

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Магнитогорск – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова».

Научный консультант: доктор технических наук, профессор
Колокольцев Валерий Михайлович

Официальные оппоненты: **Банных Игорь Олегович**,
доктор технических наук, ведущий научный сотрудник,
федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова
Российской академии наук, заведующий лабораторией
Конструкционных сталей и сплавов
Макаров Алексей Викторович,
доктор технических наук, профессор, федеральное
государственное бюджетное учреждение науки Институт физики
металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской
академии наук (ИФМ УрО РАН), заведующий отделом
материаловедения
Панов Алексей Геннадьевич,
доктор технических наук, доцент, Набережночелнинский институт
(филиал) федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования «Казанский
(Приволжский) федеральный университет», кафедра материалов,
технологий и качества, профессор

Ведущая организация: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)», г. Челябинск

Защита состоится 22 октября 2024 года в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.324.03 на базе ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», 455000, г. Магнитогорск, пр. Ленина, 38, МГТУ, малый актовЫй зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова» и на сайте <http://www.magtu.ru/>.

Автореферат разослан « » 2024 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Полякова Марина Андреевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Для современного этапа научно-технического развития металлургии и машиностроения характерно стремление к экономичности, экологичности, качеству, надежности и долговечности изделий. Все перечисленные аспекты возможно обеспечить за счет внедрения новых материалов и технологий их получения.

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. Работающие в таких условиях чугуны должны обладать комплексом свойств – высокими износо- и окалинотойкостью, ростоустойчивостью.

Комплексно-легированные белые чугуны (КЛБЧ) обладают повышенными показателями окалинотойкости, ростоустойчивости и износостойкости одновременно, что делает их перспективным материалом. Комплексное легирование создает условия для формирования многофазной структуры, которая состоит из первичных карбидов и дендритов твердого раствора, эвтектик и вторичных карбидов. Эффективность многофазной микроструктуры в сопротивлении окислению и абразивному изнашиванию зависит от морфологии фаз, их количества и химического состава, типа, дисперсности и характера распределения упрочняющей фазы (карбидов первичных, эвтектических и вторичных).

В результате литературного обзора выявили, что существует несколько эффективных методов управления параметрами первичной структуры сплавов для улучшения их механических и эксплуатационных свойств. Одним из таких методов является микролегирование, которое позволяет регулировать химический состав фаз и фазовые превращения в твердом состоянии путем введения небольшого количества активных элементов. Вторым эффективным методом является модифицирование, которое позволяет изменить морфологию и размеры избыточных и эвтектических фаз в сплаве, влияя на весь спектр свойств. Третьим эффективным методом является применение режимов регламентированного теплоотвода при кристаллизации. Это подразумевает контролируемое охлаждение сплава, что позволяет получить рациональное распределение фаз и структурных составляющих. Комбинированное применение всех этих методов позволяет создавать сплавы с уникальными свойствами, которые удовлетворяют требованиям различных промышленных отраслей.

Постановка цели и задач настоящего исследования основывалась на имеющихся к началу работы достижениях в области создания КЛБЧ и была направлена на дальнейшее развитие представлений и принципов создания литых материалов с композиционным и дисперсионным упрочнением.

Цель работы – установление закономерностей влияния химического состава и температурных режимов охлаждения металла при затвердевании на структурно-фазовое состояние, механические и специальные свойства и разработка на этой основе принципов создания литых жароизносостойких белых чугунов с высоким комплексом свойств.

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. Установить закономерности влияния химического состава, модифицирования, микролегирования, температурно-временных режимов охлаждения сплавов в литейной форме на структуру, фазовый состав, механические и специальные свойства комплексно-легированных белых чугунов.
3. Определить закономерности формирования оксидных слоев, образующихся на поверхности КЛБЧ в процессе испытаний 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.

Для решения поставленных задач исследования была использована совокупность методов, включающая определение химического и фазового состава чугунов, структурных составляющих и оксидных слоев. Металлографические исследования микроструктуры сплавов проводили на оптических и растровых электронных микроскопах.

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». Количественный анализ дендритов твердого раствора осуществляли в соответствии с

методикой «Анализ дендритной структуры. Определение расстояния между осями второго порядка», эвтектики в соответствии с методикой «Определение доли эвтектики в сплавах». Автоматизированную обработку результатов измерения микротвердости на приборе ПМТ-3 проводили на промышленной системе обработки и анализа изображений Thixomet Standart.

Испытания на окалиностойкость, ростоустойчивость и износостойкость проводили по методикам, регламентированными ГОСТами. Твердость образцов по Роквеллу (HRC) определяли в соответствии с ГОСТ 9012-59.

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 M₇C₃. Окалиностойкость зависит не только от химического состава сплава, но и от условий охлаждения металла в форме, т.к. изменение скорости охлаждения при затвердевании влияет на количество и плотность эвтектики, химический состав металлической основы, карбидов и эвтектики.

