для чугунов, залитых в сырую ПГФ (см. таблицы 2.9 и 3.5). Рост усиливается вследствие неодинакового реагирования структурных составляющих чугуна на действие высоких температур и возможности развития больших внутренних напряжений в отливке.

При увеличении Al до 3% содержание углерода и хрома в твердом растворе снижается, что приводит к повышению ростоустойчивости в 1,5 раза, так как снижается количество образующихся при температуре испытаний на жаростойкость вторичных карбидов. Твердость и износостойкость чугуна вследствие увеличения доли феррита в структуре металлической основы также снижается до 11–12%.

Таблица 3.5 – Свойства экспериментальных сплавов

Содержание алюминия	Тип формы	$K_{и}$, ед.	Твердость, HRC	Δm^{800} , г/м ² ·ч	HV _{осн} , МПа	HV _{эвт} , МПа	L, %
1,5% Al	Сухая	3,8	42	0,119	6896	5839	0,33
	Сырая	4,6	43	0,075	6771	4120	0,36
	Кокиль	3,9	45	0,036	5150	5322	-
2% Al	Сухая	3,7	40	0,062	6332	7009	0,26
	Сырая	3,8	43	0,097	6228	7260	0,29
	Кокиль	3,7	44	0,029	4632	6129	-
2,5% Al	Сухая	3,5	48	0,04	4175	7596	0,17
	Сырая	3,6	48	0,027	3455	4463	0,19
	Кокиль	3,5	51	0,024	3087	5012	-
3% Al	Сухая	3,14	47	0,039	4533	7397	0,22
	Сырая	3,3	48	0,046	3420	4315	0,24
	Кокиль	3,02	50	0,022	4798	5608	-

Повышение содержания Al от 1,5 до 3% положительно влияет на окалинстойкость сплавов (рисунок 3.5): показатель окалинстойкости Δm^{800} уменьшается с 0,119 до 0,039 г/м²·ч (сухая ПГФ); с 0,075 до 0,027 г/м²·ч (сырая ПГФ); с 0,036 до 0,022 г/м²·ч (кокиль) (см. таблицу 3.5). Значительному повышению окалинстойкости способствует легирование алюминием в количестве более 2%. Наибольшая окалинстойкость наблюдается у чугуна с содержанием 2,5% Al, потому что снижение концентрации Al приводит к уменьшению окалинстойкости, а введение 3% Al увеличивает рост чугуна.

При увеличении алюминия от 1,5 до 3% микротвердость металлической основы чугунов, залитых во все типы форм, снижается от 6,9 до 4,2 ГПа из-за увеличения доли феррита. Повышение скорости охлаждения при затвердевании повышает степень легированности металлической основы Al и снижает в ней долю ферритной составляющей, что приводит к повышению окалинстойкости в 2–3,7 раза.

Износостойкость чугунов снижается от 3,8 до 3,14 ед. (сухая ПГФ), от 4,6 до 3,3 ед. (сырая ПГФ) и от 3,9 до 3,02 ед. при заливке в кокиль (рисунок 3.6), что также связано с увеличением объемной доли феррита в структуре чугунов.

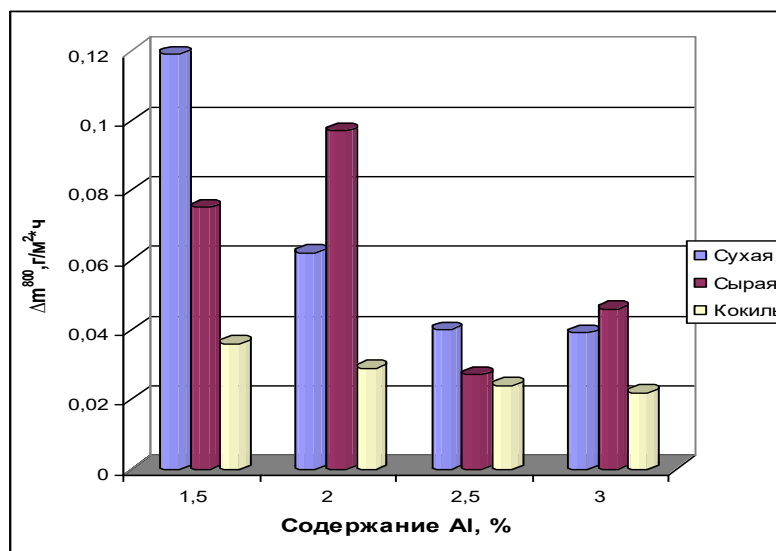


Рисунок 3.5 – Показатели окалинстойкости чугуна в зависимости от содержания алюминия в сплаве и условий охлаждения

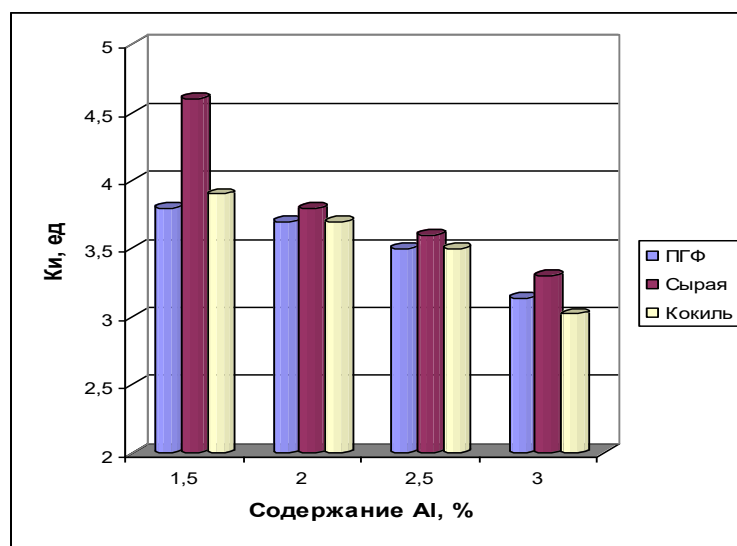


Рисунок 3.6 – Коэффициент износостойкости чугуна в зависимости от содержания алюминия в сплаве и условий охлаждения

После испытаний на окалинстойкость изучили структуру чугунов, легированных различным содержанием алюминия (рисунок 3.7). В процессе высокотемпературных испытаний чугунов на окалинстойкость происходит распад пересыщенного твердого раствора, выделяются дисперсные комплексные карбиды $(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn})_7\text{C}_3$ (рисунки 3.8, 3.9), в результате металлическая основа обедняется углеродом и легирующими элементами. После испытаний на окалинстойкость твердость чугунов повышается, что связано с дисперсионным твердением за счет образования мелкодисперсных вторичных карбидов $(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn})_7\text{C}_3$.

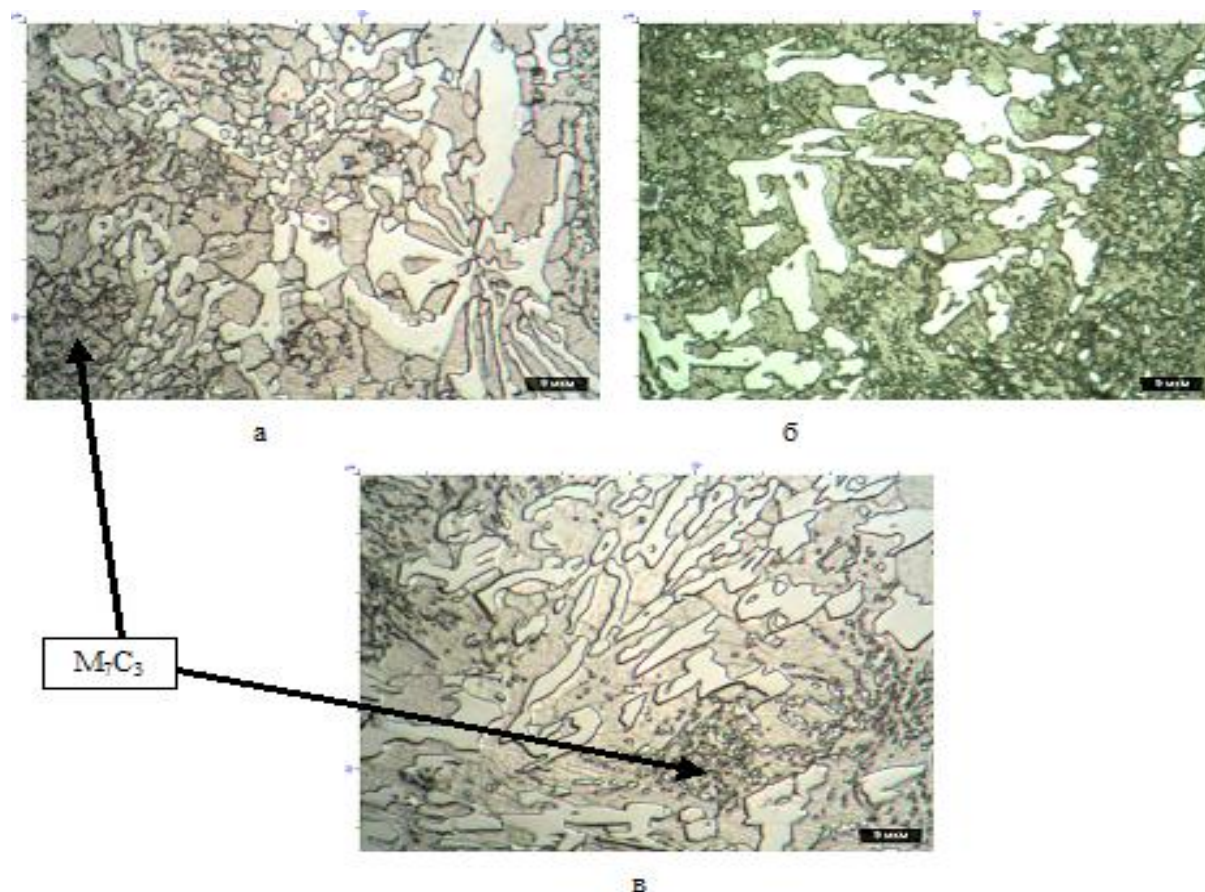
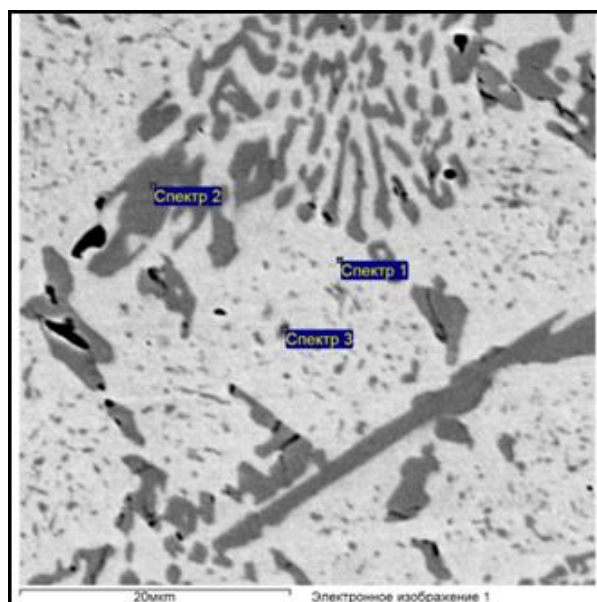
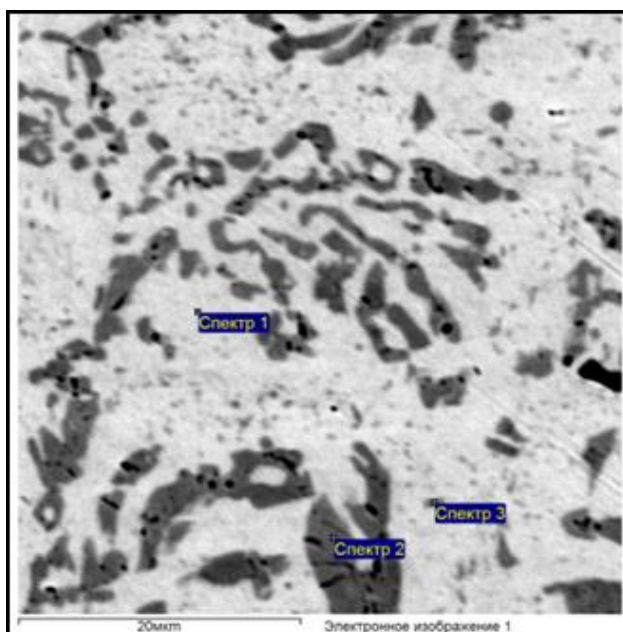


Рисунок 3.7 – Микроструктура чугунов, залитых в сухую ПГФ после испытаний на окислительную стойкость, легированных: а – 1,5% Al; б – 2,5% Al; в – 3% Al, $\times 1000$



Спектр	Содержание химических элементов, %							
	C	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni
Спектр 1(дендрит тв. р-ра ($\alpha + \gamma$))	3,17	3,19	1,19	-	7,48	4,95	78,91	1,11
Спектр 2(эвтектический карбид)	12,15	-	-	0,80	53,92	4,01	29,12	-
Спектр 3 (вторичные карбиды)	10,00	0,65	0,28	-	53,58	5,78	29,72	-

Рисунок 3.8 – Микроструктура чугуна ИЧ220Х18Г4НТ с 2,0 % Al и химический состав структурных составляющих после испытаний на окислительную стойкость



Спектр	Содержание химических элементов, %							
	C	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni
Спектр 1(дендрит тв. р-ра ($\alpha + \gamma$))	3,33	3,73	1,42	-	6,45	3,90	80,02	1,15
Спектр 2(эвтектический карбид)	11,66	-	-	0,60	52,61	5,06	30,08	-
Спектр 3 (вторичные карбиды)	11,35	1,08	0,50	0,28	30,21	5,41	51,16	-

Рисунок 3.9 - Микроструктура чугуна ИЧ220Х18Г4НТ с 2,5 % Al и состав структурных составляющих после испытаний на окалиностойкость

Увеличение объемной доли карбидов $(Cr, Fe, Mn)_7C_3$ (более чем в 1,8 раза) после испытаний на окалиностойкость при 800°C способствует росту твердости и износостойкости (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Твердость, износостойкость и объемная доля карбидов M_7C_3 исследованных чугунов после испытаний на окалиностойкость

Образец	Твердость, HRC	$K_{и}$, ед.	Объемная доля карбидов типа M_7C_3 , %
1,5% Al	45	5,0	23
2,0% Al	46	4,9	23
2,5% Al	50	4,3	24
3,0% Al	50	4,1	22

Определили распределение элементов по глубине оксидных слоев (таблицы 3.7, 3.8) для сплава с 2,5% Al, обладающего максимальной окалиностойкостью. Концентрация элементов по глубине оксидного слоя меняется следующим образом: максимальная концентрация Mn составляет 24,4% на глубине 2 мкм, она снижается при продвижении в глубину оксидного слоя и составляет 3,2% на глубине 7 мкм. Таким образом, Mn участвует в формировании

внешних слоев оксидной пленки. Концентрация Cr возрастает с 12,8% на поверхности оксидного слоя (глубина 2 мкм) до 17,2% на глубине 7 мкм, хрома меньше во внешних слоях пленки.

Таблица 3.7 – Распределение химических элементов по глубине оксидных слоев на поверхности чугуна

Глубина, мкм	Химический элемент, %					
	Mn	Cr	Ti	Fe	C	Al
2	24,4	12,8	0,6	51,3	1,86	8,84
4,5	3,5	17,2	0,63	71,6	2,2	3,9
7	3,2	17,2	0,64	72,8	2,35	2,98

Таблица 3.8 – Максимальная концентрация химических элементов по глубине оксидных слоев

Параметр	Химический элемент						
	C	Cr	Mn	Al	Ni	Ti	Fe
Максимальная концентрация, %	2,35	17,2	24,4	8,84	1,01	0,66	73,21
Глубина слоя, мкм	7	4,5	2	2	23	14	12

Содержание Fe увеличивается с 51,3% на глубине слоя 2 мкм до 72,8%, глубина слоя 7 мкм. Содержание Al снижается с 8,84% на поверхности оксидного слоя (глубина 2 мкм) до 2,98% на глубине 7 мкм, алюминий участвует в формировании внешнего слоя оксидной пленки. Концентрации элементов в оксидном слое выходят на уровень содержания их в сплаве начиная с глубины 8 мкм, таким образом, толщина пленки составляет 8 мкм.

С помощью рентгеновского картирования установлено, что присутствует химическая неоднородность в различных участках поверхности оксидной пленки, образовавшейся в процессе испытаний на окалинотойкость чугуна с 2,5% алюминия, результаты представлены на рисунке 3.10. Методом локального рентгеноспектрального микроанализа провели исследование распределения химических элементов в поверхности оксидного слоя в различных его участках (рисунок 3.11). После длительной высокотемпературной выдержки на исследованных чугунах сформировалась оксидная пленка, которая наследует структуру и химический состав литых чугунов. На рисунке 3.11: а – микроструктура литого чугуна; б – спектр 25 соответствует оксидной пленке, образовавшейся на карбиде титана; в – спектр 22 соответствует оксидной пленке, образовавшейся на эвтектике; г – спектр 23 соответствует оксидной пленке, образовавшейся на дендрите твердого раствора.

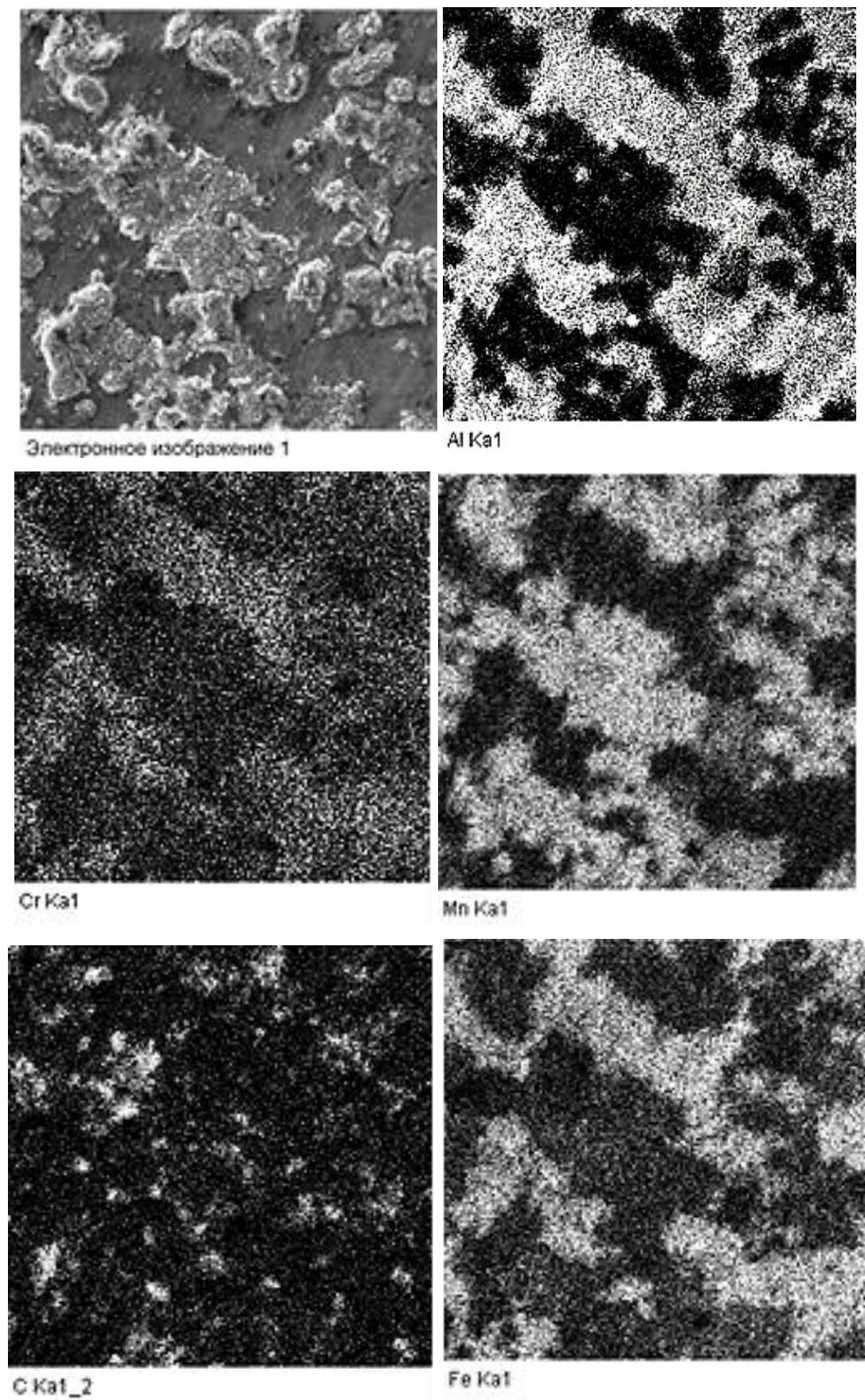


Рисунок 3.10 – Электронное изображение окисленной поверхности чугуна и поэлементное картирование, $\times 2000$

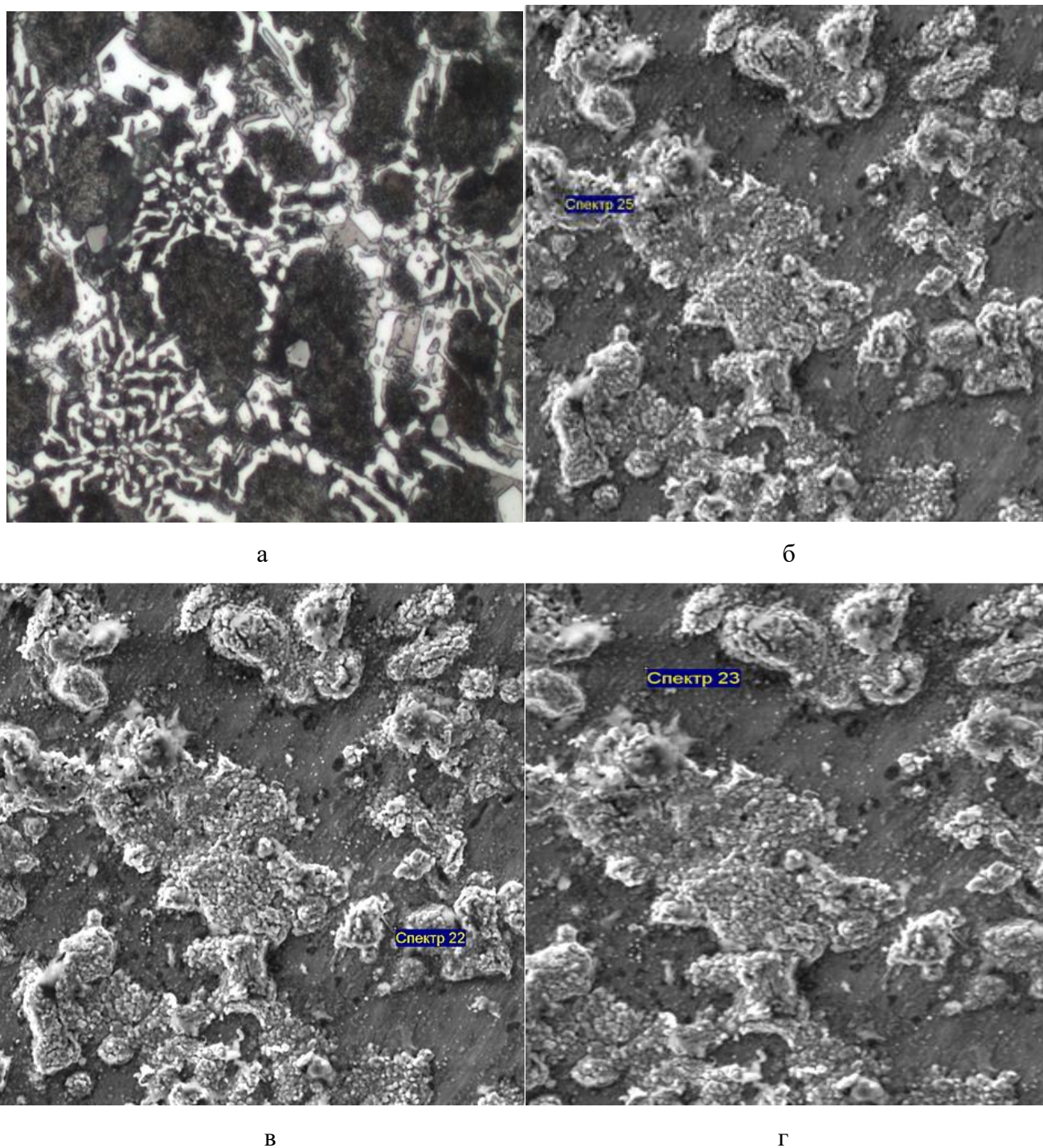


Рисунок 3.11 – Микроструктура литого чугуна (а) и локальный химический состав различных участков оксидных пленок, сформировавшихся в процессе испытаний на окалинотойкость чугуна с 2,5% алюминия: б – спектр 25 соответствует оксидной пленке, образовавшейся на карбиде титана; в – спектр 22 соответствует оксидной пленке, образовавшейся на эвтектике; г – спектр 23 соответствует оксидной пленке, образовавшейся на дендрите твердого раствора

Поверхность оксидного слоя, которая соответствует участкам эвтектики (см. рисунок 3.11, в – спектр 22), обогащена марганцем, его содержится более 30%, алюминия – около 10%, хрома – 6%. В участках, соответствующих дендритам твердого раствора (см. рисунок 3.11, г –

спектр 23), содержание алюминия – более 20%, марганца – около 6%, хрома – 6%. В оксидной пленке, которая образовалась на карбиде титана (см. рисунок 3.11, б – спектр 25), содержание алюминия – 2,5%, марганца – около 11%, хрома – около 2%, а титана – более 38% (таблица 3.9). Марганец обладает большим сродством к кислороду, чем хром и железо, и при окислении увеличивает проницаемость оксидной пленки, что снижает сопротивление металла окислению. Алюминий образует плотные защитные пленки, диффузия через такую оксидную пленку затруднена. Поэтому в участках, соответствующих дендритам аустенита, пленка тонкая из-за высокого содержания алюминия в ней, а в участках, соответствующих эвтектике, пленка рыхлая и толщина ее увеличивается.

Таблица 3.9 – Химический состав различных участков оксидных пленок чугуна к рисунку 3.11

Спектр	Содержание элемента, %							
	C	O	Al	Ni	Cr	Mn	Fe	Ti
Спектр 22 (рисунок 3.11, в)	11,8	27,94	10,2	-	6	30,2	12,5	1,36
Спектр 23 (рисунок 3.11, г)	4,43	23,92	21	0,5	5,7	5,85	38,6	-
Спектр 25 (рисунок 3.11, б)	17,67	24,22	2,5	-	1,85	11,26	2,5	38,20

На основе исследований можно сделать вывод о том, что окалиностойкость является структурно-чувствительным свойством и будет зависеть не только от химического состава сплавов, но и от скорости охлаждения при кристаллизации.

После анализа литературных данных и результатов исследований была создана схема влияния алюминия и условий охлаждения при затвердевании на закономерности формирования структуры и свойств КЛБЧ оптимального состава, которая представлены на рисунке 3.12.

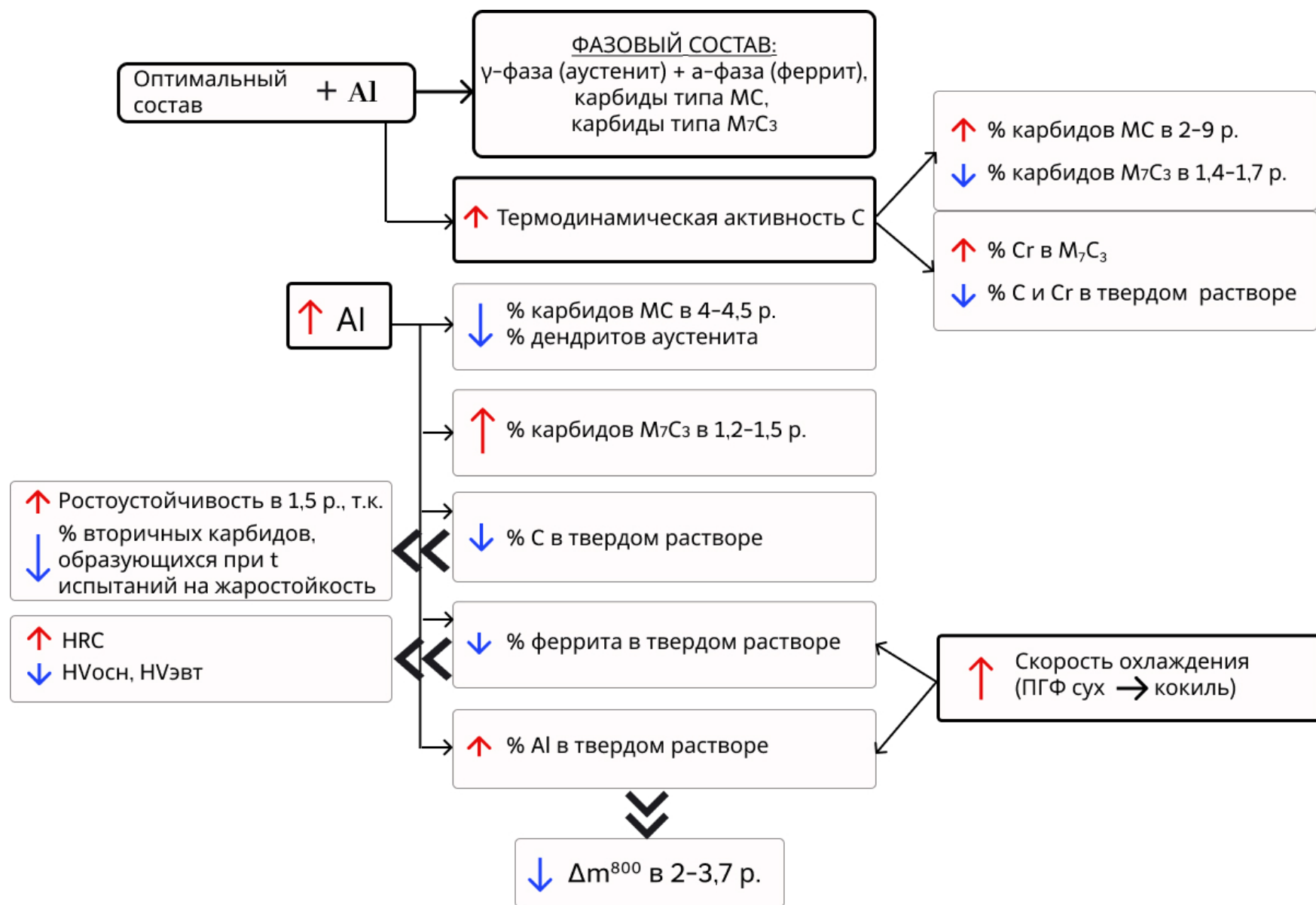


Рисунок 3.12 – Схема влияния алюминия и условий охлаждения при затвердевании на закономерности формирования структуры и свойств КЛБЧ оптимального состава

3.2 Влияние ниобия на структурно-фазовый состав, механические и специальные свойства чугунов системы Fe-Cr-Mn-Ni-Ti

При легировании ниобием в белых чугунах образуются комплексные карбиды (Nb, Ti)C. Эти карбиды, имеющие малую скорость коагуляции и обладающие высокой термической стойкостью, способны сохранять механические свойства сплавов при высоких температурах в течение продолжительного времени, что приводит к повышению ростоустойчивости и износостойкости [80]. Авторы работы [213, 214] отмечают, что дополнительное легирование хромомарганцевого чугуна ниобием обеспечивает значительный эффект дисперсионного упрочнения сплава.

Для исследования воздействия ниобия на свойства чугунов оптимального состава были отлиты 4 состава в 3 типа литейных форм. Содержание ниобия менялось от 1,5 до 3% с шагом 0,5%. Химический состав образцов приведен в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Химический состав опытных образцов

Номер состава	Химический состав, %						
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Nb	Ti
1	2,32	1,08	4,42	18,05	0,98	1,51	0,33
2	2,34	1,06	4,65	18,33	0,93	1,55	0,36
3	2,24	1,18	4,54	18,38	0,89	1,57	0,35
4	2,22	1,11	4,52	17,50	0,82	2,04	0,34
5	2,32	1,12	4,61	18,30	1,02	2,09	0,37
6	2,30	1,0	4,44	18,75	1,03	2,06	0,38
7	2,33	1,05	4,15	18,33	0,96	2,57	0,33
8	2,32	1,07	4,45	18,61	0,99	2,65	0,40
9	2,50	1,03	4,40	17,80	0,91	2,53	0,39
10	2,05	1,20	4,55	18,70	0,87	3,12	0,36
11	2,15	1,17	4,65	18,90	0,89	3,16	0,34
12	2,25	0,91	4,52	18,70	0,94	3,13	0,53

Фазовый состав чугуна базового состава в литом состоянии представляет собой γ -фазу (аустенит), карбиды типа M_7C_3 и карбиды MC. В состав комплексного карбида $(Fe, Cr, Mn)_7C_3$ входит титан в количестве 0,29-0,8%. При легировании ниобием металлическая основа чугунов становится двухфазной, так как он является сильным ферритизатором. Фазовый состав чугунов с ниобием представляет собой α -фазу (феррит) и γ -фазу (аустенит), комплексные карбиды типа M_7C_3 и карбиды типа MC.

При содержании ниобия 1,5% преобладает γ -твердый раствор (таблица 3.11), при увеличении содержания ниобия доля феррита увеличивается от 8 до 37% для чугунов, залитых в сухую ПГФ, и от 8 до 12% для чугунов, залитых в кокиль [80].

Таблица 3.11 – Фазовый состав металлической основы чугунов с ниобием

Тип формы	Содержание Nb, %			
	0	1,5	2,0	3,0
	соотношение α/γ , %			
Сухая ПГФ	2/98	8/92	30/70	37/63
Кокиль	2/98	8/92	10/90	12/88

Микроструктура чугунов, легированных различным содержанием ниобия до травления, залитых в сухие ПГФ, представлена на рисунке 3.13. После качественного металлографического анализа карбидов (Nb, Ti)C можно сделать вывод, что повышение концентрации ниобия в сплавах приводит к укрупнению этих карбидов для чугунов во всем диапазоне концентрации ниобия.

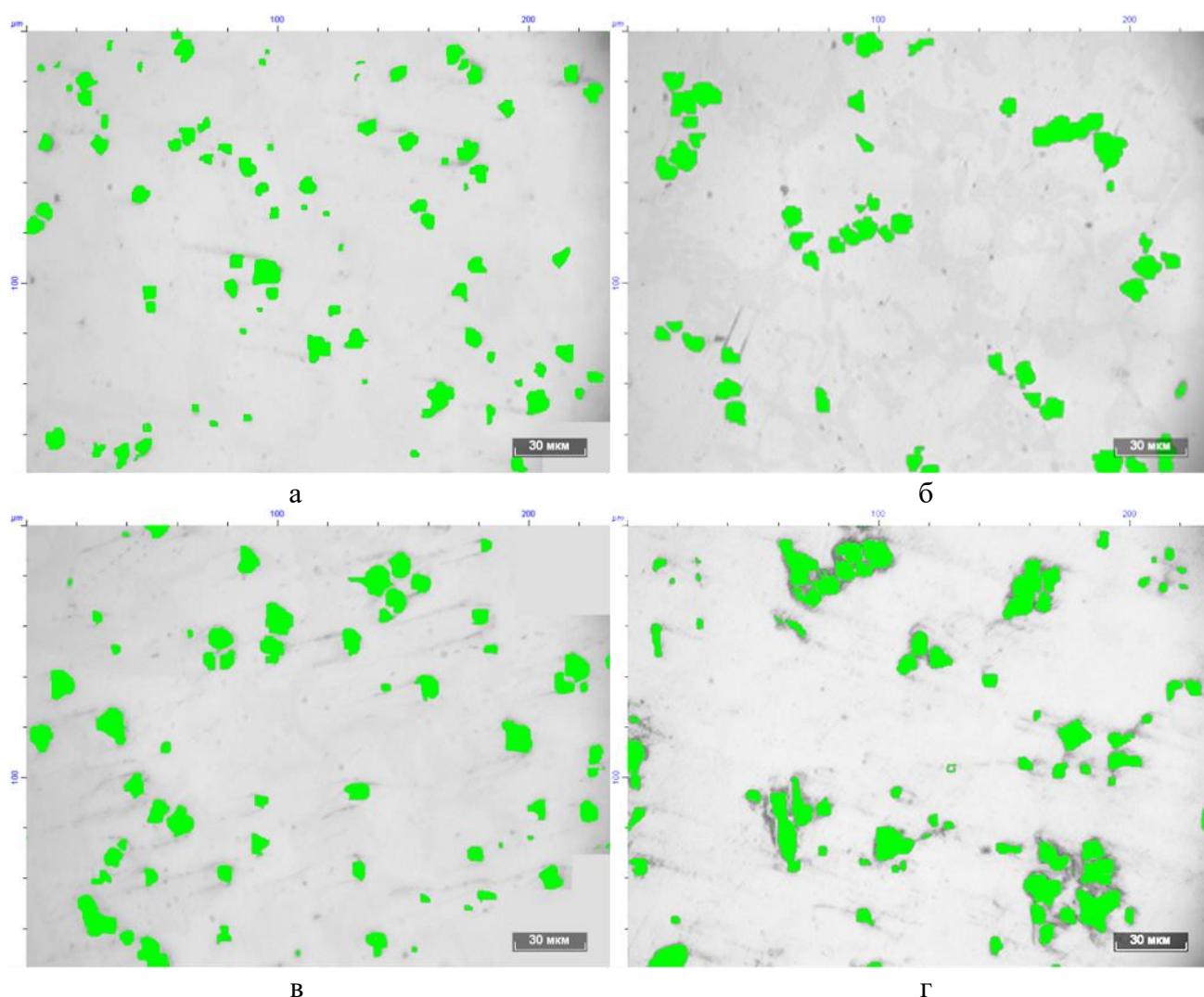
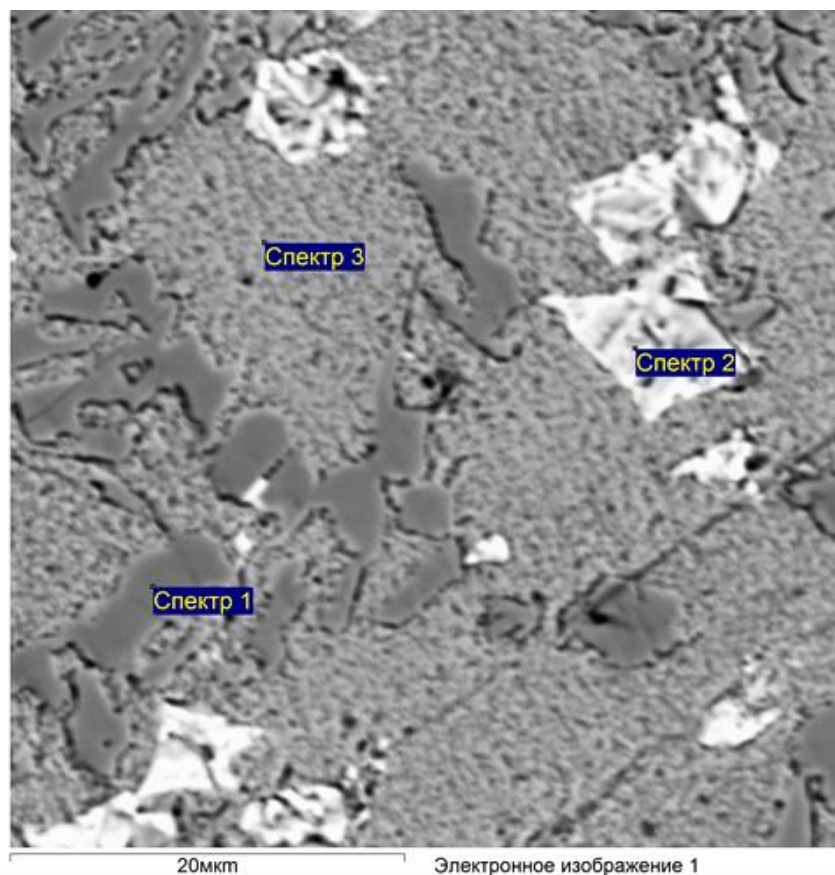


Рисунок 3.13 – Микроструктура чугунов, легированных различным содержанием ниобия до травления, залитых в сухие ПГФ:

а – 1,5% Nb; б – 2,0% Nb; в – 2,5% Nb; г – 3,0% Nb

Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) первичных, эвтектических, вторичных карбидов и дендритов твердого раствора в сплавах с содержанием ниобия 2 и 3% представлен на рисунках 3.14 и 3.15.

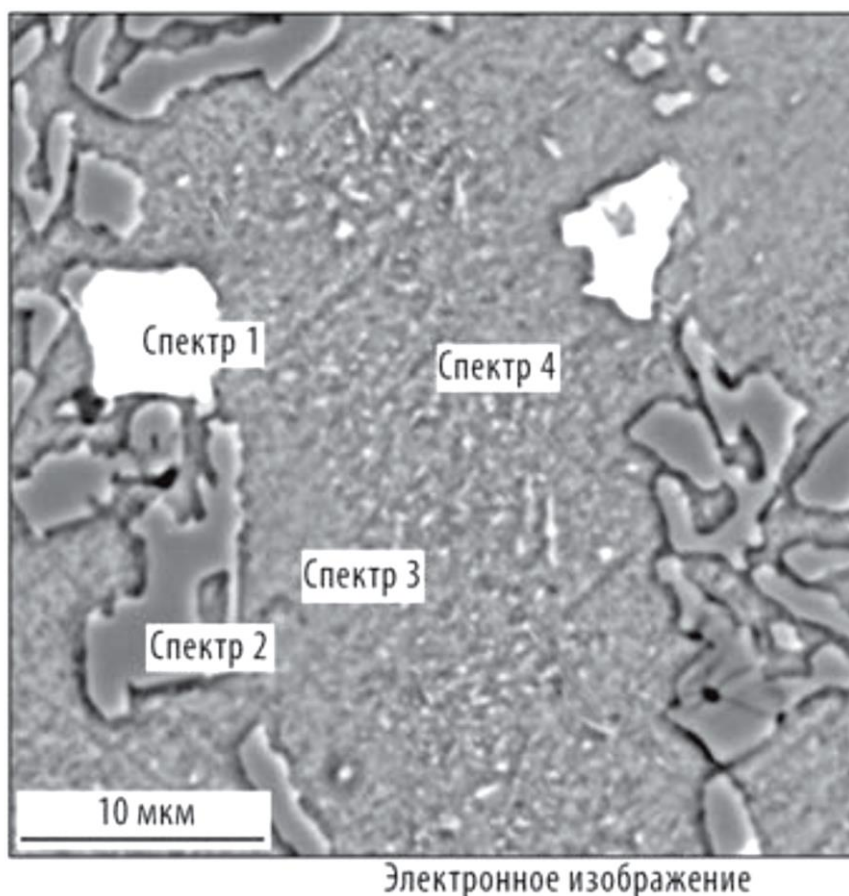


Спектр	Содержание химических элементов, %							
	C*	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb
Спектр 1	14,62			54,51	5,30	25,57		
Спектр 2	21,21		16,20	1,44		1,03		60,13
Спектр 3	9,58	1,86		14,45	5,37	67,57	1,18	

*Все результаты в мас.%

Рисунок 3.14 – Фотография микроструктуры чугуна с 2,0 % ниобия, сухая ПГФ и химический состав фаз, увеличение $\times 5000$

Структура чугунов состоит из комплексных карбидов (Nb, Ti)C, дендритов твердого раствора (α и γ -твердые растворы), аустенитохромистокарбидной эвтектики и вторичных карбидов (Fe, Cr, Mn) $_7$ C $_3$ (см. рисунки 3.14, 3.15). Карбиды (Nb, Ti)C не входят в состав эвтектики, а располагаются в виде отдельных включений в матрице. После легирования чугуна оптимального состава ниобием происходит дисперсионное твердение при охлаждении чугуна в форме с образованием вторичных карбидов типа M $_7$ C $_3$ (без ниобия вторичные карбиды выделяются в структуре сплавов в процессе испытаний на окалиностойкость).



Спектр	Содержание химических элементов, %							
	C	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb
Спектр 1	22,86*		14,8	1,39		1,32		59,6
Спектр 2	15,66			51,09	6,17	27,09		
Спектр 3	7,77	1,66		13,31	6,15	70,27	0,85	
Спектр 4	12,39	1,58		16,05	5,82	63,06	1,11	

*Все результаты в мас. %

Рисунок 3.15 – Фотография микроструктуры чугуна с 3,0% ниобия, сухая ПГФ и химический состав фаз, увеличение $\times 5000$

На образцах исследуемых составов был проведен количественный металлографический анализ карбидов (Nb, Ti)C и комплексных карбидов (Cr, Fe, Mn)₇C₃ (таблица 3.12, 3.13). Повышение содержания ниобия в сплаве вызывает снижение концентрации углерода как в аустените, так и в феррите. Ниобий является более сильным карбидообразующим элементом, чем хром, поэтому снижается объемная доля карбидов типа M₇C₃, а объемная доля карбидов (Nb, Ti)C увеличивается от 5 до 7,4% (сухая ПГФ); с 5,8 до 6,2% (сырая ПГФ); с 5,9 до 17,3% при заливке в кокиль (см. таблицу 3.12).

Таблица 3.12 – Результаты количественного металлографического анализа комплексных карбидов MC

Номер состава	Объёмная доля карбидов MC, %	Длина включений, мкм	Площадь включений, мкм ²	Расстояние между карбидами, мкм
0 – без Nb	1,33/1,17/1,11*	0,83/0,94/0,71	1,7/1,66/1,1	154/178/190
1 – 1,5% Nb	5,0/5,8/5,9	5,2/5,1/4,8	24/23/18	81/70/29
2 – 2% Nb	5,4/6,1/5,7	7,1/5,5/3,2	41/36/12	101/88/57
3 – 2,5% Nb	6,5/6,2/6,0	5,7/4,9/2,8	33/26/8,0	79/50/40
4 – 3% Nb	7,4/5,2/17,3	4,7/6,4/1,4	26/47/4,63	65/120/14,67

* Тип формы: сухая ПГФ/сырая ПГФ/кокиль.

Таблица 3.13 – Результаты количественного металлографического анализа комплексных карбидов (Cr, Fe, Mn)₇C₃

Номер состава	Объёмная доля карбидов M ₇ C ₃ , %	Длина включений, мкм	Площадь включений, мкм ²	Расстояние между карбидами M ₇ C ₃ , мкм
0 – без Nb	25/26/31*	6,7/7,5/3,8	16/15/4,5	8,6/9,0/3,7
1 – 1,5% Nb	16/13/10	2,6/1,6/1,1	6,2/2,7/1,1	10/9,1/7,9
2 – 2% Nb	15/15/13	2,5/1,5/1,2	5,2/2,8/1,4	11/9,2/7,1
3 – 2,5% Nb	17/15/12	2,3/1,5/1,1	6,4/2,8/1,4	11/9,2/17
4 – 3% Nb	11/14/11	1,6/1,6/1,3	2,6/2,9/1,5	12/8,9/8,9

* Тип формы: сухая ПГФ/сырая ПГФ/кокиль.

В результате анализа установлено, что частицы карбидов ниобия являются различными по химическому составу и строению, это связано с особенностями их кристаллизации. Подобные результаты получены в работах авторов С.Ю. Кондратьева, Е.В.Святышева, Г.П. Анастасиади, М.А. Данилова [235]. Ими установлено, что поликристаллический характер карбидов связан со значительными термическими напряжениями, возникающими на межфазных границах в структуре сплава при первичном охлаждении слитка. Образование мелкодисперсных частиц, содержащих кристаллы различного химического состава, – распространенное явление в многокомпонентных высоколегированных сплавах. Это явление обусловлено различными факторами, связанными с химической природой сплава и кинетикой роста фаз при кристаллизации из расплава: 1) неоднородностью структуры расплава при температурах вблизи температуры ликвидус, определяемой вероятностью образования в расплаве тугоплавких химических соединений; 2) различной кинетикой роста и растворения фаз; 3) влиянием внешнего теплоотвода с возникновением переохлаждения расплава и последующей рекалесценции за счет теплоты фазового превращения – образования твердых растворов и химических соединений; 4) вероятностным термодинамическим состоянием фаз в многофазных системах, определяемым соотношением их термодинамических функций [235].

При добавлении 1,5% ниобия снижается объемная доля карбидов $(Cr, Fe, Mn)_7C_3$ от 25 до 16% (сухая ПГФ), от 22 до 13% (сырая ПГФ) и от 31 до 10% в кокиле (см. таблицу 3.13). Содержание хрома в металлической основе увеличивается с ростом количества ниобия, вводимого в чугун с 13 до 14,7%, повышается содержание марганца с 5,2 до 6%, количество никеля и железа практически не меняется. Содержание хрома в металлической основе зависит от общего его содержания в сплаве, распределения между структурными составляющими, типа кристаллической решетки железа, количества карбидов и их типа, а также количества других легирующих элементов [45, 46, 66].

При повышении содержания ниобия от 1,5 до 3% объемная доля карбидов $(Cr, Fe, Mn)_7C_3$ снижается до 11% для образцов, залитых в сухую ПГФ, до 14% – сырую ПГФ, до 11% – кокиль. В комплексных карбидах $(Cr, Fe, Mn)_7C_3$ растёт содержание хрома с 47,6 до 51,1%, количество марганца повышается с 5,9 до 6,2%, а содержание железа снижается с 35 до 27%.

Увеличение скорости охлаждения также снижает количество комплексных карбидов хрома: от 16 до 10% – для чугунов с 1,5% Nb; от 15 до 13% – для чугунов с 2,0% Nb; от 17 до 12,4% – для чугунов с 2,5% Nb; для чугунов с 3,0% Nb количество карбидов не меняется.

С увеличением содержания ниобия в чугунах наблюдается уменьшение размеров дендритов аустенита для чугунов, залитых в сухую ПГФ, и увеличение их размеров для чугунов, залитых в кокиль, количество эвтектики становится меньше, она становится более дисперсной и тонкой (см. рисунок 3.8).

Результаты исследований изменения твердости (HRC), микротвердости металлической основы ($HV_{осн}$) и эвтектики ($HV_{эвт}$), износостойкости (K_n), ростоустойчивости (L) и окалиностойкости (Δm^{800}) чугунов, дополнительно легированных ниобием, в зависимости от скорости охлаждения (заливка в сухую и сырую ПГФ и чугунный кокиль) и химического состава сплавов приведены в таблице 3.14.

Введение 1,5% ниобия повышает окалиностойкость сплавов, показатель окалиностойкости снижается от 0,08 до 0,045 г/м²·ч (сухая ПГФ), от 0,1 до 0,055 г/м²·ч (сырая ПГФ), от 0,07 до 0,035 г/м²·ч (кокиль). Это может быть следствием, с одной стороны, возрастания сопротивления металла окислению в связи с увеличением содержания хрома, не связанного в карбиды и переходящего в твердый раствор, с другой – образования более плотной, чем без ниобия, оксидной пленки, обладающей защитными свойствами и предохраняющей металл от дальнейшего окисления. Дальнейшее повышение содержания ниобия в сплаве от 1,5 до 3% приводит к росту доли феррита в металлической основе, снижению хрома в твердом растворе и, как следствие, эти изменения приводят к снижению окалиностойкости и ростоустойчивости.

Таблица 3.14 – Влияние ниобия и типа литейной формы на свойства исследуемых чугунов

Номер состава	Тип формы	K_n , ед.	Твердость, HRC	Δm^{800} , г/м ² ·ч	HV _{осн} , МПа	HV _{эвт} , МПа	L, %
0 – без Nb	Сухая	4,5	42	0,08	4400	6970	0,16
	Сырая	4,8	43	0,1	4170	6270	0,17
	Кокиль	5,0	44	0,07	3800	5500	-
1 – 1,5% Nb	Сухая	4,9	43	0,045	4905	6816	0,0
	Сырая	5,0	42	0,055	3152	6817	0,09
	Кокиль	5,9	45	0,035	3210	4703	-
2 – 2% Nb	Сухая	5,1	44	0,063	4216	7185	0,05
	Сырая	6,1	42	0,179	3433	6719	0,17
	Кокиль	6,2	47	0,078	3495	4300	-
3 – 2,5% Nb	Сухая	5,4	44	0,129	3005	7355	0,17
	Сырая	6,3	43	0,194	3988	6401	0,18
	Кокиль	6,4	48	0,083	3540	4020	-
4 – 3% Nb	Сухая	5,5	45	0,24	3982	7348	0,38
	Сырая	6,7	44	0,32	4035	6186	0,2
	Кокиль	7,3	49	0,139	4395	4023	-

При повышении содержания ниобия с 1,5 до 3% твердость образцов увеличивается на 2–3 HRC при заливке во все типы форм. Износостойкость сплавов также растет от 4,5 до 5,5 ед. (сухая ПГФ), от 4,8 до 6,7 (сырая ПГФ), от 5 до 7,3 (кокиль). Это связано с тем, что ниобий образует твердые и прочные карбиды компактной формы, которые прочно удерживаются металлической основой при изнашивании.

Максимальной износостойкостью обладают чугуны, залитые в кокиль, так как карбиды становятся более дисперсными, равномерно распределяются в матрице и при абразивном изнашивании прочно удерживаются ею. Меньшей износостойкостью обладают чугуны, залитые в песчано-глинистые формы, в них размеры карбидов 2,6–6,2 мкм, которые при изнашивании растрескиваются и выкрашиваются, что приводит к снижению износостойкости.

Повышение содержания ниобия увеличивает микротвердость эвтектики от 6,8 до 7,3 ГПа (сухая ПГФ), но при этом снижается микротвердость эвтектики в образцах, залитых в сырую ПГФ и кокиль, от 6,8 до 6,2 ГПа и 4,7 до 4,0 ГПа соответственно. Микротвердость металлической основы увеличивается.

Наилучшим комплексом специальных свойств обладает чугун, содержащий 1,5% ниобия. Износостойкость у этого чугуна повысилась в 1,2 раза по сравнению с исходным чугуном, а окалиностойкость – в 2 раза. Рост равен нулю для чугунов, залитых в сухую ПГФ, и 0,09% – для чугунов, залитых в сырую ПГФ.

Закономерности формирования структуры и свойств КЛБЧ в зависимости от условий охлаждения при затвердевании и химического состава сплавов Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Nb, установленные в работе, и данные из литературы позволили создать схему, которая представлена на рисунке 3.16.

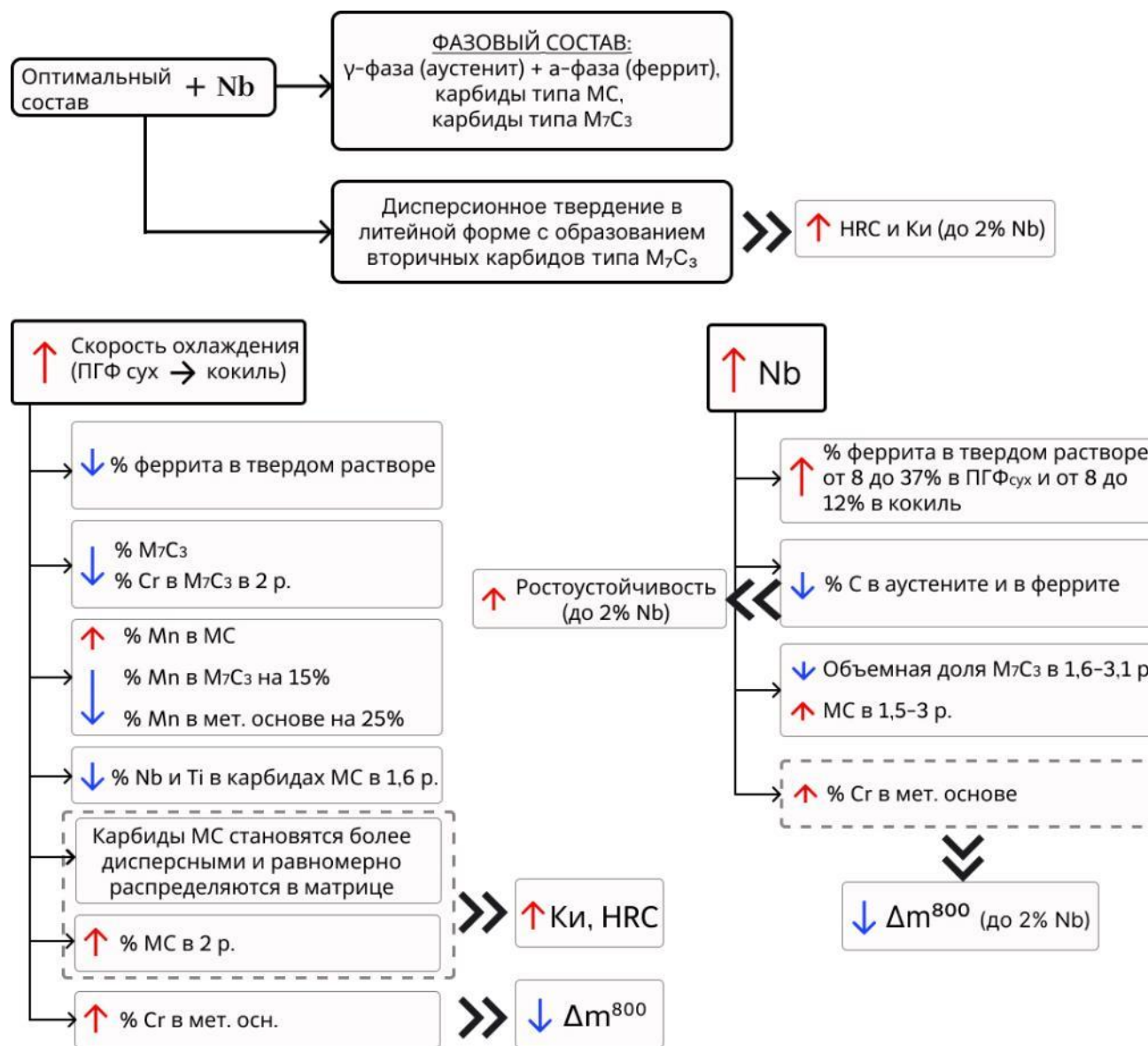


Рисунок 3.16 – Схема закономерностей формирования структуры и свойств КЛБЧ в зависимости от условий охлаждения при затвердевании и химического состава сплавов Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Nb

После испытаний на окалинотстойкость изучили структуру, химический состав фаз (рисунок 3.17) и свойства чугуна до и после легирования различным содержанием ниобия (таблица 3.15).