2. Показаны возможности повышения специальных свойств сплавов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti путем дополнительного легирования ниобием и алюминием, микролегирования бором и модифицирования кальций-стронциевым карбонатом вследствие повышения структурно-фазовой стабильности сплавов в результате вторичного твердения в литейной форме и образования на поверхности отливок оксидных пленок типа шпинели и хромата стронция SrCrO₄.

3. Установлено, что дополнительное легирование ниобием и алюминием приводит к формированию двухфазной аустенитно-ферритной структуры металлической основы. Наличие феррита отрицательно влияет на уровень специальных свойств чугунов, его количество ограничено не более 15-19%. При заливке чугунов в сухую песчано-глиняную форму количество алюминия не должно превышать 2%, а при заливке в кокиль – 2,5%; количество ниобия 1,5-2,0% при заливке в сухую ПГФ и 3,0% – при заливке в кокиль.

4. Получены математические зависимости, описывающие связь 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.

5. Установлена структурно-наследственная связь оксидных слоев с распределением легирующих элементов в поверхностном слое и первичной литой структурой сплавов. Показано, что структура оксидной пленки повторяет исходную структуру чугуна, состав оксидной пленки существенно зависит от химического состава структурных составляющих сплава.

6. Получены новые научные данные о влиянии бора на структуру и свойства КЛБЧ. Микролегующее 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.

7. Установлено, что обработка чугунов кальций-стронциевым карбонатом повышает специальные свойства жароизносостойких чугунов. Повышение износостойкости сплавов происходит за счет увеличения объемной доли карбидной фазы. Окалиностойкость 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.

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 окалиностойкость; ростоустойчивость равна 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: окалиностойкости, ростоустойчивости, износостойкости и твердости сплавов.

3. Выявлено, что максимальные износостойкость, окалиностойкость 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;

– 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 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 (Приложение А).

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 ряда 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, микрорентгеноспектрального анализа, 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 плавов чугунов разработанных составов и

использованием их для производства 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 Шлифаобразив-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 металлургов-термистов «Актуальные проблемы физического материаловедения сталей и сплавов» (Магнитогорск, 2018 г.); Международная научно-практическая конференция «Современные проблемы и направления развития материаловедения 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 материаловедения 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.).

Публикации. Основное содержание диссертации отражено в 42 публикациях, из них 12 статей в журналах из Перечня рецензируемых научных изданий ВАК РФ, 4 статьи проиндексированы в наукометрических базах Scopus и Web of Science, в других изданиях – 23 работы. Получен 1 патент на новый состав белого жаропрочного чугуна. Опубликовано 2 монографии.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и приложений, изложена на 226 страницах, список литературы содержит 275 источников.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении подчеркивается актуальность темы исследования, а также сформулированы цель и задачи диссертационной работы. Представлена научная новизна полученных результатов и обоснована их практическая значимость. Изложена информация о степени достоверности работы, личном вкладе автора и апробации результатов исследований.

В первой главе рассмотрено современное состояние и основные научные проблемы разработки и применения многофункциональных сложнлегированных белых чугунов. Проведен анализ факторов, определяющих высокий комплекс механических и специальных свойств

чугунов. Освещены вопросы модифицирования и микролегирования чугунов, механизмов кристаллизации в отливках. Указаны основные факторы, определяющие использование комплексно-легированных белых чугунов для изготовления литых деталей специального назначения, области применения этих сплавов. На основании анализа литературных данных разработана схема влияния металлургических факторов на композиционную структуру КЛБЧ, а именно морфологию и тип эвтектик, морфологию первичных, эвтектических и вторичных карбидов, тип металлической основы и химический состав структурных составляющих.

Во второй главе изучены зависимости, характеризующие влияние химического состава сплава и условий охлаждения при кристаллизации на химический состав фаз и структурных составляющих, морфологию и тип эвтектик, тип металлической основы, морфологию первичных, эвтектических карбидов, твердость, износостойкость, окалинность и ростоустойчивость сплавов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti.

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. Верхние и нижние границы содержания элементов были следующие: 1,9 и 2,5% С; 3,5 и 5,0% Mn; 15,0 и 19,0% Cr; 0,4 и 1,0% Ni; 0,2 и 0,6% Ti. Было отлито 9 составов опытных чугунов в 3 типа литейных форм: сухую и сырую ПГФ и чугунный кокиль. В таблице 1 приведен химический состав опытных образцов.

Таблица 1 – 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

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 M_7C_3 . В состав комплексного карбида (Cr, Fe, Mn, Ti) $_7C_3$ входит титан в количестве 0,29-0,8%. 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 $\gamma+(Cr, Fe, Mn, Ti)_7C_3$ (рисунок 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.

Результаты изучения механических свойств опытных чугунов (твердость (HRC), микротвердость металлической основы ($HV_{осн}$) и эвтектики ($HV_{эвт}$)), а также специальных свойств (износостойкость (Ки), окалиностойкость (Δm^{800}), ростоустойчивость (L)) приведены в таблице 2. Проведен количественный металлографический анализ карбидных фаз, эвтектики и дендритов аустенита.

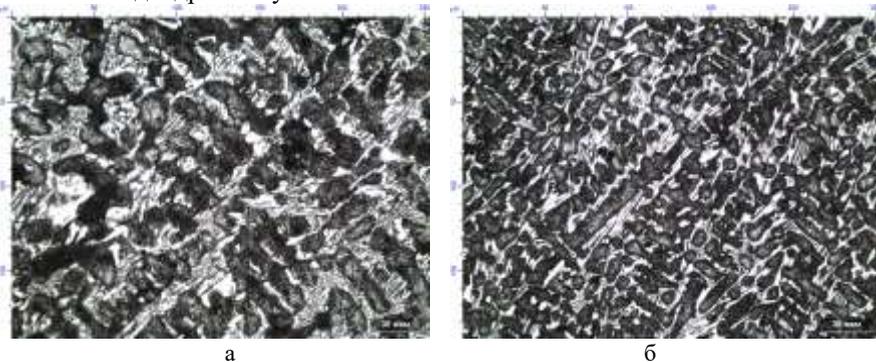


Рисунок 1 – Микрофотографии опытных чугунов, залитых в ППФ (а) и кокиль (б), $\times 500$

Таблица 2 – Свойства исследуемых комплексно-легированных белых чугунов в зависимости от скорости охлаждения

Номер состава	Ки, 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 ППФ/сырая ППФ/кокиль.

Методами количественного микрорентгеноспектрального анализа и рентгеновского картирования выявлено распределение элементов в локальных участках структурных составляющих чугунов. При повышении содержания хрома в сплаве снижается температура начала кристаллизации первичных карбидов TiC. Влияние увеличения скорости охлаждения при затвердевании (от сухой ППФ к кокилю) на окалиностойкость связано с изменением химического состава карбидов (Cr, Fe, Mn, Ti)₇C₃, а также

изменяется количественное соотношение 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. Одновременное увеличение скорости охлаждения при кристаллизации и содержания хрома в сплаве приводят к снижению температуры кристаллизации карбидов типа M_7C_3 , изменяются температурно-временные условия кристаллизации, в результате изменяется химический состав карбидов 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 увеличивается 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 доля 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. Объемная доля карбидов в эвтектике в образцах, залитых в сухую ПГФ, составляет 17–29%, средний размер карбидов 4,2–5,7 мкм, максимальный размер 251–1321 мкм, микротвердость карбидов $(Fe, Cr, Mn, Ti)_7C_3$ 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 увеличивается 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.

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 системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti (рисунок 2). Аналогичные схемы приведены в тексте диссертации для всех систем легирования.