Спектр	Содержание химических элементов, мас. %							
	C	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb
Спектр 1	25,36		8,56	1,23		0,93		63,92
Спектр 2	10,71	2,74		14,30	6,11	65,27	0,87	
Спектр 3	14,87			57,51	5,74	21,88		

Рисунок 3.17 – Фотография микроструктуры чугуна с 3,0 % ниобия, залитого в сухую ПГФ, и химический состав фаз

Таблица 3.15 – Твердость, коэффициент износостойкости и объемная доля карбидов типа M_7C_3 исследованных чугунов после испытаний на окалинотстойкость

Содержание Nb, %	Твердость, HRC	$K_{и}$, ед.	Объемная доля карбидов M_7C_3 , %
0	57-61	5,1-5,95	22-35
1,5	43	4,9	16,4
2,0	44	5,15	15,2
2,5	45	5,32	17
3,0	45	5,53	11,3

В процессе испытаний чугунов без ниобия на окалинотстойкость происходит выделение высокодисперсных комплексных карбидов $(Fe, Cr, Mn)_7C_3$ из пересыщенного твердого раствора аустенита, их объемная доля составляет 22–35%, при этом твердость составляет 57–61 HRC, износостойкость 5,1 ед., но снижается содержание хрома в аустените в среднем в 1,7–2,0 раза, поэтому окалинотстойкость у чугунов низкая.

В процессе испытаний чугунов, легированных ниобием, при температуре 800°C не происходит выделения комплексных карбидов из пересыщенного твердого раствора, объемная доля карбидов не изменяется, потому что дисперсионное твердение произошло при охлаждении чугуна в литейной форме. Твердость и коэффициент износостойкости чугунов, легированных различным содержанием ниобия, не изменяются после проведения испытаний на окалинотойкость.

Определили распределение элементов по глубине оксидных слоев в сплаве с содержанием ниобия 1,5%. Содержание элементов меняется от поверхности в глубину оксидного слоя: содержание марганца на глубине 2 мкм составляет 44,57%, на глубине 8,5 мкм от поверхности – 1,3% (таблица 3.16, рисунок 3.18).

Таблица 3.16 – Распределение химических элементов по глубине оксидных слоев

Глубина, мкм	Химический элемент, %								
	Mn	Cr	Ti	Fe	C	Al	Nb	Ni	B
2	44,57	18,4	0,41	33,6	0,99	0,46	1,42	0,09	0,0056
4	3,02	15,9	0,35	76,7	0,84	0,56	1,63	0,82	0,001
8,5	1,3	16,8	0,45	76,5	1,8	0,29	1,98	0,87	0,0008

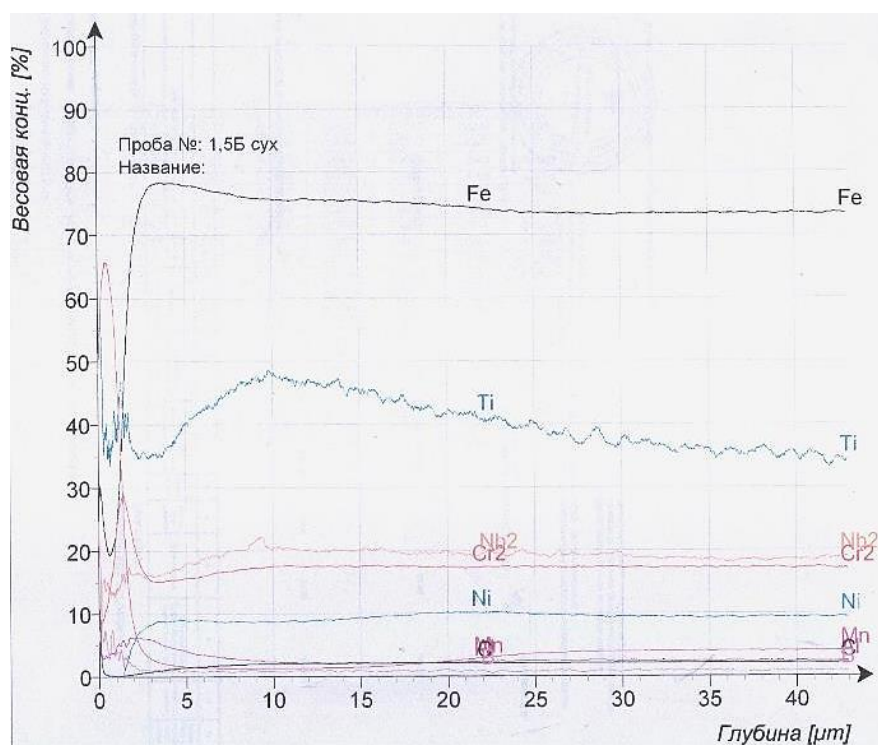


Рисунок 3.18 – Химический состав оксидных слоев чугуна с 1,5% Nb.

Масштаб шкалы «Содержание элементов, мас. %»:

Fe – 100; Cr – 100; C – 100; Ti – 1; Ni – 10; Mn – 100; Nb – 10

Концентрация хрома снижается от 18,4% в поверхности оксидной пленки (глубина до 2 мкм) до 16,8% на глубине 8,5 мкм от поверхности. Содержание железа увеличивается от

33,6% на поверхности до 76,5% на глубине 4 мкм от поверхности пленки. На исследованных чугунах формируется оксидная фаза типа $(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Nb})_2\text{O}_3$. Начиная с глубины 20 мкм, содержание элементов выходит на уровень концентрации их в сплаве.

Исследование топографии окисленной поверхности показало, что строение поверхности оксидной пленки неоднородное. С помощью рентгеновского картирования выявлены концентрационные неоднородности в различных участках оксидной пленки (рисунок 3.19). Методом локального рентгеноспектрального микроанализа определили распределение химических элементов на поверхности оксидного слоя в различных его участках. В тех участках, где пленка рыхлая, содержится 12–39% Mn и 1,5–8,7% Cr, ниобий присутствует в участках оксидной пленки, которые располагаются непосредственно над карбидами ниобия, в количестве 12–46,7%. Если в поверхностном слое оксидной пленки растет содержание ниобия, то снижается количество марганца и хрома. Такие участки имеют рыхлое строение, и пленка на них большей толщины, чем на участках оксидной пленки, где ниобия нет совсем или его количество невелико.

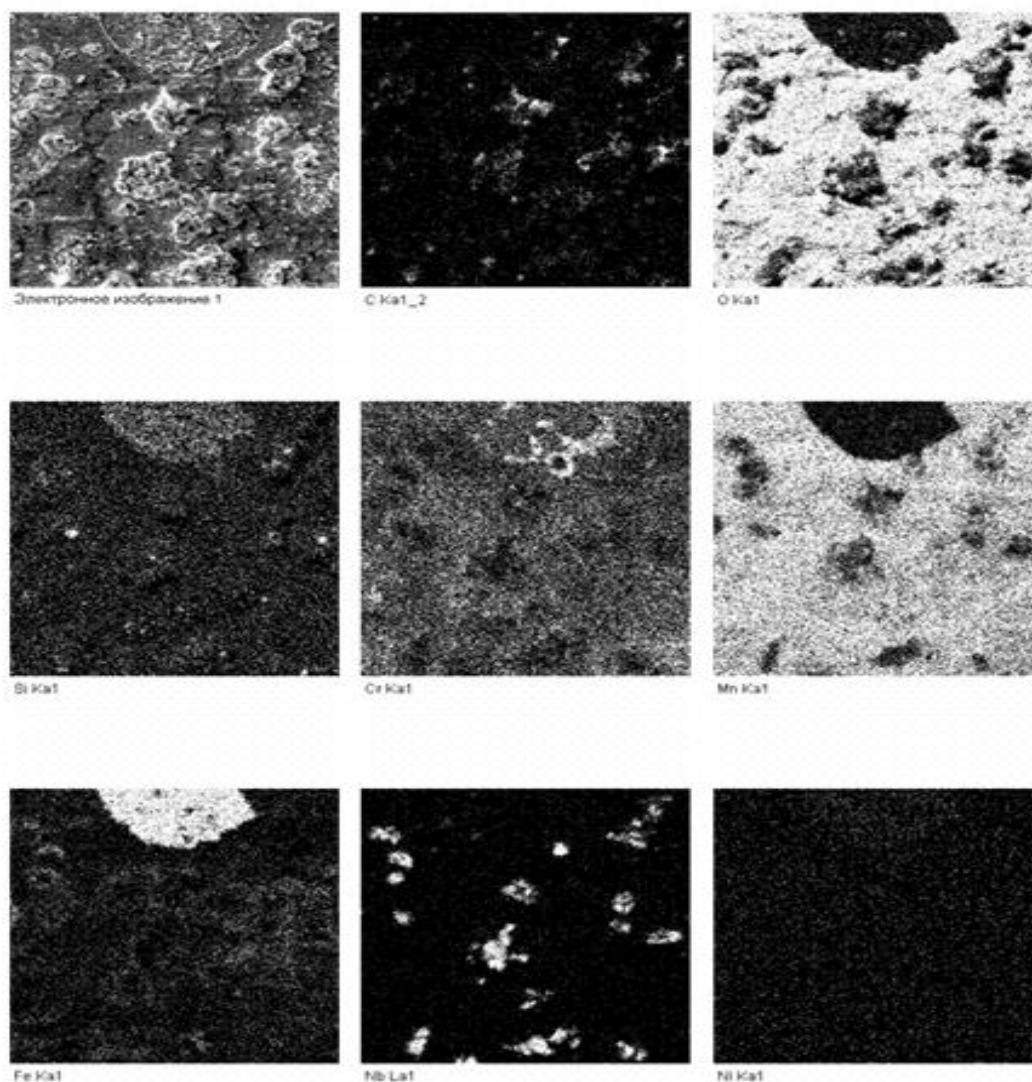


Рисунок 3.19 – Микрофотография окисленной поверхности чугуна с 2,0% ниобия и поэлементное картирование, $\times 1600$

В участках оксидной пленки, которые имеют плотную непористую структуру, содержание ниобия до 1,5% или его нет совсем, марганца содержится 43–52,5%, количество хрома – 9–13,9% (рисунок 3.20, таблица 3.17).

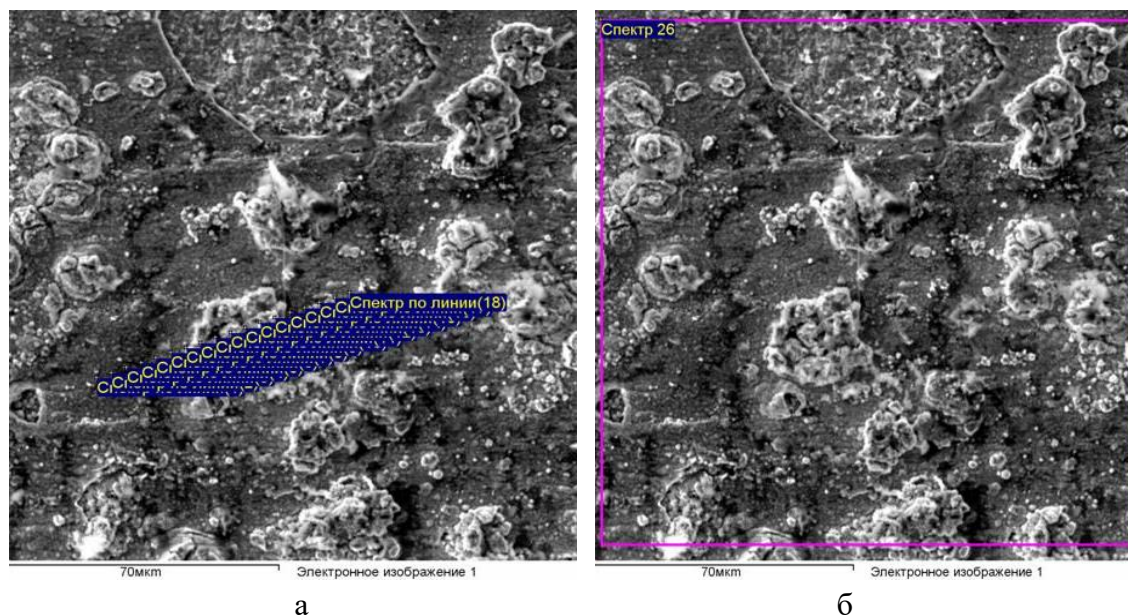


Рисунок 3.20 – Микрофотография окисленной поверхности и химический состав различных участков оксидных пленок чугуна ИЧ220Х18Г4Б2НТ, $\times 2000$

Таблица 3.17 – Локальный химический состав различных участков оксидных пленок чугуна ИЧ220Х18Г4Б2НТ и суммарный спектр (см. рисунок 3.20)

Спектр	С	О	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Nb
Суммарный спектр	8,04	23,64	0,48	-	9,09	39,31	14,70	2,51
Спектр по линии(1)	4,94	24,72	0,27	-	10,30	50,71	9,07	-
Спектр по линии(2)	4,08	24,36	0,18	-	11,03	52,47	7,87	-
Спектр по линии(3)	4,88	25,51	-	-	10,44	49,63	7,55	-
Спектр по линии(4)	5,17	24,00	-	-	11,55	49,70	8,36	-
Спектр по линии(5)	4,27	27,70	0,34	-	13,04	43,96	10,51	-
Спектр по линии(6)	6,20	28,00	0,37	-	8,75	39,84	13,56	3,28
Спектр по линии(7)	18,41	16,55	0,75	-	8,31	37,01	14,68	4,29
Спектр по линии(8)	21,02	22,63	0,80	0,44	4,25	23,03	11,18	16,66
Спектр по линии(9)	9,18	24,83	0,27	2,18	2,04	12,21	2,59	46,70
Спектр по линии(10)	35,46	15,77	1,26	1,04	2,62	13,68	4,68	25,48
Спектр по линии(11)	26,08	23,78	1,18	1,14	1,54	12,33	2,29	31,66
Спектр по линии(12)	26,47	22,65	0,36	0,31	4,34	24,35	8,59	12,93
Спектр по линии(13)	24,92	20,74	1,40	0,23	13,86	28,48	8,74	1,63
Спектр по линии(14)	6,56	27,08	0,46	-	10,61	49,66	5,63	-
Спектр по линии(15)	4,47	27,87	0,27	-	11,83	49,23	6,33	-
Спектр по линии(16)	10,38	29,92	0,22	-	9,01	43,41	7,05	-
Спектр по линии(17)	10,00	30,35	0,23	-	9,34	46,72	3,35	-
Спектр по линии(18)	3,35	29,22	-	-	11,33	50,36	5,74	-

Среднее содержание марганца в пленке 40%, хрома – 9%, такая оксидная пленка обладает слабыми защитными свойствами, показатель окалинстойкости у чугуна низкий – $\Delta m^{800}=0,055$ г/м²ч, толщина пленки 20 мкм, что в 2,5 раза превышает толщину оксидной пленки, образовавшейся на чугуне, легированного 2,5% алюминия.

3.3 Влияние совместного легирования алюминием и ниобием на фазовый состав, структуру и свойства жароизносостойких чугунов системы Cr-Mn-Ni-Ti

В предыдущих разделах главы 3 показано, что раздельное легирование чугунов алюминием и ниобием не позволило одновременно достичь высоких показателей окалинстойкости, ростоустойчивости и износостойкости. Алюминий существенно повышает окалинстойкость исследуемых сплавов, при этом снижает износостойкость и ростоустойчивость. Ниобий при содержании 1,5% повышает износостойкость, показатель ростоустойчивости равен нулю, но окалинстойкость сплавов ниже в 1,37–1,45 раз, чем у чугунов, легированных алюминием. Поэтому было целесообразно изучить их совместное влияние на структуру и свойства чугунов.

Исследования выполняли на образцах комплексно-легированных белых чугунов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb. Содержание алюминия и ниобия менялось от 1,5 до 3%. Изучили девять химических составов, каждый отливали в три типа литейных форм: сухие и сырые песчано-глинистые формы (ПГФ) и кокиль. Химический состав исследуемых сплавов находился в следующих пределах, мас. %: 2,1–2,61 C; 17,05–19,6 Cr; 3,0–5,87 Mn; 0,96–1,6 Ni; 0,43–1,65 Ti; 0,82–2,74 Al; 0,97–4,91 Nb.

Фазовый состав чугунов представляет собой α -фазу (феррит), γ -фазу (аустенит), карбиды типа M_7C_3 и карбиды типа MC. Все исследованные чугуны являются доэвтектическими.

На рисунке 3.21 представлена дифрактограмма для чугуна оптимального состава, легированного 2% Al и 2% Nb (ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ). Расшифровка дифрактограммы, полученной методом РСА, подтвердила, что металлическая основа состоит из α -твердого раствора с решеткой ОЦК и γ -твердого раствора с ГЦК-решеткой. Было также обнаружено изменение параметров кристаллической решетки γ -твердого раствора, рассчитанных на основании результатов РСА. Табличное значение параметра решетки аустенита – 3,6409 Å, расчетное значение – 3,6477 Å после легирования алюминием и ниобием. Этот параметр увеличивается, что свидетельствует о повышении степени легированности γ -твердого раствора, то есть образования пересыщенного γ -твердого раствора. Поэтому в литейной форме при охлаждении сплавов происходит дисперсионное твердение с выделением вторичных карбидов (Fe, Cr, Mn)₇C₃ (рис. 3.24, б).

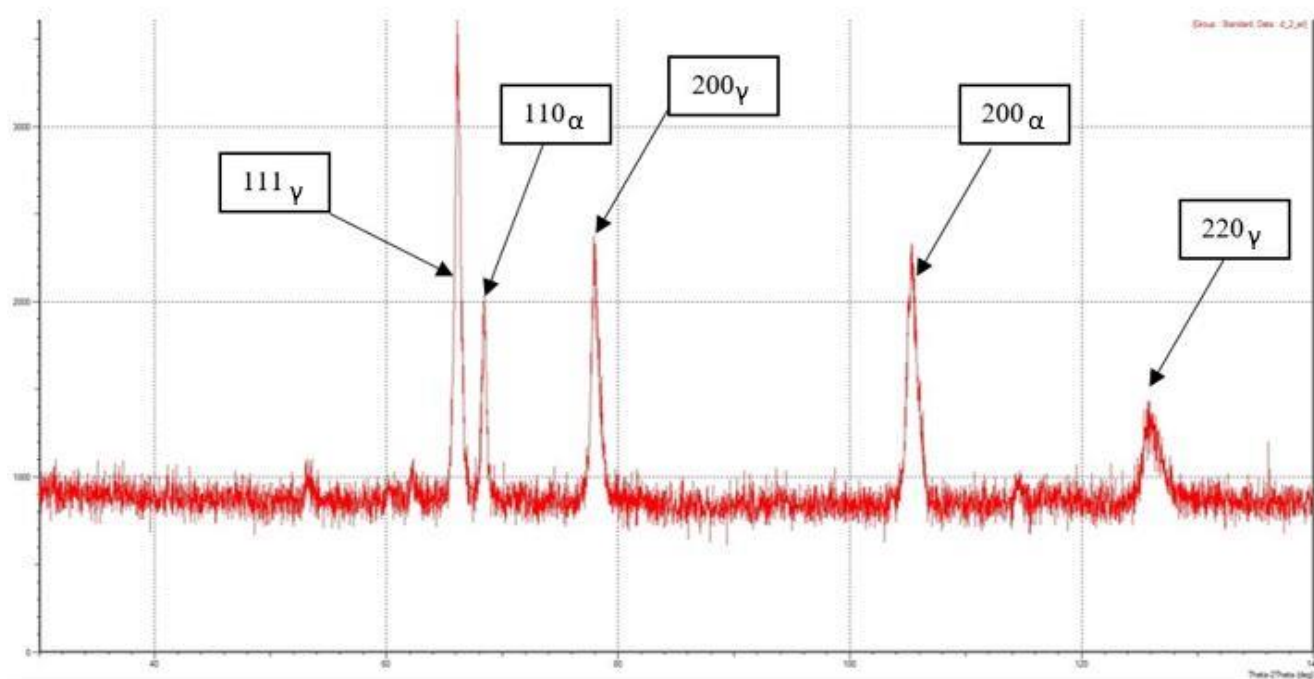


Рисунок 3.21 – Характерные максимумы:
(111 γ), (200 γ), (220 γ) – аустенит; (110 α), (200 α) – феррит

Микроструктура чугунов оптимального состава, легированного 2% Al и 2%Nb, залитого в разные типы форм, до травления приведены на рисунке 3.22. При повышении скорости охлаждения сплавов в литейной форме объемная доля карбидов (Nb, Ti)C увеличивается от 3,38 до 5,4%, растет число карбидов в 1 мм² с 1545 до 12071, площадь карбидов снижается с 4,45 до 2,1 мкм², изменяется межкарбидное расстояние от 96 до 28 мкм.

Микроструктура чугунов оптимального состава, легированного 2% Al и 2%Nb, залитого в разные типы форм, после травления приведены на рисунке 3.23. После завершения кристаллизации в чугунах формируется структура, состоящая из карбидов (Nb, Ti)C, дендритов твердого раствора, эвтектики и вторичных карбидов (Fe, Cr, Mn)₇C₃.

В результате МРСА и поэлементного картирования определены особенности распределения химических элементов между структурными составляющими чугуна ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ (рисунки 3.24, 3.25). Первичные карбиды являются комплексными (Nb, Ti)C, в них преобладает ниобий в количестве 40–42%, титана содержится 14–15%, остальное углерод. В эвтектических карбидах (Cr, Fe, Mn)₇C₃ преобладает хром, в среднем его содержится 40–45%, также присутствует 3–5% марганца и 20–23% железа. Во вторичных карбидах (Fe, Cr, Mn)₇C₃ преобладает железо в количестве 51–53,5%, содержание хрома около 12–14%, марганца 3–4,5%.

Был проведен количественный металлографический анализ карбидов (Nb, Ti)C, эвтектических карбидов (Cr, Fe, Mn)₇C₃ и дендритов аустенита (приложение В, Г).

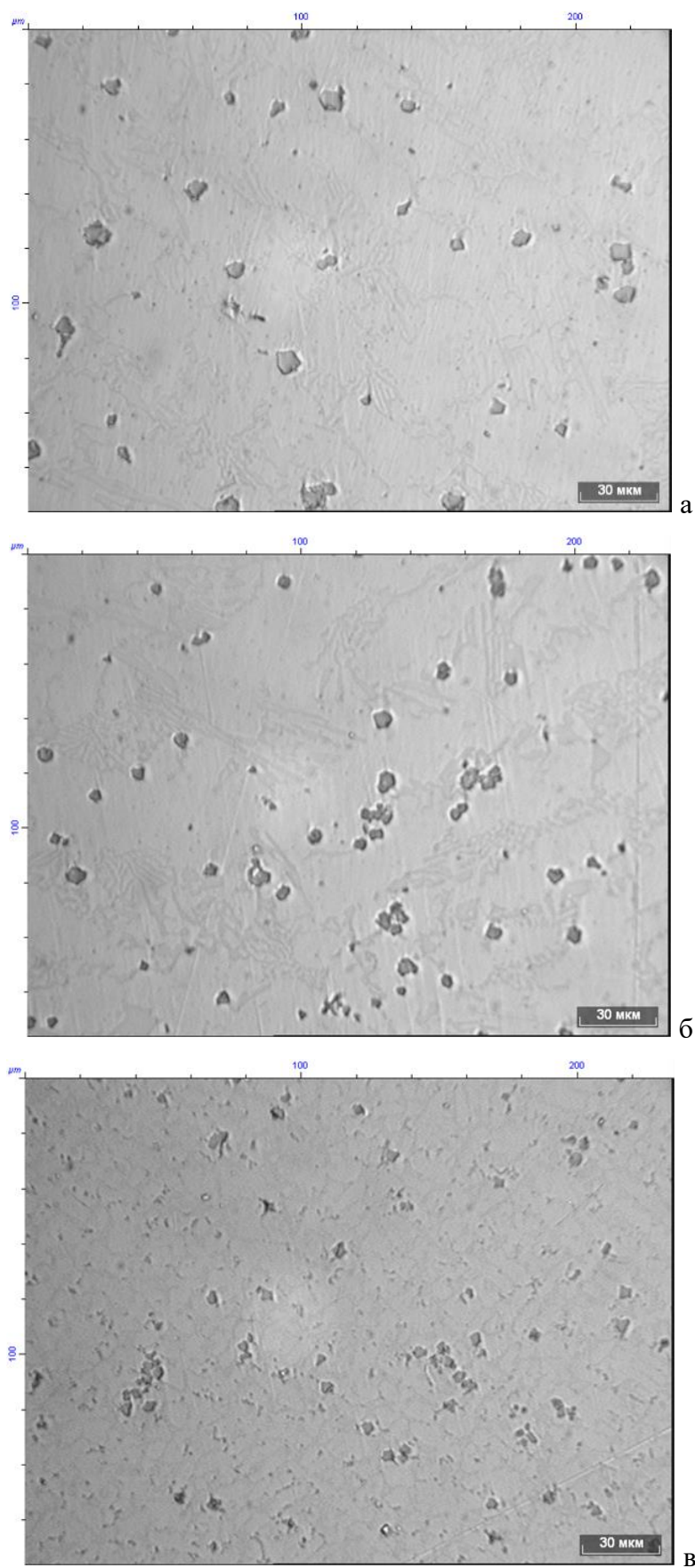


Рисунок 3.22 – Микроструктура чугунов оптимального состава, легированного 2% Al и 2%Nb до травления: а – сухая ПГФ; б – сырая ПГФ; в – кокиль

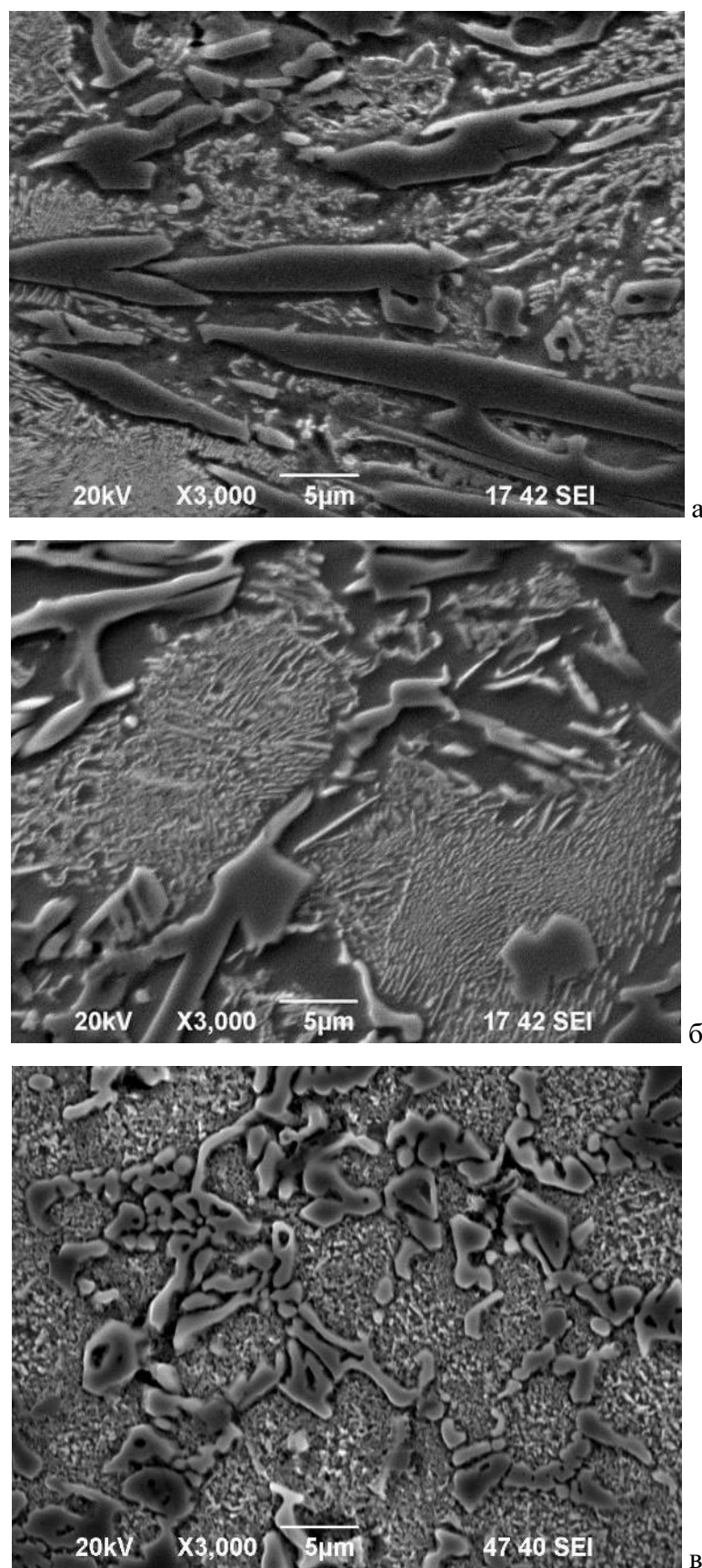
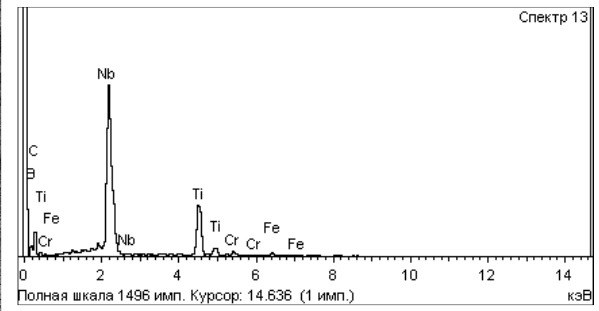
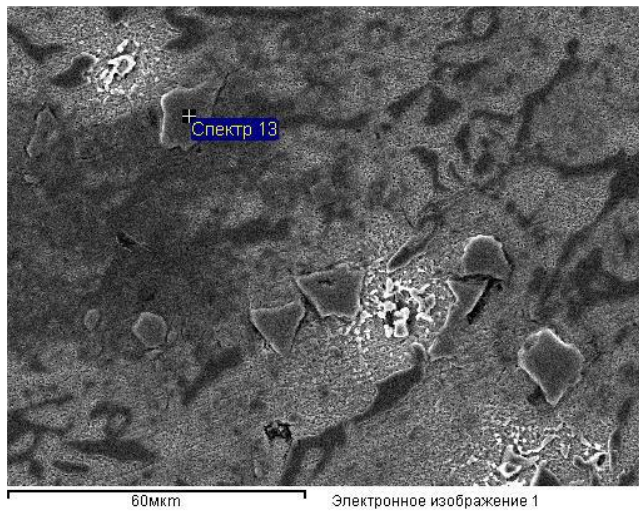
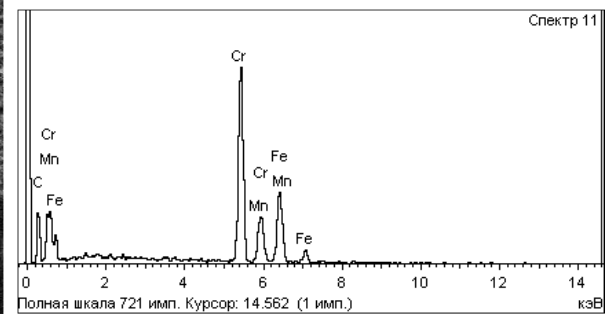
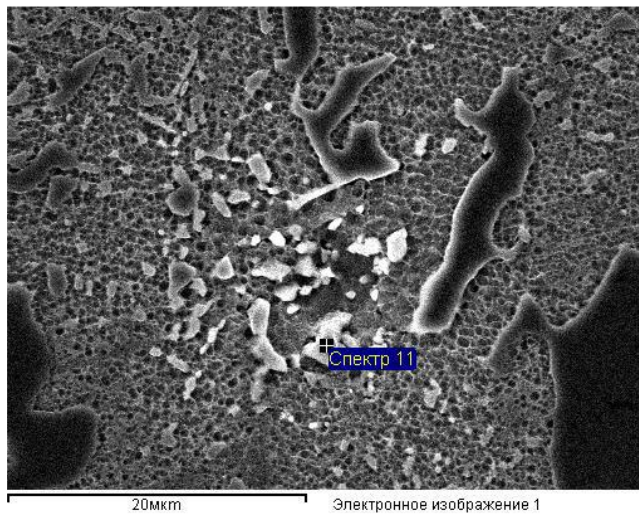


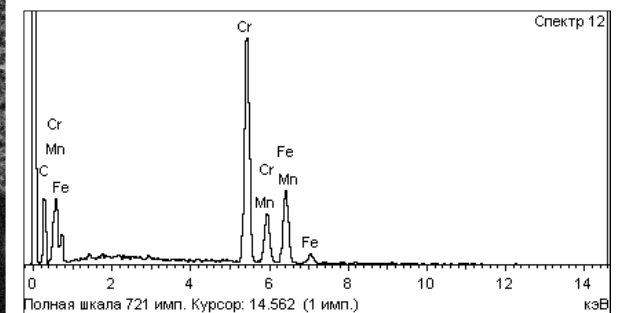
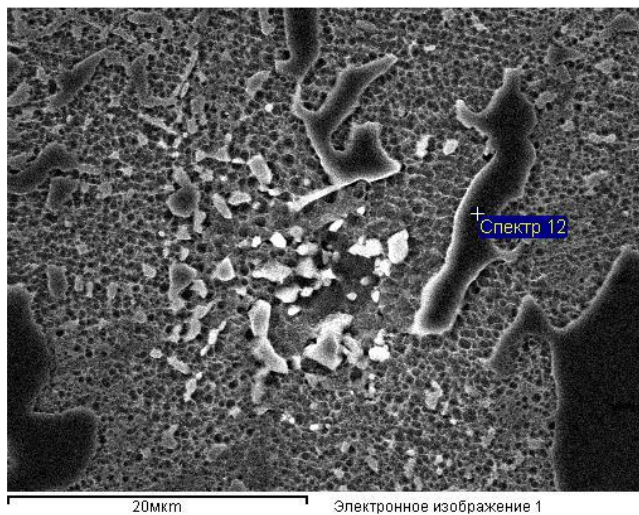
Рисунок 3.23 – Микроструктура чугуна оптимального состава, легированного 2% Al и 2%Nb, залитого: а – в сухую ПГФ; б – сырую ПГФ; в – кокиль



а



б



в

Рисунок 3.24 – Локальный химический состав различных участков микроструктуры чугуна ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ: а – карбид $(\text{Nb}, \text{Ti})\text{C}$; б – вторичные карбиды $(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn})_7\text{C}_3$; в – эвтектические карбиды $(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn})_7\text{C}_3$, $\times 1000$

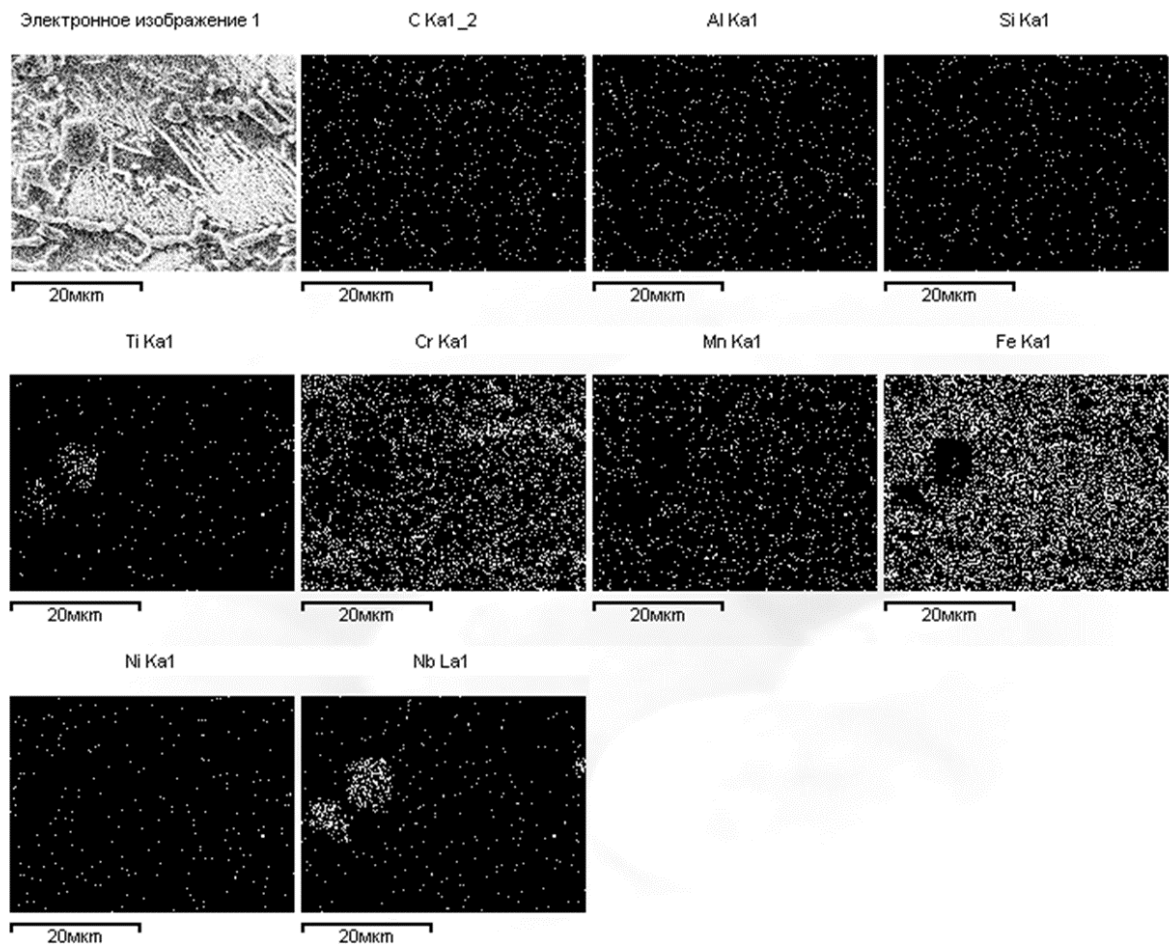


Рисунок 3.25 – Микрофотография структуры чугуна ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ
и поэлементное картирование, $\times 1000$

При увеличении содержания алюминия от 1 до 3% и постоянном содержании ниобия 1% снижается объемная доля (от 60 до 53,5%) и площадь (от 437 до 134 мкм²) дендритов аустенита. Карбиды (Cr, Fe, Mn)₇C₃ становятся более крупными: для образцов, залитых в сухую песчано-глинистую форму, растет длина карбидов (от 2 до 3,6 мкм) и площадь карбидов (от 4,3 до 6,9 мкм²); для образцов, залитых в кокиль возрастают длина (от 2 до 2,7 мкм) и площадь (от 5 до 5,8 мкм²) эвтектических карбидов. Снижается расстояние между карбидами (Cr, Fe, Mn)₇C₃ от 20 до 11 и от 11 до 8,7 мкм для чугунов, залитых в сухую ПГФ и кокиль соответственно. Установлено, что растет объемная доля карбидов (Cr, Fe, Mn)₇C₃ от 14 до 21% (сухая ПГФ) и от 17,4 до 22% (кокиль).

При повышении содержания ниобия от 1 до 3% и 1% алюминия объемная доля карбидов (Cr, Fe, Mn)₇C₃ снижается от 14 до 12,9% (сухая ПГФ) и от 17,4 до 13% (кокиль). Эвтектические карбиды становятся более дисперсными: снижается длина карбидов от 2 до 1,5 мкм, площадь карбидов – от 4,3 до 2,9 и от 5 до 2,3 мкм² для образцов, залитых в сухую ПГФ и кокиль соответственно. Уменьшается расстояние между карбидами (Cr, Fe, Mn)₇C₃ от 20 до 18 и от 11 до 8,9 мкм для образцов, залитых в сухую ПГФ и кокиль соответственно. Растет количество (от 53,5 до 57% для образцов с 2% Nb и до 63% в чугуне с 3% Nb) и площадь дендритов аустенита (от 134 до 172 и до 266 мкм² соответственно).

При повышении содержания ниобия от 1 до 3% и 2% алюминия растет объемная доля карбидов (Nb, Ti)C от 2,5 до 5,5% (сухая ПГФ) и от 3 до 5,2% (кокиль), увеличивается объемная доля комплексных карбидов хрома и марганца от 8,2 до 15% (сухая ПГФ) и от 9,3 до 22% (кокиль), возрастает площадь этих карбидов, расстояние между ними снижается от 73 до 14 мкм (сухая ПГФ) и от 27 до 6,9 мкм (кокиль).

Установлено, как изменяется твердость (HRC), микротвердость металлической основы ($HV_{осн}$) и эвтектики ($HV_{эвт}$), износостойкость (K_n), ростоустойчивость (L) и окалиностойкость (Δm^{800}) в зависимости от условий охлаждения и химического состава сплавов (приложение Д).

Наилучшей окалиностойкостью обладает чугун ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ, залитый в сырую ПГФ, показатель окалиностойкости равен $0,022 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$. В структуре чугуна образовалось 4,9% карбидов (Nb, Ti)C и 12,2% эвтектических карбидов (Cr, Fe, Mn) γ С₃. Ниобий является сильным карбидообразующим элементом, он связывает углерод в стойкие карбиды, твердый раствор обедняется углеродом. Это приводит к повышению содержания хрома в дендритах металлической основы и росту сопротивляемости окислению. Увеличение содержания алюминия при постоянном содержании ниобия приводит к росту окалиностойкости сплавов (рисунок 3.26).

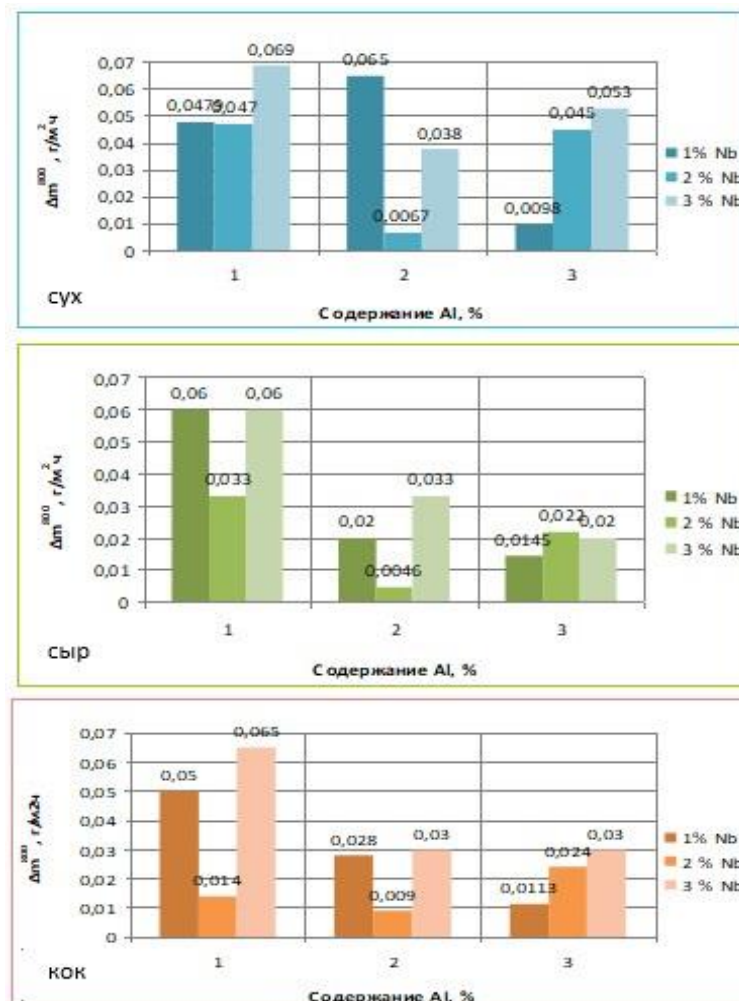


Рисунок 3.26 – Влияние химического состава и условий охлаждения на показатель окалиностойкости сплавов

При увеличении скорости охлаждения коэффициент износостойкости возрастает от 4,99 до 5,4 ед. для сплава с содержанием 1% Al и 1% Nb (сухая ПГФ и кокиль), от 5,2 до 6,6 ед. – для сплавов с 2% Al и 2% Nb и от 3,7 до 4,73 ед. – для сплавов 3% Al и 3% Nb, это связано с ростом объемной доли карбидов типа M_7C_3 и MC. Увеличение количества ниобия в сплаве приводит к росту твердости и износостойкости, повышение содержания алюминия незначительно снижает их. Максимальным сопротивлением износу обладает чугун ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ, залитый в кокиль, в структуре таких образцов присутствует 5,4% карбидов типа MC и 14% карбидов типа M_7C_3 , твердость этих чугунов максимальная – 50 HRC, микротвердость эвтектики 9369 МПа, что соответствует максимальному значению микротвердости эвтектики для всех исследованных сплавов (рисунок 3.27).

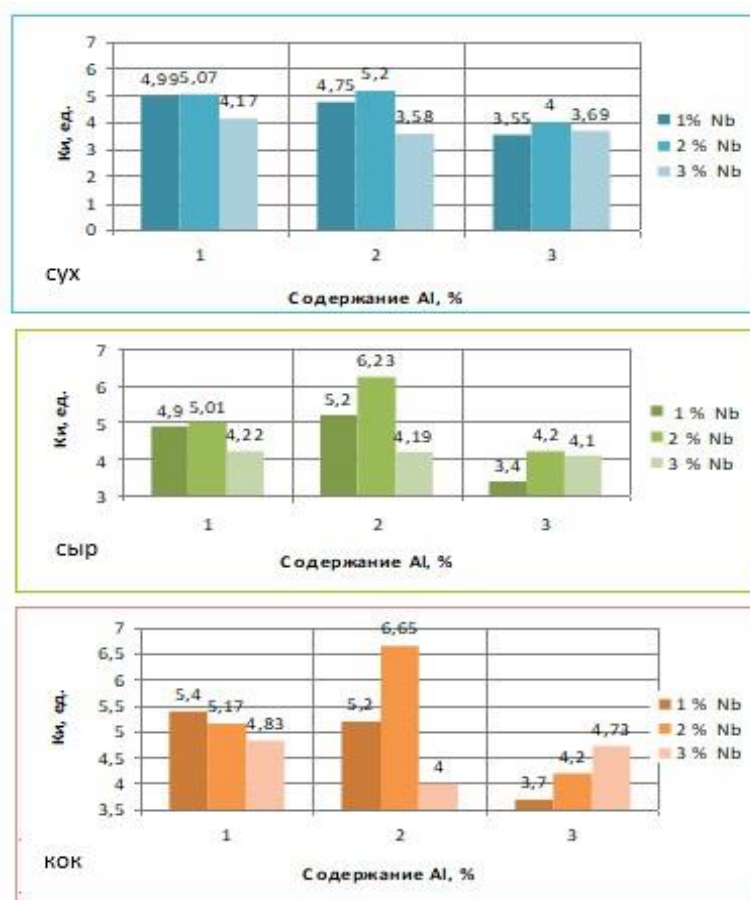


Рисунок 3.27 – Влияние химического состава и условий охлаждения на коэффициент износостойкости сплавов

При изменении содержания алюминия и ниобия от 1 до 3% каждого твердость меняется незначительно – от 46 до 50 HRC.

При повышении содержания Nb от 1 до 3% снижается микротвердость эвтектики для чугунов, залитых в сухую ПГФ, от 6,6 до 6,2 МПа – для сплавов с 1% Al, от 9,5 до 7,9 МПа – для сплавов с 2% Al и увеличивается от 6 до 9,1 МПа для сплавов с 3% Al. Падение микротвердости эвтектики для сплавов с 1 и 2% алюминия связано с тем, что в сплавах при

увеличении концентрации ниобия снижается количество карбидов типа M_7C_3 . Повышение содержания алюминия до 3% вызывает увеличение его концентрации как в аустените, так и в феррите, а концентрация углерода в твердом растворе падает, это приводит к росту объемной доли карбидов типа M_7C_3 и микротвердость эвтектики возрастает.

Максимальными эксплуатационными свойствами обладает жароизносостойкий чугун при следующем изменении компонентов, мас. %: 2,1–2,2 C; 4,5–5,0 Mn; 18,0–19,0 Cr; 1,0–1,2 Ni; 0,4–0,6 Ti, 2,0 Nb; 2,0 Al.

Совместное легирование алюминием и ниобием в количестве 2% каждого способствует одновременному повышению окалиностойкости, ростоустойчивости и износостойкости [234]. Износостойкость увеличивается за счет роста доли карбидной фазы высокой твердости (Nb, Ti)C. Алюминий входит в химический состав оксидных пленок, повышаются их защитные свойства и, как следствие, окалиностойкость сплава. Легирование ниобием приводит к вторичному твердению в литейной форме, при охлаждении в твердом состоянии формируются дисперсные частицы карбидов $(Fe, Cr, Mn)_7C_3$, в результате при рабочих температурах не происходит деградации структуры, ростоустойчивость увеличивается.

Провели испытания чугуна ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ на окалиностойкость, микрофотографии структуры, формирующейся в процессе этих испытаний, представлены на рисунке 3.28. По фотографиям видно, что микроструктура сплава после испытаний на окалиностойкость не изменилась. Она также состоит из карбидов (Nb, Ti)C, избыточных дендритов твердого раствора, эвтектики и вторичных карбидов $(Fe, Cr, Mn)_7C_3$. Это подтверждается результатами рентгеноспектрального микроанализа, которые представлены на рисунке 3.29: а – химический состав комплексных карбидов (Nb, Ti)C; б – эвтектических карбидов $(Cr, Fe, Mn)_7C_3$; в – металлической основы.

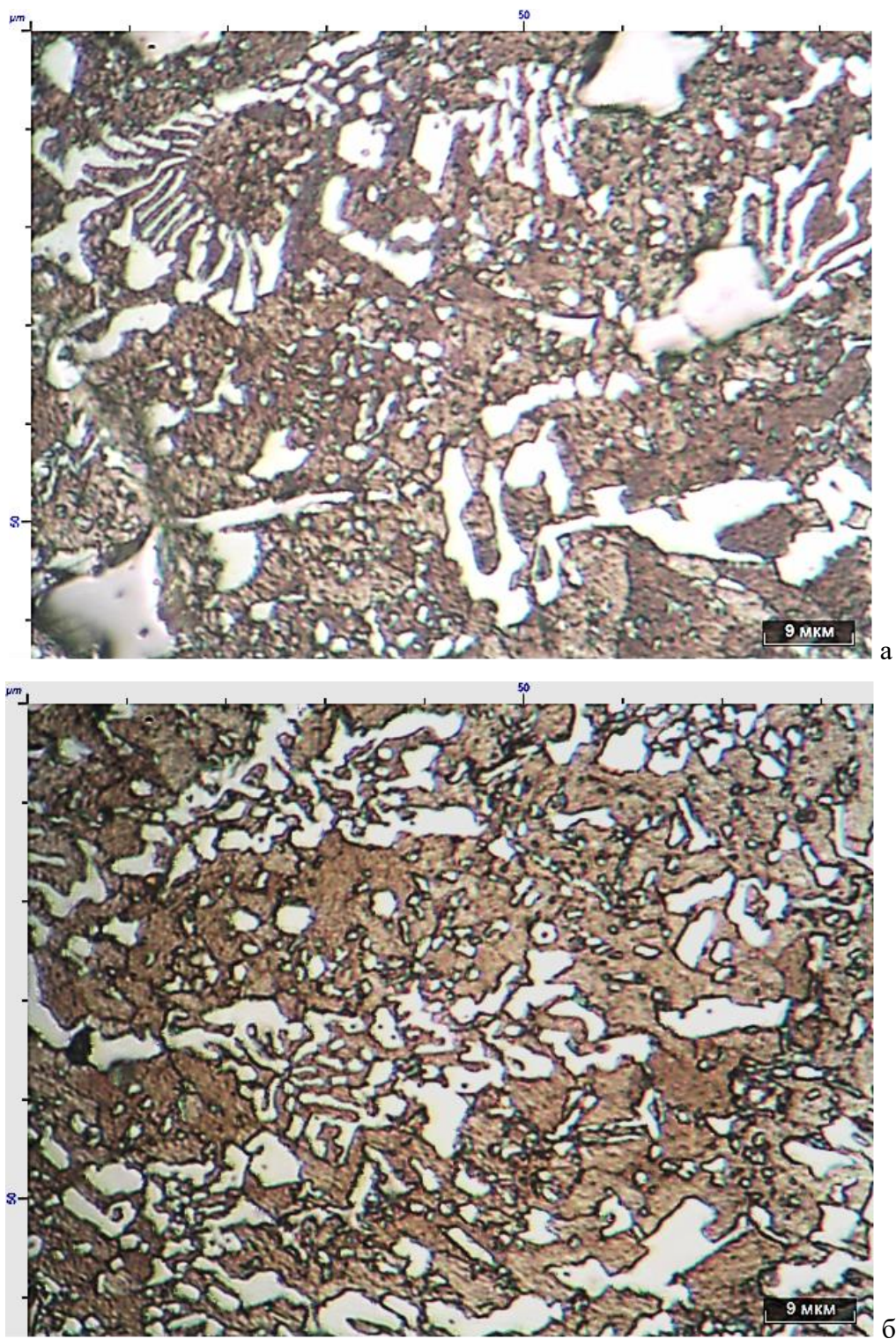


Рисунок 3.28 – Микроструктура чугуна ИЧ 220Х18Г4Ю2Б2НТ:
а – до испытания на окислительную стойкость; б – после испытания, $\times 1000$

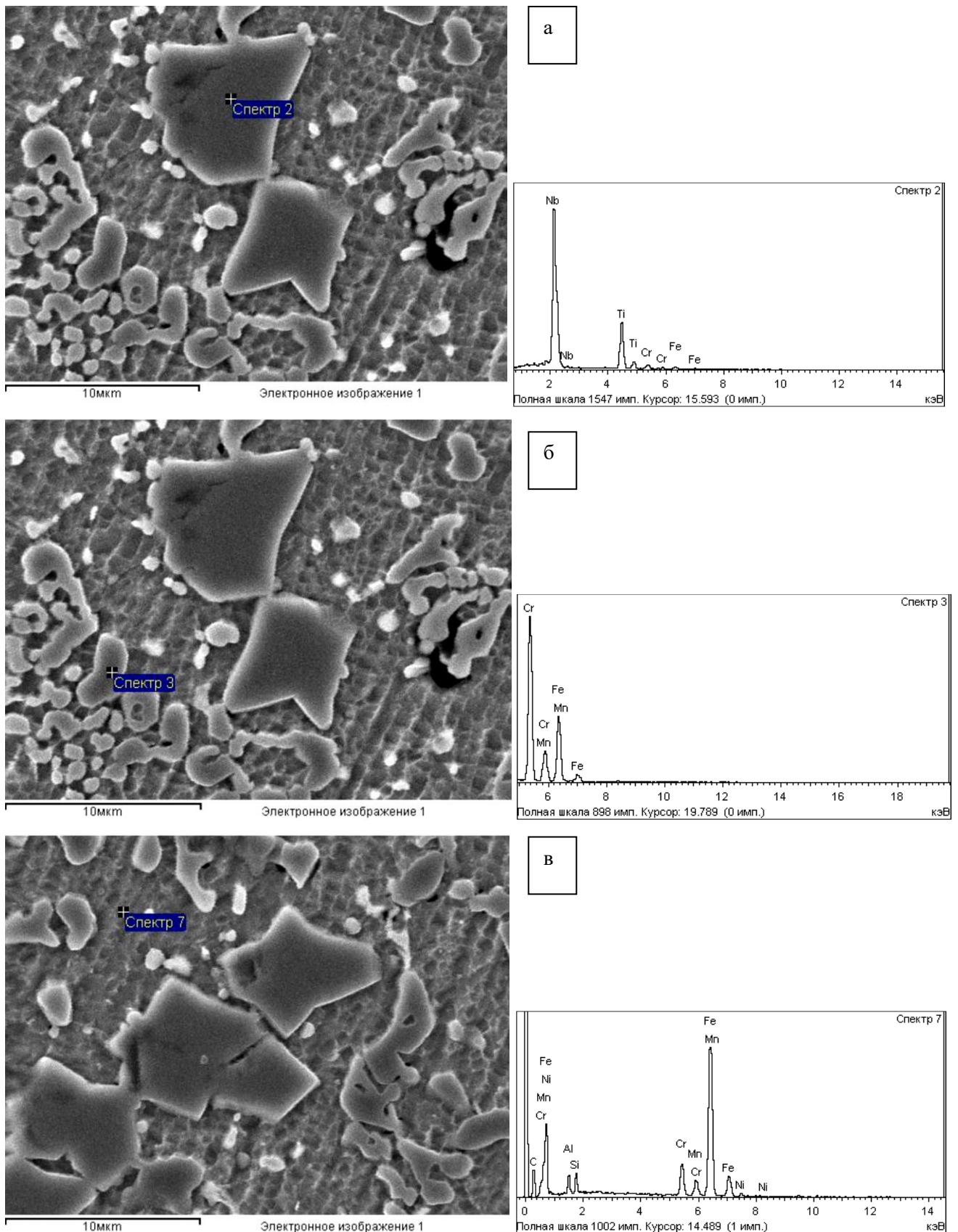


Рисунок 3.29 – Локальный химический состав различных участков микроструктуры чугуна ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ после испытаний на окалиностойкость:

а – химический состав комплексных карбидов (Nb, Ti)C;

б – эвтектических карбидов (Cr, Fe, Mn)₇C₃; в – металлической основы

Проанализировали химический состав по глубине оксидных слоев, локальный химический состав различных участков окисленной поверхности и определили распределение элементов по глубине оксидных слоев (рисунок 3.30). В поверхности оксидной пленки содержание хрома составляет около 10%, начиная с глубины 0,4 мкм концентрация хрома возрастает до 30%. Концентрация марганца составляет около 7% на поверхности оксидной пленки и 20-22%, начиная с глубины 1,5 мкм. Концентрация алюминия составляет около 3% на поверхности оксидной пленки и 15%, начиная с глубины 1,5 мкм. Ниобия в поверхности пленки содержится 7-8% и около 25%, начиная с глубины 0,4 мкм. Содержание железа увеличивается с 10% на поверхности слоя до 65%, начиная с глубины слоя 1,5 мкм. Концентрации элементов в оксидном слое выходят на уровень содержания их в сплаве, начиная с глубины 6 мкм. В химическом составе образующихся оксидов также присутствуют никель и титан. Оксидные пленки типа шпинели с таким высоким содержанием алюминия, ниобия и хрома обладают высокими защитными свойствами, диффузия через такую пленку затруднена, повышается окалинстойкость сплавов.