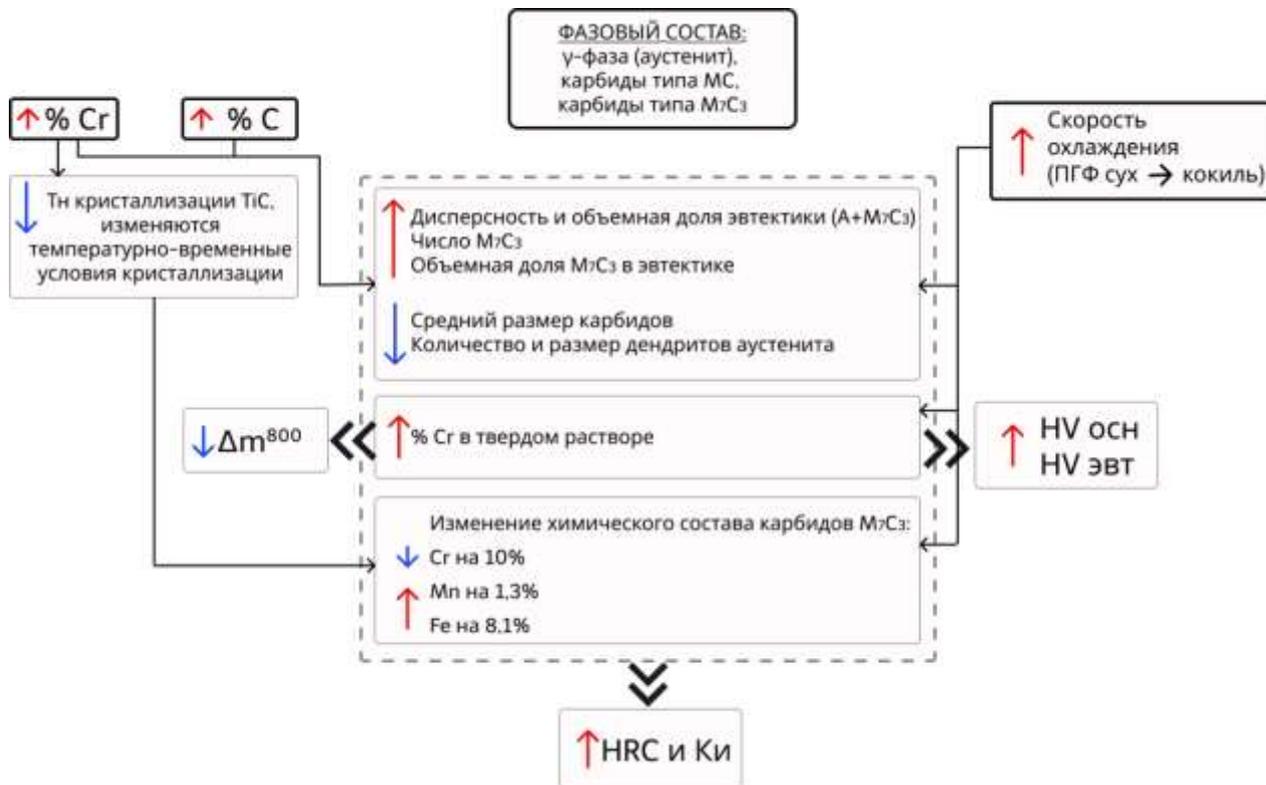
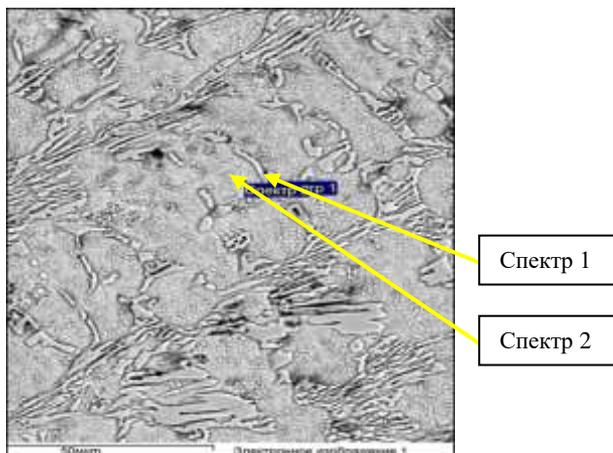


Рисунок 2 – Схема закономерностей формирования структуры и свойств в зависимости от условий охлаждения при затверждении и химического состава сплавов Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti

Распределение элементов по глубине слоев определяется составом сплава и условиями охлаждения. При содержании в чугунах 15% хрома в оксидном слое его концентрация около 15%. На поверхности таких чугунов формируется неплотная рыхлая оксидная пленка, что приводит к увеличению общей толщины оксидных слоев до 60-90 мкм 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 составляет до 35%. В результате на поверхности образуется плотная сплошная оксидная пленка, толщина пленки уменьшается до 0,7–10,0 мкм, 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. Наружный слой представляет собой оксид типа Me_2O_3 , внутренний – фаза типа Me_3O_4 . Металлическая часть оксидов кроме железа содержит также хром, марганец, никель. Внешний слой обогащен марганцем до 25–35%, внутренний хромом – до 35%.

В металлической основе в результате выдержки при 800°C образовались частицы карбидов M_{23}C_6 (рисунок 3), 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 3 – Вторичные карбиды в структуре чугунов и химический состав карбидов $(\text{Cr, Fe, Mn})_7\text{C}_3$ (спектр 1) и аустенита (спектр 2)

Методом микрорентгеноспектрального анализа было определено распределение элементов в локальных участках окисленной поверхности. Первичная литая структура чугунов при одном и том же химическом составе сильно влияет на строение оксидных слоев (рисунок 4). 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 4). 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, окалинстойкость 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. Оксидная пленка повторяет структуру сплава, в ней присутствуют участки пластинчатой формы, они наследуют структуру эвтектики, также есть участки, соответствующие дендритам твердого раствора.

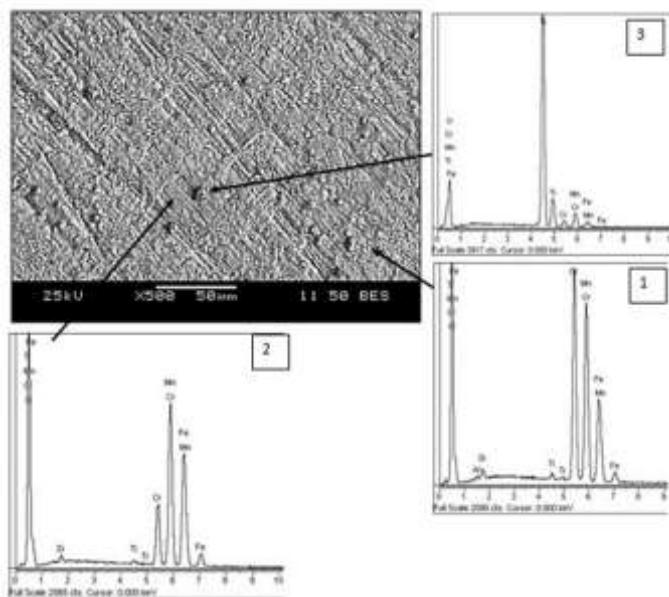


Рисунок 4 – Микроструктура поверхности оксидного слоя и МРСА фрагментов полей зрения, мас. %:

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

После обработки результатов дробного факторного эксперимента получили адекватные математические зависимости свойств экспериментальных сплавов от химического состава. 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→Cr→Mn→Ti→Ni; 0,75 0,13 0,05 0,04 0,03	C→Cr→Ni→Mn→Ti; 0,41 0,17 0,16 0,14 0,11	C→Mn→Cr→Ti→Ni; 0,42 0,2 0,14 0,13 0,12
б) C→Cr→Ti→Mn→Ni; 0,72 0,15 0,08 0,045 0,043	Cr→Ti→C→Mn→Ni; 0,34 0,2 0,16 0,15 0,14	C→Cr→Ni→Ti→Mn; 0,34 0,22 0,19 0,16 0,1
в) Cr→C→Ni→Mn→Ti; 0,45 0,19 0,17 0,12 0,08	Cr→Mn→Ti→C→Ni; 0,27 0,26 0,25 0,21 0,02	Cr→Ti→Ni→Mn→C; 0,52 0,2 0,15 0,065 0,06
г) Ni→Ti→Mn→Cr→C; 0,33 0,23 0,2 0,12 0,11	Ti→Ni→Cr→Mn→C; 0,28 0,22 0,18 0,17 0,16	

Оптимизацию химического состава проводили с помощью метода круглого восхождения. Для этого использовали математические зависимости, полученные при проведении ДФЭ. 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 Мн; 18,0–19,0 Сr; 1,0–1,2 Ni; 0,4–0,5 Ti (ИЧ220Х18Г4НТ). При этом оптимальный состав должен содержать технологическую добавку Si 0,4–0,6%. Проведен количественный анализ карбидной фазы и дендритов твердого раствора. Свойства чугуна оптимального состава представлены в таблице 3.

Таблица 3 – 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

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 междуветвях дендритов аустенита.

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

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 (рисунок 5). 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. При заливке чугунов в кокиль происходит повышение твердости и износостойкости. Это можно объяснить тем, что растет дисперсность и объемная доля аустенитохромистокарбидной эвтектики: снижаются площадь, длина карбидов и расстояние между ними; объемная доля карбидов увеличивается, снижаются количество и размеры дендритов первичного аустенита.

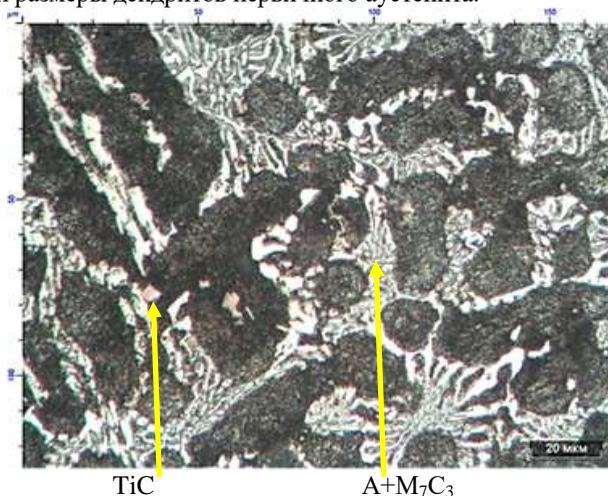


Рисунок 5 – Двойная эвтектика $A+M_7C_3$ розеточного строения и карбонитриды титана $Ti(C, N)$

В эвтектических карбидах присутствует титан, с ростом скорости охлаждения его количество увеличивается в 2,8 раза, это повышает микротвердость эвтектики. 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. 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.

Оксидная пленка покрывает всю поверхность металла и имеет различную толщину, средняя толщина пленки 20,4 мкм. 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.

В третьей 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-Al, Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Nb, Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb.

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 , снижает 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.

В результате проведенных исследований установлено, что с повышением содержания алюминия от 1 до 3% окалиностойкость сплавов возрастает в 2-3 раза. Наилучшие механические и специальные свойства – у чугуна с содержанием алюминия 2,5%, потому что снижение концентрации Al приводит к падению окалиностойкости, а введение 3% Al увеличивает рост чугуна.