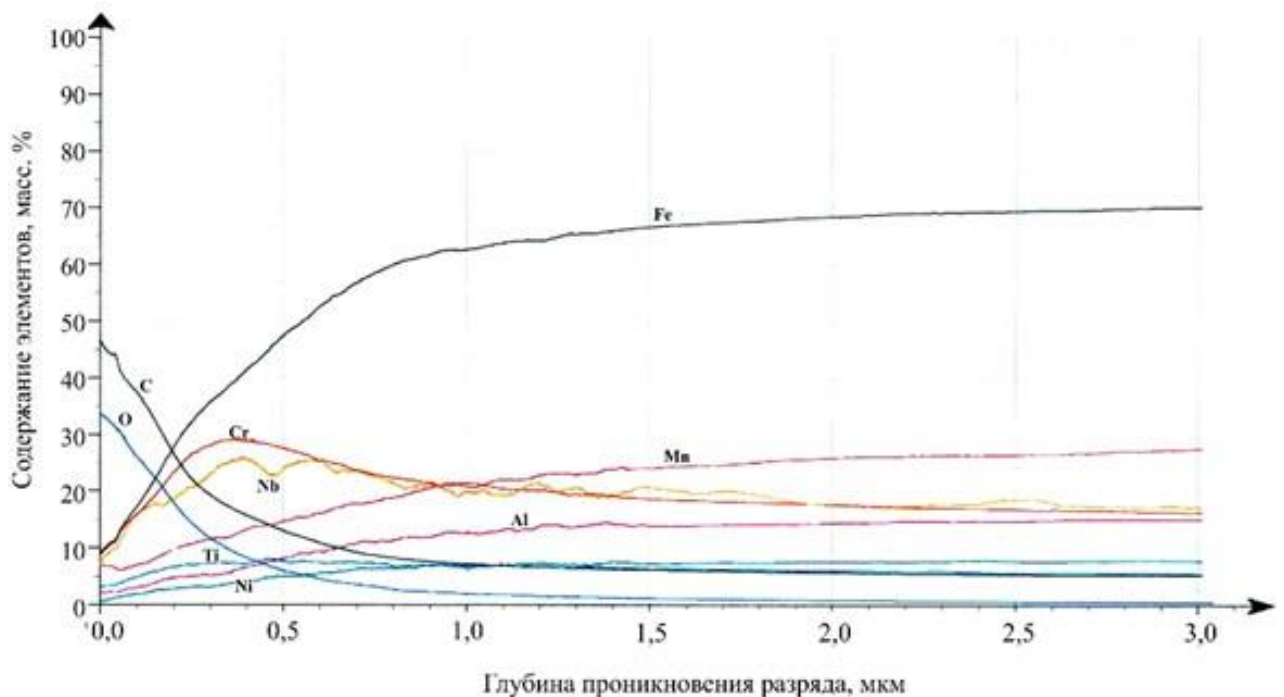


Рисунок 3.30 – Распределение элементов по глубине оксидных слоев чугуна
ИЧ 220Х18Г4Ю2Б2НТ

При рентгеновском картировании образцов были выявлены концентрационные неоднородности в различных участках оксидной пленки (рисунок 3.31).

Методом локального микрорентгеноспектрального анализа выявили распределение химических элементов во внешних слоях оксидной пленки (таблица 3.18, рисунок 3.32).

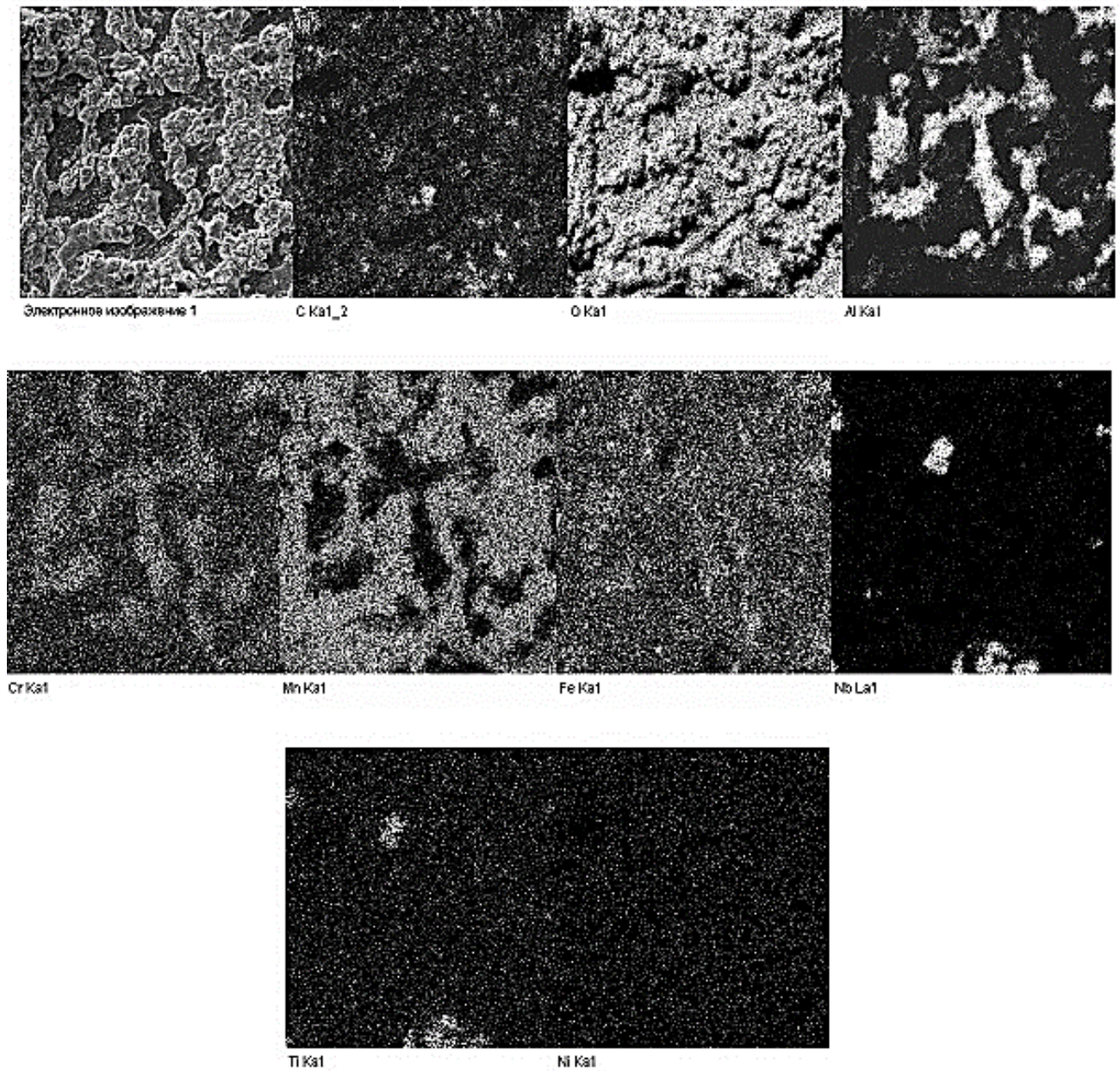


Рисунок 3.31 – Микрофотография окисленной поверхности чугуна ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ
и поэлементное картирование, $\times 1600$

Таблица 3.18 – Локальный химический состав различных участков во внешних слоях оксидных пленок чугуна ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ и суммарный спектр

Спектр	Содержание элемента, %							
	C	O	Al	Ti	Cr	Mn	Fe	Nb
Суммарный	6,07	24,14	6,84	0,28	4,62	45,18	8,84	1,31
Спектр 17 (рисунок 3.32, а)	3,74	24,49	24,3	-	11,98	16,47	17,87	3,74
Спектр 19 (рисунок 3.32, б)	3,45	25,72	4	-	1,16	65,82	3,85	3,45

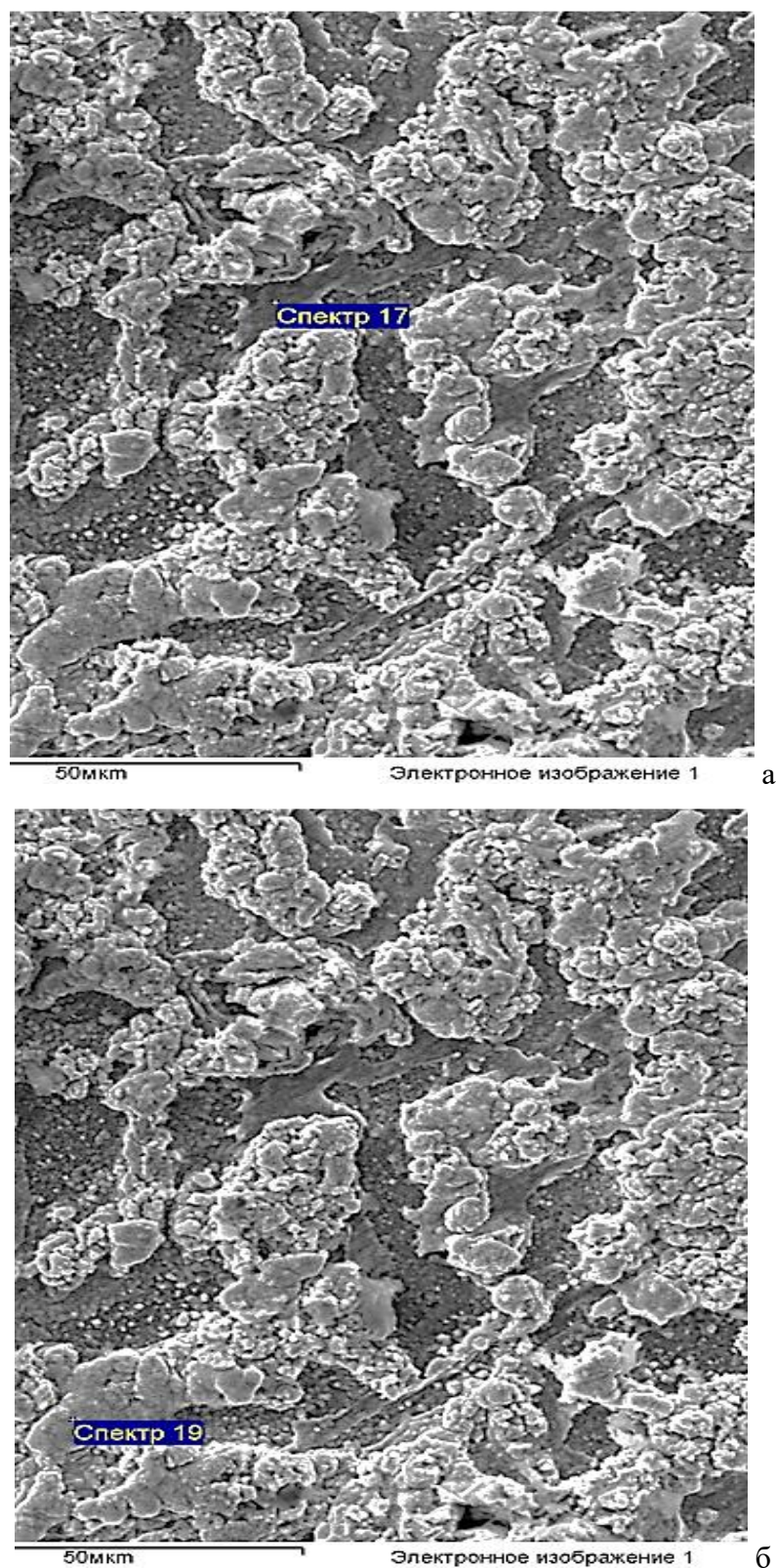


Рисунок 3.32 – Локальный химический состав различных участков
во внешних слоях оксидных пленок:

а – спектр 17 – участок оксидной пленки, который соответствует дендритам аустенита;

б – спектр 19 – участок оксидной пленки, который соответствует эвтектике

Вся поверхность образцов после испытаний на окалинотойкость покрывается оксидной пленкой, которая имеет различную толщину: средняя толщина пленки 8,8 мкм, минимальная толщина 0,5-1,2 мкм. На рисунке 3.33 представлена фотография участка оксидной пленки с наглядным примером определения толщины этой пленки.

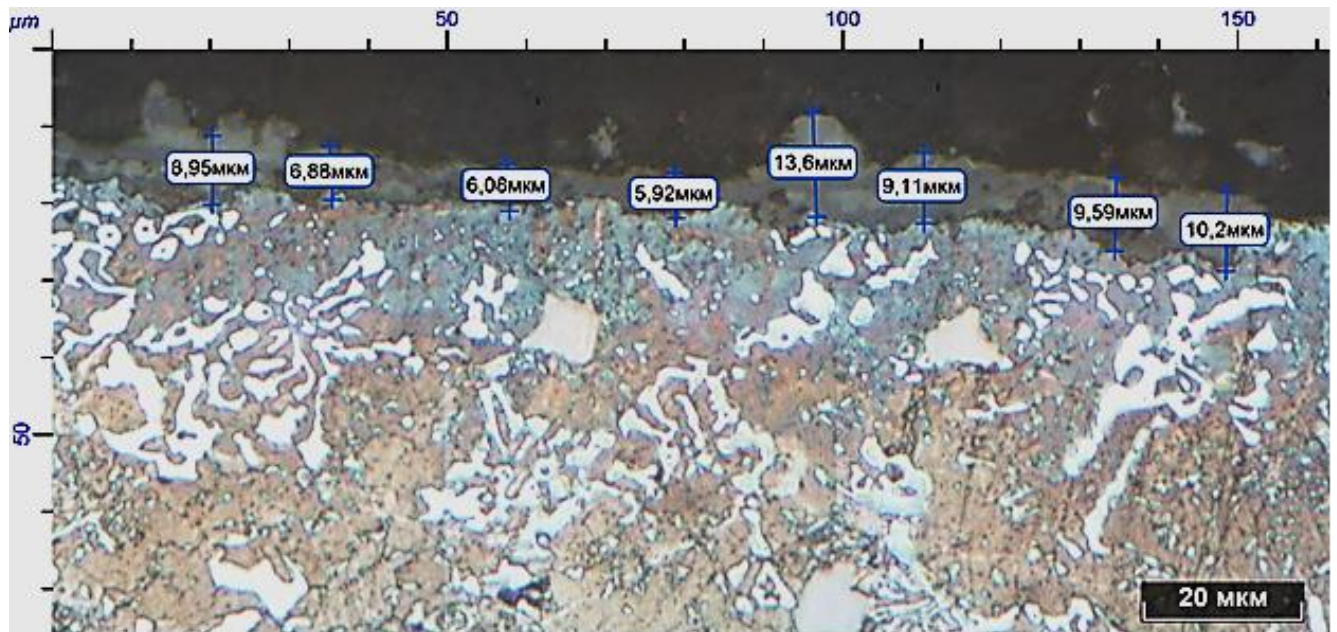


Рисунок 3.33 – Микроструктура оксидной пленки чугуна ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ

Исследование топографии окисленной поверхности чугунов показало, что оксидная пленка состоит из слоев двух типов: 1 – плотный тонкий и 2 – рыхлый оксидный слой. В участках, которые соответствуют дендритам аустенита, Al содержится более 24%, Mn – около 16%, Cr – 12% (рис. 3.32, а). Поэтому пленка, образовавшаяся на этих участках, тонкая из-за высокого содержания алюминия в ней (1 тип). Поверхность оксидного слоя (тип 2), которая соответствует участкам эвтектики, обогащена Mn, его содержится более 65%, Al – около 4%, содержание Cr – около 1% (рис. 3.32, б). Марганец увеличивает проницаемость оксидной пленки, что снижает сопротивление металла окислению в участках, соответствующих эвтектике, пленка рыхлая и толщина ее увеличивается [236]. В оксидных пленках обоих типов содержится ниобий в количестве 3,4–3,7% (см. таблицу 3.18).

В результате обработки данных эксперимента получили адекватные математические зависимости твердости (HRC), окалинотойкости (Δm^{800}) и коэффициента относительной износостойкости ($K_{и}$) от параметров карбидной фазы: микротвердости эвтектики ($HV_{эвт}$); объемной доли карбидов (Nb, Ti)C - (V_1); объемной доли карбидов (Cr, Fe, Mn) γ C₃ - (V_2); длины карбидов (L_k); размера карбидов (A_k) и расстояния между карбидами (Δl_k).

$$K_{и} = 1,2088 + 1,4879HV_{эвт} - 1,6187V_1 - 0,03V_2 - 0,3449L_k + 0,1240A_k + 0,0794\Delta l_k - 0,0952HV_{эвт}^2 + 0,2421V_1^2 - 0,0009V_2^2 + 0,0438L_k^2 - 0,0112A_k^2 - 0,0009\Delta l_k^2 ; \quad (3.1)$$

$$F_{\text{табл.}} = 3,81, F_{\text{расч.}} = 7,4.$$

$$\Delta m^{800} = -0,0398 + 0,0057HV_{\text{эвт}} + 0,0025V_1 + 0,0054V_2 + 0,0002L_{\text{к}} + 0,0083A_{\text{к}} - 0,0012\Delta l_{\text{к}} - \\ - 0,0005 HV_{\text{эвт}}^2 + 0,0005V_1^2 - 0,0002V_2^2 - 0,0000077L_{\text{к}}^2 - 0,0004A_{\text{к}}^2 + 0,0000221\Delta l_{\text{к}}^2; \quad (3.2)$$

$$F_{\text{табл.}} = 3,81; F_{\text{расч.}} = 4,10.$$

$$\text{HRC} = 39,8123 + 0,9250HV_{\text{эвт}} + 1,8056V_1 + 0,7391V_2 - 0,3653L_{\text{к}} - 0,4023A_{\text{к}} - 0,1375\Delta l_{\text{к}} - \\ - 0,0490HV_{\text{эвт}}^2 - 0,1754V_1^2 - 0,0305V_2^2 - 0,0172L_{\text{к}}^2 + 0,0440 A_{\text{к}}^2 + 0,0014\Delta l_{\text{к}}^2; \quad (3.3)$$

$$F_{\text{табл.}} = 3,81; F_{\text{расч.}} = 4,68.$$

С помощью полученных математических зависимостей и нейросетевой программы «Модель» получены численные значения коэффициентов и ряды влияния параметров микроструктуры на свойства чугунов. Таким образом, характеристики микроструктуры по силе влияния на твердость, окалиностойкость и износостойкость были распределены в следующие ряды, в порядке уменьшения:

$$\Delta m^{800}: HV_{\text{эвт}} \rightarrow A_{\text{к}} \rightarrow V_2 \rightarrow V_1 \rightarrow \Delta l_{\text{к}} \rightarrow L_{\text{к}};$$

$$0,278 \quad 0,205 \quad 0,204 \quad 0,183 \quad 0,08 \quad 0,051$$

$$K_{\text{и}}: \Delta l_{\text{к}} \rightarrow HV_{\text{эвт}} \rightarrow V_1 \rightarrow A_{\text{к}} \rightarrow V_2 \rightarrow L_{\text{к}};$$

$$0,295 \quad 0,222 \quad 0,204 \quad 0,145 \quad 0,09 \quad 0,045$$

$$\text{HRC}: \Delta l_{\text{к}} \rightarrow V_1 \rightarrow HV_{\text{эвт}} \rightarrow V_2 \rightarrow A_{\text{к}} \rightarrow L_{\text{к}};$$

$$0,283 \quad 0,259 \quad 0,192 \quad 0,162 \quad 0,097 \quad 0,006$$

Проанализировав ряды влияния параметров микроструктуры на свойства чугунов, можно сделать следующие выводы: окалиностойкость наиболее сильно зависит от микротвердости эвтектики, площади и объемной доли карбидов $(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn})_7\text{C}_3$; на износостойкость в большей степени влияет дисперсность и микротвердость эвтектики и объемная доля карбидов $(\text{Nb}, \text{Ti})\text{C}$; твердость исследуемых сплавов зависит от дисперсности эвтектики, объемной доли карбидов $(\text{Nb}, \text{Ti})\text{C}$ и микротвердости эвтектики. Изменяя химический состав сплавов и скорость охлаждения при затвердевании, можно регулировать параметры структурных составляющих и получать заданные значения механических и специальных свойств жароизносостойких комплексно-легированных чугунов.

Выводы по главе 3

Анализ и обобщение полученных в работе экспериментальных и теоретических результатов по влиянию отдельного и совместного легирования алюминием и ниобием на фазовый состав и структуру сплавов, химический состав оксидных слоев, износостойкость и жаростойкость позволил сформулировать основные принципы легирования жароизносостойких КЛБЧ.

1. При введении алюминия следует поддерживать его содержание в пределах 2,0-2,5%. Снижение концентрации Al приводит к падению окалиностойкости, а введение более 2,5% Al уменьшает ростоустойчивость чугуна за счет повышения доли феррита в структуре.

2. При повышении скорости охлаждения в процессе кристаллизации сплавов с алюминием степень легированности твердого раствора увеличивается, что вызывает рост окалиностойкости сплавов. Показатель окалиностойкости Δm^{800} уменьшается в среднем в 2–3,7 раза для сплава с 2,5% алюминия по сравнению с базовым составом. При изменении условий охлаждения необходимо корректировать содержание алюминия для достижения необходимых механических и специальных свойств. Скорость охлаждения отливок регулируется характеристиками отливок: толщина стенки, масса, размер отливки.

3. Выявлен эффект дисперсионного твердения металла в литейной форме при совместном легировании чугунов ниобием и хромом, так как аустенит становится пересыщен легирующими элементами. При охлаждении в твердом состоянии образуются дисперсные частицы карбидов M_7C_3 , в результате при температурах испытаний не происходит деградации структуры, ростоустойчивость увеличивается.

4. Введение 1,5% Nb повышает окалиностойкость сплавов. Вследствие возрастания сопротивления металла окислению в связи с увеличением содержания хрома, не связанного в карбиды и переходящего в твердый раствор, а также образования более плотной, чем без ниобия, оксидной пленки, обладающей защитными свойствами и предохраняющей металл от дальнейшего окисления. Дальнейшее повышение содержания ниобия в сплаве от 1,5 до 3% приводит к росту доли феррита в металлической основе, снижению хрома в твердом растворе и, как следствие, эти изменения приводят к снижению окалиностойкости и ростоустойчивости.

5. Увеличение скорости охлаждения сплавов с ниобием приводит к повышению объемной доли карбидов MC в 2 раза, они становятся более дисперсными и равномерно распределяются в матрице. Стабилизируется аустенит, его доля составляет 88-92%, он оказывается пересыщен хромом, что приводит к дисперсионному твердению в форме с выделением дисперсных карбидов M_7C_3 , это приводит к повышению износостойкости.

6. В связи с отрицательным влиянием феррита на свойства жароизносостойких КЛБЧ его количество регламентируется. Содержание алюминия должно быть не более 2,5%, а ниобия не более 1,5%, при этом содержание феррита составит 18-20 и 8% соответственно. Повышение скорости охлаждения отливок приводит к снижению доли феррита в металлической основе и росту доли аустенита.

7. Целесообразно применять совместное легирование алюминием и ниобием жароизносостойких КЛБЧ, так как раздельное легирование чугунов алюминием и ниобием не

позволило одновременно достичь высоких показателей окалиностойкости, ростоустойчивости и износостойкости.

8. На основании комплекса проведенных исследований предложен рациональный состав жароизносостойкого чугуна при следующем соотношении компонентов, мас. %: 2,1-2,2 С; 4,5-5,0 Мп; 18,0-19,0 Cr; 1,0-1,2 Ni; 0,4-0,6 Ti, 2,0 Nb; 2,0 Al (ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ). Износостойкость повысилась в 1,2 раза по сравнению с ИЧ220Х18Г4НТ, а окалиностойкость – в 2,4-4,5 раза в зависимости от типа литейной формы, показатель ростоустойчивости равен нулю для чугунов, залитых в сухую ПГФ.

Глава 4 КОМБИНИРОВАННОЕ ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК БОРА И УСЛОВИЙ ОХЛАЖДЕНИЯ ПРИ ЗАТВЕРДЕВАНИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНО-ЛЕГИРОВАННЫХ БЕЛЫХ ЧУГУНОВ СИСТЕМ Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti, Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb

Как отмечено в главе 1, бор применяют в качестве микролегирующего, модифицирующего элемента для повышения свойств белых легированных чугунов. При введении в чугун бор оказывает положительное влияние на уровень специальных и механических свойств: в совокупности с другими легирующими элементами (Al, Nb, Cr и др.) приводит к повышению твердости, износо- и окалинотойкости, ростоустойчивости.

В работах автора [212, 237-239] отмечено, что существенного повышения механических и специальных свойств сплавов систем Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti и Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb можно добиться за счет микролегирования и модифицирования. Важным достоинством методов микролегирования и модифицирования является то, что при их использовании практически не изменяется технология получения сплавов. В связи с имеющимися потребностями в жароизносостойких сплавах, предназначенных для деталей коксохимического, горно-обогатительного, металлургического производств, которые наряду с высокими механическими свойствами будут сочетать высокие жаро- и износостойкость при повышенных температурах эксплуатации, дальнейшие исследования необходимо направить на разработку состава сплава со стабильной структурой путем дополнительного микролегирования и модифицирования.

Морфология первичных фаз (дендритов твердого раствора и карбидов) и эвтектик существенно влияет на механические и специальные свойства сплавов, например износостойкость, окалинотойкость, ростоустойчивость [44, 84, 85, 90, 226, 227, 230, 240-247]. Оптимальные значения этих характеристик достигаются при определенных соотношениях размеров и формы структурных составляющих сплавов.

4.1 Комбинированное влияние добавок бора и условий охлаждения при затвердевании на структуру и свойства комплексно-легированных белых чугунов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti

Показано влияние добавок бора в количестве 0,0046-0,036% и температурных режимов охлаждения металла в форме на фазовый состав, морфологию и химический состав структурных составляющих, а также свойства жароизносостойких белых чугунов оптимального состава (ИЧ220Х18Г4НТ). Химический состав исследованных сплавов представлен в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Химический состав исследованных сплавов

Номер состава	Химический состав образцов, %								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	B
1	2,13	0,60	4,50	0,035	0,016	18,60	1,01	0,42	-
2	2,21	0,55	4,55	0,038	0,027	18,40	1,04	0,50	-
3	2,20	0,50	4,52	0,039	0,017	18,50	1, 19	0,42	-
4	2,17	0,4	4,80	0,029	0,018	18,56	0,87	0,38	0,0054
5	2,18	0,43	4,54	0,030	0,018	18,59	0,91	0,47	0,0046
6	2,25	0,46	5,05	0,035	0,018	18,38	0,94	0,75	0,0058
7	2,14	0,51	4,99	0,030	0,019	18,53	0,91	0,45	0,0144
8	2,28	0,49	4,47	0,034	0,016	18,44	0,95	0,41	0,0098
9	2,15	0,59	4,45	0,040	0,017	18,61	1,01	0,47	0,0105
10	2,05	0,58	4,51	0,04	0,016	18,8	1,11	0,35	0,025
11	2,15	0,49	4,62	0,043	0,016	18,63	1,13	0,37	0,026
12	2,13	0,48	4,71	0,035	0,016	18,52	0,99	0,38	0,021
13	2,21	0,50	4,66	0,034	0,018	18,35	1,2	0,51	0,032
14	2,20	0,51	4,50	0,033	0,016	18,60	1,14	0,56	0,0355
15	2,19	0,53	4,78	0,035	0,022	18,45	1,12	0,56	0,036

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что после добавления бора фазовый состав металлической основы не изменился – это γ -твердый раствор углерода и легирующих элементов в железе. Карбидная фаза представлена комплексными карбидами типа M_7C_3 и карбидами типа MC. Структура модифицированных чугунов – карбиды титана, дендриты аустенита, эвтектика $A+(Fe, Cr, Mn)_7C_3$ и вторичные карбиды $(Fe, Cr, Mn)_7C_3$ (рисунок 4.1). Кристаллизация сплава происходит в несколько этапов. В первую очередь образуются тугоплавкие карбиды TiC, затем дендриты твердого раствора (аустенита) и последующая завершающая эвтектическая реакция происходит с образованием аустенитохромистокарбидной эвтектики $A+(Cr, Fe, Mn)_7C_3$ (рисунок 4.2, а). Далее происходит вторичная кристаллизация при охлаждении в литейной форме с образованием вторичных карбидов $(Fe, Cr, Mn)_7C_3$ (рисунок 4.2, б).

Для условий высокотемпературного окисления наиболее подходящей является однофазная структура металлической основы чугунов. Фазовый состав основы зависит от химического состава сплава и термокинетических условий кристаллизации. Если металлическая основа многофазная, происходит образование в формирующихся оксидных пленках большого числа дефектов различной природы, что приводит к их растрескиванию, снижению их защитных функций в процессе эксплуатации и полному разрушению поверхности изделия.

В чугунах, по результатам исследований Yun-ChengPeng, Hui-JinJin, Jin-HaiLiu, Guo-LuLi, структура, содержащая сотые доли процентов бора, включает упрочняющие фазы, которые являются диспергированными карбоборидами, распределенные в виде полос в аустенитно-ферритной металлической матрице [248].

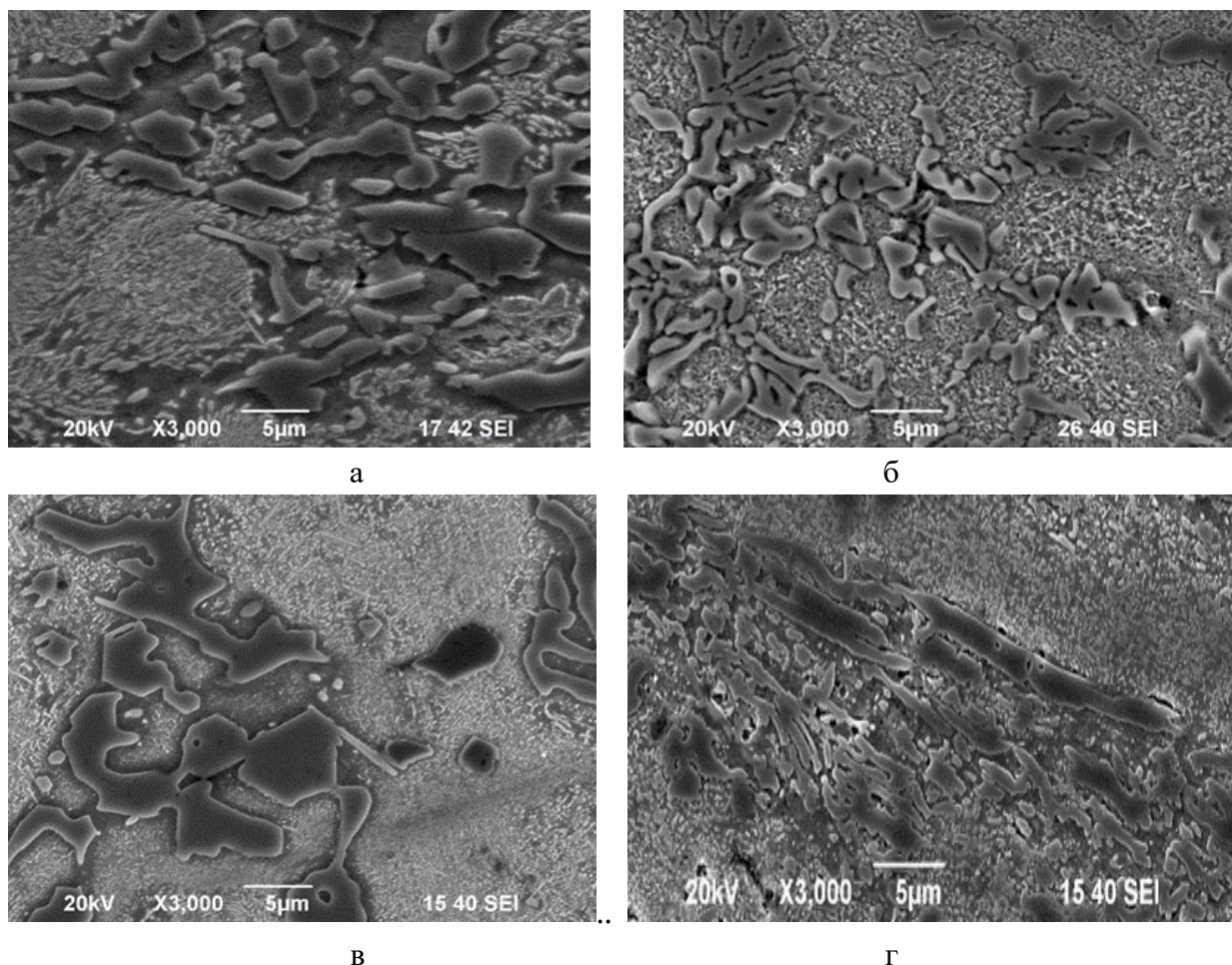


Рисунок 4.1 – Микроструктура модифицированных чугунов:

а – 0,0054% В, сухая ПГФ; б – 0,0058% В, кокиль;

в – 0,032% В, сухая ПГФ; г – 0,036% В, кокиль

В таблицах 4.2–4.4 приведен количественный металлографический анализ первичных эвтектических карбидов и дендритов аустенита, определены параметры структурных составляющих. Для оценки фактора формы F , который является критерием компактности первичных фаз, использовали специальную методику анализатора изображений Thixomet PRO. Фактор формы или фактор компактности F – это отношение периметра карбидных частиц к их площади. У карбидных частиц с сильно развитой поверхностью и, следовательно, сильным вкладом ее периметра фактор формы меньше, чем у карбидов компактной формы. Чем больше F , тем компактнее карбиды. Форма карбидных включений с фактором формы $F \geq 0,6$ близка к шаровидной.

При первичной кристаллизации жидкость обогащается бором, поверхностно активные атомы которого адсорбируются на поверхностях кристаллов с образованием адсорбционных плёнок, препятствующих диффузии атомов к поверхности кристаллов и тормозящих их рост. Бор способствует переохлаждению сплавов, это приводит к образованию мелкодисперсной структуры при кристаллизации.

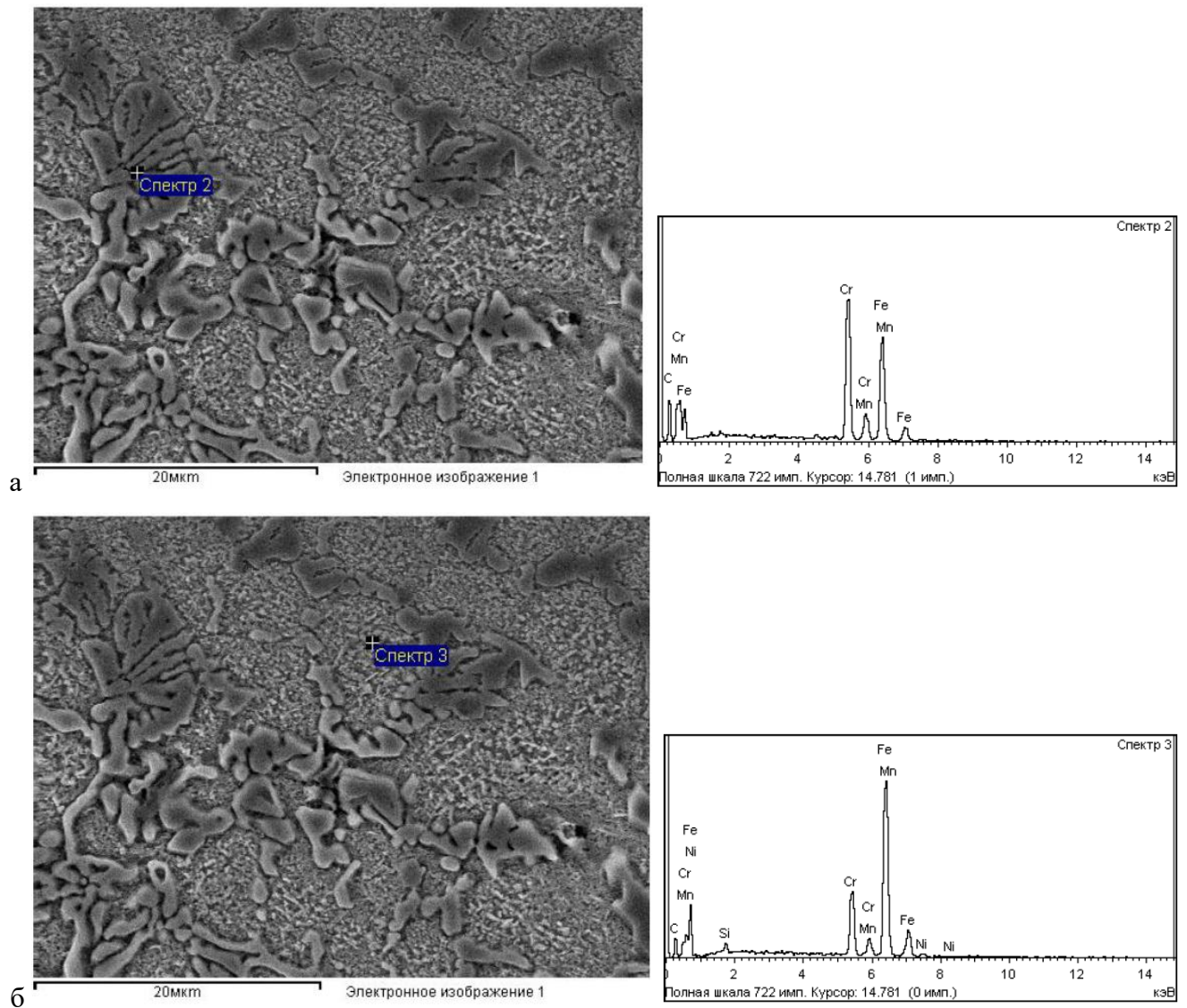


Рисунок 4.2 – Фотография микроструктуры чугуна с 0,0058% В, кокиль и химический состав структурных составляющих:

а – эвтектических карбидов $(\text{Cr, Fe, Mn})_7\text{C}_3$; б – вторичных карбидов $(\text{Fe, Cr, Mn})_7\text{C}_3$

Бор влияет на параметры первичных и эвтектической структур: от 1,11–1,33 до 6,7–7,8% возрастает объемная доля карбидов MC, снижаются площадь с 1,1–1,7 до 0,32–0,81 мкм² и длина карбидов с 0,71–0,94 до 0,48–0,81 (в зависимости от скорости охлаждения и содержания бора в сплаве), расстояние между карбидами становится меньше – с 154–190 до 27–121 мкм. Фактор формы возрастает с 0,49–0,55 до 0,58–0,67, то есть включения карбидов приобретают сферическую форму и будут прочно удерживаться в металлической основе.

Формирование первичной литой структуры в отливках исследуемого чугуна в зависимости от условий охлаждения и добавок бора сопровождается образованием дендритов твердого раствора различной дисперсности и морфологии. Особенности дендритной структуры, образующейся при кристаллизации, оказывают большое влияние на многие важнейшие свойства сплава. Дендриты твердого раствора могут претерпевать трансформации, увеличивая

свои первоначальные размеры в несколько раз. Это огрубление всегда оказывает отрицательное воздействие, снижая механические и эксплуатационные свойства чугунов. Разветвленность дендритов также неблагоприятна тем, что увеличивается химическая неоднородность в межосевых участках дендрита, что приводит к снижению жаростойкости сплава.

В качестве характеристик дендритной структуры исследовали следующие параметры (см. таблицу 4.3): дисперсность дендритной структуры δ , объемную долю дендритов $V_{\text{дендр}}$, расстояние между осями дендритов второго порядка λ_2 , фактор формы F , размеры дендритов (средние площадь S , длину ℓ , ширину β). Дисперсность дендритной структуры δ – величина, обратная расстоянию между осями дендритов второго порядка λ_2 . При подсчете ширины дендритов β измеряются дендритные оси низших порядков, изменение размеров которых определяет трансформацию дендритной структуры в целом.

Таблица 4.2 – Параметры первичных карбидов в зависимости от добавок бора и скорости охлаждения

Номер образца	Тип формы	Параметры карбидной фазы МС					
		$V_{\text{MeC}}, \%$	$L, \text{мкм}$	$S, \text{мкм}^2$	Расстояние между карбидами, мкм	Средний диаметр, мкм	Фактор формы, F
1*	Сухая	1,33	0,83	1,7	154	11,2	0,49
	Сырая	1,17	0,94	1,66	178	9,8	0,50
	Кокиль	1,11	0,71	1,1	190	8,5	0,55
2	Сухая	7,8	0,81	0,81	100	4,88	0,58
	Сырая	2,7	0,57	0,49	33,3	3,6	0,60
	Кокиль	6,7	0,61	0,71	27	2,4	0,65
3	Сухая	1,85	0,58	0,45	43	4,75	0,60
	Сырая	1,33	0,52	0,41	121	2,23	0,66
	Кокиль	1,45	0,48	0,32	48,3	1,8	0,67
4	Сухая	1,52	0,50	0,34	51	4,3	0,63
	Сырая	5,2	0,59	0,63	33	2,01	0,65
	Кокиль	6,7	0,49	0,70	42	1,57	0,65
5	Сухая	1,24	0,58	0,46	57	4,64	0,60
	Сырая	1,52	0,62	0,55	56	2,45	0,60
	Кокиль	2,32	0,64	0,42	28,1	1,98	0,64

*Номера образцов: 1 – 0% В; 2 – с 0,005% В; 3 – с 0,01% В; 4 – с 0,02% В; 5 – 0,03% В.

На рисунке 4.3 представлены фотографии микроструктуры чугуна с 0,0054% В, залитого в сухую ПГФ, на которых видно, как проводился анализ дендритной структуры и определяли объемную долю и параметры дендритов твердого раствора с помощью анализатора изображений Thixomet PRO.

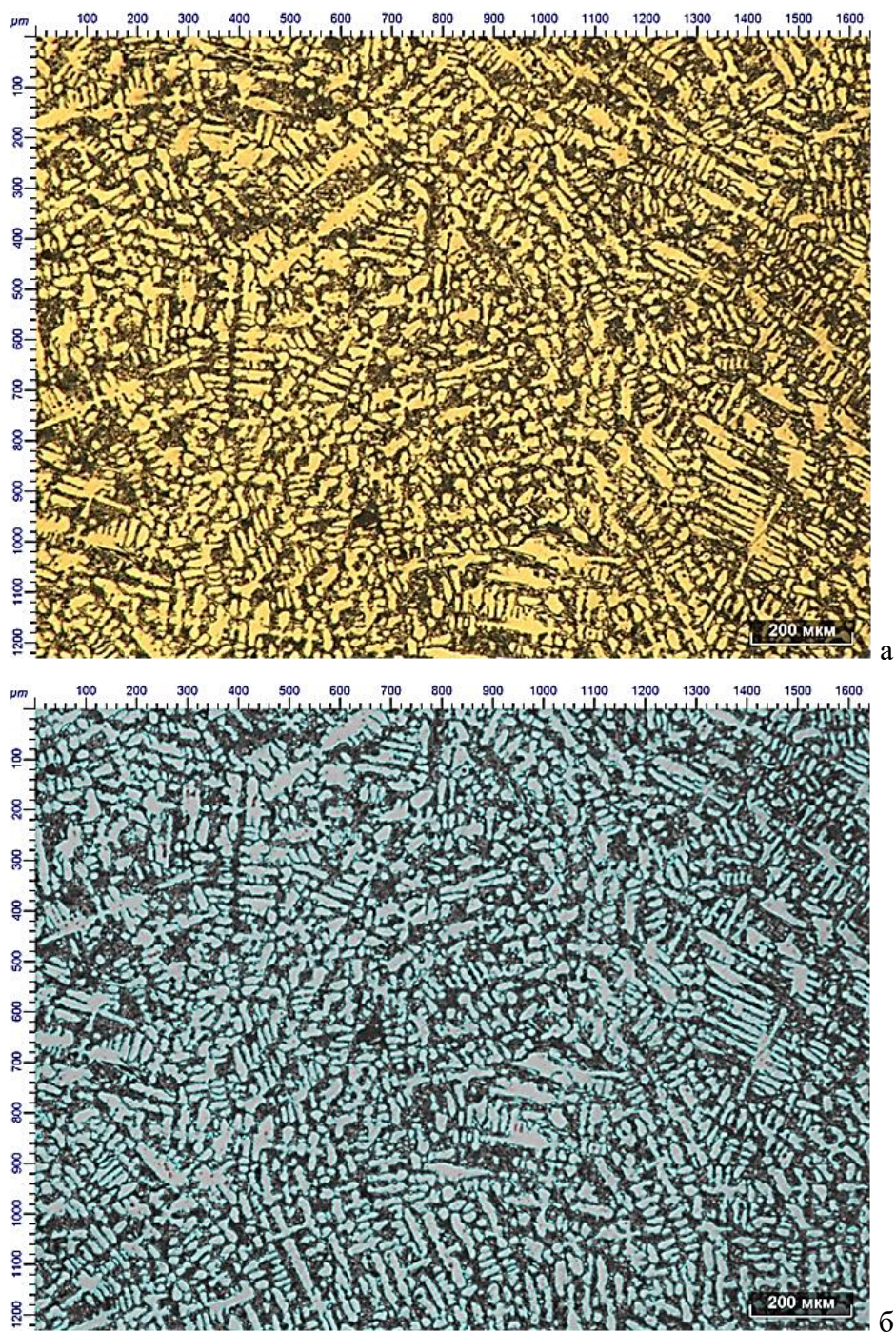


Рисунок 4.3 – Анализ дендритной структуры. Определение объемной доли и параметров дендритов твердого раствора: а – фотография микроструктуры чугуна с 0,0054% В; б – изображение после обработки с помощью анализатора изображений Thixomet PRO

Предлагаемые параметры позволяют проводить количественную оценку дендритной структуры чугунов в зависимости от условий кристаллизации и добавок бора. Эти параметры целесообразно применять в тех случаях, когда какой-либо из факторов кристаллизации подвергается изменению (скорость охлаждения, модифицирующие добавки).

Таблица 4.3 – Параметры дендритов аустенита в зависимости от добавок бора и скорости охлаждения

Номер образца	Тип формы	S, мкм ²	Средний диаметр, мкм	ℓ, мкм	β, мкм	V _{дендр} , %	λ ² , мкм	F	δ, 1/мкм
1*	Сухая	2235	15,41	212	10,1	46	5,2-6,2	0,29	0,17
	Сырая	1793	9,69	165	9,33	44	4,3-5,5	0,31	0,41
	Кокиль	95	7,66	49	2,38	42,6	1,1-1,3	0,35	0,83
2	Сухая	111,76	6,72	21,58	9,15	47,1	5,2-7,1	0,59	0,16
	Сырая	51,47	4,86	17,47	9,08	46,43	5,4	0,61	0,19
	Кокиль	33,91	6,17	15,18	2,1	39,8	0,9	0,51	1,11
3	Сухая	43,69	1,82	11,36	9,18	43,7	4,9-6,3	0,67	0,18
	Сырая	47,22	5,09	8	8,95	49,65	2,8-3,2	0,65	0,33
	Кокиль	3,81	0,65	4,77	1,89	41,5	1,8-2,4	0,67	0,48
4	Сухая	49,07	4,26	8,08	10,5	47,55	2,5-3,8	0,64	0,32
	Сырая	35,46	2,88	7,67	9,58	50,75	3,2	0,65	0,31
	Кокиль	1,78	0,73	4,02	1,7	37,2	1,6-1,9	0,65	0,57
5	Сухая	43,03	4,62	8,34	10,9	48,3	2,5-4,5	0,62	0,29
	Сырая	13,76	0,86	5,94	9,84	42,65	4,1	0,67	0,24
	Кокиль	15,44	3,79	3,32	2,27	37,35	1,9-2,1	0,59	0,50

*Номера образцов: 1 – 0% В; 2 – с 0,005% В; 3 – с 0,01% В; 4 – с 0,02% В; 5 – 0,03% В.

При модифицировании бором объемная доля дендритов меняется от 42,6-46 до 37,35-50,75% для сплавов, залитых в различные типы литейных форм. Площадь дендритов уменьшается для чугунов, залитых во все типы форм: с 2235 до 111,76 мкм² (сухая ПГФ), с 95 до 1,78 мкм² (кокиль), так как бор действует в качестве модификатора 2-го рода, оседая на границах растущих дендритов, сдерживает их рост (см. таблицу 4.3). Дендриты начинают представлять собой отдельные изолированные равномерно распределенные объемы, окруженные эвтектикой, что подтверждается работами Petrovic S.T., Markovic S., Pavlovic Z.A [249]. Существенно уменьшается длина и ширина дендритов при заливке сплавов в кокиль, происходит измельчение всех структурных составляющих (см. таблицу 4.3).

Результаты исследований показали, что при увеличении концентрации бора до 0,02% и скорости охлаждения расстояние между осями дендритов второго порядка сокращается (см. таблицу 4.3), что сопровождается повышением дисперсности дендритной структуры в целом. Фактор формы F дендритов с увеличением содержания бора возрастает в 1,7–2 раза для чугунов, залитых во все типы форм, разветвленные дендриты принимают более компактную форму.

Известно, что износостойкость чугунов зависит от объема карбидной фазы, а также от типа, дисперсности, морфологии и строения эвтектик. У чугунов с карбидами ледебуритного

типа сплошной карбидный каркас сильнее подвержен изнашиванию, чем разветвленная аустенитно-карбидная эвтектика с диспергированной карбидной фазой типа M_7C_3 . Карбиды являются важной составной фазой в структуре чугуна, и их объемная доля может достигать 40%. Тип карбида, химический состав, количество, размер, форма и распределение оказывают важное влияние на свойства чугуна [43, 82, 247, 250–252]. Параметры эвтектических карбидов в зависимости от добавок бора и скорости охлаждения приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Параметры эвтектических карбидов в зависимости от добавок бора и скорости охлаждения

№ образца	Тип формы	Параметры карбидной фазы M_7C_3					
		Объёмная доля V, %	Длина L, мкм	Площадь S, мкм ²	Расстояние между карбидами, мкм	Средний диаметр, мкм	Фактор формы F
1**	Сухая	25	6,71	16	8,6	6,35	0,5
	Сырая	26	7,54	15	9,0	5,2	0,51
	Кокиль	31	3,85	4,5	3,7	4,5	0,6
2	Сухая	19,03	4,3	24,9	17,96	4,44	0,59
	Сырая	21,15	6,34	31,58	18,43	6,41	0,55
	Кокиль	20,89	3,75	8,89	6,49	3,62	0,54
3	Сухая	20,92	3,78	18,53	17,81	3,92	0,61
	Сырая	19,78	5,29	21,3	14,76	5,33	0,54
	Кокиль	27,7	1,47	1,94	6,4	1,48	0,58
4	Сухая	25,5	3,38	17,02	24,3	8,13	0,52
	Сырая	28,8	4,92	18,75	23,16	6,94	0,56
	Кокиль	29,9	1,9	3,29	5,32	1,92	0,56
5	Сухая	16,38	5,51	33,86	18,34	5,75	0,57
	Сырая	16,8	4,14	14,3	20,33	4,12	0,57
	Кокиль	26,55	3,46	10,63	7,8	3,48	0,54

*Номера образцов: 1 – 0% В; 2 – с 0,005% В; 3 – с 0,01% В; 4 – с 0,02% В; 5 – 0,03% В.

При введении бора в чугун оптимального состава (ИЧ220Х18Г4НТ) объемная доля эвтектических карбидов M_7C_3 снижается с 25–31 до 16,4–26,6%. Содержание хрома в металлической основе повышается до 20%.

С увеличением скорости кристаллизации сплава (заливка в кокиль) уменьшилось расстояние между карбидами в эвтектике, для чугунов с добавками бора 0,02% в 4 раза, эвтектика имеет преимущественно розеточное строение, объемная доля которой увеличилась на 24%. Эвтектические карбиды типа M_7C_3 до введения бора имели вытянутую форму, после введения бора в количестве 0,02% их форма стала более округлой, эвтектика становится более плотной. Положительное влияние на параметры эвтектических карбидов наблюдается при добавке бора до 0,02% при охлаждении во всех типах форм. Введение в сплав большего

количества бора приводит к укрупнению карбидов, уменьшению их объемной доли и к огрублению структуры. Происходит снижение модифицирующего эффекта, называемого перемодифицированием или «старением» модифицирующего эффекта [230].

Исследования морфологии эвтектики и эвтектических карбидов показали, что добавки бора способствуют уменьшению размеров эвтектических карбидов и эвтектических колоний и росту их количества во всех типах форм (рисунок 4.4).

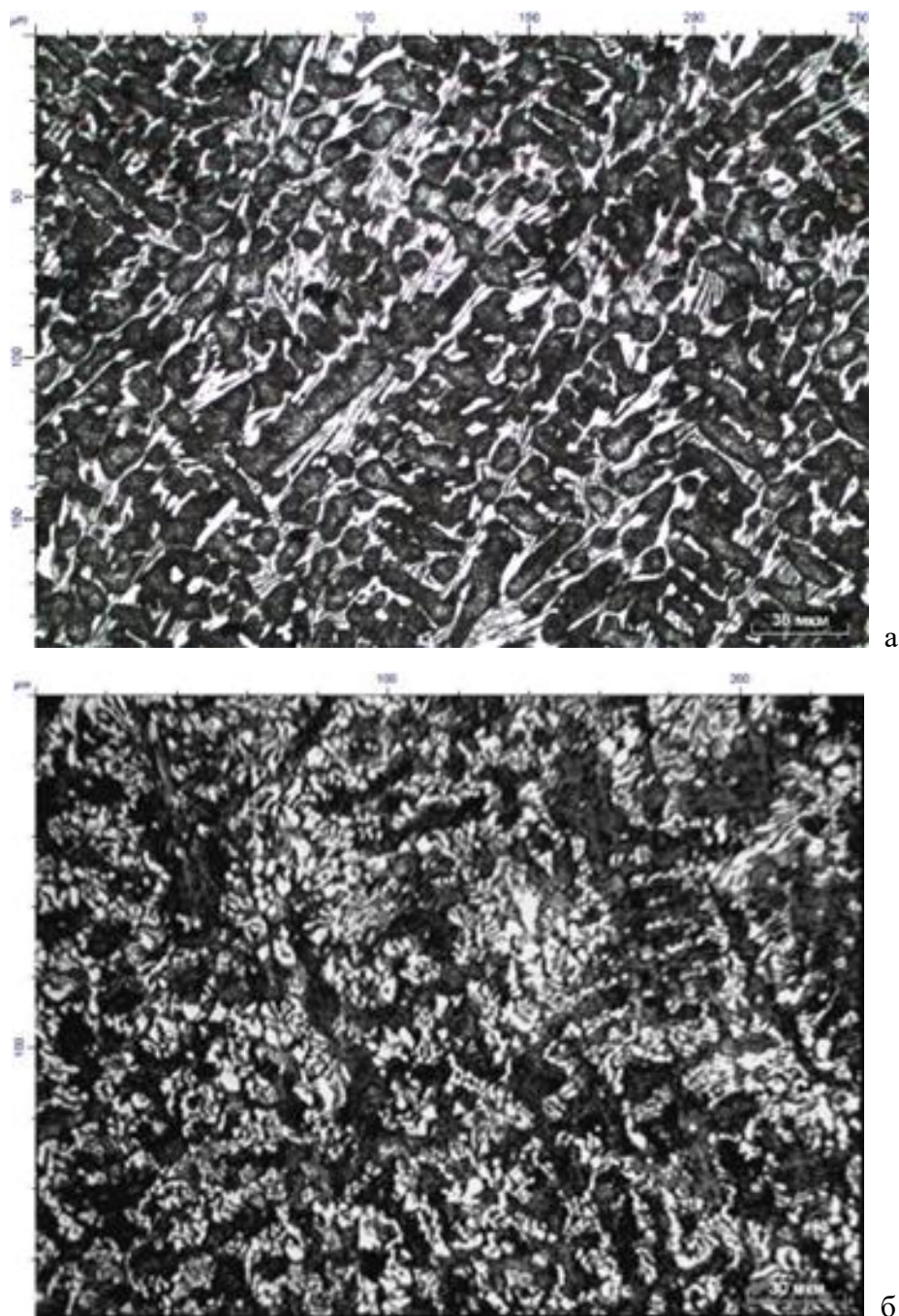


Рисунок 4.4 – Микроструктуры чугунов, охлажденных в металлической форме:

а – не модифицированный чугун; б – чугун, модифицированный бором в количестве 0,02%, $\times 500$

Установлено, что изменения химический состав и скорость охлаждения при затвердевании, можно управлять структурными параметрами сплавов, то есть регулировать тип

и морфологию карбидной фазы, объем карбидных фаз, дендритов первичного аустенита, двойной эвтектики с различным расположением металлической основы и упрочняющей фазы. Установленные закономерности позволяют создавать сплавы для различных условий абразивного изнашивания при нормальных и повышенных температурах [230].

Особенность влияния бора состоит в том, что он одновременно воздействует на количество, размеры и форму структурных составляющих белых чугунов, их фазовый и химический состав, а также на превращения в твердом состоянии. Бор способствует вторичному дисперсионному твердению в литейной форме.

По результатам проведенных исследований установлено, что бор растворяется в карбидной фазе (рисунок 4.5) и увеличивает ее количество в хромистых чугунах. Скорость охлаждения оказывает влияние на количество карбидной фазы в чугунах. Так, в периферийных слоях образцов из чугуна, легированного бором, прирост количества карбидной фазы более значителен, чем в центральных областях образцов.

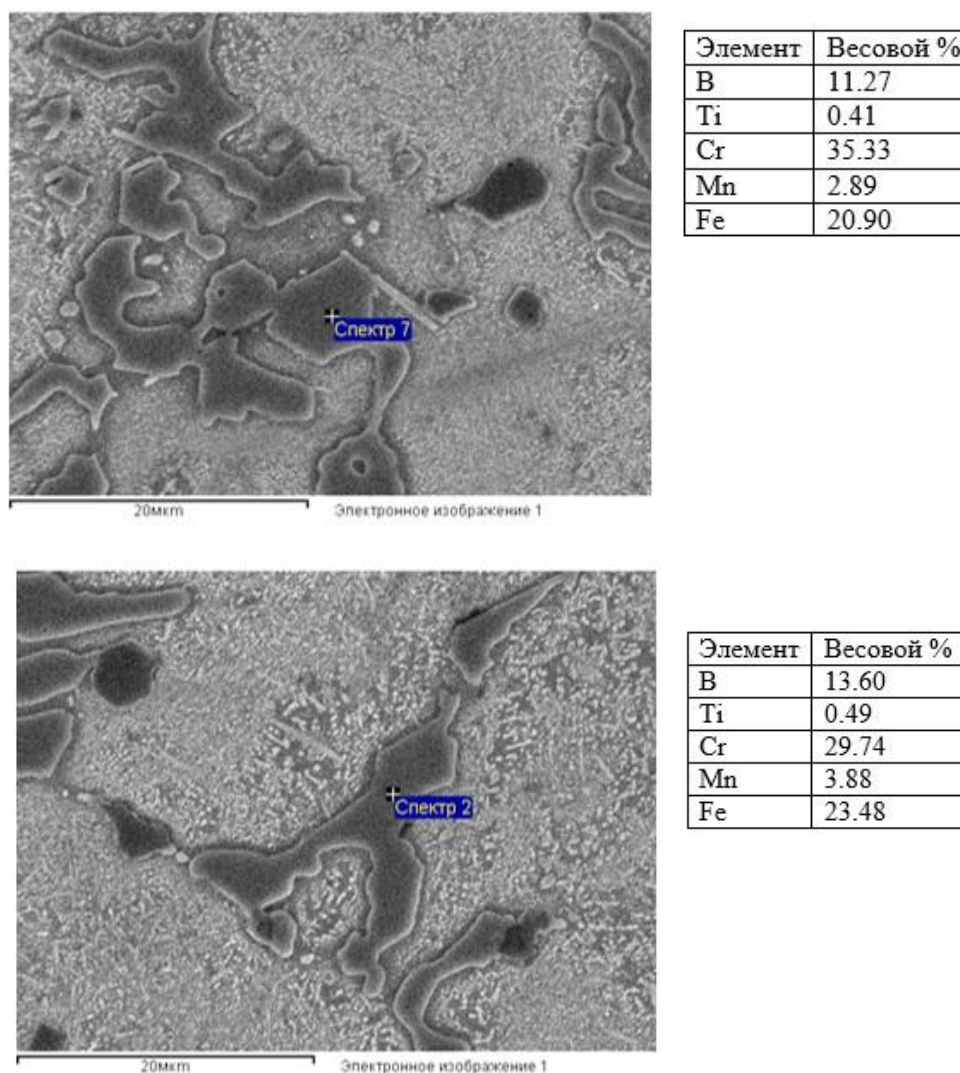


Рисунок 4.5 – Фотографии микроструктуры чугуна ИЧ220Х18Г4НТ с 0,032% В, сухая ПГФ и химический состав карбидов типа M_7C_3

С помощью МРСКА определили влияние добавок бора на изменение химического состава фаз для образцов, залитых в сухую ПГФ (таблица 4.5) и кокиль (таблица 4.6), чтобы исключить влияние скорости охлаждения на эти значения. Бор замедляет диффузию элементов в расплаве, способствует перераспределению легирующих элементов между отдельными структурными составляющими сплава в твердом состоянии и повышает степень переохлаждения на всех этапах кристаллизации. Для образования центров кристаллизации нужны более низкие температуры.

Для чугунов, залитых в сухую ПГФ, при добавке бора 0,01%, он присутствует в первичных карбидах в количестве 8,39%, в эвтектических карбидах – 8,03%. При увеличении количества бора в сплаве до 0,02%, его содержание в первичных карбидах – 9,89%, в эвтектических карбидах – 12,44%, в металлической основе составляет 7,91%, (см. таблицу 4.5). Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что собственных фаз бор не образует.

Таблица 4.5 – Химический состав структурных составляющих чугунов, залитых в сухую ПГФ

Химический элемент	Первичные карбиды				Эвтектические карбиды				Металлическая основа			
	Номер образца*				Номер образца				Номер образца			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
	Содержание элементов**, %											
Cr	3,52	5,09	5,45	5,79	52,5	34,8	36,3	35,4	11,0	14,2	16,3	17,3
Mn	-	0,91	-	1,37	3,95	3,62	3,16	4,10	3,72	3,39	2,84	3,44
Fe	3,13	9,33	8,82	9,52	31,4	33,8	29,7	32,23	75,87	58,14	58,34	61,54
Ni	-	-	-	-	-	0,64	0,76	-	1,13	1,24	1,34	1,40
Ti	50,8	52,5	58,99	62,26	0,29	0,46	0,47	0,51	-	-	-	-
B	-	-	8,39	9,89	-	-	8,03	12,44	-	-	-	0,08

*Номера образцов: 1 – 0% В; 2 - с 0,005% В; 3 - с 0,01% В; 4 - с 0,02% В;

**Средние значения из 30 измерений.

Таблица 4.6 – Химический состав структурных составляющих чугунов, залитых в кокиль

Химический элемент	Первичные карбиды				Эвтектические карбиды				Металлическая основа			
	Номер образца*				Номер образца				Номер образца			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
	Содержание элементов**, %											
Cr	9,69	11,73	15,61	6,81	41,61	33,69	35,1	33,60	14,50	14,82	14,93	15,98
Mn	-	1,8	2,57	1,20	5,12	2,71	3,04	3,82	4,51	2,74	3,13	3,22
Fe	13,3	24,46	33,92	17,33	39,51	38,18	35,4	36,06	74,05	63,17	51,18	65,31
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	0,93	2,04	1,58	1,52
Ti	48,8	33,89	20,2	42,03	0,81	0,94	-	0,76	-	-	-	-
B	-	-	-	12,29	-	-	-	14,32	-	-	-	-

*Номера образцов: 1 – 0% В; 2 - с 0,005% В; 3 - с 0,01% В; 4 - с 0,02% В;

**Средние значения из 30 измерений.

При увеличении содержания бора в сплаве повышается количество хрома в первичных карбидах типа MC (с 3,52 до 5,79%), заметно снижается его содержание в эвтектических карбидах (с 52,5 до 34–35,4%). Повышается его содержание в металлической основе в 1,5 раза (с 11 до 17,3 %), поэтому при охлаждении в твердом состоянии выделяются вторичные карбиды типа M_7C_3 , таким образом, происходит вторичное твердение в литейной форме. Степень легирования хромом металлической основы возрастает, что приводит к повышению ее электрохимического потенциала и способствует образованию на поверхности отливок прочной нейтральной оксидной пленки типа шпинели.

При добавке бора и повышении его содержания возрастает количество марганца в первичных карбидах типа MC в 1,5 раза (с 0,91 до 1,37%), в эвтектических карбидах (с 3,95 до 4,1%), снижается его количество в металлической основе (с 3,72% до 3,44%). Растет содержание титана в первичных карбидах типа MC на 30% (с 50,8 до 62,26%), повышается его содержание в эвтектических карбидах в 1,7 раза (с 0,29 до 0,51%). При увеличении содержания бора от 0,0005 до 0,02% повышается количество железа в первичных карбидах типа MC в 3 раза (с 3,13 до 9,52%), в эвтектических карбидах (с 31,34 до 32,23%), в 1,2 раза снижается содержание железа в металлической основе (с 75,87 до 61,54%).

Для чугунов, залитых в кокиль, при повышении добавок бора снижается содержание хрома в первичных карбидах типа MC в 1,7 раза (с 11,73 до 6,81%), в эвтектических карбидах незначительно (с 36,69 до 33,60%), повышается концентрация хрома в металлической основе в 1,1 раза (с 14,5 до 15,98%). Снижается количество марганца в первичных карбидах типа MC в 1,5 раза (с 1,8 до 1,2%), повышается его содержание в эвтектических карбидах в 1,4 раза (с 2,71 до 3,82%) и в 1,2 раза в металлической основе (с 2,74% до 3,22%). Возрастает содержание титана в первичных карбидах типа MC в 1,2 раза (с 33,89 до 42,03%), снижается его содержание в эвтектических карбидах в 1,2 раза (с 0,94 до 0,76%) и он отсутствует в металлической основе. Снижается содержание железа в первичных карбидах типа MC в 1,4 раза (с 24,46 до 17,33%), в эвтектических карбидах в 1,1 раза (с 38,18 до 36,06%) и повышается незначительно его содержание в металлической основе (с 63,17 до 65,31%).

При повышении скорости охлаждения в процессе кристаллизации (анализ проведен для образцов с добавками бора 0,02%, залитых в ПГФ и кокиль) повышается содержание хрома в первичных карбидах типа MC в 1,2 раза (с 5,79 до 6,81%), снижается его содержание в эвтектических карбидах в 1,1 раза (с 35,42 до 33,6%) и в 1,1 раза в металлической основе (с 12,36 до 11,98). Снижается содержание марганца в первичных карбидах в 1,1 раза (с 1,37 до 1,20%), в эвтектических карбидах в 1,1 раза (с 4,1 до 3,82%) и в металлической основе в 1,1 раза (с 3,44 до 3,22%).

Увеличение скорости охлаждения приводит к снижению содержания титана в первичных карбидах в 1,2 раза (с 52,26 до 42,03%), повышается его концентрация в эвтектических карбидах в 1,5 раза (с 0,51 до 0,76%), в металлической основе титана нет. Возрастает количество железа в первичных карбидах в 1,8 раза (с 9,52 до 17,33%), в эвтектических карбидах в 1,1 раза (с 32,23 до 36,06%) и в 1,1 раза в металлической основе (с 61,54 до 65,31%). Количество никеля возрастает в 1,1 раза в металлической основе (с 1,4 до 1,52%). В первичных и эвтектических карбидах никель отсутствует.

Механические и специальные свойства модифицированных бором чугунов оптимального состава в зависимости от типа литейной формы приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Влияние бора и скорости охлаждения при кристаллизации на свойства чугунов оптимального состава

Номер образца	Тип формы	$K_{и}$ ед.	Твердость, HRC	Δm^{800} , г/м ² ·ч	$HV_{осн}^{**}$ МПа	$HV_{эвт}$, МПа	L, %
1*	Сухая	4,5	42	0,08	5409	6970	0,16
	Сырая	4,8	43	0,1	5674	6270	0,17
	Кокиль	5,0	44	0,07	6004	5500	-
2	Сухая	4,6	45	0,053	5232	6485	0,11
	Сырая	5,0	46	0,048	5912	6369	0,18
	Кокиль	4,8	46	0,033	6120	6059	-
3	Сухая	4,4	44	0,028	5704	6029	0,12
	Сырая	4,3	45	0,044	6099	6497	0,11
	Кокиль	4,6	49	0,026	6230	6401	-
4	Сухая	5,5	50	0,027	5815	6484	0,12
	Сырая	6,3	53	0,035	6497	6651	0,13
	Кокиль	6,5	55	0,023	7055	6107	-
5	Сухая	4,7	47	0,033	5958	6581	0,16
	Сырая	5,8	45	0,065	6532	5433	0,2
	Кокиль	6,0	51	0,055	6930	6259	-

*Номера образцов: 1 – 0% В; 2 – с 0,005% В; 3 – с 0,01% В; 4 – с 0,02% В; 5 – 0,03% В.

** $HV_{осн}$ – микротвердость дендритов твердого раствора с вторичными карбидами M_7C_3 .

Определено, что модифицирующий эффект бора зависит от скорости охлаждения при кристаллизации, определяющейся характеристиками отливки: толщина стенки, масса и размеры. Показано, что с увеличением скорости охлаждения при затвердевании снижается влияние бора на параметры дендритной структуры и карбидных фаз. При различной скорости охлаждения возникает различное число центров кристаллизации, следовательно, изменяется величина зерна и общая величина поверхности, адсорбирующей поверхностно-активные частицы модификатора. Так как величина адсорбирующей поверхности при разной скорости

охлаждения различна, то не может быть одинакова и степень насыщения поверхности поверхностно-активными частицами при одном и том же количестве модификатора. Следовательно, не может быть одинаковым и влияние одного и того же количества модификатора на свойства отливок, охлаждающихся с разной скоростью [253]. Это влияние должно возрастать с увеличением скорости охлаждения отливки, так как при ускоренном охлаждении образуется большее количество центров кристаллизации, то есть растет степень дисперсности [254]. Таким образом, при меньшей скорости охлаждения отливки рациональное количество модификатора меньше, чем при охлаждении отливки с большой скоростью.

Схема закономерностей формирования структуры и свойств КЛБЧ системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-B в зависимости от условий охлаждения при затвердевании и химического состава сплавов приведены на рисунке 4.6.

При модифицировании бором растет микротвердость дендритов твердого раствора, так как происходит перераспределение химических элементов в фазах при кристаллизации, выделяются вторичные карбиды при охлаждении сплавов в форме, чем больше бора, тем больше этих карбидов. При добавке бора 0,02% микротвердость дендритов твердого раствора растет от 5409 до 5815 МПа для чугунов, залитых в сухую ПГФ и от 6004 до 7055 МПа в кокиль. Микротвердость эвтектики снижается для чугунов, залитых в сухую ПГФ, потому что уменьшается количество эвтектических карбидов и растет для чугунов, залитых в кокиль, так как возрастает плотность эвтектики.

При увеличении скорости охлаждения чугунов снижается микротвердость эвтектики, так как уменьшается содержание хрома и марганца в эвтектических карбидах, количество титана и железа в них повышается незначительно.

Модифицирование бором в количестве 0,02% привело к улучшению окалиностойкости в 3 раза, ростоустойчивость сплавов повысилась на 30%, так как вторичные карбиды выделились в литых сплавах при охлаждении.

Износостойкость повышается в 1,2-1,3 раза при добавке бора 0,02%, так как первичные карбиды MC приобретают компактную форму (фактор формы 0,63-0,65), количество эвтектических карбидов возрастает до 25,5% и 29,9% – для чугунов, залитых в сухую ПГФ и кокиль соответственно.

Твердость при добавке бора возрастает на 2–11 HRC для сплавов, залитых во все типы форм, потому что растет объемная доля карбидов MC с от 1,11–1,33 до 6,7–7,8%.

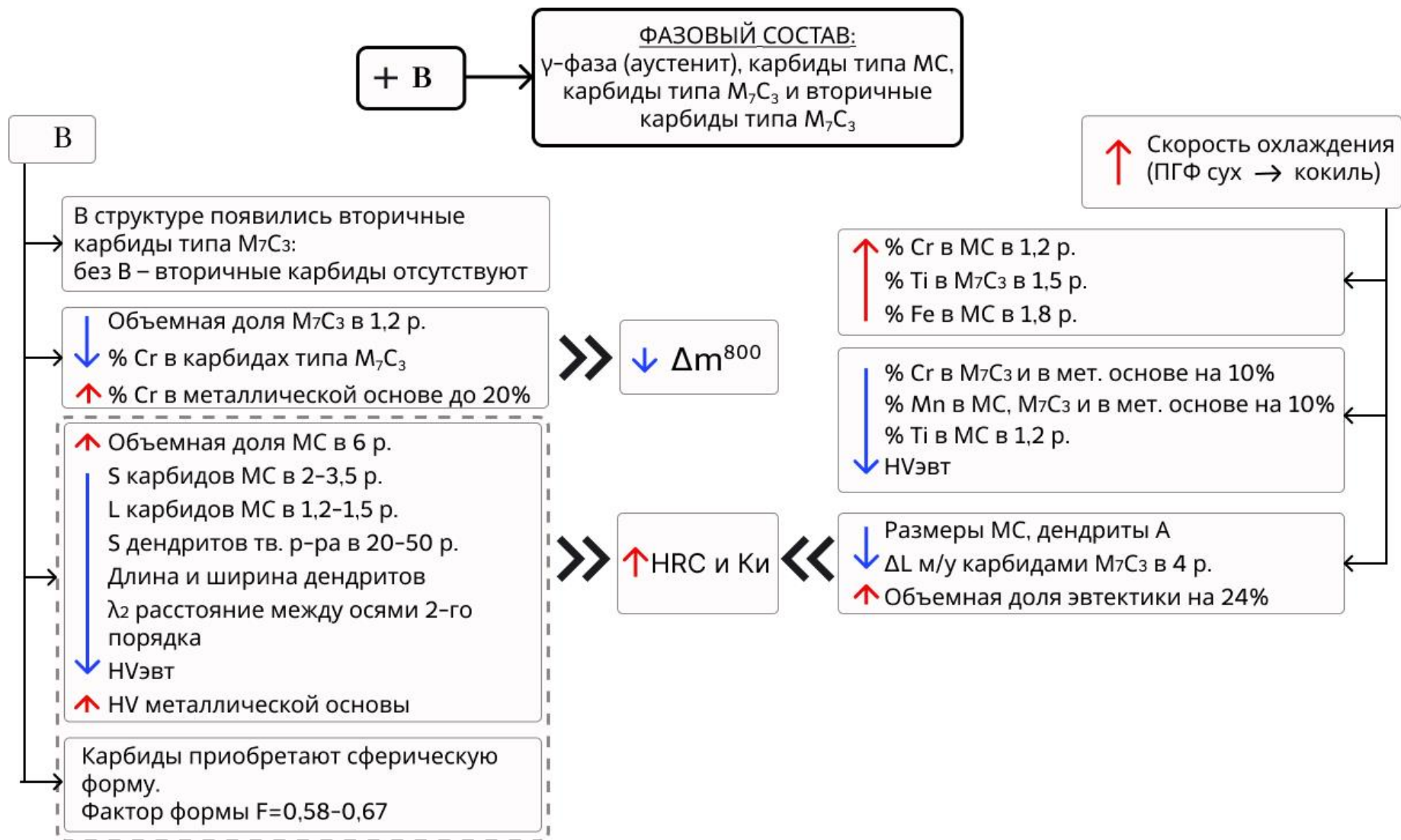


Рисунок 4.6 – Схема закономерностей формирования структуры и свойств КЛБЧ системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-B в зависимости от условий охлаждения при затвердевании и химического состава сплавов

4.2 Комбинированное влияние добавок бора и условий охлаждения при затвердевании на структуру и свойства комплексно-легированных белых чугунов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb

Проведен анализ влияния добавок бора и условий охлаждения сплавов в литейной форме на фазовый состав чугунов системы C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb, химический состав фаз, на структуру и параметры структурных составляющих [215, 230, 255-260, 275].

Было отлито 5 составов опытных чугунов в 3 типа литейных форм: сухую и сырую ПГФ и чугунный кокиль. В таблице 4.8 приведен химический состав опытных образцов. Изучено влияние добавок бора в количестве 0,0053–0,031% на фазовый состав, морфологию и химический состав структурных составляющих, а также свойства жароизносостойких белых чугунов ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ.

Таблица 4.8 – Химический состав исследованных сплавов

Номер состава	Химический состав, %								
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Al	Nb	Ti	B
1	2,20	0,72	4,65	18,82	1,01	1,91	2,02	0,45	–
2	2,15	0,63	4,55	19,00	1,00	1,97	2,05	0,38	0,0053
3	2,06	0,57	4,48	18,11	0,95	1,88	2,08	0,42	0,012
4	2,10	0,65	4,46	18,10	0,99	2,03	2,16	0,40	0,020
5	1,96	0,67	4,44	18,42	0,95	2,03	2,2	0,47	0,031

В исходном состоянии без добавок бора фазовый состав чугуна представляет собой α -фазу (феррит), γ -фазу (аустенит), карбиды типа M_7C_3 и карбиды типа MC. Структура исходного чугуна состоит из комплексных карбидов ниобия с титаном (Nb, Ti)C (рисунок 4.7), дендритов твердого раствора, эвтектики и вторичных карбидов M_7C_3 .

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что после добавления бора изменился фазовый состав металлической основы с двухфазной (α - и γ -фазы) на полностью однофазную (γ -фаза). На рисунке 4.8 представлена дифрактограмма для чугуна ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ после модифицирования бором в количестве 0,02%. Расшифровка дифрактограммы, полученной методом РСА, подтвердила, что после добавки бора металлическая основа состоит только из γ -твердого раствора с ГЦК-решеткой.

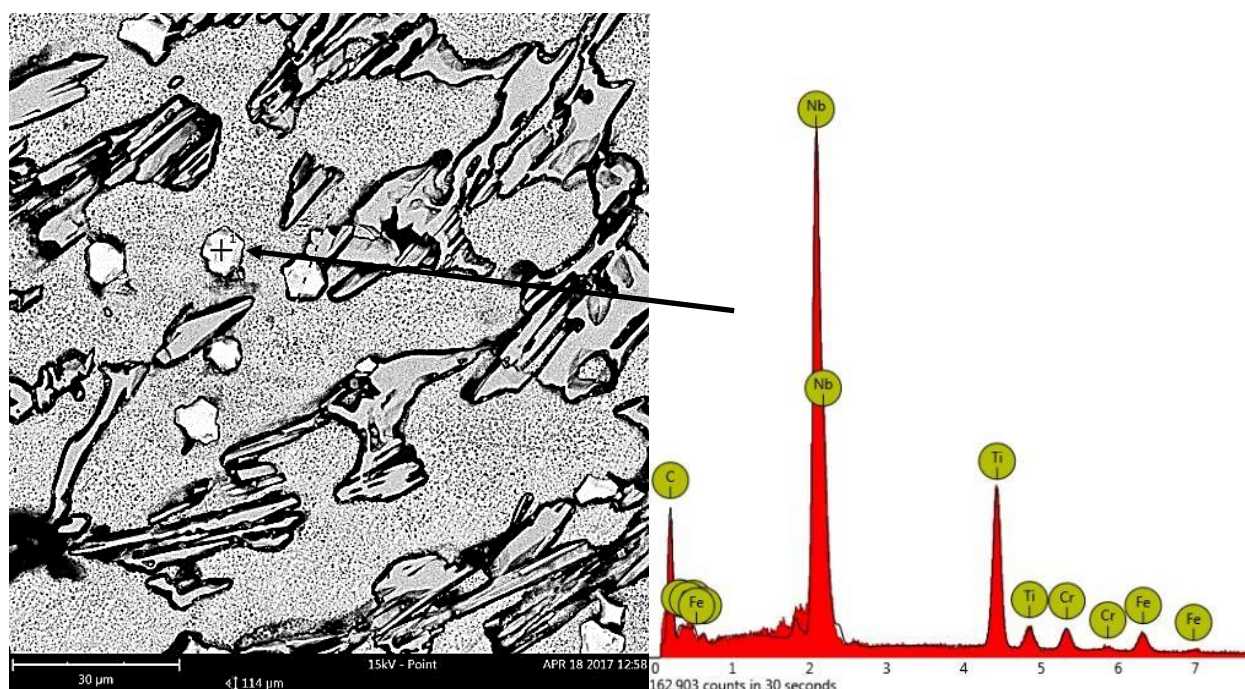


Рисунок 4.7 – Микроструктура чугуна ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ без бора и химический состав комплексных карбидов типа МС на основе ниобия

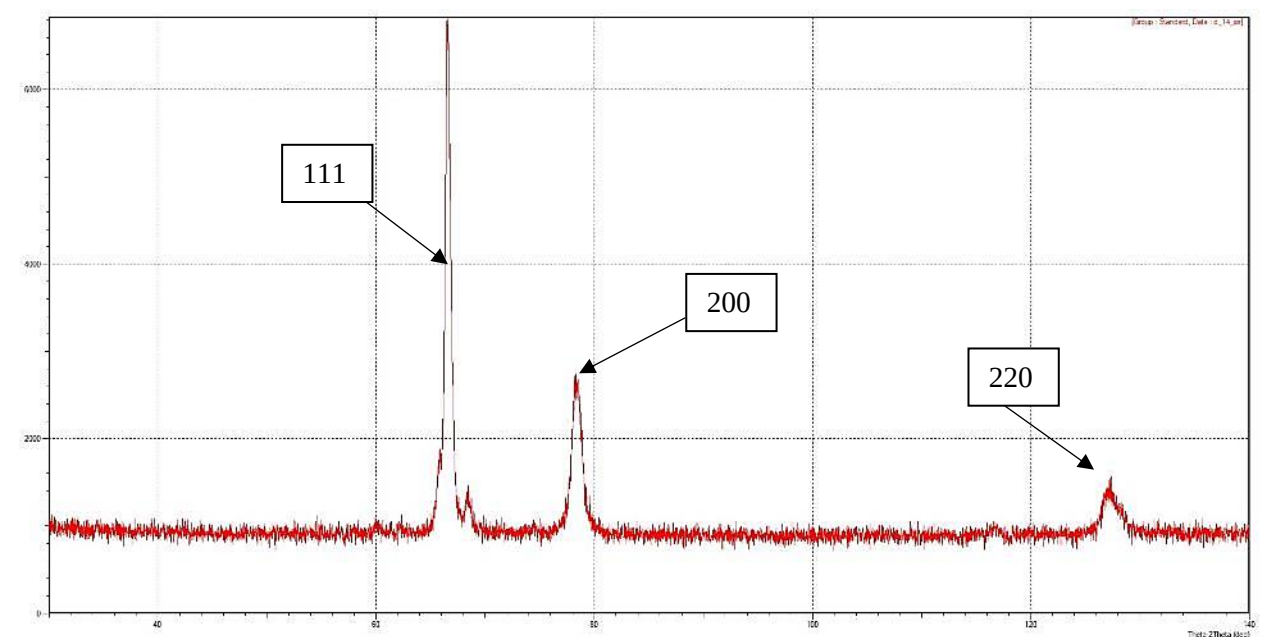


Рисунок 4.8 – Характерные максимумы: (111) γ , (200) γ , (220) γ – аустенит

Структура модифицированных чугунов состоит из комплексных карбидов титана и ниобия, дендритов аустенита, эвтектики и вторичных карбидов NbC (рисунок 4.9).

Модифицирование бором повлияло на тип вторичных карбидов. Вторичное твердение в литейной форме происходит за счет выделения дисперсных комплексных карбидов ниобия (без бора – за счет карбидов хрома), так как наличие бора на межфазных границах тормозит развитие диффузионных процессов [261], вследствие чего твердый раствор обогащается ниобием (см. рисунок 4.9).

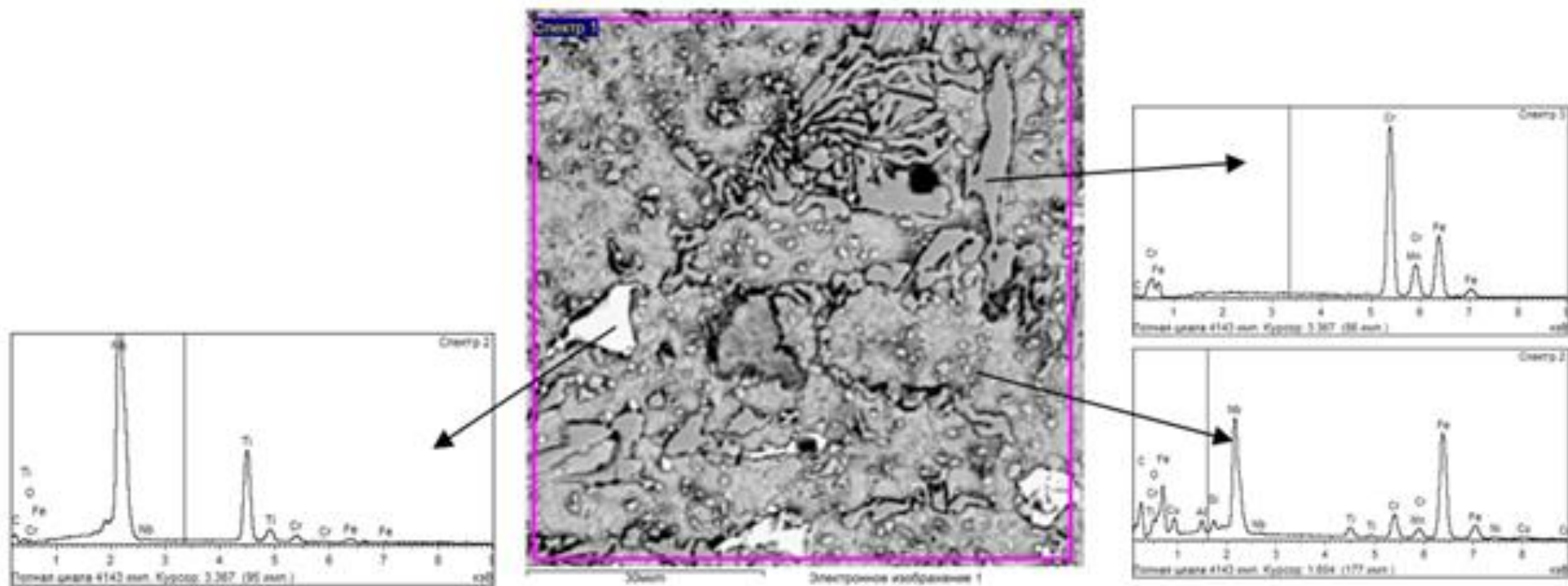


Рисунок 4.9 – Фотография микроструктуры чугуна с 0,0053% В, сухая ПГФ
и химический состав структурных составляющих

Микрорентгеноспектральные исследования показали, что первичные карбиды являются комплексными – (Ti, Nb, Cr, Fe)C, добавки бора изменяют химический состав карбидов: снижается содержание ниобия с 44 до 2%, увеличивается содержание титана в карбидах с 24 до 65% (рисунок 4.10) [276].

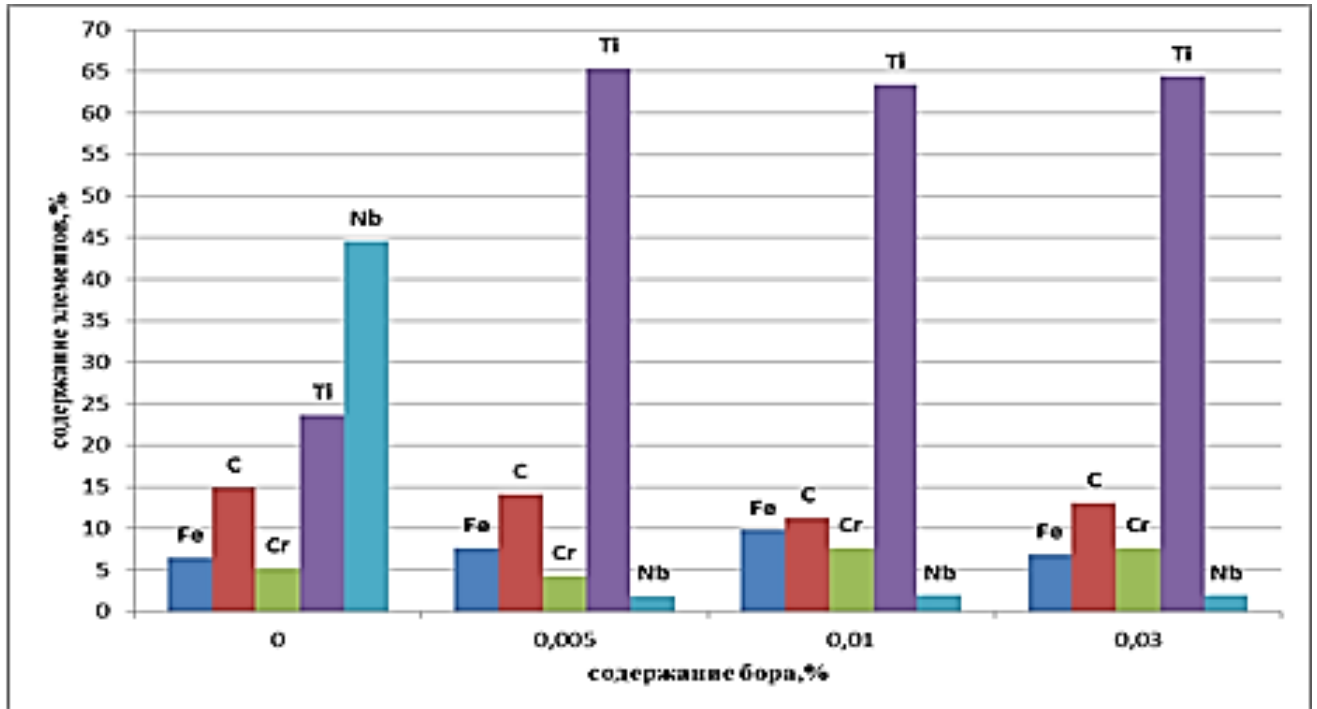


Рисунок 4.10 – Химический состав первичных карбидов (Ti, Nb, Cr, Fe)C до и после добавления бора

Карбиды (Ti, Nb, Cr, Fe)C располагаются преимущественно в межосных пространствах дендритов аустенита. При добавке бора в чугун уменьшается количество карбидов MC в структуре, при содержании бора 0,01% на 16%, при 0,02 % на 29% (по сравнению с чугунами без бора). При добавке бора 0,02% площадь карбидов снижается в 8,7 раз для чугунов, залитых в сухую ПГФ, и в 5,8 раз – кокиль, средний диаметр карбидов MC становится в 2,6 раза меньше при заливке в сухую ПГФ и в 5,4 раза в кокиле (таблица 4.9). Меняется форма первичных карбидов, они становятся более компактными (рисунок 4.11), фактор формы F карбидов без добавок бора 0,49-0,55 при заливке в сухую ПГФ и кокиль. При повышении содержания бора и скорости охлаждения при кристаллизации фактор формы F увеличивается, при добавке бора 0,01% равен 0,60-0,67, при 0,02% В – 0,63-0,65 для сухой ПГФ и кокиль соответственно. Увеличение скорости охлаждения при затвердевании изменяет форму и размеры карбидов. Карбиды (Nb, Ti, Cr, Fe)C становятся менее разветвленными, увеличивается их дисперсность и компактность. Такое изменение структурных параметров карбидной фазы типа MC приводит к повышению абразивной износостойкости.

Положительное влияние модифицирования на параметры карбидов (Nb, Ti, Cr, Fe)C наблюдается при добавке бора до 0,02%. Введение в состав большего количества модификатора приводит к укрупнению и росту карбидов и уменьшению фактора формы, то есть к огрублению структуры (эффект перемодифицирования) [215, 262].

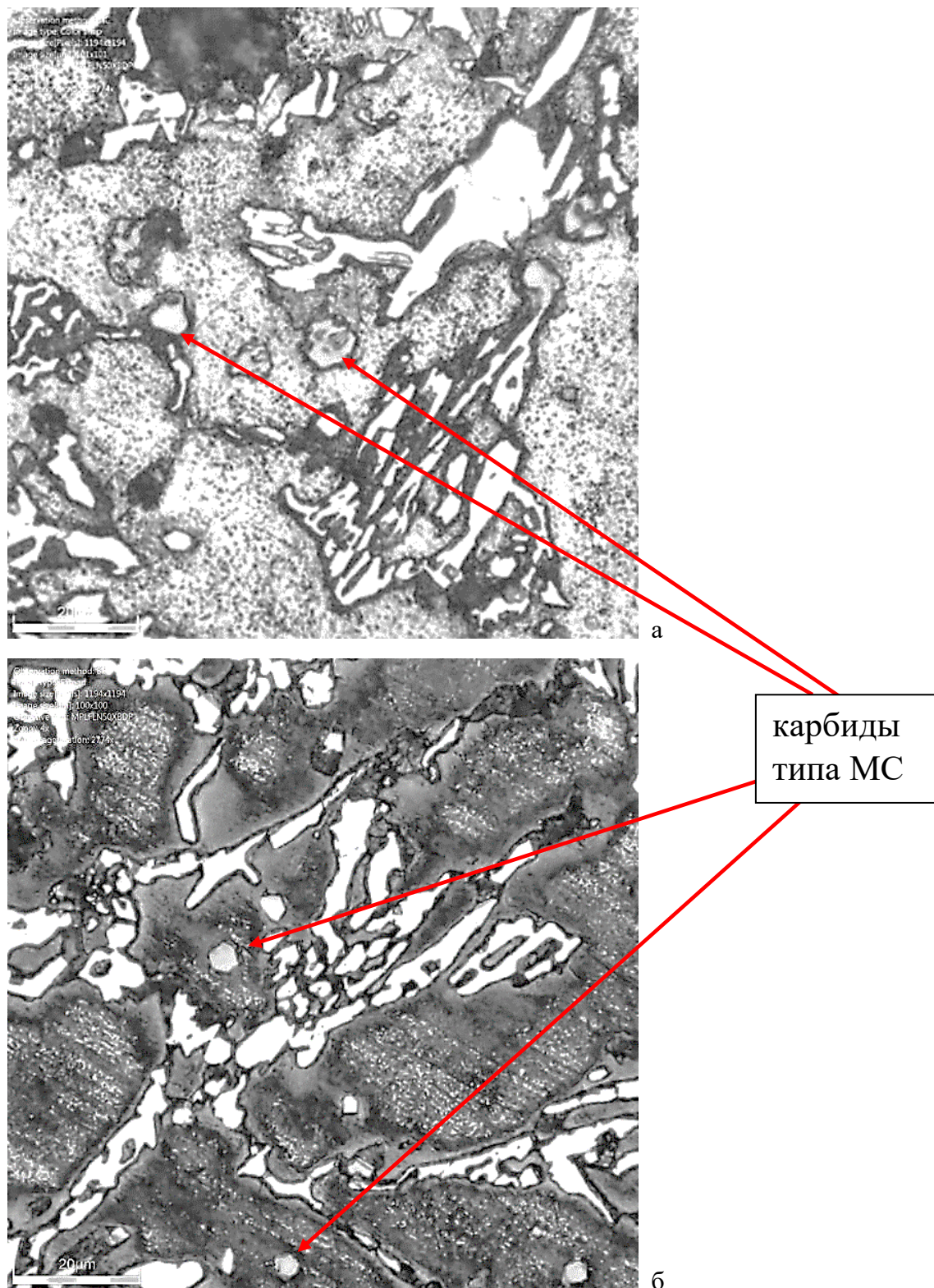


Рисунок 4.11 – Фотографии микроструктуры чугуна:

а – без бора; б – с 0,02% В, сухая ПГФ

Таблица 4.9 – Параметры карбидов (Nb, Ti, Cr, Fe)C в зависимости от условий охлаждения

Номер образца	Тип формы	Параметры карбидной фазы MC					
		Объёмная доля V, %	Длина L, мкм	Площадь S, мкм ²	Расстояние между карбидами, мкм	Средний диаметр, мкм	Фактор формы F
1*	Сухая	3,38	4,45	22,4	96	11,2	0,49
	Сырая	4,9	5,2	22	88	9,8	0,50
	Кокиль	5,4	2,1	4,5	28	8,5	0,55
2	Сухая	3,06	2,35	1,2	157	4,88	0,58
	Сырая	4,30	1,99	4,45	159,7	3,6	0,60
	Кокиль	4,26	1,02	0,9	89,3	2,4	0,65
3	Сухая	2,90	2,07	4	229,9	4,75	0,60
	Сырая	3,73	1,92	3,04	248,5	2,23	0,66
	Кокиль	3,94	0,99	0,92	136,7	1,8	0,67
4	Сухая	2,61	1,52	2,58	253	4,30	0,63
	Сырая	4,22	1,27	1,56	148,7	2,01	0,65
	Кокиль	4,11	0,901	0,78	108,6	1,57	0,65
5	Сухая	3,17	1,53	2,83	174,2	4,64	0,60
	Сырая	4,34	1,35	2,13	138,2	2,45	0,60
	Кокиль	4,76	1,10	1,63	81,7	1,98	0,64

*Номера образцов: 1 – 0% В; 2 – с 0,005% В; 3 – с 0,01% В; 4 – с 0,02% В; 5 – 0,03% В.

В зависимости от условий охлаждения и добавок бора при затвердевании чугунов образуются дендриты аустенита различной морфологии. Определили параметры дендритной структуры чугунов (таблица 4.10).

Таблица 4.10 – Параметры дендритной структуры исследованных сплавов

№ обр.	Тип формы	S, мкм ²	ℓ, мкм	β, мкм	V, %	λ ₂ , мкм*	F	δ, 1/мкм
1	Сухая	2456	232	9,47	47	5,6-6,8	0,26	0,16
	Сырая	1893	195	9,10	45	4,8-5,6	0,26	0,19
	Кокиль	89	41	2,21	44,6	1	0,28	1,0
2	Сухая	2416	201	9,15	44,5	5,2-7,1	0,28	0,16
	Сырая	1831	191	9,38	46,8	5,4	0,3	0,18
	Кокиль	85	38,8	2,10	40	0,9	0,32	1,1
3	Сухая	1912	198	9,18	44,6	4,9-6,3	0,29	0,19
	Сырая	1714	185	8,95	45,6	2,8-3,2	0,3	0,33
	Кокиль	36	19	1,89	37	-	0,33	-
4	Сухая	1581	130	10,50	45	2,5-3,8	0,34	0,18
	Сырая	1568	92	9,58	51	3,2	0,35	0,31
	Кокиль	35	17	1,70	39	-	0,50	-
5	Сухая	1316	180	10,90	46	2,5-4,5	0,34	0,17
	Сырая	1718	132	9,84	47,2	4,1	0,39	0,24
	Кокиль	77	32	2,27	41,8	-	0,45	-

* При заливке в кокиль из-за высокого температурного градиента, обеспечивающего большую плотность осей первого порядка, оси дендритов второго порядка оказались вырождены, поэтому измерить λ₂ в некоторых случаях невозможно.

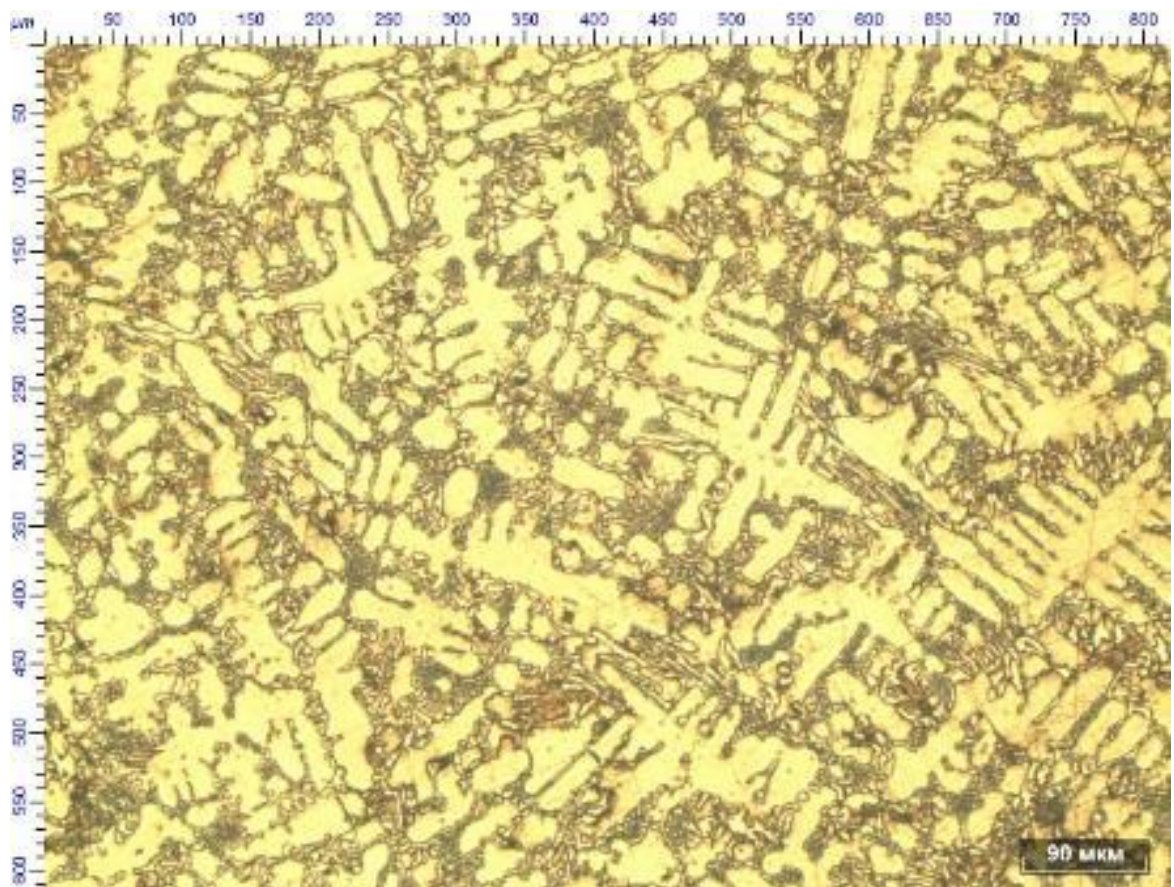
Данные параметры позволяют не только количественно оценить дендритную структуру, но и определить степень модифицирования – относительное (в процентах) изменение каждого критерия в модифицированных чугунах по сравнению с немодифицированными чугунами.

Определение степени модифицирования представляется в ряде случаев полезным, например для установления возможных количественных соотношений степени модифицирования с условиями кристаллизации. Так, относительное изменение параметра β при добавке 0,01% бора составляет 3,1, 9,0 и 23,1% в сухой и сырой ПГФ и кокиле соответственно. Степень модифицирования параметра ℓ при добавке 0,02% В – 44,0; 52,8; 58,5%. Степень влияния скорости охлаждения без добавок бора – 15,9–78,9% на параметр ℓ , 3,91–75,7% на параметр β .

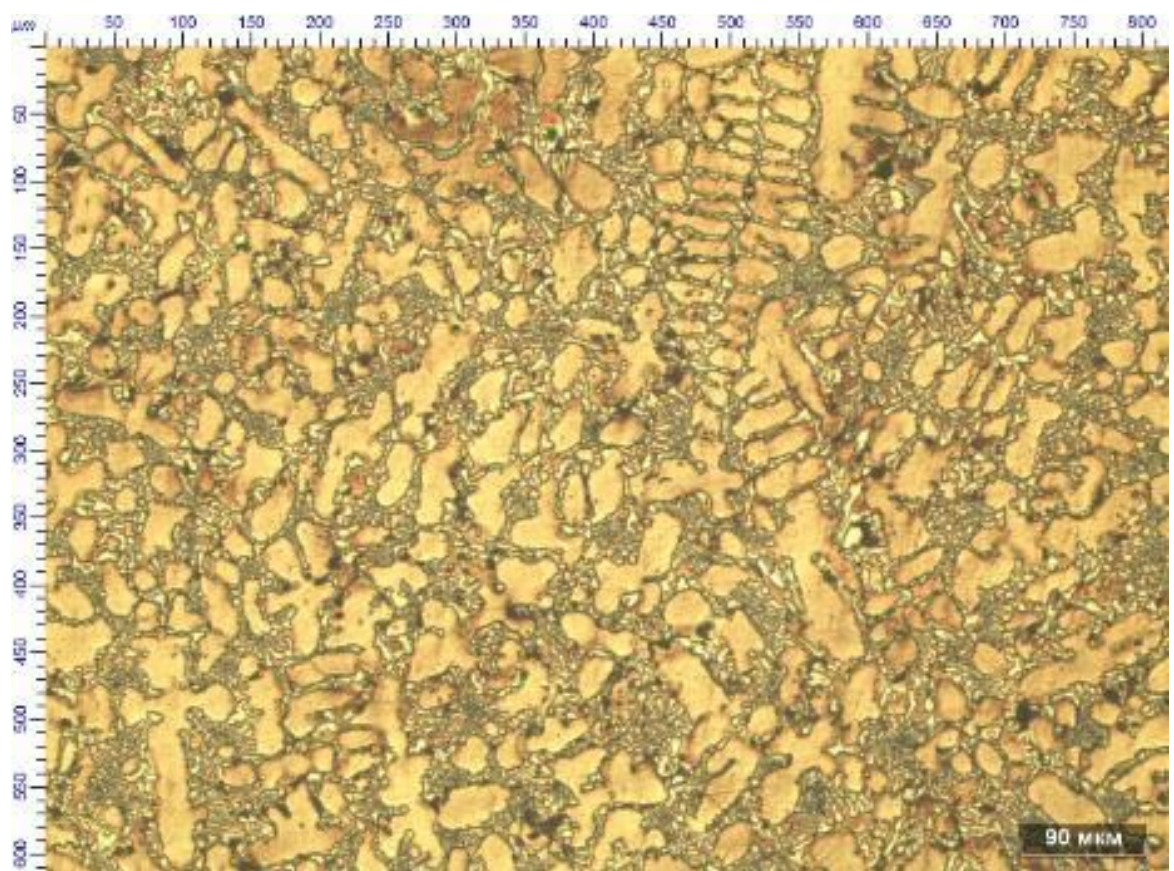
При модифицировании объемная доля дендритов аустенита не меняется, снижаются размеры дендритов (рисунок 4.12). С увеличением скорости охлаждения (заливка в кокиль) объемная доля дендритов уменьшилась в среднем на 20% (см. таблицу 4.10).

Исследования морфологии эвтектики и эвтектических карбидов показали, что увеличение добавок бора способствует уменьшению размеров эвтектических карбидов и эвтектических колоний и росту количества карбидов типа M_7C_3 во всех типах форм (таблица 4.11), так как бор сдвигает эвтектическую точку в сторону меньших концентраций углерода, что приводит к увеличению объемной доли эвтектики в структуре исследуемых чугунов.

Повышение скорости охлаждения (от 3 до 30 град/мин) приводит к уменьшению размеров карбидов типа MC (рисунок 4.13), снижается объемная доля и площадь дендритов твердого раствора, растет объемная доля эвтектики (рисунок 4.14). В отливках без бора, полученных в сухие ПГФ, расстояние между осями второго порядка находится в диапазоне 5,6–6,8 мкм, при добавке бора 0,02% этот параметр снижается до 2,5–3,8 мкм. При охлаждении в металлической форме оси высших порядков либо полностью отсутствуют, либо присутствуют в неразвитом (неявном) виде (междоусное расстояние в этом случае составляет около 1 мкм), компактность дендритов увеличивается.