С помощью рентгеновского картирования выявлены концентрационные неоднородности в различных участках оксидной пленки, образовавшейся на чугунах. В участках, соответствующих дендритам аустенита, содержание Al более 20%, Mn около 6%, Cr 6%, формируется плотная сплошная оксидная пленка. Поверхность оксидного слоя, соответствующая участкам эвтектики, обогащена Mn, его содержится более 30%, Al около 10%, Cr 6%. На этих участках оксидная пленка рыхлая. Таким образом, можно сделать вывод о том, что окалиностойкость является структурно-чувствительным свойством.

Изменение скорости охлаждения при затвердевании (заливка в разные типы форм) значительно влияет на параметры структуры, химический состав металлической основы, карбидов и эвтектики, образование концентрационных и структурных неоднородностей. Жаростойкость и износостойкость являются структурно-чувствительными свойствами, поэтому, варьируя условия охлаждения в литейной форме, можно эффективно управлять структурно-фазовым состоянием, химическим составом фаз, а, значит, и комплексом свойств чугунов. Так, при повышении скорости охлаждения в процессе кристаллизации степень легированности твердого раствора увеличивается, что вызывает рост окалиностойкости сплавов. Показатель окалиностойкости Δm^{800} уменьшается в среднем в 1,6-3,3 раза.

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 жаропрочности и износостойкости. Дополнительное легирование хромомарганцевого чугуна ниобием обеспечивает значительный эффект дисперсионного упрочнения сплава.

Установлено, что при легировании ниобием металлическая основа чугунов становится двухфазной. Фазовый состав чугунов представляет собой α -фазу (феррит) и γ -фазу (аустенит), комплексные карбиды типа M_7C_3 и карбиды типа MC. При увеличении содержания Nb доля феррита в металлической основе чугунов увеличивается от 8 до 37% для чугунов, залитых в сухую ПГФ, и от 8 до 12% для чугунов, залитых в кокиль. Увеличение скорости охлаждения в литейной форме (заливка в кокиль) стабилизирует аустенит, его доля составляет 88-92%. Структура сплавов состоит из карбидов (Nb, Ti)C, избыточных дендритов аустенита, аустенитохромистокарбидной эвтектики и вторичных карбидов типа M_7C_3 .

Ниобий как сильный карбидообразующий элемент связывает углерод в стойкие карбиды, снижает количество карбидов хрома. Повышение количества ниобия в сплаве вызывает уменьшение объемной доли карбидов типа M_7C_3 в 1,6-3,1 раза, а объемная доля карбидов типа MC увеличивается в 1,5 раза в чугунах, залитых в ПГФ, и в 3,0 раза при заливке сплава в кокиль.

Содержание хрома в металлической основе увеличивается с ростом количества Nb, вводимого в чугуны.

Выявлен эффект дисперсионного твердения чугунов в литейной форме при совместном легировании ниобием и хромом чугунов. При охлаждении в твердом состоянии образуются дисперсные частицы карбидов M_7C_3 , в результате при температурах испытания не происходит деградация структуры, ростоустойчивость увеличивается.

Наилучшим комплексом специальных свойств обладает чугун, содержащий 1,5% Nb, износостойкость у этого чугуна повысилась в 1,2 раза по сравнению с базовым чугуном ИЧ220Х18Г4НТ, а окалиностойкость увеличилась в 2 раза. Рост равен нулю для чугунов, залитых в сухую ПГФ, и составляет 0,09% для чугунов, залитых в сырую ПГФ. Раздельное легирование чугунов алюминием и ниобием не позволило одновременно достичь высоких показателей окалиностойкости, ростоустойчивости и износостойкости. Алюминий существенно повышает окалиностойкость исследуемых сплавов, при этом снижает износостойкость и ростоустойчивость.

Ниобий при содержании 1,5% повышает износостойкость, ростоустойчивость равна нулю, но окалиностойкость 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. После завершения кристаллизации в чугунах формируется структура, состоящая из карбидов (Nb, Ti)C, избыточных дендритов твердого раствора, эвтектики и вторичных карбидов (Fe, Cr, Mn) $_7C_3$ (рисунок 6). 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 (ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ).

Провели испытания чугуна ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ на жаростойкость, изучили микроструктуру, формирующуюся в процессе этих испытаний, фотографии представлены на рисунке 6.

Совместное легирование алюминием и ниобием способствует одновременному повышению жаростойкости и износостойкости. Износостойкость растет за счет увеличения объема 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. 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 (рисунок 7).