а



б

Рисунок 4.12 – Микроструктура чугунов, залитых в сухую ПГФ:

а – 0,0053% В; б – 0,031% В, $\times 200$

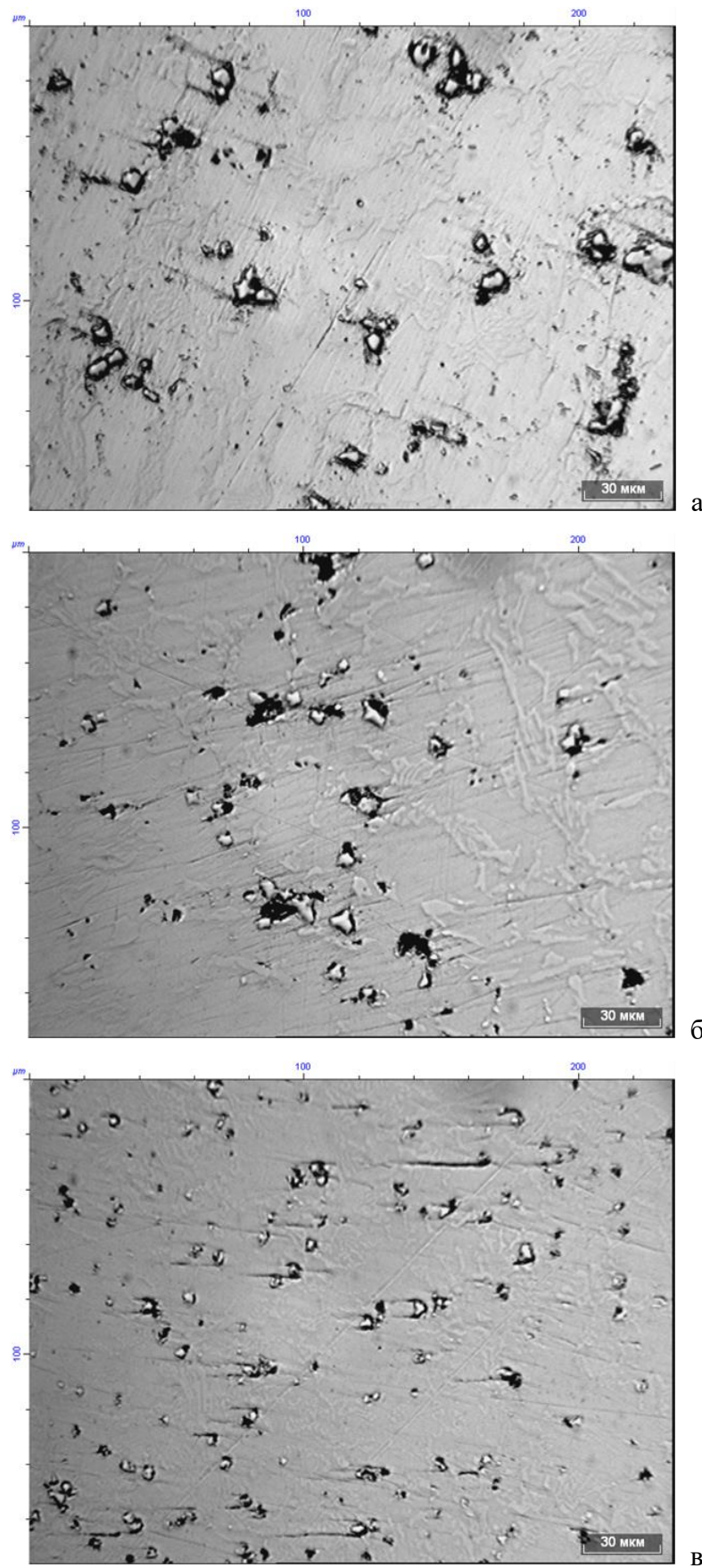


Рисунок 4.13 – Микроструктура чугунов с 0,02% бора до травления, залитых в разные типы форм: а – сухая ПГФ; б – сырая ПГФ; в – кокиль

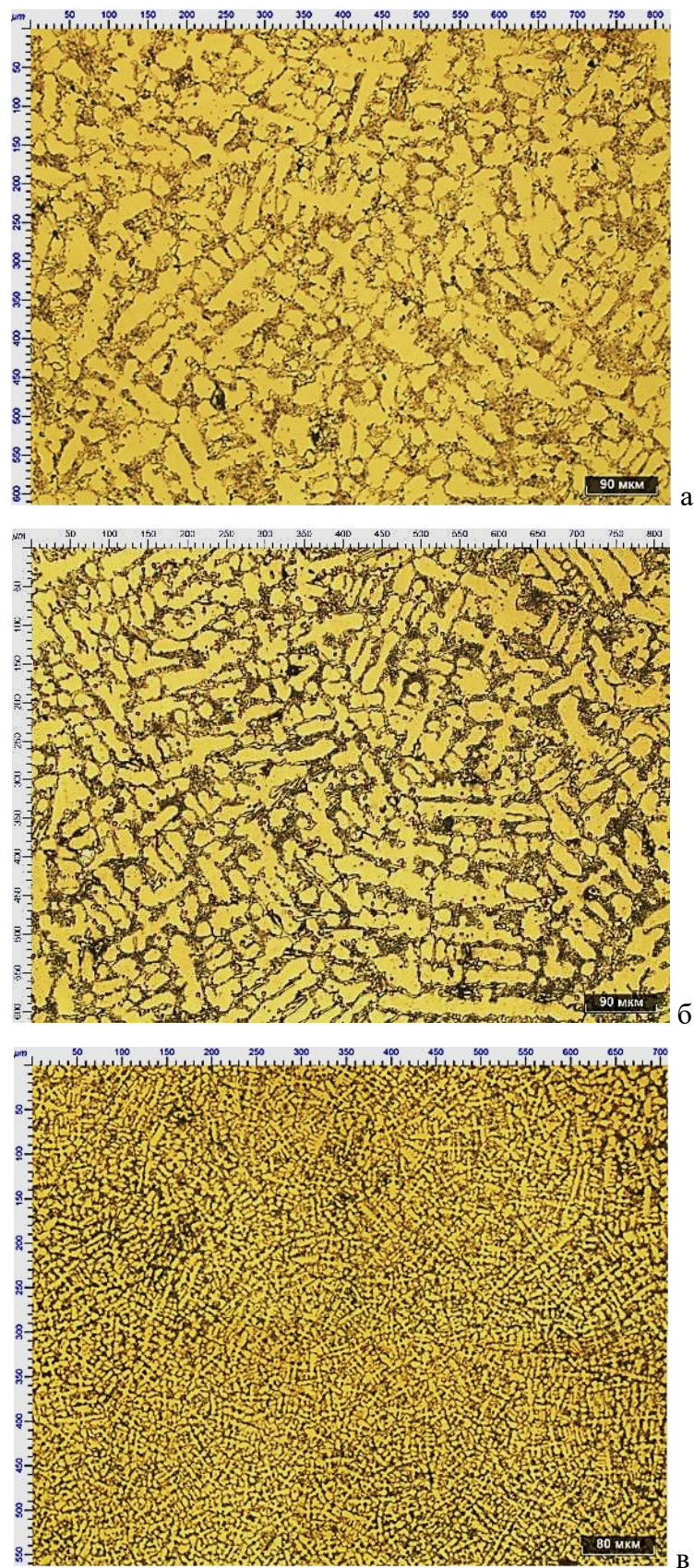


Рисунок 4.14 – Микроструктура чугунов с 0,02% бора после травления, залитых в разные типы форм: а – сухая ПГФ; б – сырая ПГФ; в – кокиль

Таблица 4.11 – Параметры карбидов M_7C_3 исследованных чугунов в зависимости от условий охлаждения и добавок бора

Номер образца	Тип формы	Параметры карбидной фазы M_7C_3					
		Объёмная доля V, %	Длина L, мкм	Площадь S, мкм ²	Расстояние между карбидами, мкм	Средний диаметр, мкм	Фактор формы F
1	Сухая	12	3,0	8,0	22	4,5	0,61
	Сырая	12,2	2,22	6,2	14,7	5,0	0,64
	Кокиль	14	1,3	1,6	11	3,5	0,64
2	Сухая	21	3,8	13	9,0	4,2	0,6
	Сырая	23	3,8	14	10	3,9	0,6
	Кокиль	28	2,8	6,4	5,2	3,0	0,61
3	Сухая	16	3,8	10	11	3,9	0,6
	Сырая	17,8	3,6	9,42	10,6	4,02	0,6
	Кокиль	22	3,4	8,9	9,0	3,4	0,65
4	Сухая	10	4,2	9,7	16	4,5	0,6
	Сырая	26	3,3	9,5	7,2	3,5	0,61
	Кокиль	21	4,3	8	6,6	4,6	0,62
5	Сухая	18	4,5	13	9,8	4,9	0,6
	Сырая	20	2,5	5,0	7,4	2,6	0,62
	Кокиль	25	2,3	3,9	4,6	2,4	0,62

На периферии отливки объемная доля эвтектики возрастает по сравнению с центром отливки с 51 до 65%, а объемная доля дендритов аустенита уменьшается с 48 до 35% (рисунок 4.15). В этой области дендриты аустенита представляют собой отдельные почти равноосные неразветвленные зерна. Протяженность этой зоны тем больше, чем выше скорость охлаждения (заливка в кокиль). При исследовании изменения морфологии дендритов вглубь отливки наблюдается формирование дендритов более высокого порядка [256, 263]. В центре вновь преобладают равноосные дендриты. Бор незначительно меняет объемную долю дендритов.

При модифицировании бором объемная доля карбидов M_7C_3 возрастает в среднем в 1,5 раза, средний диаметр снижается в среднем в 1,7 раза, фактор формы увеличивается с 0,61 до 0,65. При модифицировании бором до 0,02% площадь карбидов изменяется на 1–3%, при дальнейшем повышении количества бора площадь карбидов снижается в среднем в 2 раза.

При увеличении скорости охлаждения объемная доля карбидов возрастает в среднем в 1,5 раза, длина карбидов снижается в среднем в 1,5 раза, площадь карбидов снижается в 2–3 раза, расстояние между карбидами снижается в среднем в 2 раза, средний диаметр снижается в среднем в 1,5 раза.

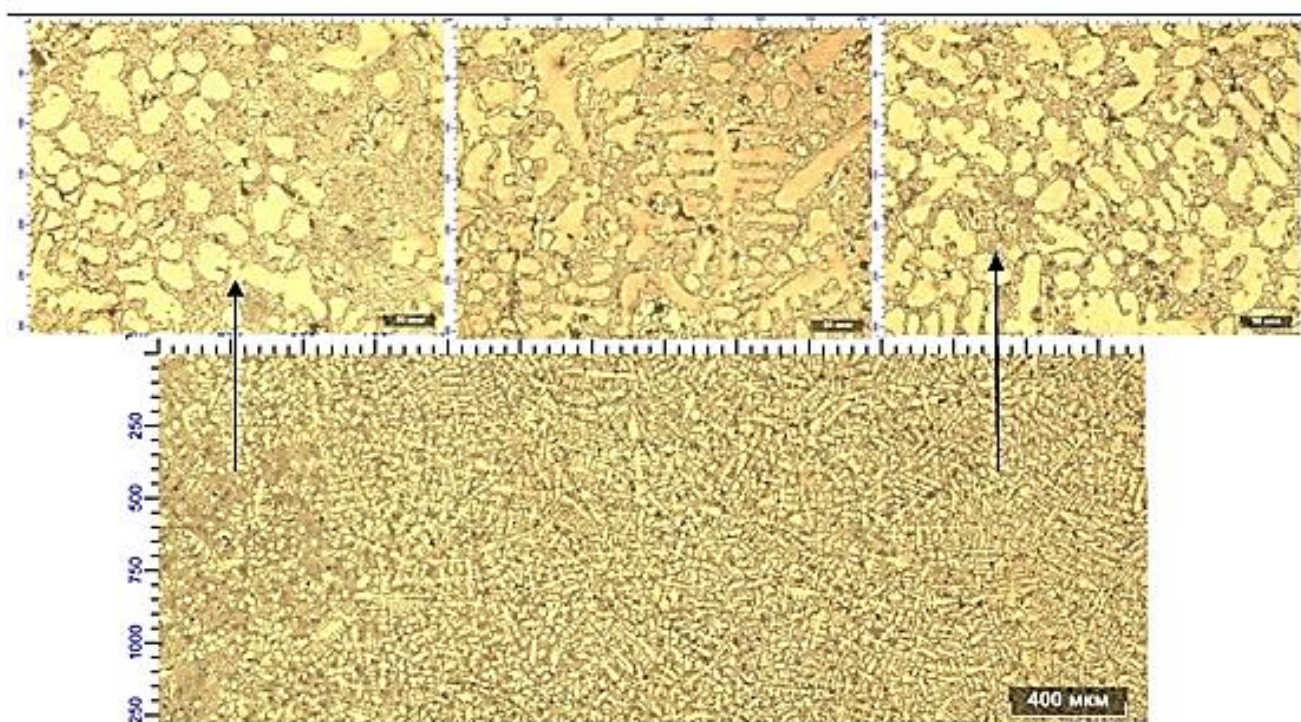


Рисунок 4.15 – Изменение объемной доли дендритов твердого раствора и эвтектики по длине отливки в сухой форме с 0,03% В

С добавлением бора меняется химический состав эвтектических карбидов (рисунок 4.16), с увеличением добавок бора повышается содержание железа в эвтектических карбидах от 52,8 до 62,42%, а содержание хрома в них падает с 47,3 до 43,1%, бор в высокохромистых чугунах обогащает твердый раствор хромом. Без добавок бора ниобия нет в составе эвтектических карбидов, после микролегирования бором в химическом составе карбидов типа M_7C_3 от 1,8 до 1,92% ниобия, количество титана возрастает с 1,97 до 2,54%.

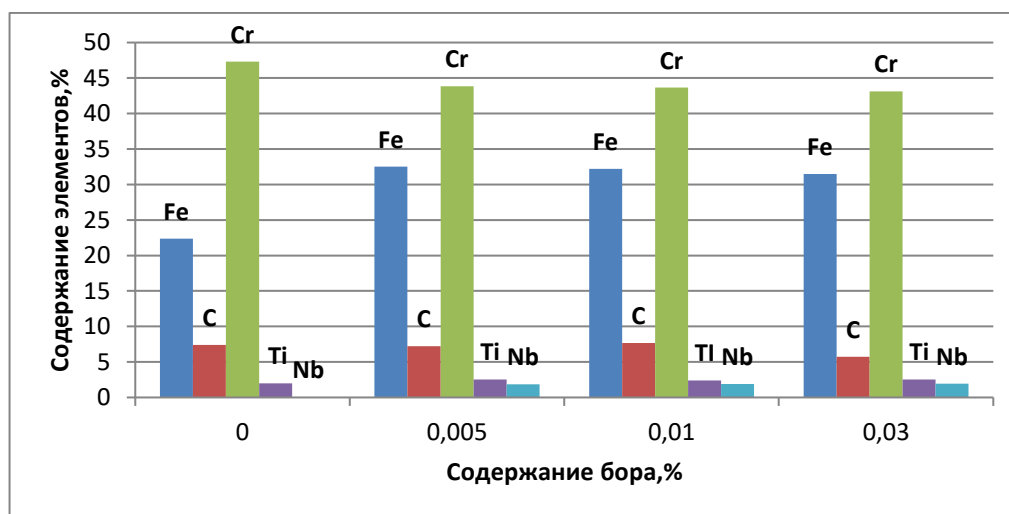
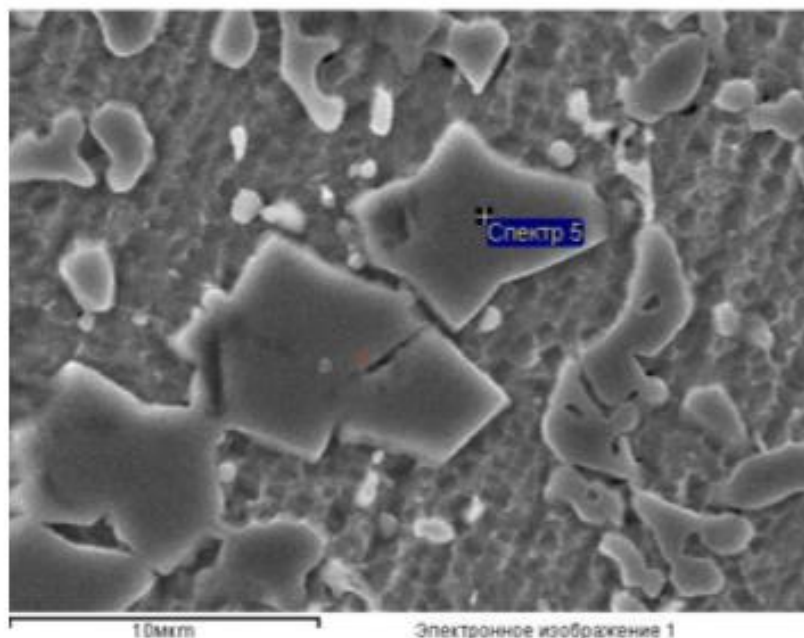


Рисунок 4.16 – Химический состав эвтектических карбидов M_7C_3 в зависимости от содержания бора

В результате проведенных исследований установлено, что бор растворяется в карбидах типа MC (рисунок 4.17) и в твердом растворе, собственных химических соединений не образует, это подтверждается данными поэлементного картирования образца с 0,02% бора (рисунки 4.18, 4.19).



Элемент	Весовой %
B	10.78
Ti	10.45
Cr	1.8
Nb	32.63
Fe	1.12

Рисунок 4.17 – Фотография микроструктуры чугуна с 0,02% В, сухая ПГФ и химический состав карбидов типа (Nb, Ti)C

Таким образом, бор оказал как модифицирующее, так и микролегирующее влияние в исследованных чугунах. Как модификатор бор способствует уменьшению размеров структурных составляющих, изменяет их морфологию: первичные карбиды и дендриты аустенита кристаллизуются в более компактной, неразветвленной, стабильной форме [257].

В качестве микролегирующего элемента бор повлиял на изменение фазового состава металлической основы чугунов, химического состава первичных и эвтектических карбидов, что привело к изменению механических и специальных свойств.

Механические и специальные свойства чугуна ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ с добавками бора представлены в таблице 4.12 [255, 264, 265].

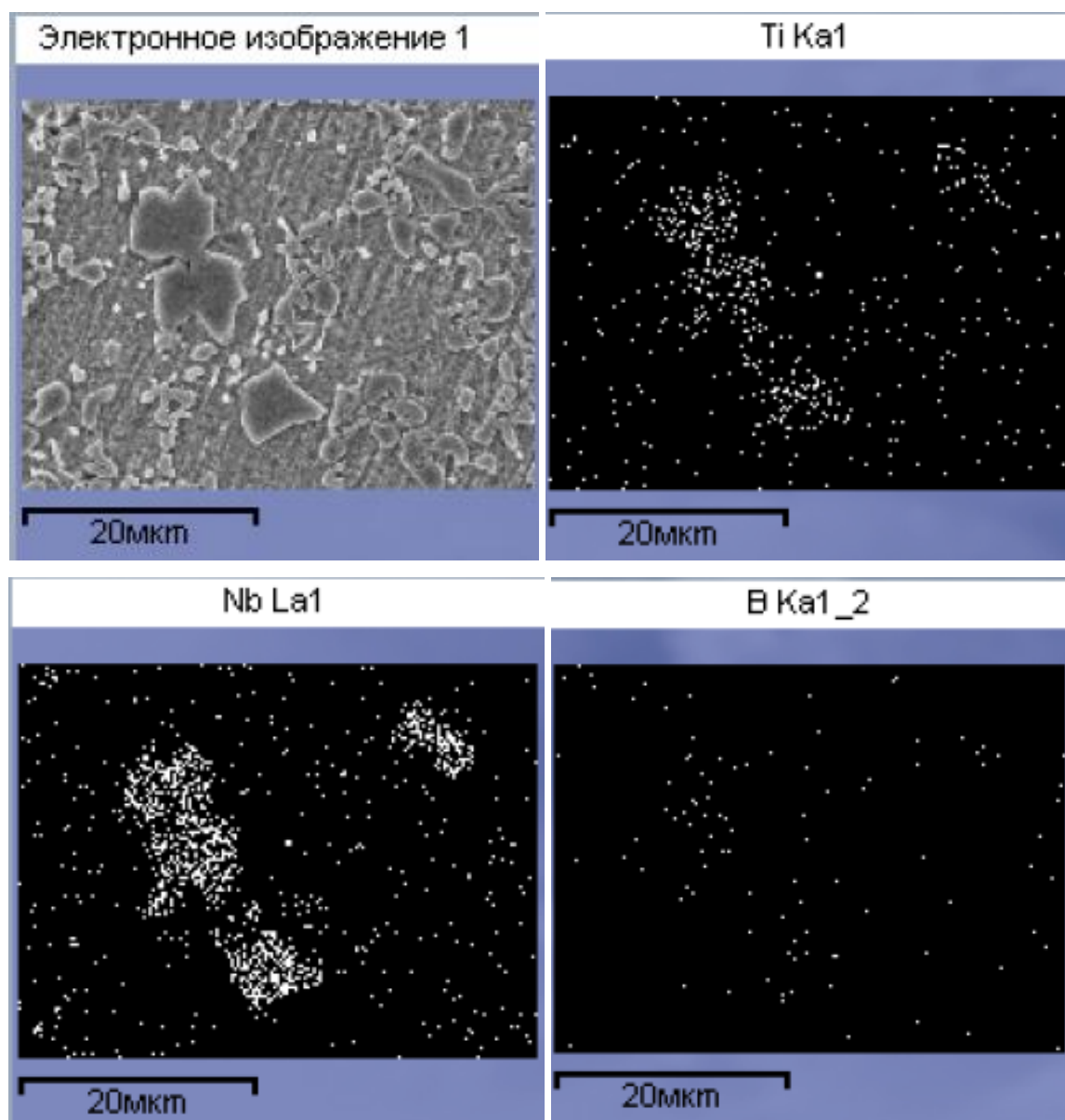


Рисунок 4.18 – Микрофотография чугуна с 0,02% бора, залитого в кокиль
и поэлементное картирование

Введение бора в чугун от 0,01 до 0,03% способствует повышению микротвёрдости металлической основы и эвтектики для сплавов, залитых в сухую ПГФ. Это объясняется способностью бора заменять атомы углерода в Fe-C-сплавах в связи с его повышенным сродством к углероду. Замена углерода бором на атомном уровне сопровождается двумя положительными эффектами. Первый эффект заключается в том, что при замене атомов углерода атомами бора в кристаллических решетках структурных составляющих чугуна происходит их упрочнение, которое связано с размерами атомов. Поскольку диаметр атома бора больше, чем диаметр атома углерода, то при появления в элементарной ячейке кристаллической решетки атома бора вместо атома углерода происходит уменьшение ее периода, то есть сокращается расстояние между находящимися в ней атомами, поэтому связь становится прочнее.

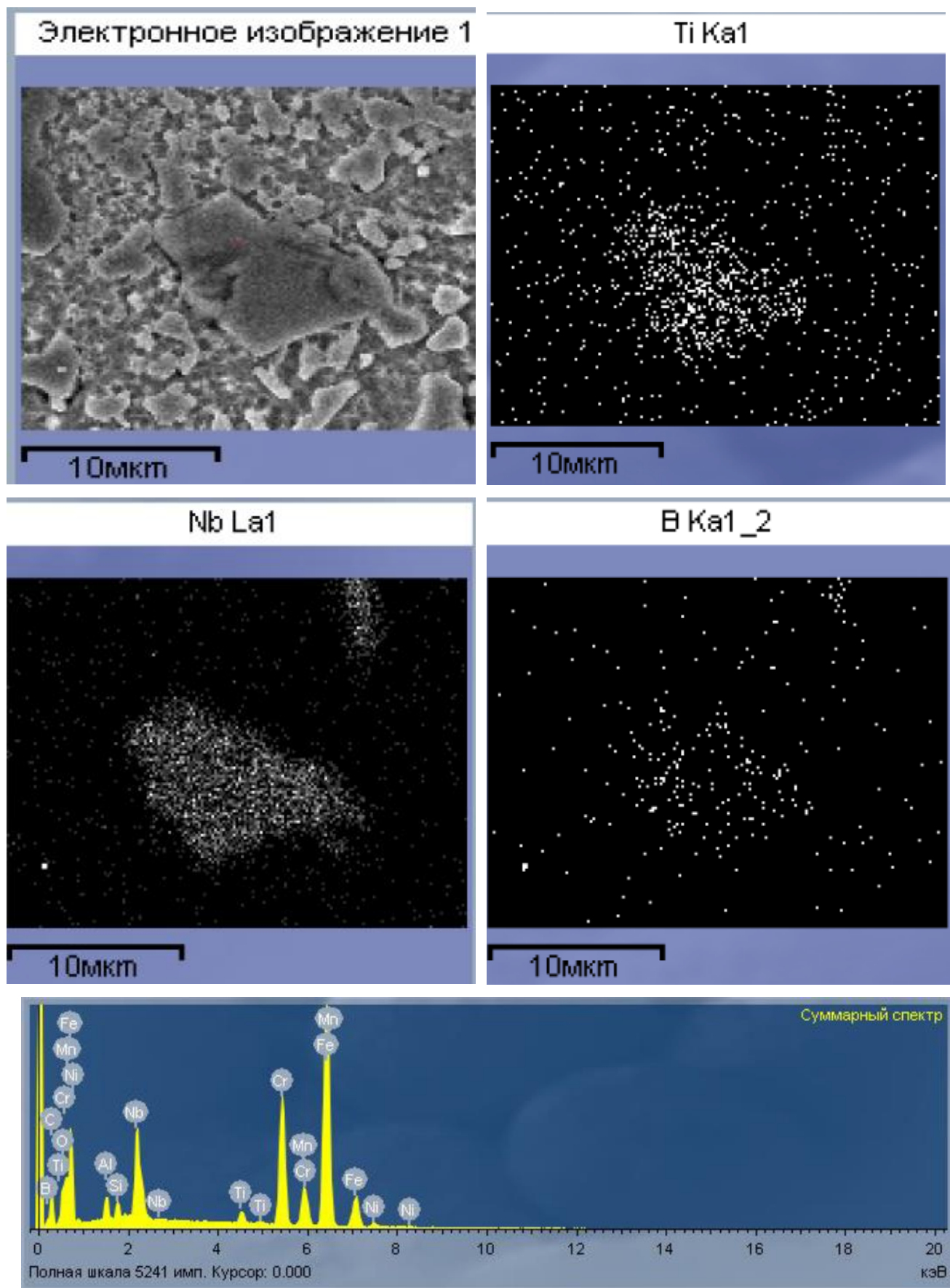


Рисунок 4.19 – Микрофотография чугуна с 0,02% бора, залитого в сухую ПГФ, поэлементное картирование и суммарный спектр

Таблица 4.12 – Механические и специальные свойства чугуна ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ
в зависимости от добавок бора и скорости охлаждения

В, %	Тип формы	K_H ед.	Твердость HRC	Δm^{800} , г/м ² ·ч	HV _{осн} МПа	HV _{эвт} , МПа	L, %
0	Сухая	5,2	50	0,033	4550	6896	0
	Сырая	6,23	49	0,022	5670	8868	0
	Кокиль	6,65	50	0,028	6220	9369	-
0,005	Сухая	5,63	51	0,036	4345	6053	0
	Сырая	6,08	50	0,039	5535	8120	0
	Кокиль	6,09	52,5	0,022	5517	8417	-
0,01	Сухая	5,85	52	0,032	4832	7072	0
	Сырая	6,3	51	0,022	4763	7572	0
	Кокиль	6,48	53	0,02	5305	8197	-
0,02	Сухая	6,0	54	0,028	5040	7030	0
	Сырая	6,5	55	0,018	5505	7340	0
	Кокиль	6,86	56	0,019	5910	8100	-
0,03	Сухая	5,73	51	0,033	5796	7914	0
	Сырая	6,3	50	0,032	5867	6681	0
	Кокиль	6,65	54,5	0,023	4196	6831	-

Второй эффект состоит в том, что при замене атомы бора высвобождают атомы углерода из кристаллических решеток карбидов и металлической матрицы. Высвобожденные атомы углерода участвуют в образовании дополнительных карбидов, что повышает микротвердость структурных составляющих чугуна. Увеличение скорости охлаждения усиливает эффект перемодифицирования, то есть снижает количество бора, которое вызывает огрубление структуры, поэтому микротвердость эвтектики снижается.

При добавке 0,02% бора чугуны обладают максимальной износостойкостью и твердостью, износостойкость повысилась с 5,2–6,65 до 6,0–6,86 единиц по сравнению со сплавами без бора, твердость увеличивается до 54–56 HRC в зависимости от типа литейной формы.

По уровню сопротивления окислению фазы в сплавах данной системы можно ранжировать от большего к меньшему в виде следующего ряда: карбиды на основе хрома, легированный твердый раствор, карбиды на основе ниобия. Под влиянием бора уменьшается количество С и Сг в карбидной фазе. Таким образом, металлическая основа обогащается хромом, и тем самым повышается окалиностойкость сплавов: на 17% – для чугунов, залитых в сухую ПГФ; на 22% – для чугунов, залитых в сырую ПГФ; на 47% – в кокиль. Рост чугунов равен нулю, при высокотемпературных испытаниях деградации структуры не наблюдается. Из рисунка 4.16 (см. таблицу 4.12) видно, что минимальным коэффициентом окалиностойкости обладают чугуны с добавками бора 0,02%, значит, эти сплавы будут лучше сопротивляться высокотемпературному окислению (рисунок 4.20).

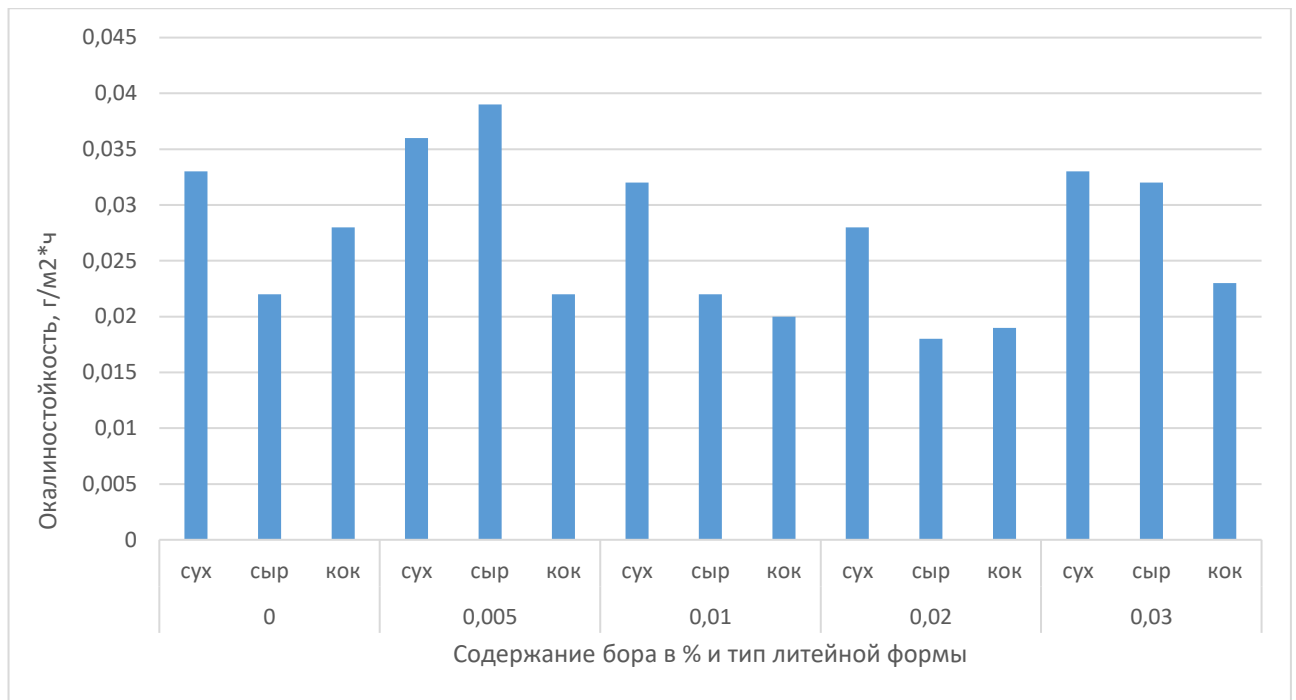


Рисунок 4.20 – Зависимость окалиностойкости чугунов от добавок бора и скорости охлаждения при кристаллизации

Разработан состав жароизносостойкого чугуна с добавками бора (патент № 2777733) следующего состава, мас. %: углерод 2,0–2,3; кремний 0,4–0,7; марганец 4,0–4,5; хром 18,0–19,0; титан 0,2–0,6; никель 1,0–1,2; ниобий 1,5–2,0; алюминий 1,5–2,0; бор 0,01–0,03; железо – остальное. Изобретение направлено на повышение жаростойкости и износостойкости комплексно-легированного белого чугуна. В условиях предприятия ООО «УралЭнергоРесурс» проведены производственные испытания экспериментальных образцов конус-клиньев, отлитых из белого чугуна марки ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТР. Применение нового чугуна для данного типа отливок увеличило несущую способность до 90 кН, срок службы более чем в 2 раза и исключило потерю несущей способности вследствие увеличенных физико-механических свойств. При этом достигаемый экономический эффект при изготовлении обеспечил сокращение себестоимости изделия на 30% за счет отсутствия термической обработки чугуна в сравнении с ранее применяемой сталью, а также дополнительный эффект для горнодобывающих предприятий (определить расчетом затруднительно) за счет сокращения количества объемов перекрепки и восстановления анкеров.

Однако исследования показали, что при обработке чугуна бором необходимо соблюдать осторожность, поскольку уже при присадке 0,03% бора чугун приобретает хрупкий излом при комнатной температуре. Для повышения эксплуатационных характеристик белых чугунов их целесообразно модифицировать бором в пределах 0,005-0,02% [42, 259, 260].

Исследовали химический состав по глубине оксидных слоев, локальный химический состав различных участков окисленной поверхности. График распределения элементов по

глубине оксидных слоев у чугуна, модифицированного 0,02% бора, представлен на рисунке 4.21. В поверхности оксидной пленки содержание хрома 2,5%, начиная с глубины 3 мкм концентрация хрома возрастает до 78%. Концентрация марганца около 80% на поверхности оксидной пленки и менее 5% начиная с глубины 5 мкм. Концентрация алюминия около 8% на поверхности оксидной пленки и 2% начиная с глубины 5 мкм. Ниобия в поверхности пленки 0,7-1% и около 2% начиная с глубины 10 мкм. Содержание железа увеличивается с 12% на поверхности слоя до 70% начиная с глубины слоя 5 мкм. Концентрации элементов в оксидном слое выходят на уровень содержания их в сплаве начиная с глубины 6-8 мкм. В химическом составе образующихся оксидов также присутствуют никель и титан. Оксидные пленки типа шпинели с таким высоким содержанием алюминия и хрома обладают высокими защитными свойствами, диффузия через такую пленку затруднена, повышается окалиностойкость сплавов.

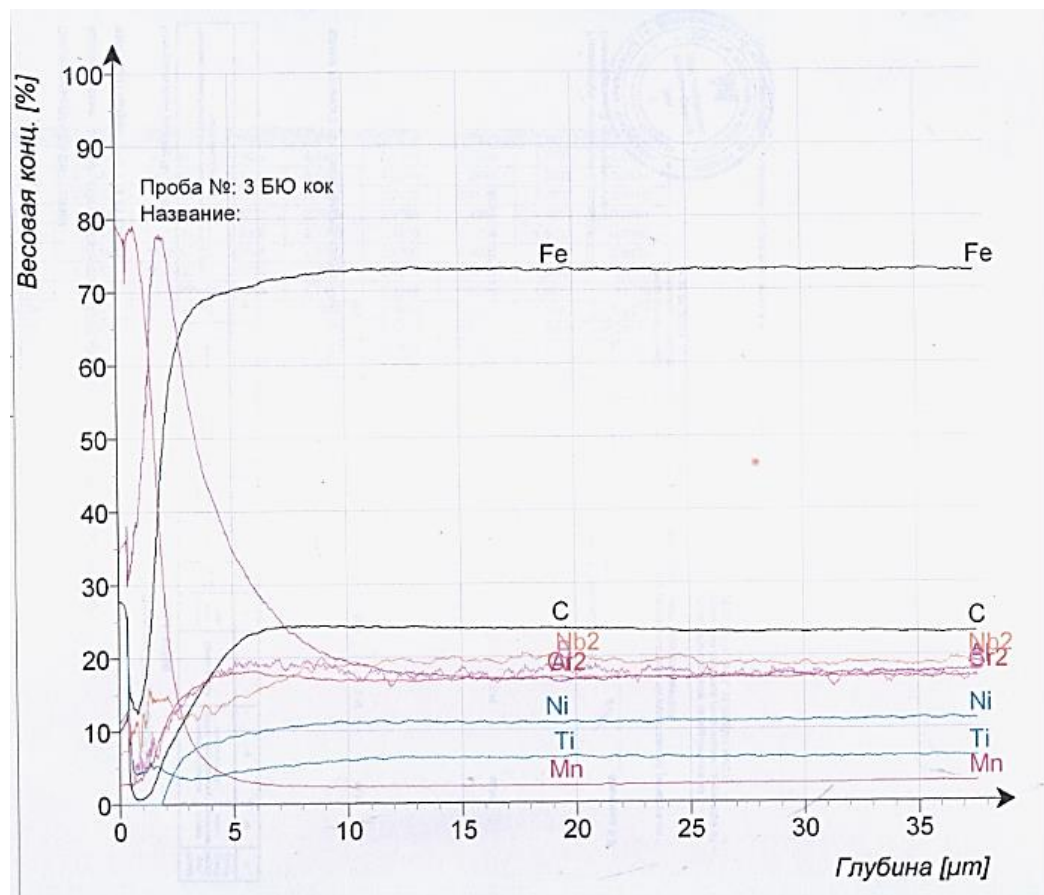


Рисунок 4.21 – Химический состав оксидных слоев чугуна с 0,02% бора, залитого в кокиль.

Масштаб шкалы «Содержание элементов, % (масс.)»:

Fe – 100; Cr – 100; C – 10; Si – 10; Ni – 10; Mn – 100; O – 100; Ti – 10

Методом локального микрорентгеноспектрального анализа установили распределение химических элементов во внешних слоях оксидной пленки (рисунок 4.22, таблица 4.13).

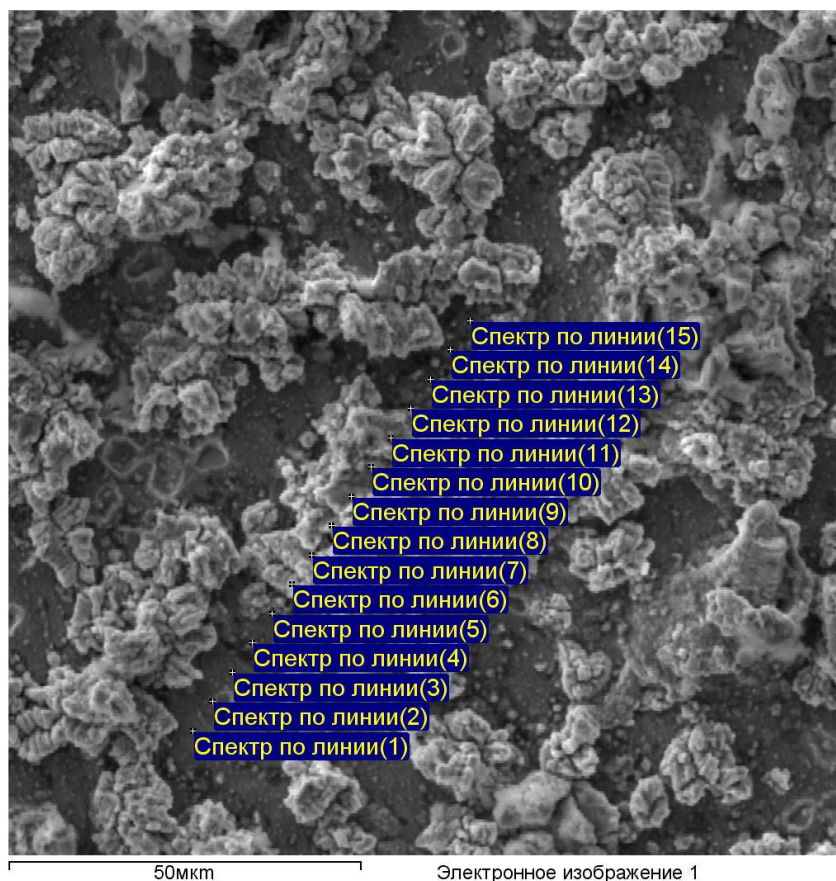


Рисунок 4.22 – Локальный химический состав различных участков оксидных пленок

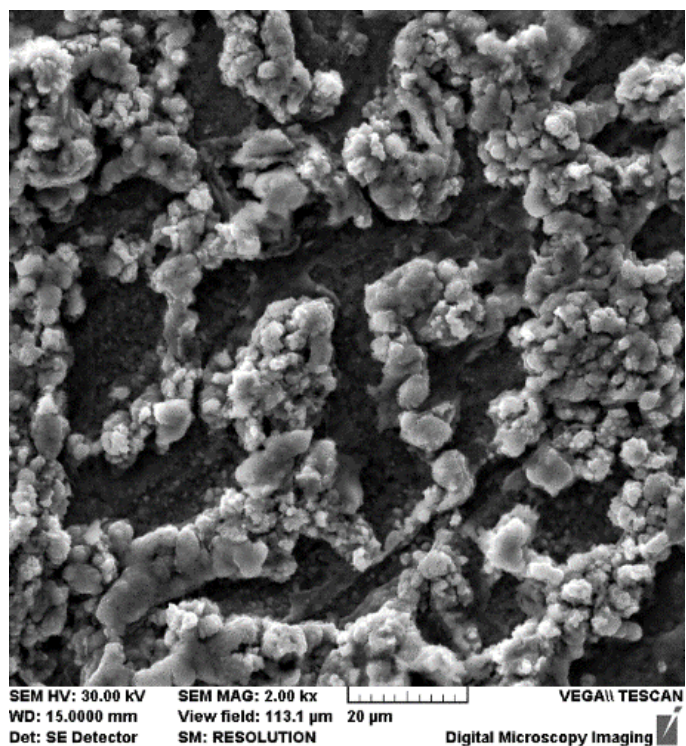
Таблица 4.13 – Локальный химический состав различных участков оксидных пленок чугуна ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ с 0,02% бора (см. рисунок 4.22)

Спектр	Содержание элемента, %				
	Al	Cr	Mn	Fe	Ni
Спектр по линии(1)	15,04	6,59	3,53	54,09	1,11
Спектр по линии(2)	9,57	7,81	4,26	62,56	1,21
Спектр по линии(3)	12,90	7,04	3,95	56,55	1,06
Спектр по линии(4)	17,25	12,85	13,74	27,62	0,54
Спектр по линии(5)	18,27	6,77	7,70	41,27	0,73
Спектр по линии(6)	2,70	4,80	58,02	6,63	-
Спектр по линии(7)	0,57	4,50	52,87	8,85	-
Спектр по линии(8)	2,07	4,13	66,29	4,15	-
Спектр по линии(9)	0,61	2,66	59,37	1,61	-
Спектр по линии(10)	0,15	1,63	69,74	1,52	-
Спектр по линии(11)	1,55	4,74	56,81	3,80	-
Спектр по линии(12)	0,92	5,73	50,57	11,58	-
Спектр по линии(13)	13,10	9,42	9,03	49,32	1,07
Спектр по линии(14)	8,86	9,55	8,15	61,12	0,92
Спектр по линии(15)	16,92	7,67	5,27	45,18	0,83

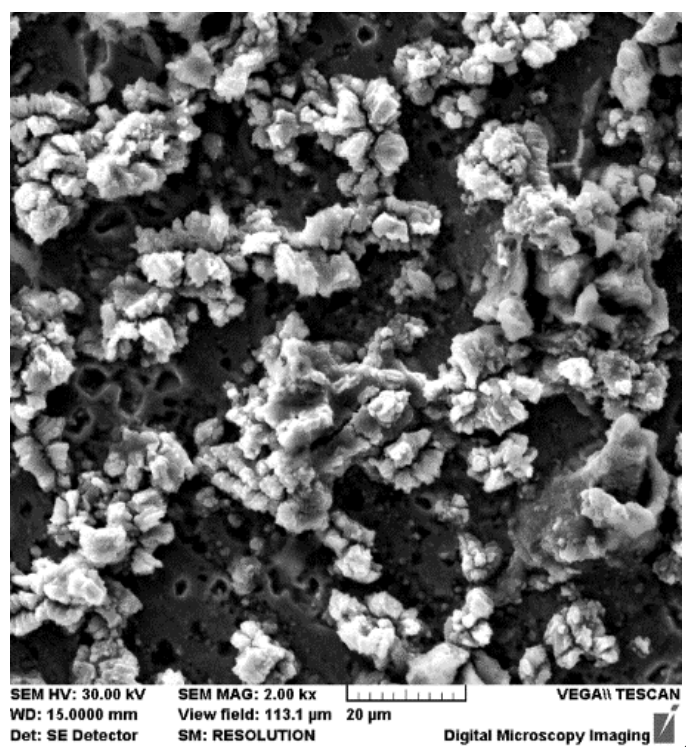
Исследование топографии окисленной поверхности чугунов до и после добавок бора в количестве 0,02% показало, что оксидная пленка состоит из слоев 2 типов: 1 – плотный тонкий и 2 – рыхлый оксидный слой. В участках, которые соответствуют дендритам аустенита (спектры 1-5 и 13-15), пленка тонкая из-за высокого содержания алюминия в ней (тип 1) от 8,86 до 18,27%, марганца в этих участках от 3,53 до 13,74%, хрома от 6,59 до 12,85%, никеля от 0,54 до 1,21%. Поверхность оксидного слоя (тип 2), которая соответствует участкам эвтектики (спектры 6-12), обогащена Mn, его концентрация от 50,57 до 69,74%, хрома от 1,63 до 5,73%, алюминия от 0,15 до 2,7%, никеля нет, пленка рыхлая, с трещинами и толщина ее увеличивается. В химическом составе обоих типов оксидных пленок отсутствует ниобий, так как дисперсионное твердение произошло за счет карбидов NbC, диффузии атомов ниобия в зону окисления отсутствуют.

Электронные микрофотографии оксидных пленок, образовавшихся в процессе высокотемпературных испытаний на чугунах ИЧ220Х18Г4Ю2Б2Н без бора и с добавками 0,02%, представлены на рисунке 4.23. Добавки бора способствуют уменьшению размеров эвтектических карбидов и эвтектических колоний, а также дендритов твердого раствора. Оксидная пленка будет наследовать структуру сплавов, поэтому она станет плотнее и окалинотойкость сплавов повышается.

Схема закономерностей формирования структуры и свойств КЛБЧ в зависимости от условий охлаждения при затвердевании и химического состава сплавов Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb-B представлены на рисунке 4.24.



а



..б

Рисунок 4.23 – Электронные микрофотографии оксидных пленок, образовавшихся в процессе высокотемпературных испытаний на чугунах ИЧ220Х18Г4Ю2Б2Н: а – без бора, б – 0,02%

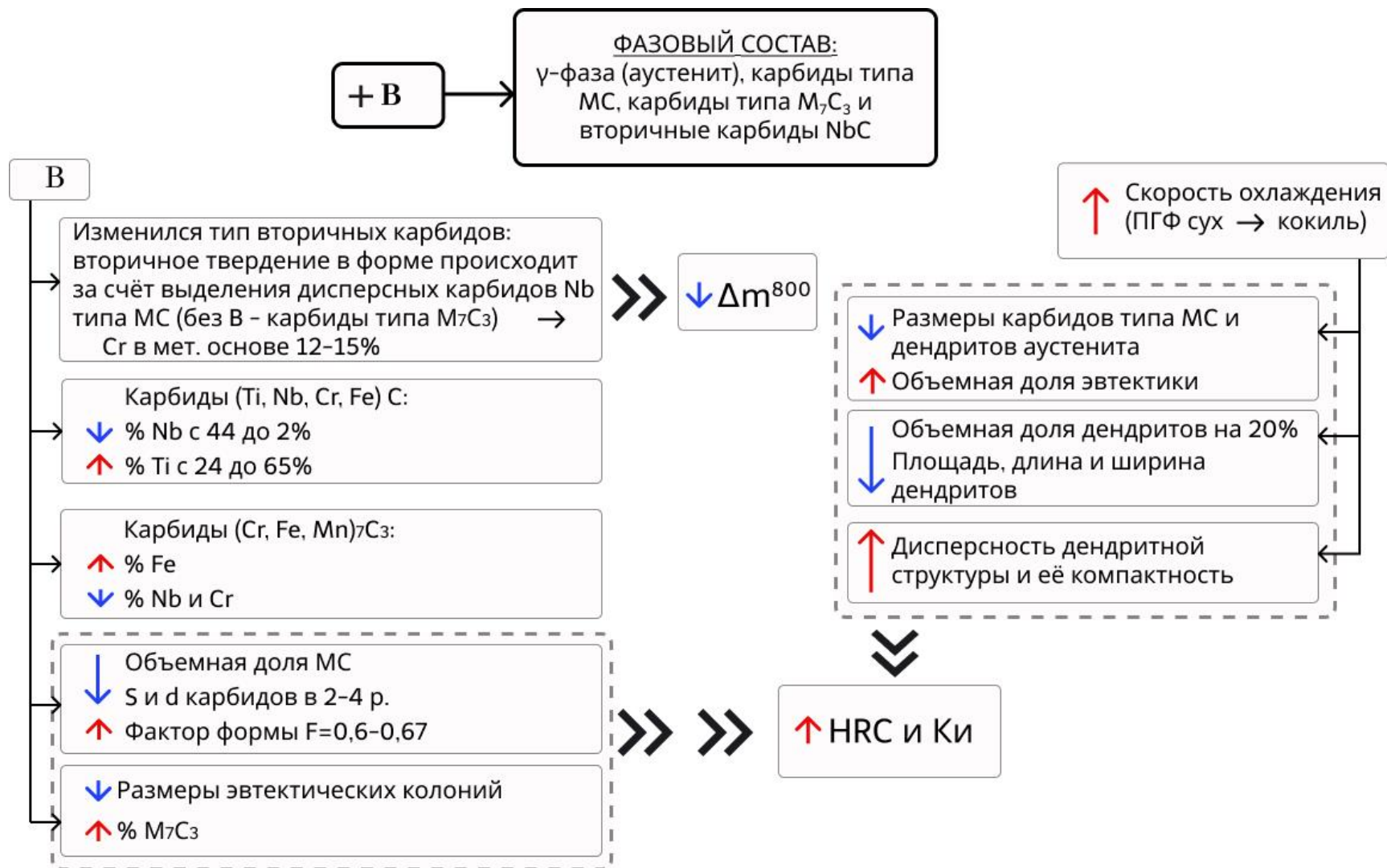


Рисунок 4.24 – Закономерности формирования структуры и свойств КЛБЧ в зависимости от условий охлаждения при затвердевании и химического состава сплавов Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb-B

Выводы по главе 4

1. Установлено специфическое влияние бора на структурно-фазовое состояние и химический состав фаз, проявляющееся в микролегирующем и модифицирующем воздействии, которое зависит от скорости охлаждения при кристаллизации.

2. Микролегирующее влияние бора проявляется в перераспределении легирующих элементов между фазами сплава и в изменении количественного соотношения фаз. Показано, что бор влияет на превращения в твердом состоянии – происходит вторичное твердение при охлаждении сплавов в литейной форме с выделением дисперсных карбидов типа MC и M_7C_3 в зависимости от системы легирования. Бор входит в состав первичных и эвтектических карбидов, а также образует твердый α - и γ -растворы. При увеличении содержания бора в сплавах системы $Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-B$ повышается количество хрома в первичных карбидах типа MC (с 3,52 до 5,79%), заметно снижается его содержание в эвтектических карбидах (с 52,5 до 34-35,4%). Повышается его содержание в металлической основе в 1,5 раза (с 11 до 17,3%), поэтому при охлаждении в твердом состоянии выделяются вторичные карбиды типа M_7C_3 .

В сплавах системы $Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb-B$ добавки бора изменяют химический состав карбидов: снижается содержание ниобия с 44 до 2%, увеличивается содержание титана в карбидах с 24 до 65%. Модифицирование бором повлияло на тип вторичных карбидов, вторичное твердение происходит за счет выделения дисперсных комплексных карбидов ниобия (без бора – за счет карбидов хрома), так как наличие бора на межфазных границах тормозит развитие диффузионных процессов. С увеличением добавок бора повышается содержание железа в эвтектических карбидах от 52,8 до 62,42%, а содержание хрома в них падает с 47,3 до 43,1%, бор в высокохромистых чугунах обогащает твердый раствор хромом. Без добавок бора ниобия нет в составе эвтектических карбидов, после микролегирования бором в химическом составе карбидов типа M_7C_3 от 1,8 до 1,92% ниобия, количество титана возрастает с 1,97 до 2,54%.

3. Модифицирующий эффект бора зависит от скорости охлаждения при кристаллизации, определяющейся характеристиками отливки: толщина стенки, масса и размеры. С увеличением скорости охлаждения при затвердевании снижается влияние бора на параметры дендритной структуры и карбидных фаз. При меньшей скорости охлаждения отливки для достижения стабильного модифицирующего эффекта рациональное количество бора должно быть меньше, чем при охлаждении отливки с большей скоростью: в сухой ПГФ – до 0,01%, в кокиль – до 0,03% бора.

4. Повышение специальных свойств достигается при добавке бора 0,02%: для сплавов системы $Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-B$ происходит увеличение износостойкости на 22–30%,

окалиностойкости в 3 раза, ростоустойчивости на 22-30% и твердости на 19–25%. Для сплавов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb-B износостойкость повышается на 15%, окалиностойкость на 17–47%, твердость в среднем на 12%, рост равен нулю.

При меньшем содержании бора количества поверхностно-активных частиц не будет хватать для создания сплошной пленки на поверхности кристаллов к моменту окончания кристаллизации, эффект модифицирования будет менее значительным. В случае избыточного количества модификатора произойдет эффект «перемодифицирования», и модификатор будет действовать уже не как поверхностно-активный элемент, а как обычный легирующий элемент.

Глава 5 КОМБИНИРОВАННОЕ ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ КАЛЬЦИЙ-СТРОНЦИЕВЫМ КАРБОНАТОМ И УСЛОВИЙ ОХЛАЖДЕНИЯ ПРИ ЗАТВЕРДЕВАНИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНО-ЛЕГИРОВАННЫХ БЕЛЫХ ЧУГУНОВ СИСТЕМ Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti, Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb

В настоящее время получение высококачественных конструкционных материалов вплотную связано с отработкой технологий микролегирования и модифицирования чугунов сплавами щелочноземельных (ЩЗМ) и редкоземельных (РЗМ) металлов в агрегате печь-ковш. Рационально подобранные композиции рафинирующих и модифицирующих добавок позволяют повлиять на микроструктуру металла, увеличить механические и специальные свойства чугунов, а также глобуляризовать неметаллические включения, резко сократить их количество и размер. Считается [266], что наиболее эффективными модификаторами являются комплексные сплавы, содержащие наряду с кальцием барий и стронций. Модифицирующая способность ЩЗМ в жидком железе увеличивается в ряду Ca, Sr, Ba, следовательно, по модифицирующей способности кальций уступает стронцию и барию. При одновременном присутствии кальция и стронция в расплаве реализуется комплексный механизм раскисления с образованием в качестве неметаллических включений частиц твердого раствора оксидов $[\text{SrO}, \text{CaO}(\text{FeO})]_{\text{тв.р}}$ с минимальным содержанием оксида железа (порядка 0,001 мас. %) [266].

Наиболее эффективными способами повышения механических и специальных свойств литейных сплавов являются рафинирование и модифицирование (комплексное модифицирование). Рафинирование обеспечивает получение сплавов надлежащего качества, это достигается за счет снижения вредных газов и примесей. С целью повышения свойств сложнолегированных белых чугунов систем Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti, Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb были исследованы процессы рафинирования и модифицирования кальций-стронциевым карбонатом – $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CO}_3$.

При вводе кальций-стронциевого карбоната в жидкий расплав чугуна он диссоциирует (без плавления) по следующим реакциям



Кальций-стронциевый карбонат – это побочный продукт при производстве селитры. Согласно нормам радиационной безопасности НРБ-99, стронций в виде карбоната стронция по содержанию радионуклидов не является радиоактивным. Все вышеперечисленное делает кальций-стронциевый карбонат дешевым, безопасным и эффективным материалом для рафинирования [269].

Средний химический состав кальций-стронциевого карбоната, следующий [268]:

- массовая доля карбоната кальция – 90%;

- массовая доля карбоната стронция – 5%;
- остальное MgO, Al₂O₃, SiO₂, фториды натрия и калия.

При введении кальций-стронциевого карбоната в расплав он диссоциирует на оксиды (CaO и SrO) и CO₂. Оксиды способствуют дефосфорации и десульфурации чугуна и очищению границ зерен от неметаллических включений, переводу их в глубь зерна, вследствие этого структура измельчается. Пузырьки CO₂ всплывают, увлекая за собой газы и неметаллические включения [269].

На основании информационно-патентного поиска и литературного обзора были проведены сравнительные исследования влияния кальций-стронциевого карбоната в количестве 3, 4, 5, 6, 7 кг/т и скорости охлаждения при кристаллизации на специальные свойства чугунов оптимального состава и их же, дополнительно легированных алюминием и ниобием в количестве 2% каждого [104, 155, 270–273].

Результаты исследований изменения износостойкости (К_и), ростоустойчивости (L) и окалиностойкости (Δm^{800} , г/м²·ч) в зависимости от скорости охлаждения (заливка в сухую, сырую песчано-глинистые формы и чугунный кокиль) и химического состава сплавов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Специальные свойства чугунов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti (ИЧ220Х18Г4НТ, оптимальный состав) в зависимости от скорости охлаждения при кристаллизации и добавок карбоната

Образцы	Тип формы	Специальные свойства		
		К _и , ед.	Δm^{800} , г/м ² ·ч	L, %
ИЧ220Х18Г4НТ	Сухая	4,5	0,08	0,16
	Сырая	4,8	0,1	0,17
	Кокиль	5,0	0,07	-
ИЧ220Х18Г4НТ+ 3 кг/т (Ca, Sr)CO ₃	Сухая	2,8	0,0285	0,023
	Сырая	3,7	0,074	0,022
	Кокиль	4,3	0,034	-
ИЧ220Х18Г4НТ+ 4 кг/т (Ca, Sr)CO ₃	Сухая	3,1	0,025	0,04
	Сырая	3,9	0,066	0,01
	Кокиль	4,7	0,032	-
ИЧ220Х18Г4НТ+ 5 кг/т (Ca, Sr)CO ₃	Сухая	4,0	0,02	0,022
	Сырая	5,0	0,04	0,01
	Кокиль	5,2	0,03	-
ИЧ220Х18Г4НТ+ 6 кг/т (Ca, Sr)CO ₃	Сухая	3,6	0,023	0,09
	Сырая	4,6	0,0485	0,04
	Кокиль	5,1	0,031	-
ИЧ220Х18Г4НТ+ 7кг/т (Ca, Sr)CO ₃	Сухая	3,6	0,024	0,089
	Сырая	4,3	0,05	0,037
	Кокиль	5,0	0,034	-

Лучшей окалинотойкостью 0,02 г/м²ч обладают чугуны, обработанные карбонатом 5 кг/т, залитые в сухую ПГФ, при заливке в кокиль – 0,03 г/м²ч. По сравнению с оптимальным составом окалинотойкость повысилась в 4 раза для сплавов, залитых в сухую ПГФ, в 2,3 раза для чугунов, залитых в кокиль. По результатам исследования специальных свойств выявили, что для достижения максимальной износостойкости 5,2 ед. необходимо обрабатывать сплавы карбонатом в количестве 5 кг/т, заливку производить в кокиль. Минимальный рост сплавов достигается при заливке в сухие и сырые песчано-глинистые формы и модифицировании карбонатом 5 кг/т, ростоустойчивость повысилась в 7-17 раз по сравнению с базовым составом.

Сравнительные исследования влияния двух видов обработки - совместного легирования алюминием и ниобием и модифицирования карбонатом на специальные свойства чугунов оптимального состава приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Специальные свойства чугунов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti в зависимости от скорости охлаждения при кристаллизации и химического состава

Образец	Тип формы	Специальные свойства		
		К _и , ед.	Δm^{800} , г/м ² ·ч	L, %
ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ	Сухая	5,2	0,033	0
	Сырая	6,23	0,022	0
	Кокиль	6,65	0,028	-
ИЧ220Х18Г4НТ	Сухая	4,5	0,08	0,16
	Сырая	4,8	0,1	0,17
	Кокиль	5,0	0,07	-
ИЧ220Х18Г4НТ+ 5 кг/т (Ca, Sr)CO ₃	Сухая	4,0	0,02	0,022
	Сырая	5,0	0,04	0,01
	Кокиль	5,2	0,03	-

Выявлено, что в результате дополнительного легирования алюминием и ниобием происходит более эффективное повышение всех специальных свойств по сравнению с обработкой кальций-стронциевым карбонатом чугунов оптимального состава. Например, при заливке чугунов в кокиль износостойкость у базового состава составляет 5,0 ед., при обработке его карбонатом – 5,2 ед., а при легировании алюминием и ниобием – 6,65 ед. Максимальная окалинотойкость (показатель окалинотойкости Δm^{800} равен 0,07 г/м²·ч) у чугунов базового состава, залитых в кокиль, после обработки карбонатом в количестве 5 кг/т окалинотойкость возрастает в 2,7 раза у сплавов, залитых в сухую ПГФ (показатель окалинотойкости Δm^{800} равен 0,026 г/м²·ч). При легировании алюминием и ниобием окалинотойкость повышается в 3,2 раза для чугунов, залитых в сырую ПГФ (показатель окалинотойкости Δm^{800} равен 0,022 г/м²·ч), по сравнению с базовым составом и на 20% выше, чем у чугуна ИЧ220Х18Г4НТ, обработанного 5 кг/т карбонатом. Показатель ростоустойчивости равен нулю для сплавов, легированных алюминием и ниобием.

Поэтому было решено более детально исследовать влияние модифицирования кальций-стронциевым карбонатом и условий охлаждения при затвердевании на структуру и специальные свойства комплексно-легированных белых чугунов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti, легированных алюминием и ниобием.

Изучили пять химических составов, каждый отливали в три типа литейных форм: сухие и сырые песчано-глинистые формы (ПГФ) и кокиль. Химический состав исследуемых сплавов находился в следующих пределах, мас. %: 2,23–2,43 C; 17,85–18,8 Cr; 4,54–5,87 Mn; 0,96–1,1 Ni; 0,46–0,58 Ti; 2,12–2,14 Al; 2,34–2,41 Nb.

Фазовый состав чугунов: α -фаза(феррит), γ -фаза (аустенит), карбиды типа M_7C_3 и карбиды типа MC. Во всех типах форм в них формируется структура, состоящая из карбидов (Nb, Ti)C, дендритов твердого раствора ($\alpha + \gamma$), аустенитохромистокарбидной эвтектики и вторичных карбидов типа M_7C_3 . На рисунках 5.1–5.4 представлены фотографии микроструктуры чугунов, модифицированных 5 кг/т (Ca,Sr)CO₃, залитых в сухую ПГФ, и химический состав структурных составляющих. В эвтектических карбидах (Cr, Fe, Mn)₇C₃ среднее содержание хрома 38–45%, марганца 3,5–7%; во вторичных карбидах (Fe, Cr, Mn)₇C₃ концентрация хрома 10–16%, марганца 4,6–5,6%.

Микроструктуры чугунов ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ, обработанных разным количеством карбоната, залитых в разные типы форм – сухую ПГФ и кокиль, приведены на рисунке 5.5.

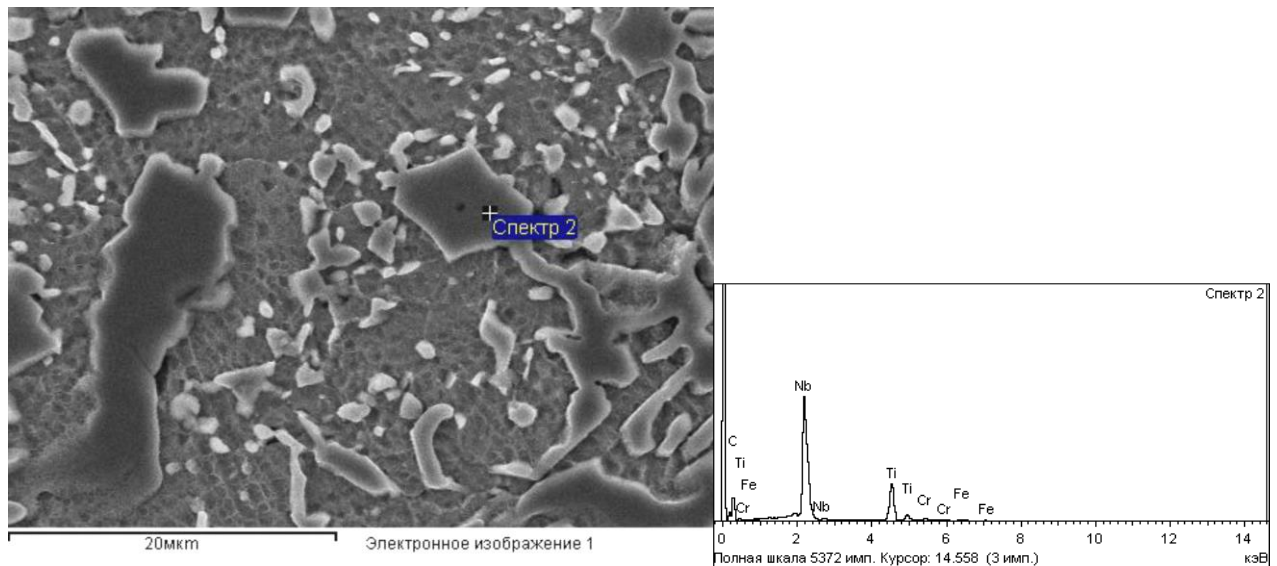


Рисунок 5.1 – Фотографии микроструктуры чугуна с 5 кг/т (Ca,Sr)CO₃, сухая ПГФ и химический состав карбидов (Nb, Ti)C

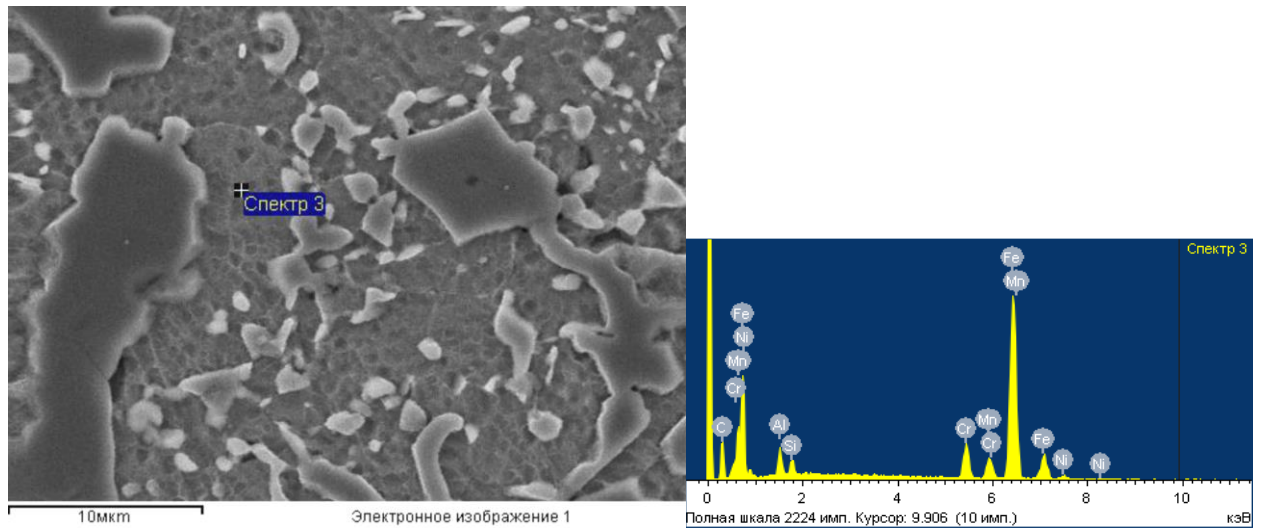


Рисунок 5.2 – Фотографии микроструктуры чугуна с 5 кг/т $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CO}_3$, сухая ПГФ и химический состав металлической основы

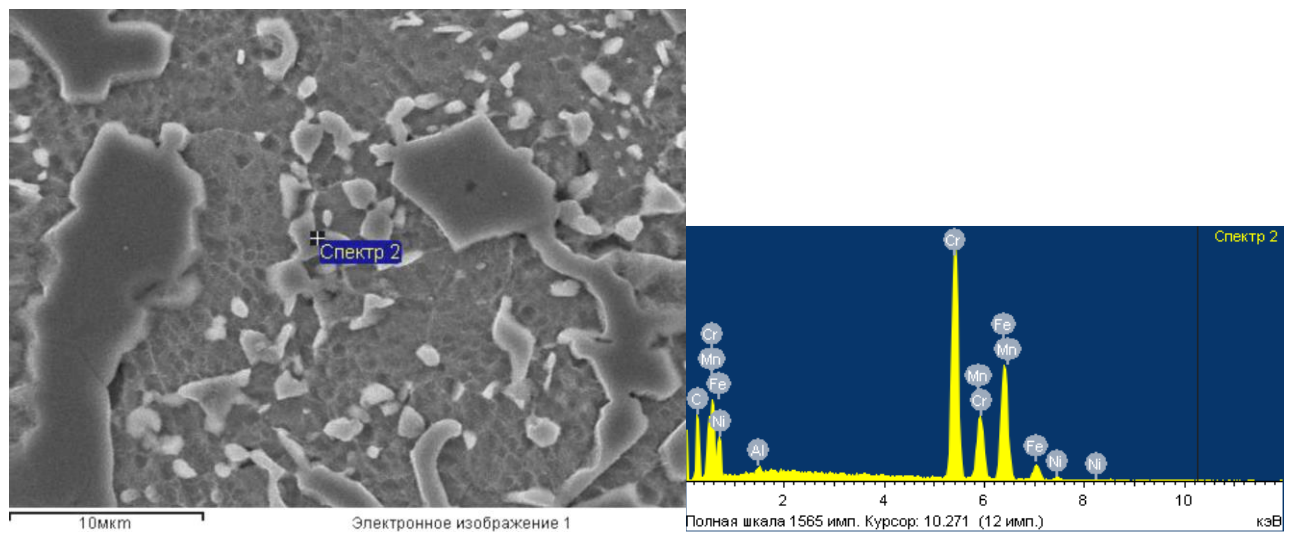


Рисунок 5.3 – Фотографии микроструктуры чугуна с 5 кг/т $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CO}_3$, сухая ПГФ и химический состав вторичных карбидов $(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn})_7\text{C}_3$

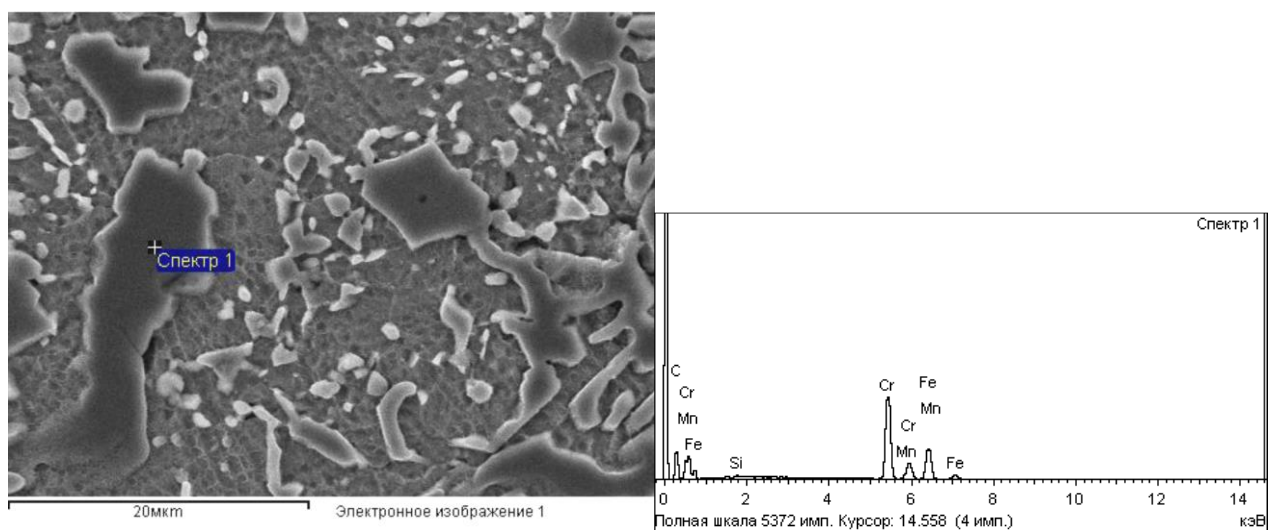


Рисунок 5.4 – Фотографии микроструктуры чугуна с 5 кг/т $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CO}_3$, сухая ПГФ и химический состав эвтектических карбидов $(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn})_7\text{C}_3$

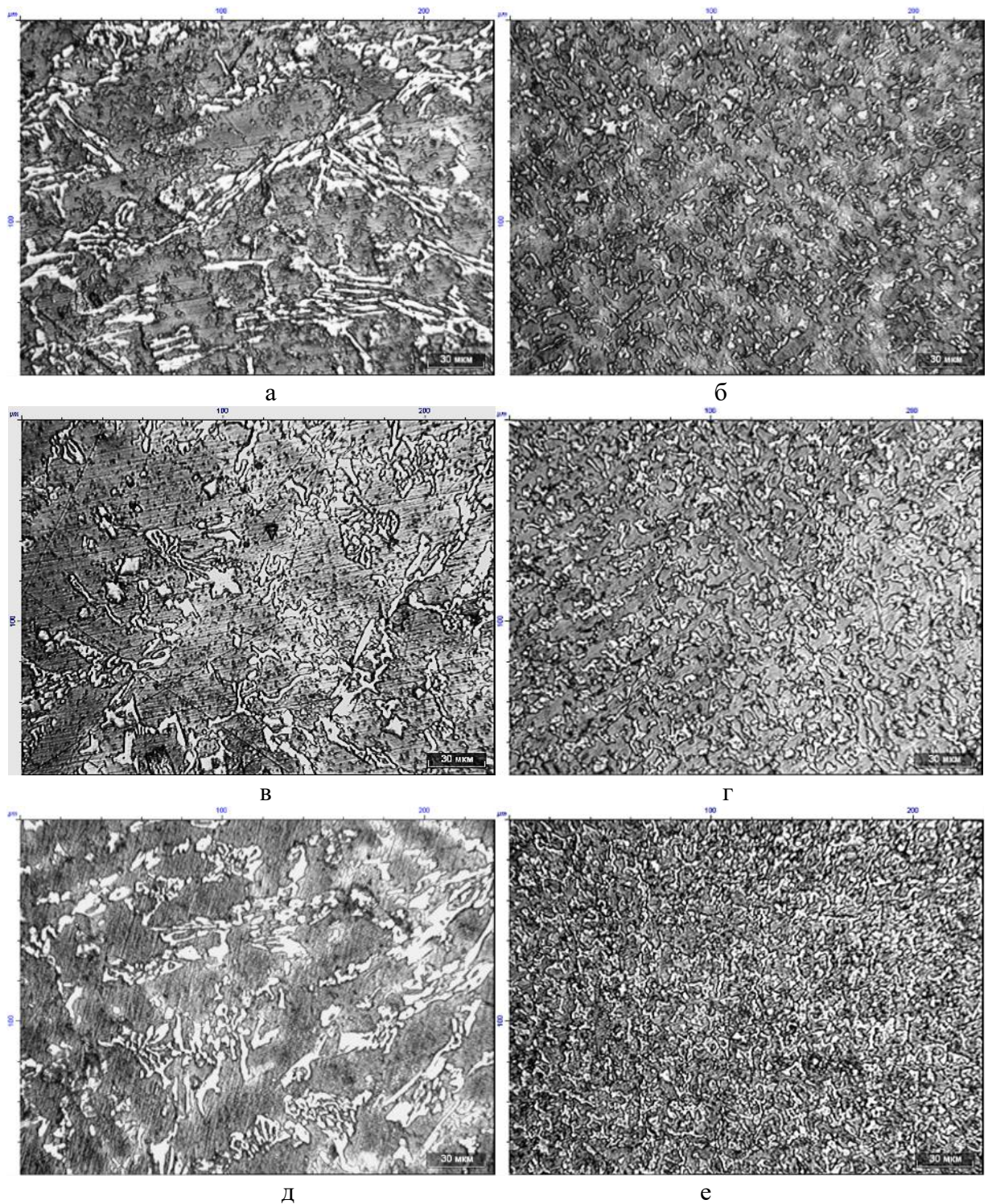


Рисунок 5.5 – Микроструктуры чугунов ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ, обработанных карбонатом:

а – 5 кг/т, в – 6 кг/т, д – 7 кг/т, залитых в сухую ПГФ;

б – 5 кг/т, г – 6 кг/т, е – 7 кг/т, залитых в кокиль, $\times 500$

Результаты количественного металлографического анализа карбидов (Nb, Ti)C и комплексных эвтектических карбидов (Cr, Fe, Mn)₇C₃ приведены в таблицах 5.3, 5.4. При обработке чугунов карбонатом 3 кг/т объемная доля карбидов (Nb, Ti)C снижается в 1,5 раза для сплавов, залитых в сухую ПГФ и кокиль.

Таблица 5.3 – Параметры карбидов (Nb, Ti)C в зависимости от добавок кальций-стронциевого карбоната и скорости охлаждения

(Ca,Sr)CO ₃ , кг/т	Тип формы	Объемная доля К, %	Число К, N _A , 1/мм ²	Длина включений L, мкм	Площадь включений A, мкм ²	Расстояние между карбидами, мкм	Фактор формы, F
0	Сухая	3,38	949	4,45	22,4	96	0,49
	Сырая	4,9	1937	5,2	22	88	0,50
	Кокиль	5,4	4337	2,1	4,5	28	0,55
3	Сухая	2,16	1214	4,5	18,0	177	0,51
	Сырая	2,92	1020	5,73	31,3	178	0,52
	Кокиль	3,43	8184	2,54	3,4	44	0,54
4	Сухая	3,94	1649	5,9	15	99	0,53
	Сырая	4,8	2253	7,6	21,3	76	0,54
	Кокиль	4,0	2981	5,0	3,1	72	0,56
5	Сухая	3,9	867	7,0	12	149	0,6
	Сырая	5,59	1470	6,1	39,3	96	0,6
	Кокиль	5,2	17858	2,1	2,05	22,4	0,61
6	Сухая	3,6	2903	4,0	13,0	74	0,62
	Сырая	4,3	1917	4,1	22	92	0,63
	Кокиль	3,02	14213	1,52	2,12	33,2	0,66
7	Сухая	3,41	1589	4,8	22,3	114	0,63
	Сырая	3,3	1055	6,0	31	138	0,6
	Кокиль	2,5	2640	3,3	10,1	130	0,62

Таблица 5.4 – Параметры эвтектических карбидов (Cr, Fe, Mn)₇C₃ в зависимости от добавок кальций-стронциевого карбоната и скорости охлаждения

(Ca,Sr)CO ₃ , кг/т	Тип формы	Объемная доля К, %	Число К, N _A , 1/мм ²	Длина включений L, мкм	Площадь включений A, мкм ²	Расстояние между карбидами, мкм	Максим. площадь К, мкм ²
0	Сухая	12	18518	3,0	8,0	22	432
	Сырая	12,2	10892	2,22	6,2	14,7	230
	Кокиль	14	27040	1,3	1,6	11	49
3	Сухая	20,4	19359	3,72	5,8	11,0	361
	Сырая	20	16880	3,6	5,0	10	367
	Кокиль	23	42871	2,7	0,84	6,2	106
4	Сухая	14	9120	5,4	5,15	13	382
	Сырая	22	29801	2,9	7,5	8,0	183
	Кокиль	12,8	22255	3,27	0,74	10,2	78
5	Сухая	17	11174	4,8	4,15	13	311
	Сырая	15,6	12360	4,3	2,7	12,2	284
	Кокиль	19	34635	2,6	0,4	8,0	118
6	Сухая	17	14033	4,1	13,3	14	367
	Сырая	18	15012	3,9	12	11	344
	Кокиль	22	28029	3,2	7,8	6,7	110
7	Сухая	20	16555	3,7	9,1	16	289
	Сырая	21	19225	3,2	8,7	13	243
	Кокиль	23	40008	2,6	5,3	6,9	119

Доля эвтектических карбидов $(Cr, Fe, Mn)_7C_3$ растет в 1,6–1,7 раза в зависимости от скорости охлаждения при кристаллизации. При увеличении количества добавки до 5 кг/т наблюдается рост объемной доли карбидной фазы MC от 3,38–5,4 до 3,9–5,2%, доля карбидов M_7C_3 увеличивается от 12–14 до 17–19%. Дальнейшее увеличение добавки карбоната до 7 кг/т и более приводит к снижению объемной доли карбидов MC и росту M_7C_3 в структуре чугунов.

В чугунах до обработки карбонатом карбиды титана различной формы: треугольной, в виде треф и кубической формы. Карбиды располагаются отдельными группами, заметна структурная неоднородность (рисунок 5.6, а). При введении карбоната 5 кг/т карбиды (Nb, Ti)C становятся дисперсными, их форма приближена к компактной, равномерно располагаются по плоскости шлифа, размеры карбидов уменьшаются (рисунок 5.6, б). Модификатор уменьшает поверхностную энергию и межфазовое натяжение на границе расплав-карбид MC, что вызывает формирование карбидов округлой формы. Дальнейшее увеличение количества введенного карбоната до 6 и 7 кг/т приводит к укрупнению карбидов (рисунок 5.6, в), таким образом происходит снижение модифицирующего эффекта, называемого перемодифицированием или «старением» модифицирующего эффекта, снижается износостойкость чугунов. По-видимому, при повышенной концентрации модификатора создаются условия для перехода поверхностно-активных частиц в твердый раствор, когда атомы модификатора входят в решетку γ -твердого раствора, что подтверждается результатами исследований Н.Д. Тютевой [253]. В результате модифицирования количество карбидов с фактором формы больше 0,6 увеличивается.

Специальные свойства чугунов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb после обработки кальций-стронциевым карбонатом, залитых в разные типы форм, приведены в таблице 5.5, результаты влияния модифицирования карбонатом и скорости охлаждения при кристаллизации на окалиностойкость представлены на рисунке 5.7.

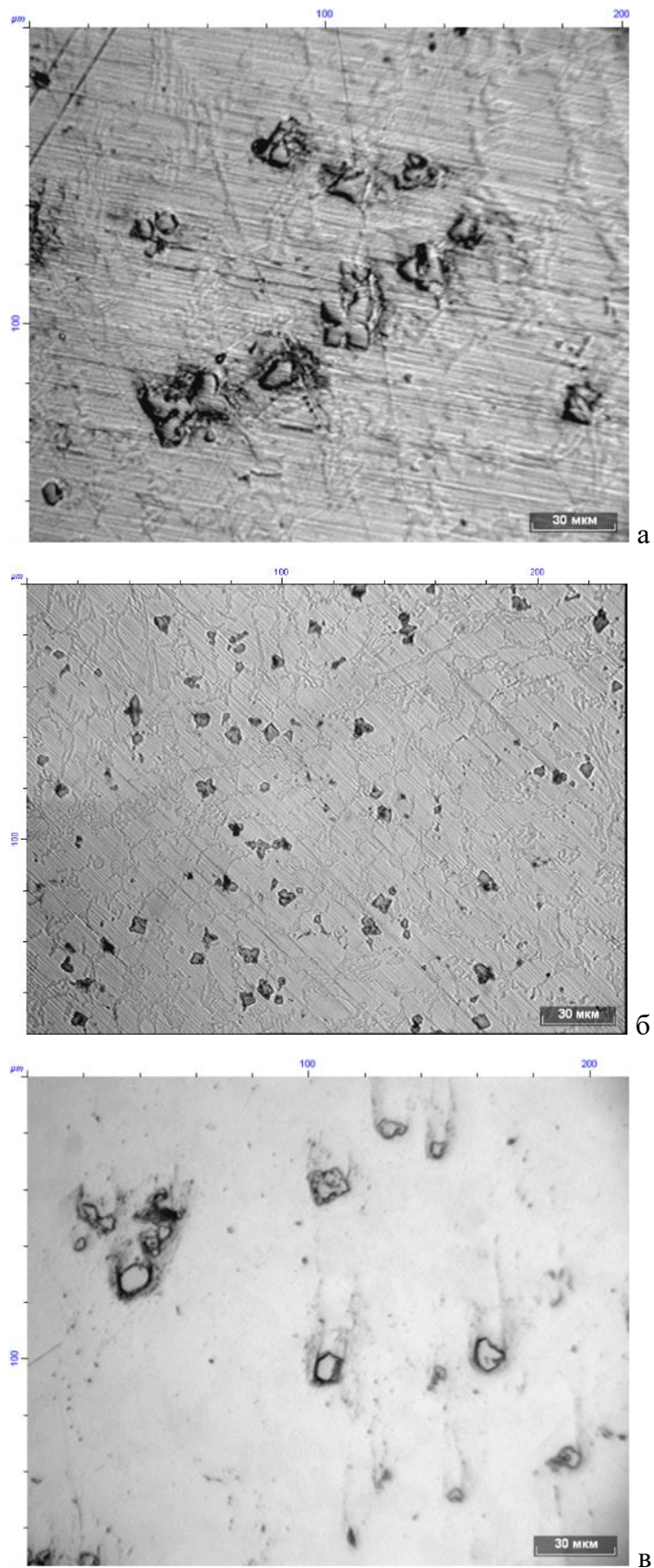


Рисунок 5.6 – Микроструктура чугунов, залитых в сухую ПГФ, в нетравленном виде:

а – до обработки карбонатом; б – модифицированных 5 кг/т $(\text{Ca},\text{Sr})\text{CO}_3$;

в – модифицированных 7 кг/т $(\text{Ca},\text{Sr})\text{CO}_3$

Таблица 5.5 – Свойства чугунов Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb после обработки кальций-стронциевым карбонатом в зависимости от скорости охлаждения

(Ca,Sr)CO ₃ , кг/т	Тип формы	Свойства			
		К _и , ед	Δm^{800} , г/м ² ·ч	HRC, ед	L, %
0	Сухая	5,2	0,033	50	0
	Сырая	6,23	0,022	49	0
	Кокиль	6,65	0,028	50	-
3	Сухая	6,34	0,03	41	0
	Сырая	6,65	0,02	42	0
	Кокиль	7,46	0,027	44,5	-
4	Сухая	6,06	0,029	40	0
	Сырая	6,28	0,019	50,5	0
	Кокиль	6,61	0,017	45	-
5	Сухая	5,24	0,014	41	0
	Сырая	6,13	0,015	43	0
	Кокиль	6,57	0,014	45,5	-
6	Сухая	5,07	0,028	40,5	0
	Сырая	6,0	0,029	40,5	0
	Кокиль	6,33	0,026	41	-
7	Сухая	4,5	0,038	38	0
	Сырая	5,38	0,044	43	0
	Кокиль	5,88	0,034	43,5	-

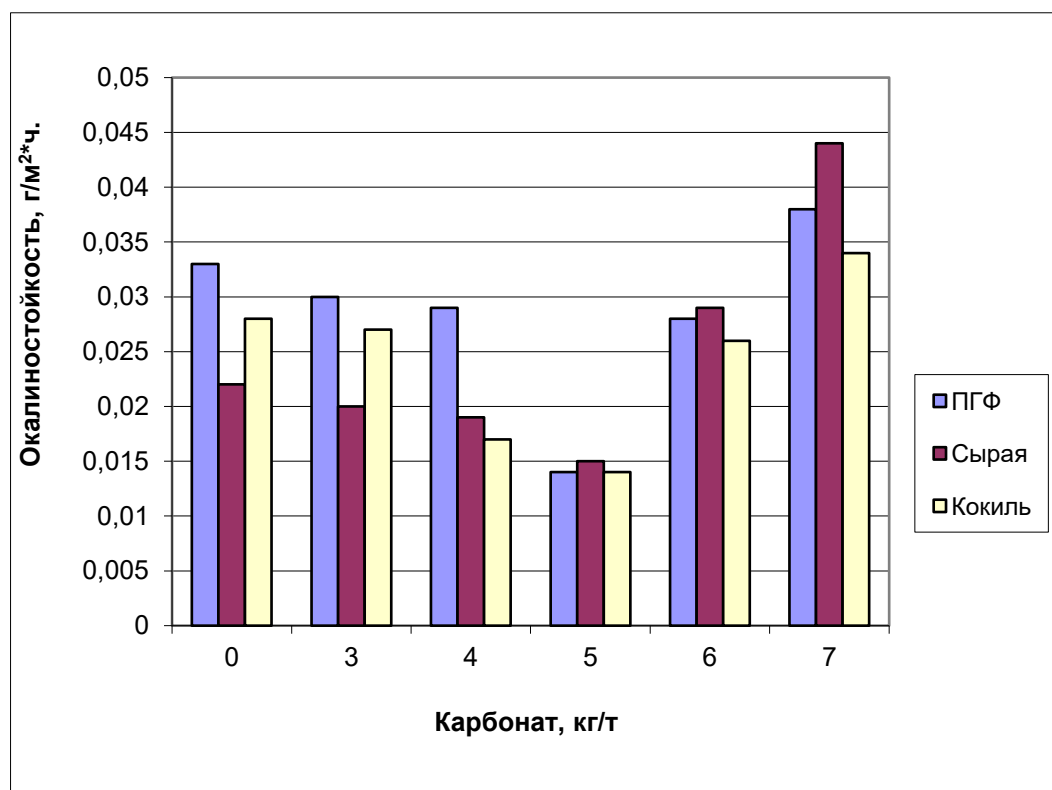


Рисунок 5.7 – Влияние добавок карбоната и скорости охлаждения на окалиностойкость чугунов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb

Обработка чугунов карбонатом повышает специальные свойства: окалиностойкость, износостойкость и ростоустойчивость. Максимальная износостойкость 7,46 ед. наблюдаются у чугунов, модифицированных карбонатом в количестве 3 кг/т, залитых в кокиль, по сравнению с чугуном без обработки, она повысилась на 12%. Это связано с модифицирующим действием карбоната, проявляющимся в изменении морфологии и дисперсности первичных и эвтектических карбидов (фактор формы первичных карбидов растет от 0,49–0,55 до 0,51–0,61, уменьшается площадь карбидов M_7C_3 от 8 до 4,15–5,6 мкм^2 для сплавов, залитых в сухую ПГФ и от 1,6 до 0,4–5,8 мкм^2 в кокиль, карбидов MC от 22,4 до 12–18 мкм^2 – сухая ПГФ, от 4,5 до 2,05–3,4 мкм^2 – кокиль), а также с увеличением общей доли карбидной фазы. По результатам исследования выявили, что для достижения максимальной окалиностойкости (показатель окалиностойкости Δm^{800} равен 0,014 $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$) необходимо обрабатывать сплавы карбонатом в количестве 5 кг/т, заливку производить в сухую песчано-глинистую форму и кокиль. Показатель ростоустойчивости у всех сплавов равен нулю. При таком количестве карбоната (3–5 кг/т) он действует как добавка, рафинирующая и модифицирующая чугун. Образовавшиеся оксиды (CaO и SrO) способствуют дефосфорации и десульфурации чугуна и очищению границ зерен от неметаллических включений, измельчению структуры. Другой продукт диссоциации – пузырьки CO_2 начинают всплывать и ухватывают за собой неметаллические включения и газы, в этом состоит рафинирующее действие карбоната.

Очищение расплава от вредных примесей и образование тугоплавких включений (SrO и имеющихся в карбонате MgO , Al_2O_3 , SiO_2), становящихся центрами кристаллизации, приводит к значительному переохлаждению расплава и измельчению структуры. Все это способствует повышению жароизносостойкости чугунов.

Модифицирующее действие карбоната проявляется в результате образования CaO и SrO . Оксид кальция более склонен к десульфурации нежели оксид стронция, так как энергия Гиббса образования сульфида кальция (-359,82 кДж при температуре 1600 К) ниже по сравнению с энергией образования сульфида стронция (-313,8 кДж при температуре 1600 К). Оксиды и сульфиды кальция имеют низкую плотность, легко всплывают и переходят в шлак, а оксид стронция имеет повышенную плотность, что замедляет скорость всплытия [274].

Провели испытания чугуна ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ, обработанного 5 кг/т $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CO}_3$, на окалиностойкость, фотографии микроструктуры до испытаний и формирующейся в процессе этих испытаний, представлены на рисунке 5.8.

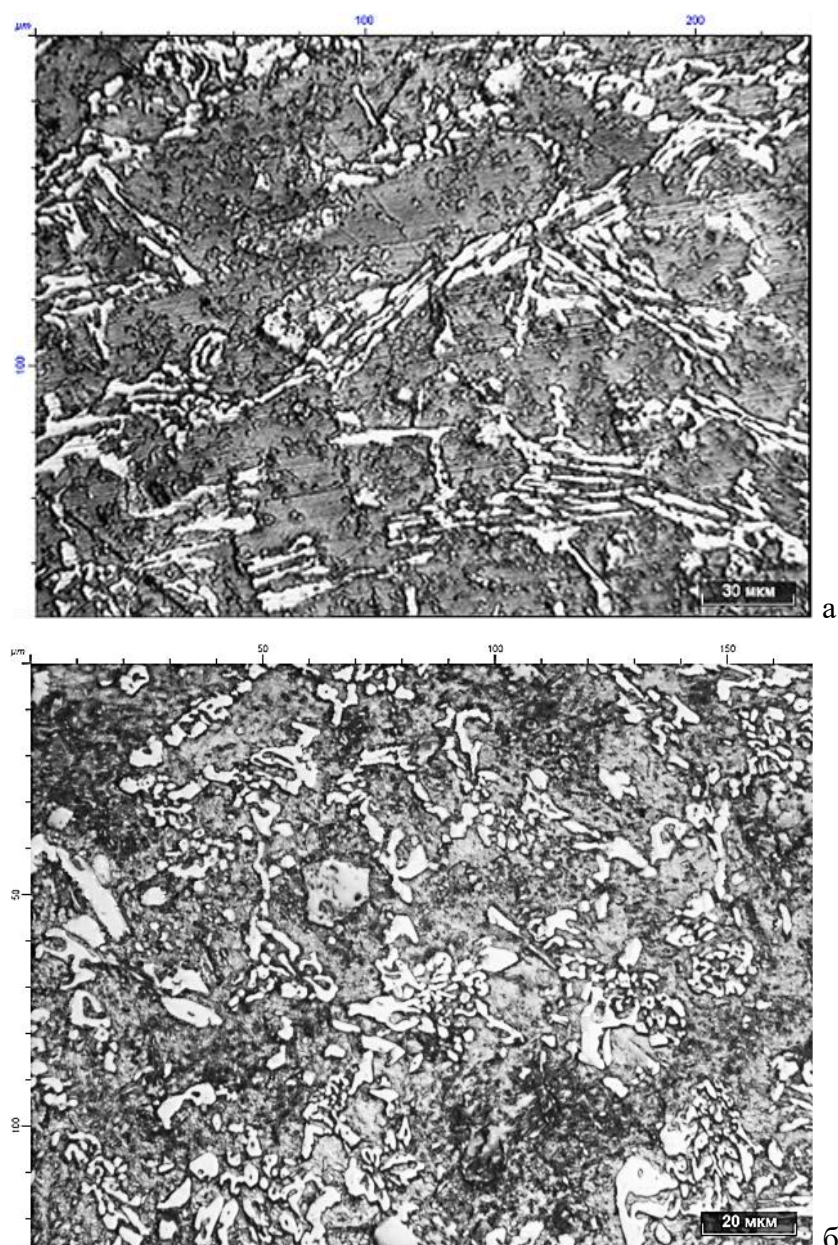


Рисунок 5.8 – Микроструктура чугуна с добавкой 5 кг/т $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CO}_3$, залитого в сухую ПГФ:

а – исходный; б – после испытании на окалинотойкость

По фотографиям на рисунке 5.8 видно, что микроструктура сплава после испытаний на окалинотойкость не изменилась. Она также состоит из карбидов $(\text{Nb}, \text{Ti})\text{C}$, дендритов твердого раствора, эвтектики и вторичных карбидов $(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn})_7\text{C}_3$. При температурах испытаний не происходит выделения дисперсных вторичных карбидов, так как они выделились при охлаждении сплавов в литейной форме. После длительной высокотемпературной выдержки на исследованных чугунах сформировалась оксидная пленка, которая наследует структуру и химический состав структурных составляющих литых чугунов. Например, на рисунке 5.9, а представлена микроструктура литого чугуна, стрелками указаны карбиды $(\text{Nb}, \text{Ti})\text{C}$, на рисунке 5.9, б – микроструктура поверхности оксидной пленки чугуна после испытаний на окалинотойкость, спектр 12 соответствует оксидной пленке, образовавшейся над карбидом $(\text{Nb}, \text{Ti})\text{C}$.

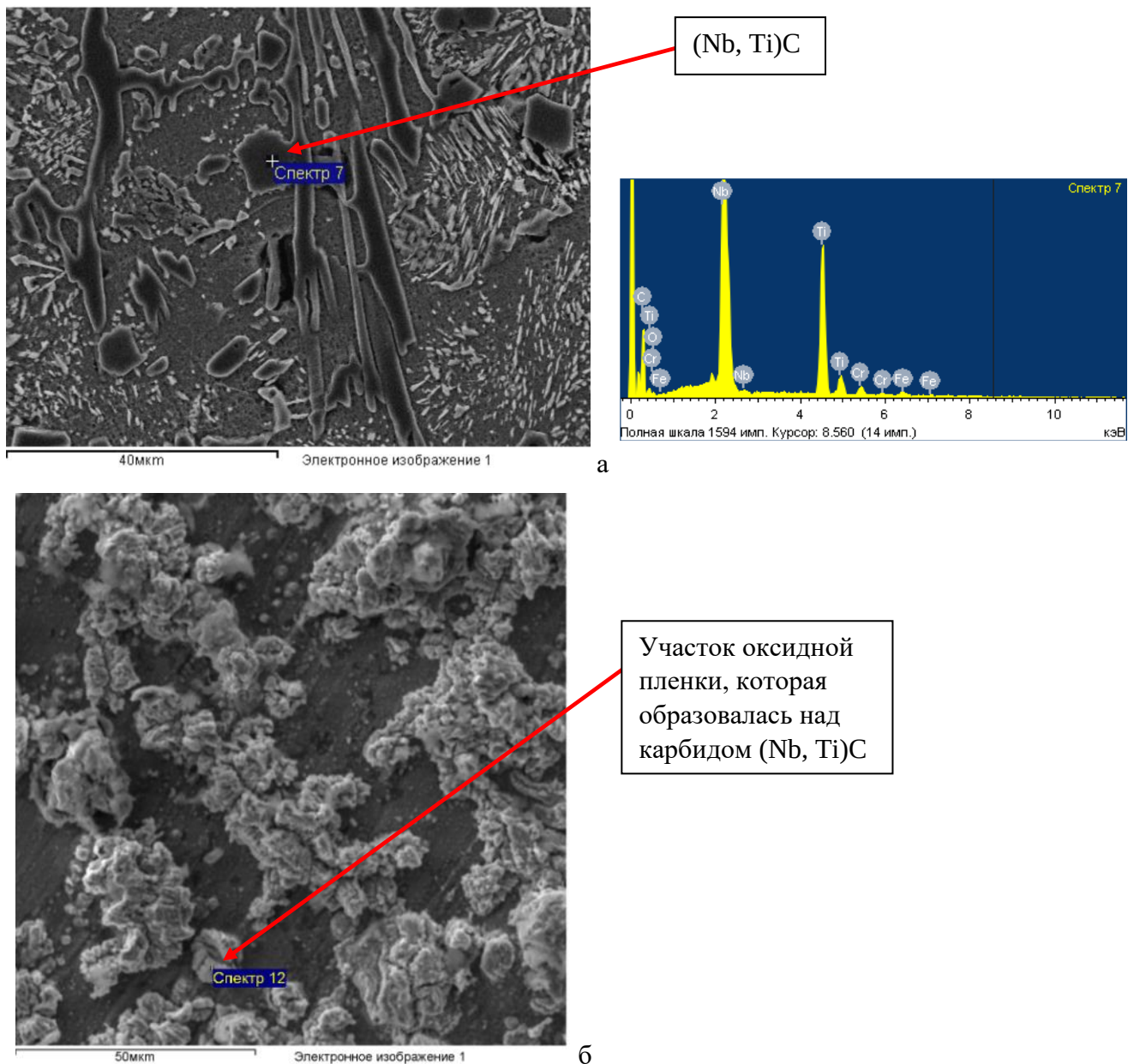


Рисунок 5.9 – Микроструктура литого чугуна и химический состав карбида (Nb, Ti)C (а), локальный химический состав оксидной пленки, образовавшейся на карбиде (Nb, Ti)C (б)

У литого сплава в карбиде (Nb, Ti)C содержание титана – 17,47%, а ниобия – 37,9%. В оксидной пленке, которая образовалась над карбидом (Nb, Ti)C (см. рисунок 5.9, б – спектр 12), содержание титана – 6,5% и ниобия 33,8%.

Химический состав по глубине оксидных слоев, локальный химический состав различных участков окисленной поверхности и распределение элементов по глубине оксидных слоев приведены на рисунке 5.10. В поверхности оксидной пленки содержание хрома 6%, начиная с глубины 3 мкм концентрация хрома возрастает до 18%. Концентрация марганца около 61% в поверхности оксидной пленки и менее 7% начиная с глубины 2 мкм. Концентрация алюминия около 8% на поверхности оксидной пленки и 4% начиная с глубины 2 мкм. Ниобия в поверхности пленки 2,5% и около 1,5% начиная с глубины 10 мкм. Содержание железа

увеличивается с 20% на поверхности слоя до 72% начиная с глубины слоя 5 мкм. Концентрации элементов в оксидном слое выходят на уровень содержания их в сплаве начиная с глубины 4–6 мкм, значит, толщина оксидного слоя не более 6 мкм.

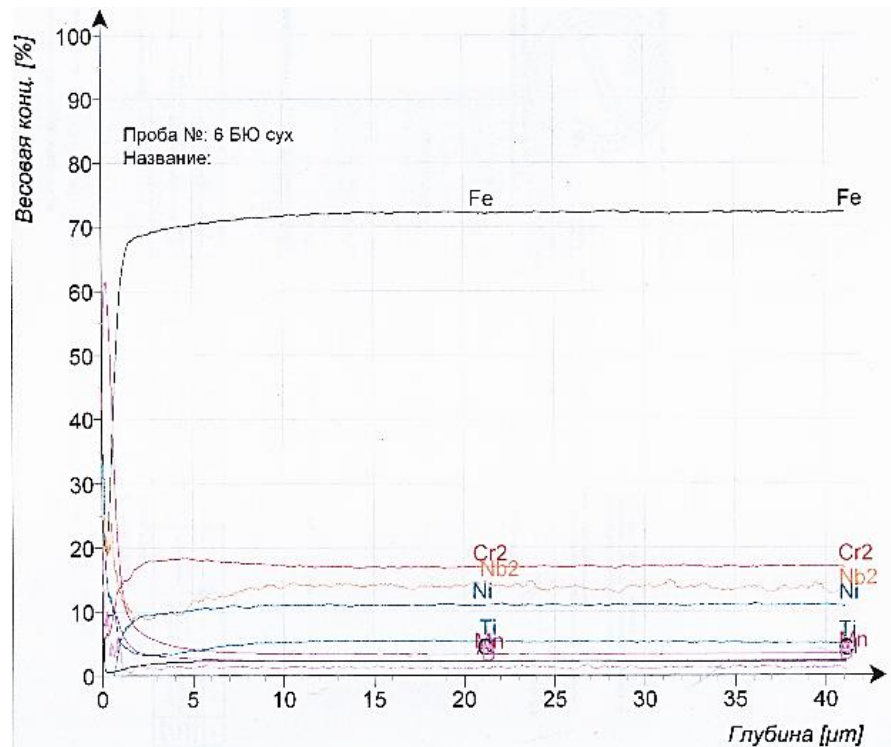
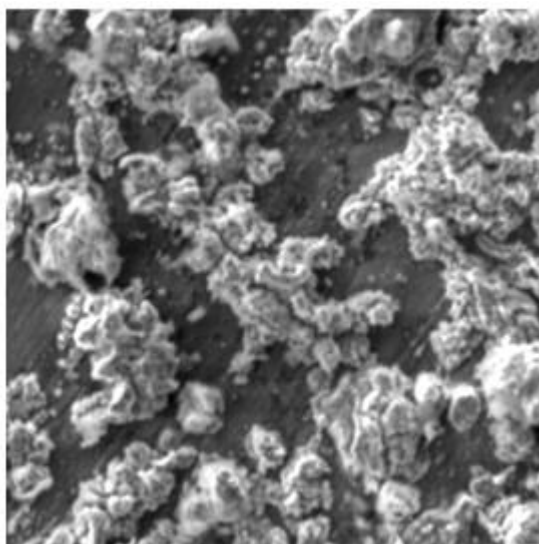


Рисунок 5.10 – Химический состав оксидных слоев чугуна с 5 кг/т $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CO}_3$, сухая ПГФ
(Масштаб шкалы «Содержание элементов, мас. %»:

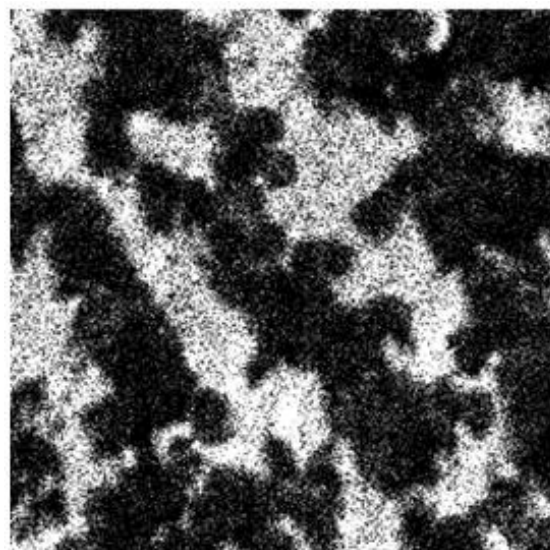
Fe – 100; Cr – 100; C – 10; Si – 10; Ni – 10; Mn – 100; O – 100; Ti – 10)

Выявлены концентрационные неоднородности в различных участках оксидной пленки с помощью рентгеновского картирования (рисунок 5.11). Результаты рентгеноспектрального микроанализа распределения химических элементов на поверхности оксидного слоя в различных его участках приведены на рисунках 5.12, 5.13 и в таблицах 5.6, 5.7.

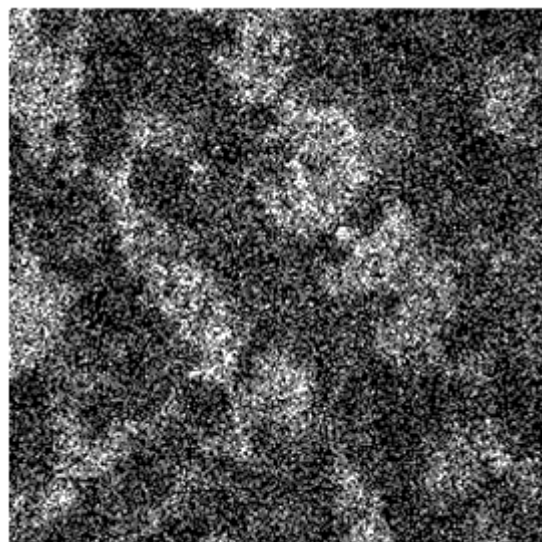
Из рисунка 5.11 видно, что стронций присутствует в поверхности оксидной пленки, так как при нагреве на поверхности отливок образуется оксидная пленка хромата стронция SrCrO_4 . Она имеет более высокую плотность и более прочное сцепление с металлической основой, чем оксидная пленка типа шпинели $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Окалиностойкость выше у чугунов, обработанных карбонатом в количестве 5 кг/т, коэффициент окалиностойкости снижается в 1,6-2,4 раза по сравнению со сплавами без обработки карбонатом. Показано, что толщина оксидной пленки уменьшается при введении карбоната с 8,8 до 4-6 мкм (по сравнению со сплавами без карбоната), это происходит в результате повышения окалиностойкости сплавов, вследствие образования на поверхности отливок оксидной пленки хромата стронция SrCrO_4 . При дальнейшем увеличении добавок карбоната снижение окалиностойкости связано с тем, что твердый раствор становится все менее насыщен хромом с ростом количества эвтектических карбидов типа M_7C_3 .



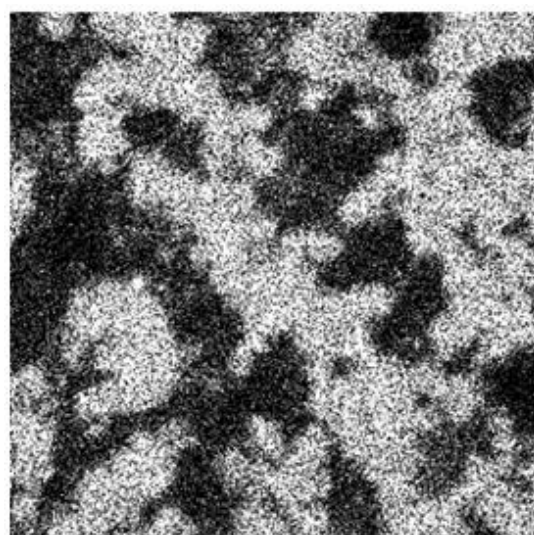
Электронное изображение 1



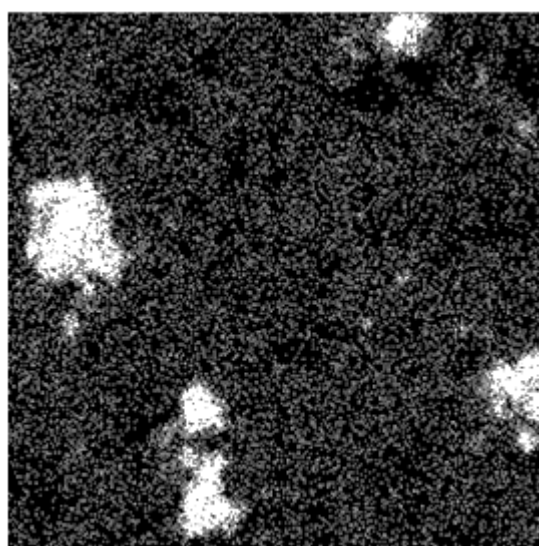
Al Ka1



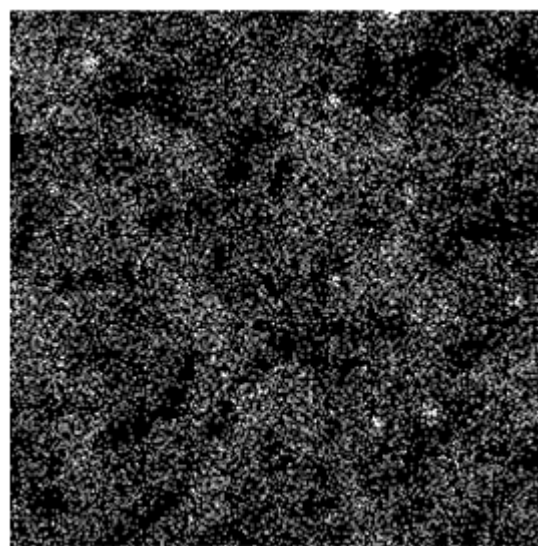
Cr Ka1



Mn Ka1



Nb La1



Sr La1

Рисунок 5.11 – Микрофотография окисленной поверхности чугуна с 5 кг/т $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CO}_3$, сухая ПГФ и поэлементное картирование, $\times 2000$

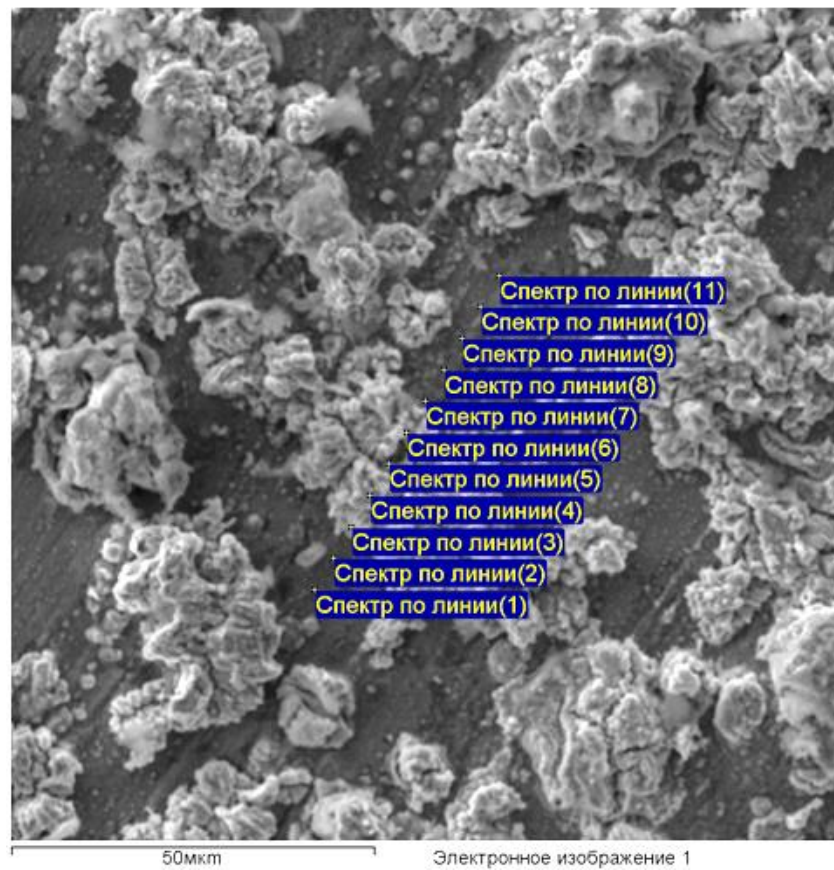


Рисунок 5.12 – Локальный химический состав различных участков оксидных пленок чугуна с 5 кг/т (Ca,Sr)CO₃, сухая ПГФ

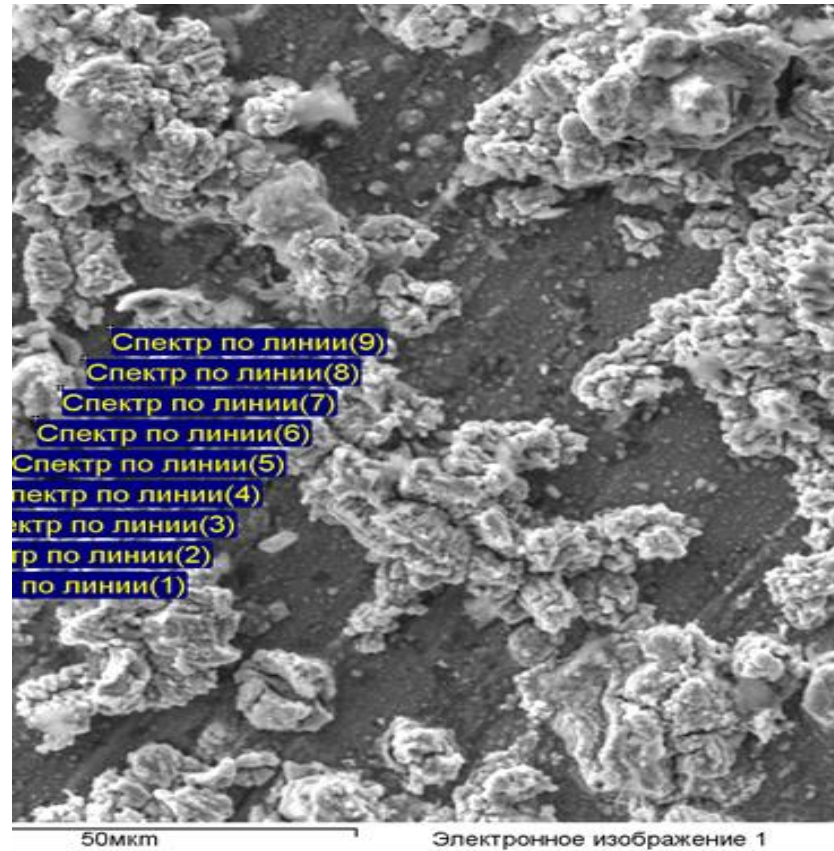


Рисунок 5.13 – Локальный химический состав различных участков оксидных пленок чугуна с 5 кг/т (Ca,Sr)CO₃, сухая ПГФ

Таблица 5.6 – Химический состав участков оксидной пленки, образовавшейся над дендритами твердого раствора и эвтектикой (см. рисунок 5.12)

Спектр	Содержание элемента, %							
	C	O	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Ni
Спектр по линии(1)	3,00	13,12	13,51	1,27	13,38	5,92	48,99	0,81
Спектр по линии(2)	3,57	15,17	18,48	1,50	8,80	4,65	46,81	1,01
Спектр по линии(3)	4,38	10,60	3,35	0,28	7,47	61,35	11,28	-
Спектр по линии(4)	12,92	22,24	0,31	-	5,06	56,05	3,01	-
Спектр по линии(5)	5,75	22,35	3,69	0,26	3,50	61,50	2,95	-
Спектр по линии(6)	5,08	18,05	1,35	-	5,95	64,05	3,93	-
Спектр по линии(7)	4,80	23,52	10,11	0,50	12,31	26,28	20,68	-
Спектр по линии(8)	3,62	21,35	13,27	1,01	11,22	13,07	35,74	0,71
Спектр по линии(9)	3,26	23,48	11,18	0,69	15,08	20,52	24,39	-
Спектр по линии(10)	3,61	17,48	13,96	1,49	8,40	7,76	46,31	1,00
Спектр по линии(11)	3,72	12,70	12,35	1,69	10,83	4,50	53,29	0,93

Таблица 5.7 – Химический состав участков оксидной пленки, образовавшейся над карбидами (Nb, Ti)C (см. рисунок 5.13)

Спектр	Содержание элемента, %								
	C	O	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Nb
Спектр по линии(4)	13,06	16,06	5,26	-	4,16	7,12	15,09	17,54	21,70
Спектр по линии(5)	22,33	19,87	0,41	0,60	13,88	6,71	3,75	1,43	31,01
Спектр по линии(6)	8,06	15,52	-	0,47	21,94	9,90	4,89	1,83	37,40
Спектр по линии(7)	21,61	25,77	0,89	0,53	10,12	4,23	4,46	8,38	24,01

Исследовали топографию окисленной поверхности чугунов после добавок кальций-стронциевого карбоната в количестве 5 кг/т. Оксидная пленка состоит из двух типов слоев: 1 – плотный тонкий и 2 – рыхлый оксидный. В участках, которые соответствуют дендритам твердого раствора (рисунок 5.12, спектры 1-2 и 7-11), пленка плотная и тонкая из-за высокого содержания алюминия в ней (тип 1) от 10,11 до 18,48%, марганца в этих участках от 4,5 до 26,28%, хрома от 8,4 до 15,08%, никеля от 0,71 до 1,01%. Поверхность оксидного слоя (тип 2), которая соответствует участкам эвтектики (рисунок 5.12, спектры 3–6), обогащена Mn, его концентрация от 56,05 до 64,05%, хрома от 3,5 до 7,47%, алюминия от 0,31 до 3,69%, никеля нет, пленка рыхлая, с трещинами и толщина ее увеличивается. В присутствии марганца в оксидной пленке повышается степень дефектности структуры окалина, возникает избыток кислорода и в окалине происходит повышение степени окисления оксидов марганца с образованием летучих оксидов [179].