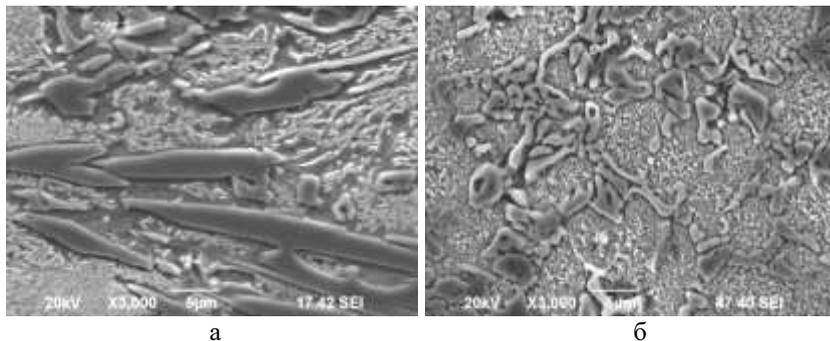


Рисунок 6 – Микроструктура чугуна оптимального состава (ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ), легированного 2% Al и 2% Nb, залитого:
а – в сухую ПГФ; б – в кокиль

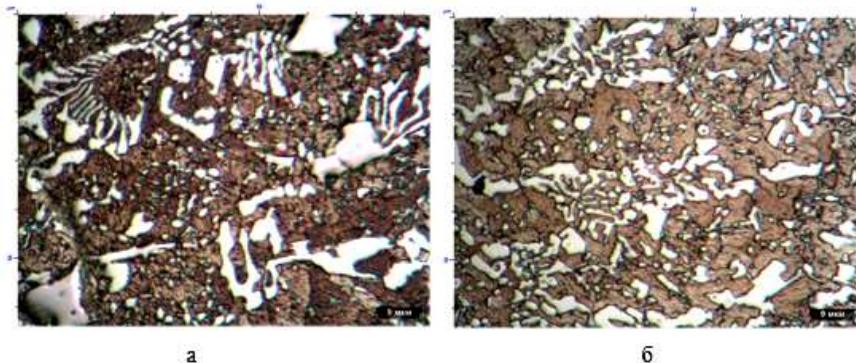


Рисунок 7. Микроструктура чугуна ИЧ 220Х18Г4Ю2Б2НТ:
а – до испытания на окалиностойкость; б – после испытания, $\times 1000$

Проанализировали химический состав по глубине оксидных слоев, локальный химический состав различных участков окисленной поверхности и определили распределение элементов по глубине оксидных слоев. В поверхности оксидной пленки содержание хрома составляет около 10%, начиная с глубины 5 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 1,5 мкм. Содержание железа увеличивается с 10% на поверхности слоя до 65%, начиная с глубины слоя 1 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 окалиностойкость сплавов. Вся поверхность образцов после испытаний на окалиностойкость покрывается оксидной пленкой, которая имеет различную толщину: средняя толщина пленки 8,8 мкм, минимальная толщина 0,5-1,2 мкм (рисунок 8).

Жаростойкость и износостойкость являются структурно-чувствительными свойствами: топография окисленной поверхности и толщина оксидной пленки, ее химический состав обусловлены структурно-фазовым состоянием и химическим составом фаз сплава. Так, в участках, соответствующих дендритам аустенита, Al содержится более 24%, поэтому пленка, образовавшаяся на этих участках, тонкая из-за высокого содержания алюминия в ней. Поверхность оксидного слоя, которая соответствует эвтектике, обогащена Mn, его содержится более 65%. В участках, соответствующих эвтектике, пленка рыхлая, и толщина ее увеличивается.

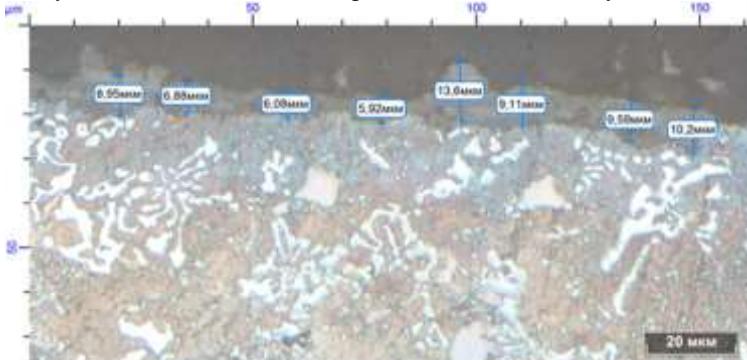


Рисунок 8 – Толщина оксидной пленки чугуна ИС220Х18Г4Ю2Б2НТ

В результате обработки данных эксперимента получили адекватные математические зависимости твердости (HRC), окалиностойкости (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) $_7C_3$ - (V_2); длины карбидов (L_K); размера карбидов (A_K) и расстояния между карбидами (ΔL_K).

$$K_{и} = 1,2088 + 1,4879HV_{эвт} - 1,6187V_1 - 0,03V_2 - 0,3449L_{к} + 0,1240A_{к} + 0,0794\Delta I_{к} - 0,0952HV_{эвт}^2 + 0,2421V_1^2 - 0,0009V_2^2 + 0,0438L_{к}^2 - 0,0112A_{к}^2 - 0,0009\Delta I_{к}^2 \quad (1)$$

$$F_{табл.} = 3,81, F_{расч.} = 7,4$$

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

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

$$HRC = 39,8123 + 0,9250HV_{эвт} + 1,8056V_1 + 0,7391V_2 - 0,3653L_{к} - 0,4023A_{к} - 0,1375\Delta I_{к} - 0,0490HV_{эвт}^2 - 0,1754V_1^2 - 0,0305V_2^2 - 0,0172L_{к}^2 + 0,0440 A_{к}^2 + 0,0014\Delta I_{к}^2 \quad (3)$$