Из результатов таблицы 5.7 видно, что оксидная пленка, образовавшаяся над карбидами (Nb, Ti)C, обогащена ниобием от 21,7 до 37,4% (см. рисунок 5.13, спектры 4-7). Это еще раз доказывает тот факт, что оксидные слои наследуют структуру и химический состав литого сплава.

Схема влияния кальций-стронциевого карбоната на специальные свойства сплавов систем Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti, Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb представлена на рисунке 5.14.

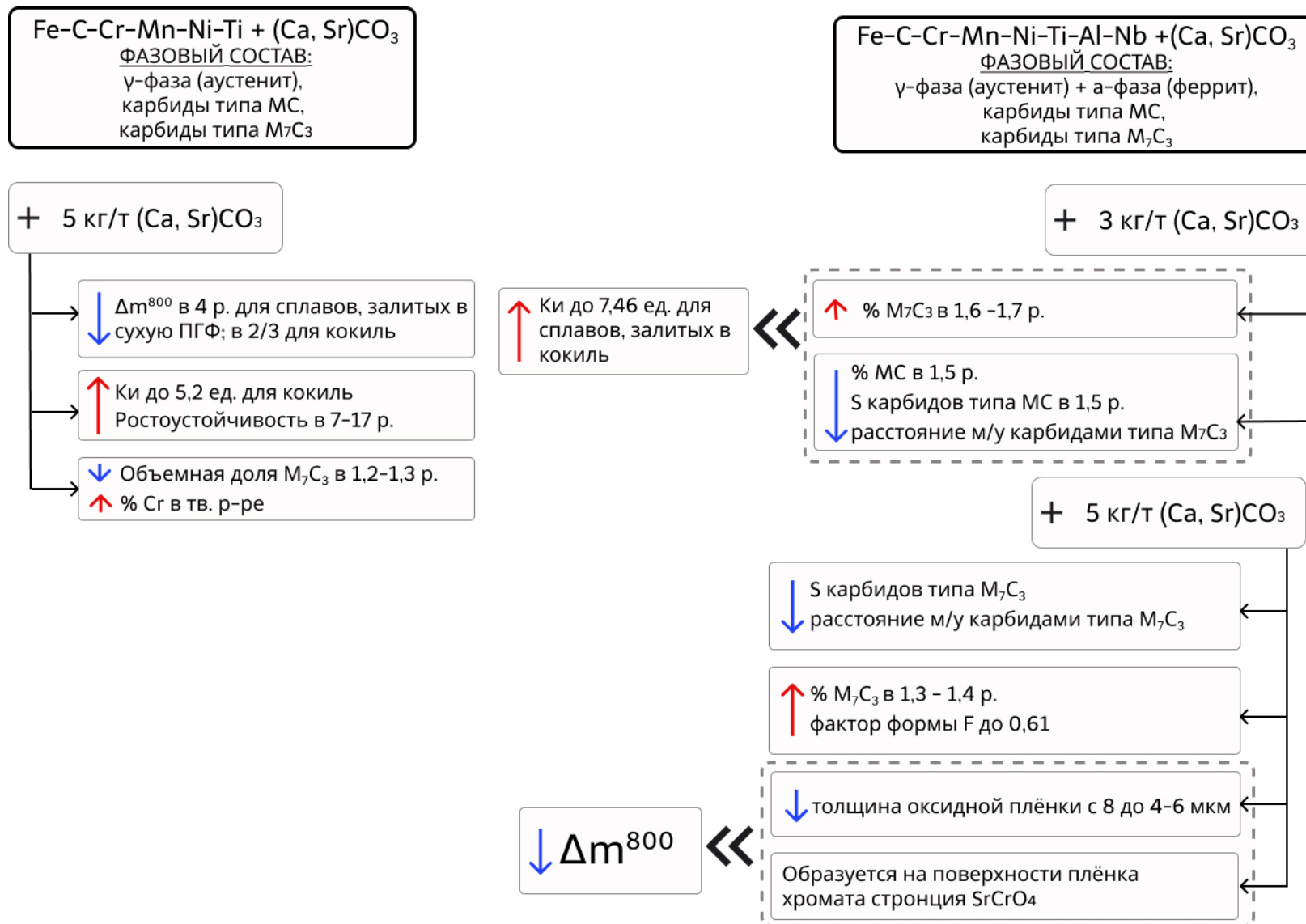


Рисунок 5.14 – Схема влияния кальций-стронциевого карбоната на специальные свойства сплавов систем Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti, Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb

Выводы по главе 5

1. Определено, что лучшей окалиностойкостью $0,02 \text{ г/м}^2\text{ч}$ обладают чугуны системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti, обработанные карбонатом 5 кг/т , залитые в сухую ПГФ, при заливке в кокиль - $0,03 \text{ г/м}^2\text{ч}$. По сравнению с оптимальным составом окалиностойкость повысилась в 4 раза для сплавов, залитых в сухую ПГФ, в 2,3 раза для чугунов, залитых в кокиль. По результатам исследования специальных свойств выявили, что для достижения максимальной износостойкости 5,2 ед. необходимо обрабатывать сплавы карбонатом в количестве 5 кг/т , заливку производить в кокиль. Минимальный рост сплавов достигается при заливке в сухие и сырые песчано-глинистые формы и модифицировании карбонатом 5 кг/т , ростоустойчивость повысилась в 7-17 раз по сравнению с базовым составом.

2. Выявлено, что для сплавов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb максимальная износостойкость 7,46 ед. наблюдается после модифицирования карбонатом в количестве 3 кг/т , залитых в кокиль, по сравнению с чугуном без обработки, она повысилась на 12%. По результатам исследования определили, что для достижения максимальной окалиностойкости (показатель окалиностойкости Δm^{800} равен $0,014 \text{ г/м}^2\text{ч}$) необходимо обрабатывать сплавы карбонатом в количестве 5 кг/т , заливку производить в сухую песчано-глинистую форму и кокиль. Окалиностойкость повышается в 1,6–2,4 раза по сравнению со сплавами без карбоната, толщина оксидной пленки уменьшается с 8 до 4–6 мкм. При дальнейшем увеличении добавок карбоната падение жаростойкости связано с тем, что твердый раствор становится все менее насыщен хромом с ростом количества эвтектических карбидов типа M_7C_3 . Показатель ростоустойчивости у всех сплавов равен нулю.

3. Выявлено, что оксидные слои наследуют структуру и химический состав литого сплава. В участках, которые соответствуют дендритам твердого раствора, пленка плотная и тонкая из-за высокого содержания алюминия в ней (от 10,11 до 18,48%), марганца в этих участках от 4,5 до 26,28%, хрома от 8,4 до 15,08%, никеля от 0,71 до 1,01%. Поверхность оксидного слоя, которая соответствует участкам эвтектики, обогащена Mn, его концентрация от 56,05–64,05%; хрома всего 3,5–7,47%, алюминия от 0,31–3,69%, пленка рыхлая, с трещинами и толщина ее увеличивается. Оксидная пленка, образовавшаяся над карбидами (Nb, Ti)C обогащена ниобием от 21,7 до 37,4%.

4. Установлен эффект перемодифицирования сплавов при введении кальций-стронциевого карбоната свыше 5 кг/т , который проявляется в огрублении структуры и обеднении твердого раствора легирующими элементами, что приводит к снижению износостойкости и жаростойкости чугунов.

Глава 6 ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ РАЦИОНАЛЬНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ КОМПЛЕКСНО-ЛЕГИРОВАННЫХ БЕЛЫХ ЧУГУНОВ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ВЫСОКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ СПЕЦИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ

6.1 Основные принципы создания перспективных КЛБЧ

Анализ и обобщение полученных экспериментальных и теоретических данных позволили определить основные принципы создания комплексно-легированных белых чугунов с уникальным сочетанием высоких свойств – окалиностойкости, ростоустойчивости и износостойкости одновременно – в зависимости от характеристики отливки (размеры, масса, толщина стенки отливки) и условий охлаждения металла в литейной форме [275-277].

1. При разработке КЛБЧ, обладающих высокими жаростойкостью и износостойкостью, целесообразно использовать в качестве основы для легирования систему Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti при следующем содержании компонентов, мас. %: 2,0–2,3 C; 3,5–5,0 Mn; 18,0–19,0 Cr; 1,0–1,2 Ni; 0,4–0,5 Ti с аустенитной металлической основой.

При введении в чугун углерода в количестве менее 2,0% уменьшается объемная доля карбидов, что негативно влияет на его износостойкость. Если содержание углерода превышает 2,3%, металлическая основа обедняется хромом, что отрицательно сказывается на ростоустойчивости и окалиностойкости чугуна. При содержании хрома менее 18%, в структуре чугуна образуются наряду с карбидами M_7C_3 карбиды типа M_3C , уменьшается содержание хрома в металлической основе. В результате появляются продукты распада аустенита, что негативно сказывается на жаро- и износостойкости чугуна. Содержание хрома в структуре чугуна более 19% приводит к образованию крупных первичных карбидных частиц, которые, в свою очередь, снижают жаро- и износостойкость. Таким образом, при разработке КЛБЧ необходимо учитывать оптимальное содержание углерода и хрома, чтобы достичь желаемых свойств материала.

При содержании марганца в чугуне менее 3,5% устойчивость аустенита снижается. Если содержание марганца превысит 5,0%, то происходит обеднение металлической основы чугуна углеродом и хромом, что приведет к снижению специальных свойств. Никель способствует получению стабильной однофазной аустенитной структуры металлической основы, повышает жаростойкость чугуна, способствует образованию оксидных пленок типа шпинели. Титан применяют для раскисления сплавов, он увеличивает степень переохлаждения при первичной и эвтектической кристаллизации, что способствует повышению износостойкости, так как образуется большее количество эвтектических карбидов. Он устраняет столбчатое строение отливок, способствует измельчению дендритов аустенита и эвтектических колоний, модифицирует чугун.

2. Для формирования устойчивой структуры металлической основы с карбидным упрочнением и образования оксидных фаз шпинельного типа, а также повышения уровня

окалиностойкости, ростоустойчивости и износостойкости необходимо применять дополнительное легирование сплавов ниобием и алюминием. При таком легировании металлическая основа становится двухфазной: α -фаза (феррит) и γ -фаза (аустенит). В связи с отрицательным влиянием феррита на свойства жароизносостойких КЛБЧ его количество регламентируется: не более 15-19%. Повышение скорости охлаждения отливок приводит к снижению доли феррита в металлической основе, доля аустенита растет. Поэтому при заливке чугунов в сухую песчано-глиняную форму количество алюминия не должно превышать 2%, а при заливке в кокиль - 2,5%. Количество ниобия не должно превышать 1,5-2,0% при заливке в сухую ПГФ и 3,0% при заливке в кокиль.

3. Разработан новый подход к управлению содержанием в двойных эвтектиках количества, типа и морфологии карбидной фазы, строением металлической основы за счет изменения условий кристаллизации (заливка в различные типы форм: сухие и сырые песчано-глинистые (ПГФ) и кокиль), микролегирования и модифицирования сплавов добавками бора. При введении в чугун бор оказывает положительное влияние на уровень специальных и механических свойств: в совокупности с другими легирующими элементами (Al, Nb, Cr и др.) приводит к повышению твердости, износо- и окалиностойкости, ростоустойчивости.

4. Определено, что повышение специальных свойств сплавов достигается при добавке бора 0,02%: для сплавов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-B происходит увеличение износостойкости на 22-30%, окалиностойкости в 3 раза, ростоустойчивости на 22-30% и твердости на 19-25%. Для сплавов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb-B износостойкость повышается на 15%, окалиностойкость на 17-47%, твердость в среднем на 12%, рост равен нулю. При содержании бора менее 0,02% количества поверхностно-активных частиц не будет хватать для создания сплошной пленки на поверхности кристаллов к моменту окончания кристаллизации, эффект модифицирования будет менее значительным. В случае количества модификатора более 0,03% произойдет эффект «перемодифицирования», и модификатор будет действовать уже не как поверхностно-активный элемент, а как обычный легирующий элемент.

5. Модифицирующий эффект бора зависит от скорости охлаждения при кристаллизации, определяющейся характеристиками отливки, а именно толщиной стенки, массой и размерами. Показано, что с увеличением скорости охлаждения при затвердевании снижается влияние бора на параметры дендритной структуры и карбидных фаз. Таким образом, при меньшей скорости охлаждения отливки рациональное количество модификатора меньше, чем при охлаждении отливки с большей скоростью: в сухой ПГФ – до 0,01%, в кокиль – до 0,03% бора. Необходимое количество модификатора для крупных отливок (деталей) должно быть меньше, чем для мелких.

6. Обработка чугунов кальций-стронциевым карбонатом повышает специальные свойства жароизносостойких чугунов. Это связано с модифицирующим и рафинирующим действием карбоната. Модифицирующее действие карбоната проявляется в результате

образования CaO и SrO , происходят изменения морфологии и дисперсности первичных и эвтектических карбидов, а также увеличивается доля карбидной фазы, это приведет к повышению износостойкости сплавов. Окалиностойкость сплавов повышается вследствие образования на поверхности отливок оксидной пленки хромата стронция SrCrO_4 .

7. Установлен эффект перемодифицирования сплавов при введении кальций-стронциевого карбоната свыше 5 кг/т, который проявляется в огрублении структуры и обеднении твердого раствора легирующими элементами, что приводит к снижению износостойкости и жаростойкости чугунов.

В таблице 6.1 указаны основные функции легирующих элементов с учетом особенностей структурно-фазового состояния КЛБЧ, а также в зависимости от состава, скорости охлаждения в литейной форме и модифицирования [277].

Таблица 6.1 – Назначение и роль легирующих элементов и модификаторов в формировании свойств КЛБЧ

Компонент	Интервал легирования, мас. %	Цель легирования	Особенности	Роль компонентов в формировании свойств КЛБЧ
Углерод	2,0–2,3	Обеспечивает образование карбидов типа M_7C_3 , которые способствуют повышению износостойкости чугуна	Нет	Образуя карбидные фазы, обеспечивает композиционный и дисперсионный механизмы упрочнения; в структуре чугунов данного типа образуются первичные, эвтектические и вторичные карбиды, которые обеспечивают увеличение сопротивления деформации при повышенных температурах
Хром	18,0–19,0	В указанном количестве необходим для образования комплексных карбидов типа M_7C_3 , он повышает сопротивляемость окислению металлической основы чугуна, что обеспечивает высокую абразивную износостойкость и жаростойкость отливок	Способствует ферритизации металлической основы	Образует частично инвертированную карбидную эвтектику $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ + твердый раствор $(\alpha + \gamma)$, которая обеспечивает композиционное упрочнение сплавов; при совместном легировании чугунов ниобием и хромом выявлен эффект вторичного твердения в литейной форме, так как аустенит становится пересыщен легирующими элементами, что обеспечивает эффект дисперсионного упрочнения

Компонент	Интервал легирования, мас. %	Цель легирования	Особенности	Роль компонентов в формировании свойств КЛБЧ
Марганец	3,5-5,0	Обеспечивает получение стабильной аустенитной структуры металлической основы; обладает карбидообразующими свойствами, повышает прокаливаемость	Марганец, имеющий более высокое сродство к кислороду, чем железо, обладает большей диффузионной подвижностью в γ -железе, чем хром. Он в больших количествах попадает в окалину, но не образует на поверхности чугуна собственных оксидов, которые обладают защитными свойствами. Входя в состав образующихся в оксидной пленке фаз типа шпинели, марганец увеличивает параметр кристаллической решетки, ослабляет силы межатомной связи и, таким образом, увеличивает проницаемость окалины, которая не обладает защитными свойствами уже при не слишком высоких температурах и снижает сопротивление металла окислению	Известно использование марганца как частичного заменителя никеля

Компонент	Интервал легирования, мас. %	Цель легирования	Особенности	Роль компонентов в формировании свойств КЛБЧ
Никель	1,0–1,2	Способствует получению стабильной однофазной аустенитной структуры металлической основы, повышает жаростойкость чугуна; способствует образованию оксидных пленок типа шпинели	Его содержание ограничивают, так как он относится к дорогостоящим легирующим элементам	Увеличивает растворимость карбидов хрома в аустените, что приводит к увеличению содержания хрома в твердом растворе и повышает окалиностойкость сплава; значительное повышение окалиностойкости и ростоустойчивости может быть достигнуто при комплексном легировании хромом и никелем
Титан	0,2–0,6	Используют для раскисления; переохлаждает расплавленный чугун, способствуя повышению износостойкости чугуна за счет выделения устойчивых карбидов титана; устраняет столбчатое строение отливок, способствует измельчению дендритов аустенита и эвтектических колоний, модифицирует чугун	При содержании титана менее 0,2% стабилизирующее влияние будет незначительное, так как невелико количество карбидов TiC; при содержании титана свыше 0,6% в чугуне образуются пленочные включения оксидов титана больших размеров, которые располагаются по границам аустенитных зерен, что снижает износостойкость и жидкотекучесть чугуна	Карбиды титана обладают высокой термической стойкостью (температура плавления больше 3200 °С) и твердостью (30 – 32 ГПа), вследствие этого повышается износостойкость и твердость чугуна
Алюминий	1,5–2,5	Основная роль алюминия как элемента, повышающего сопротивление окислению, заключается в изменении защитных свойств оксидов других элементов (хрома, железа, марганца).	Способствует ферритизации металлической основы; при содержании алюминия в чугуне до 1,5% происходит повышение концентраций вакансий в окалине, это приводит к снижению	Металлическая основа становится двухфазной (α + γ -твердый раствор); при содержании алюминия 1,5 и 2% в структуре металлической основы преобладает γ -твердый раствор. При содержании 2,5 и 3,0% Al металлическая основа на 77–92% состоит из α -твердого раствора;

Компонент	Интервал легирования, мас. %	Цель легирования	Особенности	Роль компонентов в формировании свойств КЛБЧ
		Алюминий замещает часть ионов железа (или марганца) в фазе типа шпинели; снижает параметр кристаллической решетки этой фазы, ее проницаемость, процессы диффузии тормозятся; снижает развитие процесса отслаивания и осыпания оксидных слоев при охлаждении	жаростойкости чугуна	повышение окалиностойкости происходит при введении в сплав 2,0–2,5% Al, это связано с образованием шпинели $\text{FeO}(\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3)$ и собственного стабильного оксида Al_2O_3
Ниобий	1,5–2,0	Образует комплексные карбиды (Nb, Ti)C, эти карбиды имеют малую скорость коагуляции и обладают высокой термической стойкостью ($T_{\text{пл}} = 3600^\circ\text{C}$), способны сохранять механические свойства сплавов при высоких температурах в течение продолжительного времени, что приводит к повышению жаропрочности и износостойкости.; снижает общее количество карбидов Cr_7C_3 ; существенно повышает микротвердость металлической основы высокохромистых чугунов, что приводит к росту износостойкости этих сплавов	Дорогостоящий и дефицитный элемент; повышение содержания ниобия в сплаве от 1,5 до 3% приводит к росту доли феррита в металлической основе, снижению хрома в твердом растворе и, как следствие, эти изменения приводят к снижению окалиностойкости и ростоустойчивости	При легировании ниобием металлическая основа чугунов становится двухфазной: α -фаза (феррит) и γ -фаза (аустенит); при совместном легировании чугунов ниобием и хромом выявлен эффект вторичного твердения в литейной форме с выделением карбидов M_7C_3 , приводящий к дополнительному упрочнению сплава

Компонент	Интервал легирования, мас. %	Цель легирования	Особенности	Роль компонентов в формировании свойств КЛБЧ
Бор	0,01–0,03	Используют как микролегирующую и модифицирующую добавку	При содержании бора менее 0,01% его модифицирующее влияние не велико; при содержании бора более 0,03% происходит укрупнение и рост карбидов и уменьшение фактора формы, происходит снижение модифицирующего эффекта, называемого перемодифицирование, это приводит к огрублению структуры и снижению показателей специальных свойств чугунов	Влияет на перераспределение легирующих элементов между фазами сплава и меняет количественное соотношение фаз; влияет на превращения в твердом состоянии – происходит вторичное твердение в литейной форме с выделением дисперсных карбидов MC и M_7C_3 в зависимости от системы легирования; входит в состав первичных и эвтектических карбидов, а также образует твердый α - и γ -растворы
Кальций-стронциевый карбонат	5 кг/т	Модифицирование и рафинирование КЛБЧ	При введении кальций-стронциевого карбоната свыше 6 кг/т износостойкость и жаростойкость чугунов снижаются вследствие огрубления структуры и обеднения твердого раствора легирующими элементами, таким образом происходит перемодифицирование сплавов	Модифицирующее влияние кальций-стронциевого карбоната проявляется в изменении параметров карбидной фазы и дендритов твердого раствора, увеличивается дисперсность и фактор формы первичных, эвтектических карбидов и плотность эвтектики; повышается окалиностойкость сплавов при добавке карбоната до 6 кг/т, вследствие образования на поверхности отливок оксидной пленка хромата стронция $SrCrO_4$, которая имеет более высокую плотность и более сильное сцепление с металлической основой, чем оксидная пленка типа шпинели ($FeO \cdot Cr_2O_3$), вследствие этого повышается окалиностойкость

Компонент	Интервал легирования, мас. %	Цель легирования	Особенности	Роль компонентов в формировании свойств КЛБЧ
Кремний	0,4–0,7	Раскисление	Содержание кремния в количестве менее 0,4% не обеспечивает достаточной жидкотекучести чугуна; превышение его концентрации в сплаве более 0,7 % – вредно, так как увеличивается загрязненность отливков, в структуре обнаруживаются неметаллические включения, которые выделяются в межосных пространствах дендритов аустенита, снижает устойчивость аустенитной структуры	Является технологической добавкой, распределяется при кристаллизации между аустенитом и эвтектическим расплавом, улучшает жидкотекучесть чугуна

6.2 Области применения перспективных комплексно-легированных белых чугунов

Области применения белого жароизносостойкого чугуна как материала для деталей машин и механизмов, которые подвергаются интенсивному износу и окислению, расширяются с каждым днем. Традиционно считалось, что белый чугун хрупкий и недолговечный материал, что сильно ограничивало его применение. Однако последние успехи в области легирования и термической обработки белых чугунов значительно изменяют наше представление об их свойствах и возможных областях применения.

Основными факторами, определяющими использование КЛБЧ для изготовления литых деталей, являются следующие:

- высокая технологичность литых КЛБЧ;
- экономическая эффективность, так как эти чугуны работают в литом состоянии, термическая обработка во многих случаях не требуется;
- высокий комплекс механических и разнообразных специальных характеристик этих сплавов;
- значительное снижение расхода никеля;
- за счет комплексного легирования в процессе работы этих сплавов при повышенных температурах отсутствуют фазовые превращения, что приводит к повышению окалиностойкости, ростоустойчивости и износостойкости.

Среди отраслей целесообразного применения КЛБЧ в первую очередь можно рассматривать металлургическую промышленность, где чугуны данного класса используются при изготовлении печного оборудования.

Белые комплексно-легированные чугуны нашли широкое применение в сельском хозяйстве для изготовления деталей машин и механизмов, которые работают в абразивных окружающих средах, при нормальных и повышенных температурах. Сравнительно с углеродистыми сталями, сталями типа 110Г13Л и другими традиционными сплавами, которые обычно используются в сельскохозяйственной технике, эти чугуны имеют гораздо более высокую стойкость. Благодаря этому срок службы деталей может быть увеличен в 3-15 раз, при условии, что они работают без значительных ударных нагрузок.

Высокохромистый комплексно-легированный белый чугун (КЛБЧ) нашел применение в горно-обогатительном производстве, где требуется стабильность эксплуатационных свойств изделий в агрессивной окружающей среде при повышенных температурах. Примером деталей, эксплуатируемых при одновременном воздействии высоких температур (до 800-1000°C) и абразивной среды, являются колосники для грохотов агломерационных машин из комплексно-легированный белого чугуна. Такие изделия обладают конкурентными позициями на рынке благодаря своей низкой себестоимости при производстве и отсутствию необходимости в термической и механической обработке.

В коксохимической промышленности существует множество деталей, работающих в условиях повышенных температур (>550°C) и абразивного износа, например, облицовочные плиты тушильных вагонов. Основными причинами выхода из строя таких изделий являются разрушение рабочей поверхности в результате ее изнашивания, высокотемпературное окисление и растрескивание в результате необратимого увеличения объема. Вышеприведенные условия работы деталей коксохимического оборудования требуют повышения износостойкости и жаростойкости за счет разработки новых составов сплавов, так как комплексное воздействие на структуру известных сплавов не дает желаемого повышения стойкости изделий.

Современная энергетика, газотурбостроение, нефтеперерабатывающая промышленность и промышленность производства органических и синтетических материалов широко применяют нержавеющие стали, но КЛБЧ обладают более высокими механическими свойствами при повышенных температурах и могут успешно заменить дорогие коррозионностойкие стали.

В нефтяной промышленности комплексно-легированные белые чугуны можно использовать в качестве материала для аппаратуры переработки нефти.

В качестве жаростойкого и жаропрочного материала КЛБЧ могут успешно применяться в газотурбинных установках при изготовлении камер сгорания, корпусов турбин, реактивных сопел, лопаток и дисков осевых компрессоров.

Исследованные сплавы прошли промышленное опробование для производства деталей, эксплуатируемых в условиях абразивного изнашивания при повышенных температурах (до 800-1000°C), что подтверждено актами промышленных испытаний (приложение Б):

- в условиях ПАО «Гайский ГОК» из предложенного состава белого износостойкого чугуна ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ были изготовлены облицовочные плиты, идущие на комплектацию тушильных вагонов для коксохимического производства, что позволило значительно продлить срок эксплуатации облицовочных плит (более чем в два раза) и привело к сокращению количества текущих и капитальных ремонтов самих тушильных вагонов. Облицовочные плиты, изготовленные из предложенного состава, позволяют сохранять свою работоспособность при температурах до 800°C и менее чувствительны к резкому перепаду температур;

- в условиях ООО «Буруктальский металлургический завод (г. Светлый)» проводились производственные испытания экспериментальной брони желоба агломерата, изготовленной из легированного чугуна ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ. Опытная деталь была установлена на агломерационную машину для проведения испытаний. Проведенными испытаниями установлено, что к моменту планового ремонта агломерационной машины брони из ранее применяемых сплавов имеют сквозные дыры диаметром до 190 мм, а бронь, изготовленная из чугуна ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ, оказалась более стойкой к износу при высоких температурах. При этом при начальной толщине брони 100 мм износ (прогар) составлял не более 45 мм в глубину;

- на предприятии ЗАО «Южуралвтормет» (г. Челябинск) проводились промышленные испытания колосников спекательных тележек, изготовленных из комплексно-легированного белого чугуна ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ. Колосники спекательных тележек работают при температуре до 600°C и повышенном абразивном износе. В среднем, срок службы колосников из ранее использованной стали составляет 5 месяцев, применение нового состава чугуна для данного типа отливок увеличило срок их службы более чем в 2 раза. Увеличение срока эксплуатации, снижение трудоемкости изготовления колосников (за счет лучших литейных свойств и отсутствия термической обработки чугуна ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ в сравнении с ранее применяемой сталью), а также сокращения количества ремонтов спекательных тележек позволило получить экономический эффект более 2 млн руб. в год;

- в условиях предприятия ООО «УралЭнергоРесурс» проведены производственные испытания экспериментальных образцов конус-клиньев, отлитых из белого чугуна марки

ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТР. Применение нового чугуна для данного типа отливок увеличило несущую способность до 90 кН, срок службы более чем в 2 раза и исключило потерю несущей способности вследствие увеличенных физико-механических свойств. При этом достигаемый экономический эффект при изготовлении обеспечил сокращение себестоимости изделия на 30% за счет отсутствия термической обработки чугуна в сравнении с ранее применяемой сталью, а также дополнительный эффект для горнодобывающих предприятий (определить расчетом затруднительно) за счет сокращения количества объемов перекрепки и восстановления анкеров.

Выводы по главе 6

1. На основании результатов, полученных в настоящей работе и изложенных в предыдущих главах, уточнены известные и сформулированы новые принципы создания комплексно-легированных белых чугунов с уникальным сочетанием высоких окалинотойкости, ростоустойчивости и износостойкости одновременно, в зависимости от характеристики отливки (размеры, масса, толщина стенки отливки) и условий охлаждения металла в литейной форме.

2. На основании принципов легирования предложены целесообразные области практического применения КЛБЧ различных систем легирования, обладающих заданным комплексом специальных и механических свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований получены новые теоретические результаты в области разработки комплексно-легированных белых чугунов с высоким комплексом специальных свойств:

1. Показано, что при создании жароизносостойких чугунов необходимо в качестве основы для легирования использовать систему Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti при содержании компонентов, мас. %: 2,0-2,3 C; 3,5-5,0 Mn; 18,0-19,0 Cr; 1,0-1,2 Ni; 0,4-0,5 Ti с аустенитной металлической основой. Для повышения уровня окалиностойкости, ростоустойчивости и износостойкости КЛБЧ рационально легировать их алюминием и ниобием. При таком легировании сплавов металлическая основа становится аустенитно-ферритной. Допустимое содержание феррита 15-19%, увеличение количества феррита приводит к снижению жароизносостойкости. Скорость охлаждения отливок влияет на соотношение феррита и аустенита. Поэтому при заливке чугунов в сухую песчано-глиняную форму (ПГФ) количество алюминия не должно превышать 2%, а при заливке в кокиль – 2,5%. Количество ниобия не должно превышать 1,5–2,0% при заливке в сухую ПГФ и 3,0% при заливке в кокиль. Износостойкость растет за счет увеличения объема карбидной фазы: растет доля карбидов (Nb, Ti)C и комплексных карбидов хрома и марганца. Алюминий входит в состав оксидных пленок: в участках, соответствующих дендритам аустенита, Al содержится более 24%. Это повышает защитные свойства пленок и, как следствие, окалиностойкость сплава.

2. Установлено, что совместное легирование ниобием и хромом вызывает вторичное твердение в литейной форме, при охлаждении в твердом состоянии образуются дисперсные частицы карбидов M_7C_3 , в результате при температурах испытания не происходит деградации структуры, ростоустойчивость увеличивается.

3. Определено, что повышение специальных свойств сплавов достигается при добавке бора 0,02%: для сплавов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-B происходит увеличение износостойкости на 22–30%, окалиностойкости в 3 раза, ростоустойчивости на 22–30% и твердости на 19–25%. Для сплавов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb-B износостойкость повышается на 15%, окалиностойкость на 17–47%, твердость в среднем на 12%, рост равен нулю. Модифицирование бором сплавов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb-B влияет на тип вторичных карбидов, вторичное твердение в форме происходит за счет выделения дисперсных комплексных карбидов ниобия (без бора – за счет карбидов хрома). Модифицирующий эффект бора зависит от скорости охлаждения при кристаллизации, определяющейся характеристиками отливки: толщиной стенки, массой и размерами. Выявлено, что увеличение скорости охлаждения при затвердевании приводит к снижению влияния бора на структурные параметры сплавов. Для

достижения максимального модифицирующего эффекта бора необходимо увеличивать его количество от 0,01% для сплавов, залитых в сухую ПГФ до 0,03% для сплавов, залитых в кокиль. Необходимое количество модификатора для крупных отливок (деталей) должно быть меньше, чем для мелких. При меньшем содержании бора количества поверхностно-активных частиц не будет хватать для создания сплошной пленки на поверхности кристаллов к моменту окончания кристаллизации, эффект модифицирования будет менее значительным. В случае избыточного количества модификатора произойдет эффект «перемодифицирования», и модификатор будет действовать уже не как поверхностно-активный элемент, а как обычный легирующий элемент.

4. В результате обработки данных экспериментов получены математические зависимости твердости, окалиностойкости и коэффициента относительной износостойкости от структурных параметров чугунов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb. Показано, что окалиностойкость наиболее сильно зависит от микротвердости эвтектики, площади и объемной доли карбидов (Cr, Fe, Mn)₇C₃; на износостойкость в большей степени влияет дисперсность и микротвердость эвтектики и объемная доля карбидов (Nb, Ti)C; твердость исследуемых сплавов зависит от дисперсности эвтектики, объемной доли карбидов (Nb, Ti)C и микротвердости эвтектики.

5. Установлено, что окалиностойкость зависит не только от химического состава сплава, но и от особенностей его структуры и химического состава фаз (литье в кокиль и ПГФ).

6. На основе обобщения результатов исследований сплавов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb-B разработан новый состав жароизносостойкого чугуна. Химический состав, мас. %: углерод 2,0-2,3; кремний 0,4-0,7; марганец 4,0-4,5; хром 18,0-19,0; титан 0,2-0,6; никель 1,0-1,2; ниобий 1,5-2,0; алюминий 1,5-2,0; бор 0,01-0,03; железо – остальное.

7. Определено, что для повышения комплекса специальных свойств чугунов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti рациональное количество вводимого карбоната должно составлять 5 кг/т. Для достижения максимальной окалиностойкости необходимо производить заливку сплавов в сухую ПГФ. Максимальная износостойкость наблюдается у сплавов, залитых в кокиль. Минимальный рост сплавов достигается при заливке в сухие и сырые песчано-глинистые формы.

Выявлено, что для сплавов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb максимальная износостойкость наблюдается после модифицирования карбонатом в количестве 3 кг/т при заливке в кокиль. По результатам исследования определили, что для достижения максимальной окалиностойкости необходимое количество карбоната составляет 5 кг/т, заливку нужно производить в сухую ПГФ и кокиль. Показатель ростоустойчивости у всех сплавов равен нулю.

Установлен эффект перемодифицирования сплавов систем Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti и Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb при введении кальций-стронциевого карбоната свыше 6 кг/т.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Материаловедение и технология металлов/ Г.П. Фетисов, М.Г. Карпман, В.М. Матюнин, В.С. Гаврилюк, В.С. Соколов, Н.Х. Соколова, Л.В. Тутатчикова, И.П. Спирихин, В.А. Гольцов. – М.: Высш. шк., 2002. – 638 с.
2. Петроченко, Е.В. Повышение стойкости отливок броневых плит для горно-обогатительного производства ОАО «ММК» / Е.В. Петроченко, О.С. Молочкова, Т.С. Петроченко // X Научно-техническая конференция молодых специалистов ЗАО «МРК»: сб. тез. – Магнитогорск, 2006. – С. 159-161.
3. Гольдштейн, М.И. Специальные стали: учебник для вузов / М.И. Гольдштейн, С.В. Грачев, Ю.Г. Векслер. – М.: Металлургия, 1985. – 408 с.
4. Емелюшин, А.Н. Износостойкость различных сталей при изнашивании продуктами горно-обогатительного производства. ШЛИФАБРАЗИВ – 2006 / А.Н. Емелюшин, Т.С. Петроченко, О.С. Молочкова // Процессы абразивной обработки, абразивные инструменты и материалы: сб. ст. междунар. науч.-техн. конф. – Волжский, 2006. – С. 191-195.
5. Химушин, Ф.Ф. Нержавеющие стали / Ф.Ф. Химушин. – М.: Металлургиздат, 1963. – 600 с.
6. Бернштейн, М.Л. Стали и сплавы для работы при высоких температурах / М.Л. Бернштейн. – М.: Металлургиздат, 1965. – 240 с.
7. Химушин, Ф.Ф. Нержавеющие стали / Ф.Ф. Химушин. – М.: Металлургия, 1967. – 800 с.
8. Лютый, В.А. Хромоалюминиевая сталь для отливок, работающих при переменных температурах до 1200°C: дис. ... канд. техн. наук / В.А. Лютый. – Киев: КПИ, 1969. – 320 с.
9. Федоров, Г.Е. Технологические свойства литейных жаростойких хромоалюминиевых сталей: дис. ... канд. техн. наук / Г.Е. Федоров. – Киев: КПИ, 1977. – 208 с.
10. Бабаскин, Ю.З. Конструкционные и специальные стали с нитридной фазой / Ю.З. Бабаскин, С.Я. Шипицин, И.Ф. Кирчу. – Киев: Наукова думка, 2005. – 372 с.
11. Кинцел, А.Б. Высокохромистые нержавеющие и жароупорные стали / А.Б. Кинцел, Русел Френкс. – М.: Металлургиздат, 1945. – 473 с.
12. Эмингер, Э. Производство отливок из специальных сталей / Э. Эмингер, К. Вебер. – М.: Машгиз, 1960. – 160 с.
13. Ямшинский, М.М. Литейные и механические свойства жаростойких сталей / М.М. Ямшинский, Г.Е. Федоров // Литье и металлургия. – 2015. – №2 (79).
14. Скорчеллетти, В.В. Теоретические основы коррозии металлов / В.В. Скорчеллетти. – М.: Химия, 1973. – 263 с.

15. Бобро, Ю.Г. Жаростойкие и ростоустойчивые чугуны / Ю.Г. Бобро. – М.: Киев: Машгиз, 1960. – 170 с.
16. Александров, Н.Н. Технология получения и свойства жаростойких чугунов / Н.Н. Александров, Н.И. Ключнев. – М.: Машиностроение, 1964. – 170 с.
17. Бобро, Ю.Г. Легированные чугуны / Ю.Г. Бобро. – М.: Металлургия, 1976. – 288 с.
18. Малахов, А.И. Основы металловедения и теории коррозии: учебник для машиностроительных вузов / А.И. Малахов, А.П. Жуков. – М.: Высш. шк., 1978. – 192 с.: ил.
19. Кубашевский, О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Б. Гопкинс. – М.: ИЛ, 1955. – 312 с.
20. Томашев, Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов / Н.Д. Томашев. – М.: Металлургиздат, 1960. – 591 с.
21. Гольдштейн, Я.Е. Металлургические аспекты повышения долговечности деталей машин / Я.Е. Гольдштейн, В.А. Гольдштейн. – Челябинск: Металл, 1995. – 512 с.
22. Маслеников, С.Б. Стали и сплавы для высоких температур: справ. изд. В 2 кн. Кн. 1 / С.Б. Маслеников, Е.А. Масленикова. – М.: Металлургия, 1991. – 383 с.
23. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов; под ред. Семеновой. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.
24. Коррозионная стойкость и жаростойкость легированных белых чугунов / Ри Э.Х., Ри Хосен, Тейх В.А., Муромцева Е.В. // Литейное производство. – 2000. – №3. – С. 13-17.
25. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов: учеб. пособие / Н.П. Жук. – М.: Металлургия, 1976. – 472 с.
26. Шлугер, М.А. Курс коррозии и защиты металлов: учеб. пособие / М.А. Шлугер, Ф.Ф. Ажогин, Е.А. Ефимов. – М.: Металлургия, 1981. – 215 с.
27. Колотыркин, Я.М. Металл и коррозия / Я.М. Колотыркин. – М.: Металлургия, 1985. – 88 с.
28. Кеше, Г. Коррозия металлов / Г. Кеше. – М.: Металлургия, 1984. – 400 с.
29. Все о коррозии: справочник / Н.С. Мамулова, А.М. Сухотин, Л.П. Сухотина, Г.М. Флорианович, А.Д. Яковлев. – СПб.: Химиздат, 2000. – 517 с.
30. Улиг, Г.Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Г.Г. Улиг, Р.У. Ревин. – М.: Химия, 1988. – 455 с.
31. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: справочник: в 2 т. / под ред. А.А. Герасименко. – М.: Машиностроение, 1987.
32. Структура и коррозия металлов и сплавов. Атлас: справочник / под ред. Е.А. Ульянина. – М.: Металлургия, 1989. – 400 с.

33. Бестужев, А.Н. Кристаллизация первичных карбидов хрома в высокохромистых заэвтектических чугунах / А.Н. Бестужев, А.Н. Крутилин, Н.И. Бестужев // Литейное производство. – 2006. – № 3. – С. 26-28.
34. Герек, А. Легированный чугун – конструкционный материал / А. Герек, Л. Байка. – М.: Металлургия, 1978. – 208 с.
35. Комаров, О.С. Высокохромистый чугун как материал для быстро изнашиваемых деталей машин / О.С. Комаров [и др.] // Литейное производство. – 2008. – №2. – С. 2-4.
36. Виноградов, В.Н. Изнашивание при ударе / В.Н. Виноградов, Г.М. Сорокин, А.Ю. Албагачиев. – М.: Машиностроение, 1982. – 192 с.
37. Когаев, В.П. Прочность и износостойкость деталей машин / В.П. Когаев, Ю.Н. Дроздов. – М.: Высш. шк., 1991. – 319 с.
38. Colour Metallography of Cast Iron by Zhou Jiyang, Professor, Dalian University of Technology, China; Translated by Ph. D Liu Jincheng, Fellow of Institute of Cast Metal Engineers, UK; Serial Report China Foundry; 2011- Vol. 8, No. 3, P. 337-349.
39. Колокольцев, В.М. Теоретические и технологические основы разработки литейных износостойких сплавов системы железо-углерод-элемент: дис. ... д-ра техн. наук / В.М. Колокольцев. – Магнитогорск, 1995. – 427 с.
40. Кашеев, В.И. Процессы в зоне фрикционного контакта металлов / В.И. Кашеев. – М.: Машиностроение, 1978. – 215 с.
41. Влияние содержания углерода и хрома на свойства высокохромистого чугуна / В.М. Садовский, О.С. Комаров, С.Н. Герцик и др. // Литейное производство. – 1998. – №5. – С. 12-13.
42. Жуков, А.А. Износостойкие отливки из комплексно-легированных белых чугунов / А.А. Жуков, Г.И. Сильман, М.С. Фрольцов. – М.: Машиностроение, 1984. – 104 с.
43. Войнов, Б.А. Износостойкие сплавы и покрытия / Б.А. Войнов. – М.: Машиностроение, 1980. – 126 с.
44. Кириллов, А.А. Структурно и неструктурно чувствительные свойства хромистых чугунов / А. А. Кириллов, В. Д. Белов, Е. В. Рожкова и др. // Черные металлы. – 2007. – №9. – С. 7-13.
45. Нетребко, В.В. Особенности легирования хромом износостойких чугунов / В.В. Нетребко, И.П. Волчок // Литье и металлургия. – 2013. – № 3. – С. 75-78.
46. Нетребко, В.В. Особенности распределения хрома в высокохромистых чугунах / В.В. Нетребко // Строительство, материаловедение, машиностроение: сб. науч. тр. – Дніпропетровськ: ПГАСА, 2013. – Вып. 65. – С. 346-349.

47. Нетребко, В.В. Особенности процессов образования карбидов и распределения Cr, Mn и Ni в белых чугунах / В.В. Нетребко // Литьё и металлургия. 2015. №3 (80). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/osobennosti-protsessov-obrazovaniya-karbidov-i-raspredeleniya-cr-mn-i-ni-v-belyh-chugunah> (дата обращения: 02.02.2023).
48. Рожкова, Е.В. Влияние металлической основы на износостойкость хромистых чугунов / Е.В. Рожкова, О.М. Романов // МиТОМ. – 1986. – № 6. – С. 30.
49. Петrochenko, Е.В. Повышение эксплуатационной стойкости отливок из белых легированных чугунов за счет комплексного воздействия на их структуру: дис. ... канд. техн. наук / Е.В. Петrochenko. – Магнитогорск, 2003. – 140 с.
50. Влияние легирующих элементов на кристаллизацию, структурообразование и физико-механические свойства белого чугуна / Хосен Ри, Э.Х. Ри, В.А. Тейх и др. // Литейное производство. – 2000. – №10. – С. 15-17.
51. Чугун: справ. изд. / под ред. А.Д. Шермана и А.А. Жукова. – М.: Металлургия, 1991. – 576 с.
52. Ремонт и монтаж бурового и нефтегазопромыслового оборудования: учеб. пособие для нефт. специальностей вузов / Б.А. Авербух, Н.В. Калашников, Я.М. Кершенбаум, В.Н. Протасов. – Москва: Недра, 1976. – 368 с.
53. Pokusová, Marcela. Abrasion Resistance of as-Cast High-Chromium Cast Iron. Scientific Proceedings Faculty of Mechanical Engineering. Vol.22, 2014, pp. 74-79.
54. Цыпин, И.И. Белые износостойкие чугуны. Структура и свойства / И.И. Цыпин. – М.: Металлургия, 1983. – 176 с.
55. Крутилин, А.Н. Первичные карбиды в хромистых сталях / А.Н. Крутилин, Н.И. Бестужев, А.Н. Бестужев // Литьё и металлургия. – 2006. – № 1. – С. 41–44.
56. Гарост, А.И. Макро- и микросостав и структура экономнолегированных износостойких чугунов и особенности их изменения в процессе термической обработки / А.И. Гарост // Науковітатки. – 2017. – № 59. – С. 61-68.
57. Гарбер, М.Е. Отливки из износостойких белых чугунов / М.Е. Гарбер. – М.: Машиностроение, 1972. – 112 с.
58. Абразивная износостойкость литых сталей и чугунов / Колокольников В.М., Бахметьев В.В., Вдовин К.Н., Куц В.А. – Магнитогорск: МГТУ, 1997. – 148 с.
59. Корусіński, D., Piasny, S., Kawalec, M. & Madizhanova, A. (2014). The Abrasive Wear Resistance of Chromium Cast Iron. Archives of Foundry Engineering. 14(1), 63-66.
60. Крагельский, И.В. Основы расчетов на трение и износ / И.В. Крагельский, М.Н. Добычин, В.С. Комбалов. – М.: Машиностроение, 1977. – 526 с.

61. Analysis of the Structure and Abrasive Wear Resistance of White Cast Iron With Precipitates of Carbides / D. Kopyciński, M. Kawalec, A. Szczesny [et al.] // Archives of Metallurgy and Materials. Institute of metallurgy and materials science of Polish academy of sciences. – 2013. – Vol. 58. – Iss. 3. – P. 973–976. – Doi: 10.2478/amm2013-0113.
62. Belikov, S. Manganese influence on chromium distribution in high-chromium cast iron / S. Belikov, I. Volchok, V. Netrebko // Archives of Metallurgy and Materials. – 2013. – Vol. 58. – Iss. 3. – P. 895–897. – Doi: 10.2478/amm-2013-0095.
63. Coronado, J.J. Effect of load and carbide orientation on abrasive wear resistance of white cast iron / J. J. Coronado // Wear. – (2011)270. – Pp. 823–827.
64. Влияние легирующих элементов и термической обработки на механические свойства хромистого чугуна / Е. И. Марукович, В. М. Ильющенко, В. М. Пумпур [и др.] // Литье и металлургия. – 2020. – № 3. – С. 36-40. – DOI 10.21122/1683-6065-2020-3-36-40.
65. Нетребко, В.В. Влияние химического состава высокохромистых чугунов на обрабатываемость резанием / В. В. Нетребко // Наука та прогрес транспорту. – 2016. – № 1 (61). – С. 122–130. doi: 10.15802/stp2016/61015.
66. Гудремон, Э. Специальные стали / Э. Гудремон. – М.: Металлургия, 1966. – Т. 1. – 736 с.
67. Gierek, A. Zeliwo stopowe jako tworzywo konstrukcyjne / A. Gierek, L. Bajka. – Katowice: Slask, 1976. – 230 p.
68. Чейлях, А.П. Экономно легированные метастабильные сплавы и упрочняющие технологии / А. П. Чейлях. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2003. – 212 с.
69. Кубашевски, О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: справочник: [пер. с англ.] / О. Кубашевски. – М.: Металлургия, 1985. – 184 с.
70. Нетребко, В.В. Влияние физических и тепловых процессов на структуру и свойства высокохромистого чугуна при обработке резанием / В.В. Нетребко // Наука та прогресс транспорту. – 2014. – № 6 (54). – С. 97–103. – Doi: 10.15802/-stp2014/33395.
71. Служебные характеристики микролегированных и модифицированных белых чугунов / М.М. Ямшинский, К.С. Радченко, Г.Е. Федоров, Е.А. Платонов // Литье и металлургия. – 2013. – №4. – С. 29-34.
72. Нетребко, В.В. Особенности межфазного распределения марганца в высокохромистых чугунах // ГБУЗ «Приазовский государственный технический университет». – 2013. – №26. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/osobennosti-mezhfaznogo-raspredeelniya-margantsa-v-vysokohromistyh-chugunah-1> (дата обращения: 02.02.2023).

73. Волчок, И.П. Особенности легирования марганцем износостойких высокохромистых чугунов / И.П. Волчок, В.В. Нетребко // Литье и металлургия. – 2012. – № 3. – С. 162–165.
74. Бунин, К.П. Основы металлографии чугуна / К.П. Бунин, Я.Н. Малиночка, Ю.Н. Таран. – М.: Металлургия, 1969. – 416 с.
75. Loper Jr. C.R. and Baik H.K. Influence of Molybdenum and Titanium on the Microstructures of Fe-C-Cr-Nb White Cast Irons, AFS Trans., 1989, vol. 97, pp. 1001-1008.
76. Гольдштейн, Я.Е. Инокулирование железоуглеродистых сплавов / Я.Е. Гольдштейн, В.Г. Мизин. – М.: Металлургия, 1993. – С. 416.
77. Китайгора, Н.И. Стойкость высокохромистых чугунов в условиях ударно-абразивного износа / Н.И. Китайгора // Литейное производство. – 1972. – № 2.
78. Емелюшин, А.Н. Влияние титана и бора на износостойкость чугуна, предназначенного для механической обработки неметаллических материалов инструмента из хромистых чугунов / А.Н. Емелюшин // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2000. – № 2. – С. 28-29.
79. Бобро, Ю.Г. Алюминиевые чугуны / Ю.Г. Бобро. – Харьков: ХГУ, 1964. – 195 с.
80. Колокольцев, В.М. Влияние легирования ниобием на структурно-фазовый состав, механические и специальные свойства чугунов системы Cr-Mn-Ni-Ti / В.М. Колокольцев, Е.В. Петроченко, О.С. Молочкова // Черные металлы. – 2019. – № 2. – С. 18-24.
81. Романов, Л.М. Влияние V, Nb и Ta на кристаллизацию и литую структуру хромистых чугунов / Л.М. Романов, Л.Я. Козлов, В.М. Бакаляров // Литейное производство. – 1987. – № 2. – С. 8.
82. Гарбер, М.Е. Износостойкие белые чугуны: свойства, структура, технология, эксплуатация / М.Е. Гарбер. – М.: Машиностроение, 2010. – 280 с.
83. Сильман, Г.И. Термодинамика и термокинетика структурообразования в чугунах и сталях / Г.И. Сильман. – М.: Машиностроение, 2007. – 302 с.
84. Комплексно-легированные белые чугуны функционального назначения в литом и термообработанном состоянии / Х.Э. Ри, В.М. Колокольцев, Х. Ри, Е.В. Петроченко, Б.В. Воронков. – Владивосток, 2006. – 273 с.
85. Палаткина, Л.В. Исследование аномалий дендритной структуры чугуна / Л.В. Палаткина, Л.В. Костылева, В.А. Ильинский // Металлы. – 2010. – № 3. – С. 35–41.
86. Костылева, Л. Исследование факторов, определяющих дисперсность дендритных структур сталей / Л. Костылева, Н. Габельченко, В. Ильинский // Металлы. – 2008. – №5. – С.33-38.

87. Горемыкина, С. Исследование роста дендритных ветвей крупных столбчатых кристаллов / С. Горемыкина, Л. Костылева, В. Ильинский // *Материаловедение*. – 2007. – №12. – С. 32–34.
88. Костылева, Л.В. Особенности дендритной кристаллизации и повышение информативности диаграмм состояния / Л.В. Костылева, Н.И. Габельченко, В.А. Ильинский // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2000. – № 10. – С. 10–14.
89. Оценка деформированного состояния металла по изменению параметров дендритной структуры / Г.В. Левченко, Е.Г. Демина, С.А. Воробей и др. // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2009 – № 5. – С. 71–75.
90. Характеристики дендритной структуры в связи с условиями кристаллизации углеродистых сталей / С.Е. Кондратюк, Р.А. Воробель, И.М. Стась, Е.Л. Бречко, Г.И. Бавда // *Процессы литья*. – 2009. – № 4. – С. 38–44.
91. Структурний аналіз металів. Металографія. Фрактографія: Підручник / Бялік О.М., Кондратюк С.Є., Кіндрачук М.В., Черненко В.С. – Київ: ВПІ ВПК “Політехніка”, 2006. – 328 с.
92. Ильинский, В.А. Исследование микроликвационной неоднородности дендритных ветвей серого чугуна / В.А. Ильинский, Л.В. Костылева, Л.В. Палаткина // *Металлургия машиностроения*. – 2009. – № 6. – С. 9–15.
93. Повышение износостойкости хромистых чугунов / В.М. Ильюшенко, П.Ю. Дувалов, К.Э. Барановский, И.Б. Проворова, Е.В. Розенберг // *Литье и металлургия*. – 2016. – № 2 (83). – С. 5-9.
94. Powell, G.L.F. Solidification of Undercooled Bulk Melts of Fe-Cr-C, Co-Cr-C and Ag-Ge Alloys of Near-eutectic Composition / Powell G.L.F. // *Materials Transactions. JIM*, 1990, 31(2): 110-117.
95. Powell, G.L.F. The Morphology and Microstructure of M₇C₃ Carbides in Fe-Cr-C and Fe-Cr-C-Si Alloys of Near Eutectic Composition / Powell G. L. F., Carlson R. A., Randle V. // *Journal of Materials Science* . – 1994. – Vol.29. – Pp. 4889-4896.
96. Dogan, O.N. Solidification Structure and Abrasion Resistance of High Chromium White Irons / Dogan O.N., Hawk J.A. and Laird II G. // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1997. – Vol. 28A (6). – Pp. 1315-1328.
97. Powell, G.L.F. Solidification of High Chromium Alloyed Cast Iron / Powell, G.L.F. // *The British Foundryman*. – 1983. – Vol. 1. – Pp. 7-14.
98. Durman, R.W. Fractography of High Chromium Alloys / Durman R.W. // *The British Foundryman*. – 1981. – Vol. 2. – Pp. 45-55.

99. Matsubara, Y. Eutectic Solidification of High Chromium Cast Iron—Eutectic Structures and Their Quantitative Analysis / Matsubara Y., Ogi K., Matsuda K. // AFS Transactions. – 1981. – Vol. 89. – Pp. 183-196.
100. Ogi, K. Eutectic Solidification of High Chromium Cast Iron — Mechanism of Eutectic Growth / Ogi K., Matsubara Y., Matsuda K. // AFS Transactions. – 1981. – Vol. 89. – Pp. 197-204.
101. Randle, V. A Microtexture Study of Eutectic Carbides in White Cast Irons Using Electron Back-scatter Diffraction / Randle V., Laird II G. // Journal of Materials Science. – 1993. – Vol. 28. – Pp. 4245-4249.
102. Бестужев, Н.И. Инокулирующее модифицирование высококачественных чугунов - направление повышения конкурентоспособности отливок / Н.И. Бестужев, О.А. Константинович, А.Н. Бестужев // Литейное производство. – 2005. – № 5. – С. 8-12. – EDN HSHLZB.
103. Мельников, А.П. Улучшение состава, структуры, технологических, механических и эксплуатационных свойств отливок из износостойких сплавов / А.П. Мельников, М.И. Карпенко, М.А. Сайков // Литьё и металлургия. – 2005. – №2-1 (34). – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/uluchshenie-sostava-struktury-tehnologicheskikh-mehanicheskikh-i-ekspluatatsionnyh-svoystv-otlivok-iz-iznosostoykih-splavov> (дата обращения: 16.03.2023).
104. Миронов, О.А. Разработка новых жароизносостойких чугунов для отливок, работающих в условиях повышенных температур, износа и агрессивных газовых сред: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.04 / О.А. Миронов. – Магнитогорск, 2007. –154 с.
105. Гребнев, Ю.В. Исследование возможности повышения износостойкости деталей очистного оборудования из хромистого чугуна / Ю.В. Гребнев, Е.Ю. Карпова, Н.И. Габельченко // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2019. – № 7 (230). – С. 54-58.
106. Толочко, Н.К. Методы получения мелкозернистой структуры отливок при кристаллизации / Н.К. Толочко, А.А. Андрушевич // Литьё и металлургия. – 2012. – №2 (65). – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/metody-polucheniya-melkozernistoy-struktury-otlivok-pri-kristallizatsii> (дата обращения: 16.03.2023).
107. Толочко, Н.К. Основы технологии новых материалов: учеб. пособие / Н.К. Толочко. – Витебск: ВГТУ, 1996.
108. Калиниченко, А.С. Управляемое направленное затвердевание и лазерная обработка: теория и практика / А.С. Калиниченко, Г.В. Бергман. – Минск: Технопринт, 2001.
109. Абразивная износостойкость литых металлов и сплавов / В.М. Колокольников, Н.М. Мулявко, К.Н. Вдовин. Е.В. Синицкий; под ред. В.М. Колокольцева. – Магнитогорск: МГТУ, 2004. – 228 с.

110. Карпенко, М.И. Износостойкие отливки / М.И. Карпенко, Е.И. Марукович. – Минск: Наука и техника, 1984. – 216 с.
111. Цыпин, И.И. Белые износостойкие чугуны. Структура и свойства / И.И. Цыпин. – М.: Metallurgia, 1988. – 256 с.
112. Задиранов, А.Н. Теоретические основы кристаллизации металлов и сплавов: учеб. пособие / А.Н. Задиранов, А.М. Кац. – М.: МГИУ, 2008. – 194 с.
113. Леках, С.Н. Внепечная обработка высококачественных чугунов в машиностроении / С.Н. Леках, Н.И. Бестужев. – Минск: Наука и техника, 1992. – 269 с.
114. Гольдштейн, Я.Е. Инокулирование железоуглеродистых сплавов / Я.Е. Гольдштейн, В.Е. Мизин. – М.: Metallurgia, 1993. – 416 с.
115. Упрочнение металлов и сплавов керамическими ультрадисперсными порошками / А.Н. Черепанов, В.А. Полубояров, М.Ф. Жуков, А.П. Калинина, Е.П. Ушакова, З.А. Коротаева, М.А. Корчагин // Препринт № 6-98. – Новосибирск: ИТПМ СО РАН, 1998. – 20 с.
116. Миннеханов, Г.Н. Влияние модифицирования наночастицами карбонитрида титана и легирования титаном на структуру и свойства доэвтектических чугунов / Г.Н. Миннеханов, О.А. Шуйкин, Р.Г. Миннеханов // Омский научный вестник. – 2009. – Т. 77. – № 1. – С. 22–25.
117. Калинина, А.П. Структурообразование при охлаждении жидких металлов, содержащих ультрадисперсные частицы : дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.02.05 / Калинина Анна Павловна. – Новосибирск, 1999. – 102 с.
118. Повышение механических свойств алюминиевых литейных сплавов с помощью ультрадисперсных порошков / Г.Г. Крушенко, Б.А. Балашов, З.А. Василенко [и др.] // Литейное производство. – 1991. – № 4. – С. 17–18.
119. Теория и практика модифицирования чугуна ультра- и нанодисперсными материалами / В.Т. Калинин, В.Е. Хрычиков, В.А. Кривошеев, Е.В. Меняйло // Metallургическая и горнорудная промышленность. – 2010. – № 5. – С. 41–45.
120. Давыдов, С.В. Рынок модификаторов – хаос или развитие / С.В. Давыдов, А.Г. Панов, А.Э. Корниенко // Metallurgia машиностроения. – 2006. – № 3. – С. 8–9.
121. Гуляев, А.П. Металловедение / А.П. Гуляев, А.А. Гуляев. – М.: ИД «Альянс», 2012. – 644 с.
122. Баландин, Г.Ф. Основы теории формирования отливки: в 2 ч. Ч. 2. Формирование макроскопического строения отливки / Г.Ф. Баландин. – М.: Машиностроение, 1979. – 664 с.
123. Гуляев, Б.Б. Литейные процессы / Б.Б. Гуляев. – М.; Л.: Машгиз, 1960. – 416 с.
124. Комаров, О.С. Формирование структуры чугунных отливок / О.С. Комаров. – Минск: Наука и техника, 1977. – 244 с.

125. Гиршович, Н.Г. Кристаллизация и свойства чугуна в отливках / Н.Г. Гиршович. – М.; Л.: Машиностроение, 1966. – 416 с.
126. Чалмерс, Б. Теория затвердевания: [пер. с англ.] / Б. Чалмерс; под ред. М.В. Приданцева. – М.: Металлургия, 1968. – 228 с.
127. Чалмерс, Б. Физическое материаловедение / Б. Чалмерс; пер. с англ. В.А. Алексеева, В.Г. Григоровича; под ред. А.К. Натансона. – М.: ГНТИ, 1963. – 456 с.
128. Флеминг, М. Процессы затвердевания / М. Флеминг; пер. с англ. В.И. Вигдоровича; под ред. А.А. Жукова, В.Б. Рабиновича. – М.: Мир, 1977. – 424 с.
129. Ребиндер, П.А. Физико-химические основы модификации металлов и сплавов малыми поверхностно-активными примесями / П.А. Ребиндер, М.С. Липман // Исследования в области прикладной физико-химии поверхностных явлений. – М.; Л., 1936. – С. 36–52.
130. Семенченко, В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах / В.К. Семченко. – М.: Гостехиздат, 1957. – 191 с.
131. Gwyer, A.G. / A.G. Gwyer, H.W. Philips // Journal of Institute of Metals. – 1926. – Vol. 36. – P. 283.
132. Кунин, Л.Л. Поверхностные явления в металлах / Л.Л. Кунин; под ред. Ю.А. Клячко. – М.: Metallurgizdat, 1955. – 304 с.
133. Тютев, А.В. Влияние комплексного модифицирования на свойства углеродистой стали / А.В. Тютев, Ю.Д. Новомейский, В.И. Отмахов // Научные сообщества. – 1969. – № 2. – С. 112–117.
134. Богачев, И.Н. Металлография чугуна / И.Н. Богачев. – М.: Машиностроительная литература, 1952. – 323 с.
135. Сидоров, Е.В. Физико-химические основы литейного производства. Процессы кристаллизации и структурообразования: учебное пособие / Е.В. Сидоров. – Владимир: Изд-во Владим. гос. ун-та, 2011. – 230 с.
136. Чайкин, В.А. Научное обоснование и технологическое обеспечение применения дисперсных модификаторов рафинируемых смесей для внепечной обработки чугунов и сталей: дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.04 / Чайкин Владимир Андреевич. – Магнитогорск, 2011. – 252 с.
137. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов / В.П. Сабуров, А.Н. Черепанов, М.Ф. Жуков, Г.В. Галевский, Г.Р. Крушко, В.Т. Борисов. – Новосибирск: Сиб. изд. фирма РАН, 1995. – 344 с.
138. Шевчук, Л.А. Структура и свойства чугуна / Л.А. Шевчук. – Минск: Наука и техника, 1978. – 280 с.

139. Калинин, В.Т. Научные основы прогрессивных технологий модифицирования и легирования чугунов для отливок металлургического оборудования: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.04 / Калинин Андрей Владимирович. – Днепропетровск, 2005. – 38 с.
140. Новомейский, Ю.Д. О роли дисперсных частиц в стали Г 13Л с добавками карбидообразующих элементов / Ю.Д. Новомейский // Научные сообщества. – 1969. – № 2. – С. 67–72.
141. Сирота, Н.Н. Влияние включений на процесс кристаллизации / Н.Н. Сирота // Кристаллизация и фазовые переходы. – Минск: Академия наук БССР. – 1992. – С. 82–106.
142. Андреев, И.А. Физико-химические основы производства стали / И.А. Андреев. – М.: Изд-во АН СССР, 1951. – 152 с.
143. Крещановский, Н.С. Модифицирование стали / Н.С. Крещановский, М.Ф. Сидоренко. – М.: Металлургиздат, 1970. – 296 с.
144. Гуляев, А.П. Специальные сплавы и стали / А.П. Гуляев, Е.А. Ульянин // ЦНИИЧМ. – 1965. – Вып. 39. – С. 5–9.
145. Белов, А.Н. Получение качественных отливок из серого чугуна с использованием эффективных модификаторов / А.Н. Белов, А.Н. Анисимов // Литейное производство. – 1995. – № 12. – С. 4–5.
146. Рябчиков, И.В. История развития производства модификаторов и основные требования к ним / И.В. Рябчиков // Металлургия машиностроения. – 2006. – № 5. С. 2–5.
147. Марукович, Е.И. Повышение эффективности модифицирования / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко // Литьё и металлургия. – 2006. – №2-1 (38). – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/povyshenie-effektivnosti-modifitsirovaniya> (дата обращения: 19.03.2023).
148. Альтман, М.Б. Повышение свойств стандартных литейных алюминиевых сплавов / М.Б. Альтман, Н.П. Стромская. – М.: Металлургия, 1984.
149. Справочник по чугунному литью / под ред. Н.Г. Гиршовича. – Л.: Машиностроение, 1978.
150. Ефимов, В.А. Разливка и кристаллизация стали / В.А. Ефимов. – М.: Металлургия, 1976.
151. Куманин, И.Б. Вопросы теории литейных процессов. Формирование отливок в процессе затвердевания и охлаждения сплава: учеб. пособие для металлургических вузов и факультетов / И.Б. Куманин. – М.: Машиностроение, 1976.
152. Гуляев, Б.Б. Теория литейных процессов: учеб. пособие для вузов / Б.Б. Гуляев. – Л.: Машиностроение, 1976.

153. Худокормов, Д.Н. Роль примеси в процессе графитизации чугунов / Д.Н. Худокормов. – Мн.: Наука и техника, 1968.
154. Строгано, Г.Б. Высокопрочные литейные алюминиевые сплавы / Г.Б. Строгано. – М.: Металлургия, 1985.
155. Шевченко, А.В. Повышение свойств отливок из чугунов специального назначения путем рафинирования и модифицирования их расплавов: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.04. / А.В. Шевченко; МГТУ им. Г.И. Носова. – Магнитогорск, 2011. – 165 с.
156. Вейбулл, В. Усталостные испытания и анализ их результатов / В. Вейбулл. – М.: Машиностроение, 1964. – 276 с.
157. Гольдштейн, Я.Е. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали / Я.Е. Гольдштейн, В.Г. Мизин. – М.: Металлургия, 1986. – 270 с.
158. Архаров, В.И. Теория микролегирования сплавов / В.И. Архаров. – М.: Машиностроение, 1975. – 61 с.
159. Винаров, С.М. Бор, кальций, ниобий и цирконий в чугуне и стали / С.М. Винаров. – М.: Металлургиздат, 1961. – 459 с.
160. Кривчиков, С.Ю. Модифицирование бором наплавленного металла типа белого чугуна [Текст] / С. Ю. Кривчиков // Автоматическая сварка. – 2012. – № 6. – С. 28–31.
161. Шерман, А.Д. Чугун: справ. изд. / А.Д. Шерман, А.А. Жуков. – М.: Металлургия, 1991. – 576 с.
162. Орехова, А.И. Исследование и разработка способа управления первичной структурой хромистых чугунов с помощью модифицирования с целью повышения качества отливок: автореф. дис. ... канд. техн. наук / А.И. Орехова. – М., 2010. – 22 с.
163. Управление первичной структурой хромистого чугуна / Е.В. Рожкова, А.И. Орехова, В.Д. Белов, Т.А. Базлова // Черные металлы. – 2010. – № 1. – С. 9-12.
164. Verhoeven J.D. Fundamentals of Physical Metallurgy, Chapter 8 and 10.
165. Олсен, С.О. Модифицирование серых и высокопрочных чугунов. Сравнение центров кристаллизации графита и некоторые практические рекомендации по модифицированию / С.О. Олсен, Т. Скаланд, К. Хартунг // Литейщик России. – 2011. – № 2. – С. 29-34.
166. Панов, А.Г. Исследование возможности повышения качества центробежнолитых чугунных заготовок обработкой расплавов карбонатами ЩЗМ / А.Г. Панов, В.С. Цепелев, В.В. Конашков // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2016. – Т. 59, № 1. – С. 43-48. – DOI 10.17073/0368-0797-2016-1-43-48.

167. Солдатов, В.Г. Исследование пластичности белого легированного чугуна / В.Г. Солдатов, Д.А. Илюшкин, О.В. Петраков // Вестник Брянского государственного технического университета. – 2019. – № 2 (75). – С. 28-32.
168. Zu Fangqiu, Li Shijun, Zhu Youping. Study on Composite Modification of Low Alloy White Cast Iron. Foundry, 1991(1): 12-16. (in Chinese).
169. Han Fusheng, Pan Xuefeng, Zhang Rong, et al. Improving the Structure and the Properties of Low Chromium White Cast Iron by Modification. Foundry, 1990(1): 1-5. (in Chinese).
170. Liang Gongying, Su Junyi. Effect of RE elements on growth of eutectic carbides in white cast iron containing Cr. Journal of Xi'an Jiao Tong University, 1991 (2): 121-125. (in Chinese).
171. Wang Zhaochang. RE Modification of low alloy white cast iron. Journal of Beijing Iron and Steel Institute, 1986(2): 22-30. (in Chinese).
172. Piao Dongxue. Studies on Improving Toughness and Widening Application of High Chromium White Cast Iron. In: Proceedings of 1986 Beijing International Foundry ConferenceII, Published by Foundry Institution of Chinese Mechanical Engineering Society, 1986: 716-730. (in Chinese).
173. Yang Xiangshou, Song Minghan, Huang Zhongbo. Primary Experiment on Isolation and Spheroidization Behavior of Carbides in As-Cast White Cast Iron. Ductile Iron, 1978(4): 16-21. (in Chinese).
174. Xue Qiang, Yang Hua, Bian Xiufang. Effect of SG Modifier on Properties and Structure of White Cast Iron. Modern Cast Iron, 2001 (2): 25-27. (in Chinese).
175. Ye Yifu. Spheroidization of Carbides in White Cast Iron. Modern Cast Iron, 1995 (3): 28-32. (in Chinese).
176. Shenyang Research Institute of Foundry. Carbide Phases Containing W in W-Alloyed White Cast Iron. Foundry, 1997(5): 14-24. (in Chinese).
177. Li Wei, Xu Xiaohui, Su Junyi. Development of High Chromium- Silicon Wear-Resistant Cast Iron. Modern Cast Iron, 2000 (3): 6-9. (in Chinese).
178. А.с. 1082854 СССР МКИ C22C 37/06. Чугун / Шебастинов М.П., Абросимов В.П., Сбитнев П.П. и др. // Бюл. изобрет. – 1984. – №12.
179. Повышение износостойкости горно-обогатительного оборудования / Пенкин Н.С., Капралов Е.П., Маляров П.В. и др. – М.: Недра, 1992. – 265 с.
180. Рост чугуна и стали при термоциклировании / А.А. Баранов, К.П. Бунин, Э.Д. Глебова, М.И. – Киев: Техника, 1967. – 139 с.
181. Анастасиади, Г.П. Исследование процесса окисления жаропрочного жаростойкого сплава Fe-25Cr-35Ni-0,45C-Si-Nb / Г.П. Анастасиади, А.В. Кокорина, С.Ю. Кондратьев // Глобальная энергия. – 2014. – №3 (202).

182. Особенности структуры и длительная прочность литого жаропрочного сплава 45X26H33C2B2 / А.И. Рудской, А.С. Орыщенко, С.Ю. Кондратьев, Г.П. Анастасиади, М.Д. Фукс, С.Н. Петров // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2013. – №4 (694). – С. 42–47.
183. Особенности структурных изменений в жаропрочном сплаве 45X26H33C2B2 при температурах эксплуатации. Сообщение 1: Литое состояние / А.С. Орыщенко, С.Ю. Кондратьев, Г.П. Анастасиади, М.Д. Фукс, С.Н. Петров // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Серия: Наука и образование*. – 2012. – №1 (142). – С. 155–163.
184. Asteman, H. Oxidation of 310 (25/20) steel in H₂O/O₂ mixture at 600°C. Effect of water-vapor-enhanced chromium evaporation / Asteman H., Svensson J., Johansson L. // *Corrosion Science*. – 2002. – No.44. – P. 2635–2649.
185. Angerman, C.L. Long-Term Oxidation of Superalloys / Angerman C.L. // *Oxidation of Metals*. – 1972. – Vol. 5. – No 2. – Pp. 149–167.
186. Garbiak, M. Materials for Reformer Furnace Tubes. History of evolution / Garbiak M., Jasiński W., Piekarski B. // *Archives of Foundry Engineering*. – 2011. – Vol. 11. – No 2. Special Issue. – P. 47–52.
187. Меськин, В.С. Основы легирования стали / В.С. Меськин. – М.: Металлургия, 1964. – 684 с.
188. Рахманкулов, М.М. Технология литья жаропрочных сплавов / М.М. Рахманкулов, В.М. Парашенко. – М.: Интермет Инжиниринг, 2000. – 464 с.
189. Баранов, А.А. Фазовые превращения и термоциклирование металлов / А.А. Баранов. – Киев: Наук. думка, 1974. – 230 с.
190. Износостойкий бористый чугуны для барабанов бортовых фрикционов / Росляков А.С., Митрович В.П., Желтова Н.Ф. и др. // *Литейное производство*. – 1993. – № 1. – С. 3-4.
191. Тененбаум, М.М. Износостойкость конструкционных материалов и деталей машин / М.М. Тененбаум. – М.: Машиностроение, 1966. – 332 с.
192. Виноградов, В.Н. Износостойкость сталей и сплавов / В.Н. Виноградов, Г.М. Сорокин. – М.: Нефть и газ, 1994. – 417 с.
193. Михин, Н.М. Внешнее трение твердых тел / Н.М. Михин. – М.: Наука, 1977. – 224 с.
194. Кащеев, В.Н. Абразивное разрушение твердых тел / В.Н. Кащеев. – М.: Наука, 1970. – 247 с.
195. Козырев, С.П. Гидроабразивный износ металлов при кавитации / С.П. Козырев. – М.: Машиностроение, 1971. – 139 с.
196. Виноградов, В.Н. Абразивное изнашивание / В.Н. Виноградов, Г.М. Сорокин, М.Г. Колокольников. – М.: Машиностроение, 1990. – 224 с.

197. Гаркунов, Д.Н. Триботехника / Д.Н. Гаркунов. – М.: Машиностроение, 1985. – 425 с.
198. Виноградов, В.Н. Механическое изнашивание сталей и сплавов / В.Н. Виноградов, Г.М. Сорокин. – М.: Недра, 1996. – 364 с.
199. Шадров, Н.Ш. О свойствах износостойких высокохромистых чугунов / Н.Ш. Шадров, В.С. Литвинов // Повышение качества металлопродукции и эффективности производства: материалы всесоюз. науч.-техн. конф. – Челябинск, 1981. – С. 14-15.
200. Элиот, Р.П. Структура двойных сплавов: в 2 т. / Р.П. Элиот. – М.: Metallurgy, 1970.
201. Грек, А. Легированный чугун – конструкционный материал / А. Грек, Л. Байка. – М.: Metallurgy, 1978. – 208 с.
202. Износостойкие легированные хромом чугуны со специальными свойствами / Н.С. Гущин, В.И. Куликов, Ф.А. Нуралиев, А.А. Тахиров // Литейное производство. – 2015. – № 4. – С. 7–11.
203. Александров, М.В. Формирование структуры и абразивная износостойкость литого композиционного материала системы легированный белый чугун – TiC / М.В. Александров // Литейщик России. – 2015. – № 2. – С. 29–34.
204. Нетребко, В.В. Особенности легирования белых износостойких чугунов / В.В. Нетребко // Литье и металлургия. – 2014. – № 2 (75). – С. 37–41.
205. Nofal Cmrđi A. Металлургические аспекты белых чугунов с высоким содержанием хрома / Nofal Cmrđi A. // Литейщик России. – 2017. – № 11. – С. 26–32.
206. Sil'man, G.I. Alloyed white iron with composite structure / G.I. Sil'man // Metal Science and Heat Treatment. – 2005. – Vol. 47. – Pp. 343-348.
207. Цыпин, И.И. Белые износостойкие чугуны – эволюция и перспективы / И.И. Цыпин // Литейное производство. – 2000. – № 9. – С. 15–16.
208. Phase Transformations and Microstructual Observations During Subcritical Heat Treatments of a High-Chromium Cast Iron / Karantzalis A.E., Lekatou A., Kapoglou A., Mavros H., and Dracopoulos V. // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2012. – Pp. 1030–1039.
209. Sain, P.K. Microstructure Aspects of a Newly Developed, Low Cost, Corrosion-Resistant White Cast Iron / P.K. Sain, C.P. Sharma, and A.K. Bhargava // Journal Metallurgical and Materials Transactions A. – Vol. 44F. – 2013. – Pp. 1665-1671.
210. Yoganandh, J. Erosive Wear Behavior of Nickel-Based High Alloy White Cast Iron Under Mining Conditions Using Orthogonal Array / J. Yoganandh, S. Natarjan, and S.P. Kumaresh Babu // Journal of Materials Engineering and Performance. – Vol. 22(9). – 2013. – Pp. 2534–2540.

211. Zhenting, W. Investigation on microstructure and wear resistance of the new Cr-W-Mo-V high-alloy wear resistant cast iron / Zhenting W., Hongming G. // *Advanced Materials Research*. – Vol.1061-1062. – 2015. – Pp. 670-673.

212. Kolokoltsev, V.M. Structure features and properties of high-alloy white irons / Kolokoltsev V.M., Petrochenko E.V. // *Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова*. – 2013. – № 5 (45). – С. 3-8.

213. Петроченко, Е.В. Особенности кристаллизации, формирования структуры и свойств износостойких и жаростойких чугунов в различных условиях охлаждения: дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.01: защищена 11.12.12: утв. 20.05.13 / Петроченко Елена Васильевна. – Магнитогорск, 2012. – 310 с.

214. Молочкова, О.С. Выбор состава и исследование структуры, свойств жароизносостойких комплексно-легированных белых чугунов: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.01: защищена 16.10.12: утв. 10.01.13 / Молочкова Ольга Сергеевна. – Магнитогорск, 2012. – 123 с.

215. Kolokoltsev, V.M. Influence of boron modification and cooling conditions during solidification on structural and phase state of heat- and wear-resistant white cast iron / V.M. Kolokoltsev, E.V. Petrochenko, O.S. Molochkova // *CIS Iron and Steel Review*. – 2018. – Vol. 15. – Pp. 11-15.

216. Петроченко, Е.В. Изыскание составов жароизносостойких комплексно-легированных белых чугунов / Е.В. Петроченко, О.С. Молочкова // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. – 2009. – № 8. – С. 31-34.

217. Петроченко, Е.В. Анализ взаимосвязи химического состава, условий охлаждения при затвердевании с особенностями строения сплавов, окисленной поверхности и свойствами комплексно-легированных белых чугунов / Е.В. Петроченко, О.С. Молочкова // *Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова*. – 2011. – № 4(36). – С. 50-53.

218. Колокольников, В.М. Влияние химического состава, условий охлаждения при затвердевании на структуру и свойства жароизносостойких комплекснолегированных железоуглеродистых сплавов / В.М. Колокольников, Е.В. Петроченко, О.С. Молочкова // *Технология металлов*. – 2013. – № 1. – С. 10-14.

219. Повышение срока службы деталей из жароизносостойких чугунов / О.С. Молочкова, В.М. Колокольников, Б.В. Воронков [и др.] // *Литейщик России*. – 2009. – № 6. – С. 9-12.

220. Белай, Г.Е. Организация металлургического эксперимента / Г.Е. Белай, В.В. Дембовский, О.В. Соценко; под ред. В.В. Дембовского. – М.: Металлургия, 1993. – 256 с.

221. Ахмазарова, С.Л. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии / С.Л. Ахмазарова, В.В. Кафаров. – М.: Высш. шк., 1978. – 319 с.
222. Тухватулин, И.Х. Разработка нового состава стали при помощи нейросетевого метода: дис. ... канд. техн. наук / И.Х. Тухватулин. – Магнитогорск, 2002. – 150 с.
223. Потапов, М.Г. Разработка нового состава износостойкого чугуна для отливок деталей насосов: дис. ... канд. техн. наук / М.Г. Потапов. – Магнитогорск, 2002. – 140 с.
224. Петроченко, Е.В. Новые жароизносостойкие материалы на основе железа / Е.В. Петроченко, О.С. Молочкова, И.В. Князева // XII Международная научно-техническая Уральская школа-семинар металлослов-молосых ученых: сб. науч. тр. / УрФУ Ин-т физики металлов УрО РАН. – Екатеринбург, 2011. – С. 253-255.
225. Определение количественных показателей (критериев) дендритной структуры / Донецкий НИИЧерМет. – Донецк, 1969. – 12 с.
226. Колокольцев, В.М. Количественные характеристики дендритной структуры жароизносостойких белых чугунов / В.М. Колокольцев, Е.В. Петроченко, А.А. Ахметова // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования: тезисы конференции. – Магнитогорск, 2016. – Т. 1. – С. 140-144.
227. Казаков, А.А. Исследование литой структуры промышленного сляба ферритно-перлитной стали / А.А. Казаков, О.В. Пахомова, Е.И. Казакова // Черные металлы. – 2012. – № 11. – С. 9–15.
228. Жилияков, А.Ю. Исследование влияния температурно-временной обработки расплава на закономерности формирования структуры и свойств литого сплава ЭК77 / А.Ю. Жилияков, С.В. Беликов // Физика прочности и пластичности материалов: сборник тезисов XVIII Международная конференция. – Самара: Изд-во СамГТУ, 2012. – С. 114.
229. Хворинсв, Н.И. Кристаллизация и неоднородность стали / Н.И. Хворинсв. – М.: Гос. науч.-техн. изд-во машиностроит. лит., 1958. – 392 с.
230. Колокольцев, В.М. Влияние бора и температурных режимов охлаждения металла в литейной форме на структурно-фазовое состояние жароизносостойких белых чугунов / В.М. Колокольцев, Е.В. Петроченко, О.С. Молочкова // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2019. – Т. 62. – № 11. – С. 887–893.
231. Петроченко, Е.В. Разработка перспективных материалов для изготовления жароизносостойких литых изделий / Е.В. Петроченко, О.С. Молочкова // Материалы XVII международного симпозиума «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред» им. Г.А. Горшкова. – Ярополец, 2011. – С.147-149.

232. Банных, О.А. Изыскание безникелевых аустенитных сталей для работы при повышенных температурах: дис. ... д-ра техн. наук / О.А. Банных; ИМЕТ РАН. – М., 1971. – 230 с.

233. Колокольников, В.М. Влияние алюминия на структурно-фазовое состояние и свойства жароизносостойких белых чугунов / В. М. Колокольников, Е. В. Петроченко, О. С. Молочкова // Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов: материалы XXIV Уральской школы металловедов-термистов, Магнитогорск, 19–23 марта 2018 года / ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова». – Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2018. – С. 211-213.

234. Колокольников, В.М. Влияние Al на фазовый состав, структуру и свойства жароизносостойкого чугуна системы Cr-Mn-Ni-Ti / В.М. Колокольников, Е.В. Петроченко, О.С. Молочкова // Черные металлы. – 2018. – № 7. – С. 6-11.

235. Особенности формирования структуры карбида ниобия в литых жаропрочных сплавах на основе системы Fe-Cr-Ni / С.Ю. Кондратьев, Е.В. Святых, Г.П. Анастасиadi, М.А. Данилова // Глобальная энергия. – 2016. – №4 (254).

236. Kolokoltsev, V.M. Influence of aluminium and niobium alloying on phase composition, structure and properties of heat-and wear-resistant cast iron of Cr-Mn-Ni-Ti system / V.M. Kolokoltsev, E.V. Petrochenko, O.S. Molochkova // CIS Iron and Steel Review. – 2021. – Vol. 22. – P. 55-60. – DOI 10.17580/cisr.2021.02.10.

237. Петроченко, Е.В. Влияние фазового состава на износостойкость отливок из белого чугуна / Е.В. Петроченко // Литейщик России. – 2002. – № 9. – С. 12–15.

238. Петроченко, Е.В. Повышение эксплуатационной стойкости отливок из белых легированных чугунов за счет комплексного воздействия на их структуру: дис. ... канд. Техн. наук / Е.В. Петроченко. – Магнитогорск, 2003. – 140 с.

239. Колокольников, В.М. Структура и свойства белых чугунов разных систем легирования / В.М. Колокольников, З. Конопка, Е.В. Петроченко // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г. И. Носова. – 2014. – № 1 (45). – С. 19-23.

240. Петроченко, Е.В. Анализ взаимосвязи химического состава, условий охлаждения при затвердевании с особенностями строения сплавов, окислительной поверхности и свойствами комплексно-легированных белых чугунов / Е.В. Петроченко, О.С. Молочкова // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2011. – № 4 (36). – С. 50-53.

241. Гребнев, Ю.В. Исследование возможности повышения износостойкости деталей очистного оборудования из хромистого чугуна / Ю.В. Гребнев, Е.Ю. Карпова, Н.И.

Габельченко // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2019. № 7 (230). – С. 54-58. (повтор 105)

242. Колокольцев В.М., Петроченко Е.В., Воронков Б.В. Комплексно-легированные белые износостойкие чугуны // Колокольцев В.М., Петроченко Е.В., Воронков Б.В. Челябинск, 2005.

243. Колокольцев В.М., Петроченко Е.В., Молочков П.А. Структура и износостойкость хромованадиевых чугунов Колокольцев В.М., Петроченко Е.В., Молочков П.А. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, 2004. № 7. С. 25-28.

244. Колокольцев В.М., Петроченко Е.В., Молочков П.А. Комплексное воздействие на структуру белых износостойких чугунов с целью повышения эксплуатационной стойкости отливок Колокольцев В.М., Петроченко Е.В., Молочков П.А. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г. И. Носова, 2004. № 4. с. 23-29.

245. Петроченко Е.В. Взаимосвязь химического состава, структуры, и свойств комплексно-легированных белых чугунов в литом состоянии Петроченко Е.В. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, 2012. № 3. с. 51-55.

246. Колокольцев В.М., Петроченко Е.В., Ахметова А.А. Количественные характеристики дендритной структуры жаро-износостойких белых чугунов // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. 2016. Т. 1. С. 140-144. (повтор 226)

247. Цыпин И.И. Белые износостойкие чугуны // Структура и свойства. М.: Металлургия. 1983. С. 256.(повтор 74)

248. Effect of boron on the microstructure and mechanical properties of carbidic austempered ductile iron / Yun-Cheng Peng, Hui-Jin Jin, Jin-Hai Liu, Guo-Lu Li // Journal of Materials Science and Engineering A. – 2011. – P. 321–325.

249. Petrovic, S.T. The effect of boron on the stereological characteristics of the structural phases present in the structure of THE 13% Cr white iron / Petrovic S.T., Markovic S., Pavlovic Z.A. // Journal of Materials Science. – 2003. – Т. 38. – № 15. – С. 3263–3268.

250. Артеменко, Ю.А. Вопросы регулирования микроструктуры износостойких наплавочных сплавов / Ю.А. Артеменко, Е.В. Рыжков, Н.С. Болотин // Новые материалы и технологии в машиностроении. – 2012. – №15. – С. 6-8.

251. Влияние структуры на износостойкость белых чугунов / М.Е. Гарбер [и др.] // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1968. – № 11. – С. 48–52.

252. Гарбер, М.Е. Основы подбора составов и структуры износостойких отливок из белого чугуна / М.Е. Гарбер, И.И. Цыпин // Литейное производство. – 1970. – № 2. – С. 2–6.

253. Тютеева, Н.Д. Моделирование процесса модифицирования / Н.Д. Тютеева // Известия ТПУ. – 1954. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/modelirovanie-protsessa-modifitsirovaniya>.

254. Свищенко, В.Т. Некоторые вопросы теории модифицирования / В.Т. Свищенко, Н.Д. Тютёва // Известия ТПУ. 1954. №. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/nekotorye-voprosy-teorii-modifitsirovaniya>.

255. Влияние бора на структуру и свойства жароизносостойких белых чугунов / В.М. Колокольцев, Е.В. Петроченко, О.С. Молочкова, А.А. Ахметова // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования: тезисы конференции. – Магнитогорск, 2014. – Т. 1. – С. 101-105.

256. Молочкова, О.С. Влияние модифицирования и условий охлаждения при затвердевании на структурную неоднородность отливок комплексно-легированных белых чугунов / О.С. Молочкова, А.А. Ахметова // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования: тезисы конференции. – Магнитогорск, 2017. – Т. 1. – С. 108-111.

257. Петроченко, Е.В. Фазовый состав и параметры структурных составляющих сложнолегированных белых чугунов с микродобавками бора / Е.В. Петроченко, О.С. Молочкова, О.Н. Алехина // Технологии металлургии, машиностроения и материалообработки. – 2017. – № 16. – С. 72-78.

258. Петроченко, Е.В. Состояние вопроса модифицирования, микролегирования и рафинирования белых чугунов / Е.В. Петроченко, О.С. Молочкова, Е.А. Трофимова // Технологии металлургии, машиностроения и материалообработки. – 2020. – № 19. – С. 152-159.

259. Петроченко, Е.В. Пути повышения специальных свойств комплексно-легированных белых чугунов / Е.В. Петроченко, О.С. Молочкова, Е.А. Трофимова // Теория и технология металлургического производства. – 2023. – № 1(44). – С. 24-29.

260. Петроченко, Е.В. Микролегирование и модифицирование жароизносостойких белых чугунов / Е.В. Петроченко, О.С. Молочкова, Е.А. Трофимова // Материалы Международной научно-практической конференции им. Д.И. Менделеева: сборник статей Международной научно-практической конференции им. Д.И. Менделеева, Тюмень, 24–26 ноября 2022 года. Том 2. – Тюмень: Тюменский индустриальный университет, 2023. – С. 248-250.

261. Микролегирование бором и структурная стабильность никелевых сплавов / С.З. Бокштейн, Л.Б. Василенок, Е.Н. Каблов, И.В. Радин, Г.Г. Рябова // Металлы. – 1986. – № 6. – С. 15-21.

262. Петроченко, Е.В. Применение ПАЭ модификаторов для повышения механических и эксплуатационных свойств высокохромистых белых чугунов / Е.В. Петроченко, О.С. Молочкова, Т.Р. Рахматуллина // Технологии металлургии, машиностроения и материалообработки. – 2021. – № 20. – С. 52-58.

263. Петроченко, Е.В. Влияние бора на структурно-фазовое состояние сложнолегированных белых чугунов / Е.В. Петроченко, О.С. Молочкова, О.Н. Алехина // Теория и технология металлургического производства. – 2017. – № 4(23). – С. 37-40.

264. Повышение эксплуатационных свойств жаростойких чугунов / О.С. Молочкова, Е.В. Петроченко, А.А. Ахметова, Е.Э. Нифонтова // Процессы абразивной обработки, абразивные инструменты и материалы: сборник статей Международной научно-технической конференции Шлифабразив-2014, Волгоград, 09–10 сентября 2014 года. – Волгоград: Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет, 2014. – С. 158-161.

265. Фазовый состав, структура и свойства жаростойких чугунов микролегированных бором / Е.В. Петроченко, О.С. Молочкова, А.А. Ахметова, З.Р. Ахмеева // Повышение качества обучения студентов по материаловедению и технологии конструкционных материалов, Нижний Новгород, 13–17 октября 2014 года. – Нижний Новгород: Типография НТГУ им. Р.Е. Алексеева, 2014. – С. 115-118.

266. Термодинамический анализ процессов взаимодействия компонентов в системе Fe-Sr-Ca-O-C в условиях существования металлического расплава / Г.Г. Михайлов, Г.П. Вяткин, Л.А. Макровец, О.В. Самойлова, И.В. Бакин // Вестник ЮУрГУ. Серия: Металлургия. – 2020. – №4. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/termodinamicheskiy-analiz-protsessov-vzaimodeystviya-komponentov-v-sisteme-fe-sr-ca-o-s-v-usloviyah-suschestvovaniy>.

267. Влияние кальций-стронциевого карбоната на структуру и свойства чугунов / П.А. Молочков, Е.В. Синицкий, М.Г. Потапов, О.С. Молочкова // Литейные процессы. – 2013. – № 12. – С. 134-139.

268. Улучшение структуры и свойств жароизносостойких чугунов за счет обработки их расплавов кальций-стронциевым карбонатом / В.М. Колокольников, Е.В. Петроченко, М.Г. Потапов [и др.] // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования: тезисы докладов 77-й международной научно-технической конференции, Магнитогорск, 22–26 апреля 2019 года. Том 1. – Магнитогорск: Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, 2019. – С. 181-182.

269. Колокольников, В.М. Модифицирующее влияние кальций-стронциевого карбоната на свойства железоуглеродистых сплавов / В.М. Колокольников, О.А. Миронов // Ползуновский вестник. – 2005. – №2-2. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/modifitsiruyuschee-vliyanie-kaltsiy-strontsievogo-karbonata-na-svoystva-zhelezouglerodistykh-splavov> (дата обращения: 14.05.2024).

270. Колокольников, В.М. Металлургические и металловедческие аспекты повышения функциональных свойств литых изделий из белых чугунов / В.М. Колокольников, Е.В. Петроченко // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2014. – № 4(48). – С. 87-98. – EDN SZHXKV.

271. Повышение свойств комплексно-легированных белых чугунов за счет обработки их расплавов кальций-стронциевым карбонатом / В.М. Колокольников, Е.В. Петроченко, А.В. Михайлов, А.А. Ахметова // Международный научно-исследовательский журнал. – 2015. – № 6-1(37). – С. 44-47. – EDN UAVLZH.

272. Повышение свойств жароизносостойкого чугуна рафинированием и модифицированием / В.М. Колокольников, О.А. Миронов, Е.В. Петроченко [и др.] // Литейное производство. – 2007. – № 3. – С. 2-5. – EDN НУТЮКР.

273. Колокольников, В.М. Повышение свойств легированных белых чугунов комплексным воздействием на расплав / В.М. Колокольников, А.С. Гольцов, А.В. Шевченко // Литейное производство. – 2015. – № 2. – С. 2-6. – EDN TJWYBT/

274. Молочкова, О.С. Влияние кальций-стронциевого карбоната и условий охлаждения при затвердевании на структуру и свойства комплексно-легированных белых чугунов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb / О.С. Молочкова // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy. – 2023. – Т. 23, № 4. – С. 46-57. – DOI 10.14529/met230404. – EDN QCPQUM.

275. Колокольников, В.М. Комбинированное влияние добавок бора и условий охлаждения при затвердевании на структуру и свойства комплексно-легированного белого чугуна системы Cr - Mn - Ni - Ti / В.М. Колокольников, Е.В. Петроченко, О.С. Молочкова // Черные металлы. – 2024. – № 2. – С. 39-45. – DOI 10.17580/chm.2024.02.07. – EDN TFSSCF.

276. Молочкова, О.С. Влияние бора и скорости охлаждения при затвердевании на химический состав структурных составляющих комплексно-легированных белых чугунов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti / О.С. Молочкова, Е.В. Петроченко // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy. – 2024. – Т. 24, № 1. – С. 15-22. – DOI 10.14529/met240102. – EDN NYZVRZ.

277. Молочкова, О.С. Основные принципы рационального легирования и модифицирования комплексно-легированных белых чугунов для обеспечения высоких показателей специальных свойств / О.С. Молочкова // Технология машиностроения. – 2023. – № 11. – С. 21-28. – EDN ODJXYU.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акт об использовании в учебном процессе



Акт

об использовании в учебном процессе
 ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический
 университет им. Г.И. Носова»
 результатов диссертационной работы
 Молочковой Ольги Сергеевны

Настоящий акт составлен о том, что результаты диссертационной работы Молочковой Ольги Сергеевны используются в учебном процессе ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова» при подготовке обучающихся по направлениям 22.03.02 «Металлургия», 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» при изучении курсов «Стали и сплавы с особыми химическими и физическими свойствами», «Износостойкие материалы и изделия», «Моделирование и оптимизация свойств материалов и технологических процессов».

Обучающиеся используют полученные в диссертационной работе О.С. Молочковой результаты для проведения цикла научно-исследовательских работ, выполнения выпускных квалификационных работ. Полученные в работе математические зависимости, описывающие связь между химическим составом, твердостью, износостойкостью и жаростойкостью чугунов, кристаллизовавшихся с различными скоростями охлаждения, могут использоваться для выбора и разработки новых жароизносостойких сплавов с высоким уровнем требуемых свойств. Рассмотренные в диссертационной работе основные научные проблемы разработки многофункциональных сложнелегированных белых чугунов, вопросы модифицирования и микрولةгирования чугунов, механизмов кристаллизации в отливках, области применения жароизносостойких сплавов демонстрируют обучающимся возможности использования результатов исследований для решения конкретных практических задач.

Использование результатов диссертационной работы О.С. Молочковой в учебном процессе позволяет расширить и углубить знания обучающихся в области создания новых конструкционных материалов для деталей машин и механизмов, подвергающихся интенсивному изнашиванию и окислению.

Зав. кафедрой «Литейных процессов
и материаловедения», к.т.н., доцент

 Н.А. Феоктистов

Директор института ММиМ, д.т.н., доцент

 А.С. Савинов

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Акты промышленных испытаний

УТВЕРЖДАЮ

Технический директор

ООО «УралЭнергоРесурс»,

кандидат технических наук

С.С. Неугомонов

10 октября 2023 г.



АКТ

Промышленных испытаний элементов анкерной крепи – замка,
изготовленного из белого жароизносостойкого чугуна
ИЧ 220Х18Г4Ю2Б2НТР, микролегированного бором

Настоящий акт составлен по результатам производственных испытаний экспериментальных образцов конус-клиньев, отлитых из белого чугуна марки ИЧ 220Х18Г4Ю2Б2НТР в условиях предприятия ООО «УралЭнергоРесурс». Конус-клин используется в конструкции анкерной крепи с механическим видом закрепления в качестве замка, обеспечивающего несущую способность для закрепления пород в подземных горных выработках.

Клинья работают в режиме повышенных механических нагрузок от разнопеременных напряжений сжатия и растяжения в условиях воздействия сильноагрессивных сред (кислот, щелочей, высокой влажности).

Нормативная величина несущей способности для указанных анкеров составляет 50кН, при этом традиционные марки стали, используемые при изготовлении характеризовались в определенных условиях потерей прочности и коррозионным износом в течении одного-двух месяцев эксплуатации. Применение нового чугуна для данного типа отливок увеличило несущую способность до 90 кН, срок службы более чем в 2 раза и исключило потерю несущей способности в следствии увеличенных физико-механических свойств. При этом достигаемый экономический эффект при изготовлении обеспечил сокращение себестоимости изделия на 30% за счет отсутствия термической обработки чугуна в сравнении с ранее применяемой сталью, а также дополнительный эффект для горнодобывающих предприятий (определить расчетом затруднительно) за счет сокращения количества объемов перекрепки и восстановления анкеров. Также использование данной марки чугуна позволяет осуществить дальнейшее усовершенствование конструкции крепи за счет снижения удельной металлоемкости изделия.

Председатель комиссии

Директор

по перспективному развитию

ООО «УралЭнергоРесурс», канд.техн.наук

И.С. Туркин

Утверждаю

Генеральный директор ООО «БМЗ»

Родькин А.М.

25 января 2008 г.



АКТ

проведения производственных испытаний брони желоба агломерата из опытного чугуна ИЧ 220Х18Г4Ю2Б2НТ

В условиях ООО «Буруктальский металлургический завод (г. Светлый)» проводились производственные испытания экспериментальной брони желоба агломерата, изготовленной из легированного чугуна ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ. Опытная деталь была установлена на агломерационную машину для проведения испытаний.

Проведенными испытаниями установлено, что к моменту планового ремонта агломерационной машины брони из ранее применяемых сплавов, имеют сквозные дыры, диаметром до 190 мм, а бронь, изготовленная из чугуна ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ, оказалась более стойкой к износу при высоких температурах. При этом при начальной толщине брони 100 мм износ (прогар) составлял не более 45 мм в глубину.

Нач. ДАЦ-1

Технолог ДАЦ-1

Казанков А.А.

Гайнцев М.А.



УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ЗАО «Южуралвтормет»
Иванов В.Г.
«18» ноября 2008 года

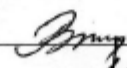
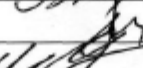
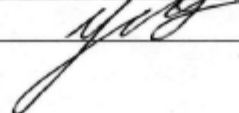
АКТ

Промышленных испытаний колосников спекательных тележек, изготовленных из
комплексно-легированного белого чугуна ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ

Настоящий акт составлен комиссией в составе председателя - Иванова Виталия Геннадьевича и членов комиссии - Пузанковой Ирины Семеновны, Антоненко Андрея Владимировича, Козлова Сергея Анатольевича в том, что со второго квартала 2008 г. в условиях предприятия ЗАО «Южуралвтормет», используются колосники спекательных тележек, изготовленные из нового состава комплексно-легированного белого чугуна ИЧ 220Х18Г4Ю2Б2НТ.

Колосники спекательных тележек работают при температуре до 600 градусов Цельсия и повышенном абразивном износе. В среднем, срок службы колосников из ранее использованной стали составляет 5 месяцев, применение нового состава чугуна для данного типа отливок увеличило срок их службы более чем в 2 раза. Увеличение срока эксплуатации, снижение трудоемкости изготовления колосников (за счет лучших литейных свойств и отсутствия термической обработки чугуна ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ в сравнении с ранее применяемой сталью), а также сокращение количества ремонтов спекательных тележек, позволило спрогнозировать экономический эффект более 2 млн. рублей в год.

Председатель комиссии:  В.Г. Иванов

Члены комиссии:  И.С. Пузанкова
 А.В. Антоненко
 С.А. Козлов

Утверждаю:
 Главный инженер РМЦ
 ОАО «Гайский ГОК»
 Лушников В. П.



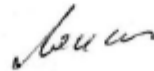
АКТ

Производственных испытаний облицовочных плит тушильных вагонов.

Настоящий акт составлен комиссией в составе: председателя Ляпкина И. Н. и членов Довгопол С. В., Наследова А. Н. в том, что предложенный состав белого износостойкого чугуна ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ, идущий на комплектацию тушильных вагонов для коксохимического производства, значительно продлевает срок эксплуатации облицовочных плит (более чем в два раза) и позволяет сократить количество текущих и капитальных ремонтов самих тушильных вагонов.

Облицовочные плиты, изготовленные из предложенного состава, позволяют сохранять свою работоспособность при температурах до 800 °С, и менее чувствительны к резкому перепаду температур.

Председатель:

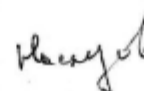


И. Н. Ляпкин

Члены комиссии:



С. В. Довгопол



А. В. Наследов

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Совместное влияние алюминия и ниобия на параметры карбидной фазы (Nb, Ti)C

Образец		Объемная доля карбидов, %	Число карбидов, 1/мм ²	Длина включени й, мкм	Площадь вкл., мкм ²	Расстояние между карбидами, мкм	Максималь ная площадь карбидов, мкм ²
1 Al-1% Nb-3%	Сухая	3,8	1093	6,9	34	122	189
	Сырая	3,95	1017	7,15	39,3	113	144
	Кокиль	6,1	2317	5,7	26,4	64	144
2 Al-2% Nb-2%	Сухая	3,38	1545	4,45	22,4	96	99
	Сырая	4,9	1047	5,2	22	88	102
	Кокиль	5,4	12071	2,1	4,5	28	173
3 Al-3% Nb-1%	Сухая	1,9	709	5,6	27	240	94
	Сырая	1,7	3229	2,4	5,3	99	88
	Кокиль	4,3	2072	5,3	20,9	85	108
4 Al-1% Nb-1%	Сухая	4,5	8256	2,9	6,2	39	173
	Сырая	4,8	5060	4,2	16	62	264
	Кокиль	2,6	1869	4,3	14	111	45
5 Al-2% Nb-3%	Сухая	5,5	6199	4,1	16	44	264
	Сырая	3,63	2085	4,2	18,4	83	119
	Кокиль	5,2	1719	6,4	29,6	87	120
6 Al-1% Nb-2%	Сухая	5,1	3477	4,8	14,7	50	146
	Сырая	4,4	2802	4,9	15,7	66	82
	Кокиль	1,6	1188	4,3	14	144	61
7 Al-2% Nb-1%	Сухая	2,55	1018	5,8	25,3	167	80
	Сырая	3,05	2859	3,66	11,4	79	61
	Кокиль	3,06	1171	5,8	28,2	143	95
8 Al-3% Nb-2%	Сухая	3,72	1081	7,4	34,5	118	256
	Сырая	2,67	1181	5,5	22,6	146	75
	Кокиль	3,2	3008	3,5	10,8	79	171
9 Al-3% Nb-3%	Сухая	3,21	943	6,5	34	150	121
	Сырая	3,43	1109	5,9	33	130	155
	Кокиль	2,99	1411	5,2	21,2	128	130

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Совместное влияние алюминия и ниобия на параметры карбидной фазы (Fe, Cr, Mn)₇C₃

Образец		Объёмная доля карбидов, %	Длина включений, мкм	Площадь включений, мкм ²	Расстояние между карбидами, мкм
1 Al-1% Nb-3%	Сухая	12,9	1,6	2,9	18
	Сырая	17,7	2,5	7,3	13,2
	Кокиль	13	1,5	2,3	8,9
2 Al-2% Nb-2%	Сухая	12	3,0	8,0	22
	Сырая	12,2	2,22	6,2	14,7
	Кокиль	14	1,3	1,6	11
3 Al-3% Nb-1%	Сухая	21,6	3,6	6,9	11
	Сырая	16	1,5	2,6	10
	Кокиль	22,5	2,7	5,8	8,7
4 Al-1% Nb-1%	Сухая	14	2,0	4,3	20
	Сырая	11,6	2,7	6,5	11
	Кокиль	17,4	2,0	5,0	11
5 Al-2% Nb-3%	Сухая	15,3	13,9	16,3	14
	Сырая	22,7	8,8	12,2	8,5
	Кокиль	22,2	2,3	5,5	6,9
6 Al-1% Nb-2%	Сухая	14	3,2	3,8	23
	Сырая	15,5	2,1	6,3	15
	Кокиль	21,3	1,4	2,9	13
7 Al-2% Nb-1%	Сухая	8,2	2,7	7,3	73
	Сырая	23,8	2,1	4,9	50
	Кокиль	9,3	1,8	3,9	27
8 Al-3% Nb-2%	Сухая	15	2,9	7,3	13
	Сырая	15,8	2,3	5,1	12,3
	Кокиль	11	1,6	2,4	11
9 Al-3% Nb-3%	Сухая	11	2,5	5,7	18
	Сырая	9,5	1,9	3,3	16
	Кокиль	9	1,6	2,6	15

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Совместное влияние алюминия и ниобия на свойства комплексно-легированного чугуна марки ИЧ220Х18Г4НТ

Al, Nb, %	Тип формы	K _и , ед.	Твердость (HRC)	Δm^{800} , г/м ² ·ч	HV _{осн} , МПа	HV _{звт} , МПа	Объемная доля MC, %	Объемная доля M ₇ C ₃ , %	L, %
1 Al-1% Nb-3%	Сухая	4,17	50	0,069	-	6242	3,8	12,9	0
	Сырая	3,22	48	0,06	4195	6364,5	3,95	17,7	0
	Кокиль	4,83	49	0,065	-	4746,5	6,1	13	0
2 Al-2% Nb-2%	Сухая	5,2	50	0,033	4550	6896	3,38	12	0
	Сырая	6,23	49	0,022	-	8868	4,9	12,2	0
	Кокиль	6,65	50	0,028	6220	9369	5,0	14	0
3 Al-3% Nb-1%	Сухая	3,55	48	0,0098	5608,5	6042	1,9	21,6	0
	Сырая	3,4	46	0,0145	-	7427	1,7	16	0
	Кокиль	3,7	47	0,0113	-	9062	4,3	22,5	0
4 Al-1% Nb-1%	Сухая	4,99	48	0,0479	3371	6619	4,5	14	0
	Сырая	4,9	50	0,06	-	7416	4,8	11,6	0
	Кокиль	5,4	50	0,05	-	8953	2,6	17,4	0
5 Al-2% Nb-3%	Сухая	3,58	47	0,038	-	7932	5,5	15,3	0
	Сырая	4,19	46	0,033	5326	8955	3,63	22,7	0
	Кокиль	4,0	48	0,03	-	6327	5,2	22,2	0
6 Al-1% Nb-2%	Сухая	5,07	50	0,047	5195	8855	5,1	14	0
	Сырая	5,01	48	0,033	-	8762	4,4	15,5	0
	Кокиль	5,17	49	0,014	-	6375	1,6	21,3	0
7 Al-2% Nb-1%	Сухая	4,75	48	0,065	-	9477	2,55	8,2	0
	Сырая	5,2	48	0,020	-	5425	3,05	23,8	0
	Кокиль	5,3	48	0,028	-	7851	3,06	9,3	0
8 Al-3% Nb-2%	Сухая	4,0	49	0,045	-	6300	3,72	15	0
	Сырая	4,2	48	0,022	-	7328	2,67	15,8	0
	Кокиль	4,2	50	0,024	-	6032	3,2	11	0
9 Al-3% Nb-3%	Сухая	3,69	50	0,053	-	9186	3,21	11	0
	Сырая	4,1	49	0,02	-	7995	3,43	9,5	0
	Кокиль	4,73	50	0,03	6204	8393	2,99	9	0