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

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:

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

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

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

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

$$HRC: \Delta I_{к} \rightarrow V_1 \rightarrow HV_{эвт} \rightarrow V_2 \rightarrow A_{к} \rightarrow L_{к}.$$

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

Не только химический состав сплавов, но и параметры микроструктуры оказывают существенное влияние на окалиностойкость, износостойкость и твердость. 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.

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, доля аустенита увеличивается.

На основании комплекса проведенных исследований предложен рациональный состав жароизносостойкого чугуна при следующем соотношении 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 (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.

В четвертой главе определено 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.

Существенного повышения механических и специальных свойств сплавов этих систем можно добиться за счет микролегирования и модифицирования. Важным достоинством данных методов является то, что при их использовании практически не изменяется технология получения сплавов. В связи с имеющимися потребностями в жароизносостойких сплавах, предназначенных для литых 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.

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).

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 9).

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 $A+(Fe, Cr, Mn)_7C_3$. Далее происходит вторичная кристаллизация при охлаждении в литейной форме с образованием вторичных карбидов $(Fe, Cr, Mn)_7C_3$.

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, то 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.

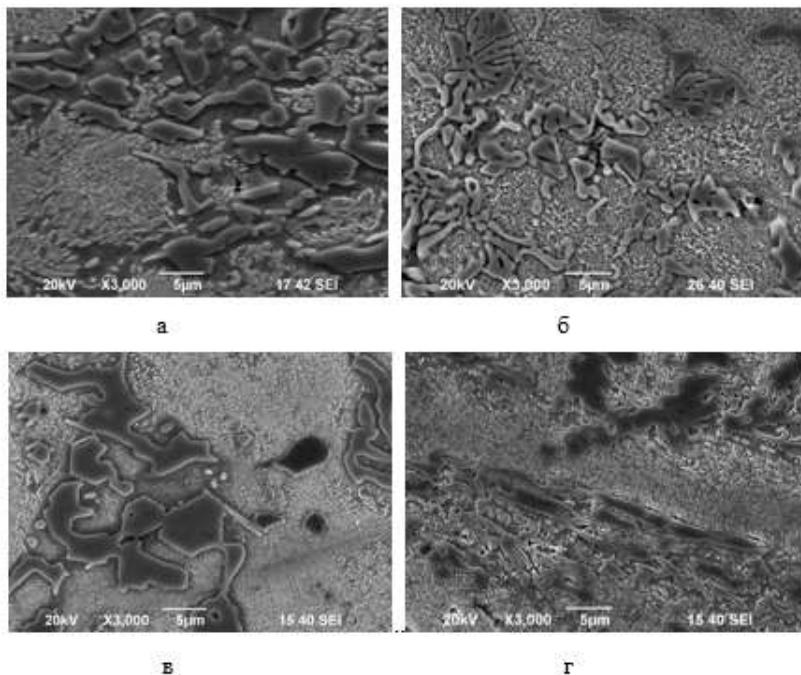


Рисунок 9 – Микроструктура модифицированных чугунов ИЧ220Х18Г4НТ:
 а – 0,0054% В, сухая ПГФ; б – 0,0058% В, кокиль;
 в – 0,032% В, сухая ПГФ; г – 0,036% В, кокиль

Провели количественный металлографический анализ первичных, эвтектических карбидов и дендритов аустенита, определили параметры структурных составляющих сплавов. Бор влияет на параметры первичных и эвтектической структур: от 1,11-1,33 до 6,7-7,8% возрастает объемная доля карбидов МС, 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. При введении бора в чугун оптимального состава (ИЧ220Х18Г4НТ) объемная доля эвтектических карбидов М₇С₃ 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) уменьшается 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. Исследования морфологии эвтектики и эвтектических карбидов показали, что увеличение количества бора способствует уменьшению размеров эвтектических карбидов и эвтектических колоний и росту их количества во всех типах форм.

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 мкм^2 (сухая ПГФ), с 95 до 1,78 мкм^2 (кокиль), так как бор действует в качестве модификатора второго рода, оседая на границах растущих дендритов, что сдерживает их рост. Дендриты начинают представлять собой отдельные изолированные равномерно распределенные объемы, окруженные эвтектикой, что подтверждается работами Petrovic S.T., Markovic S., Pavlovic Z.A. Существенно уменьшается длина и ширина дендритов при заливке сплавов в кокиль, происходит измельчение всех структурных составляющих.

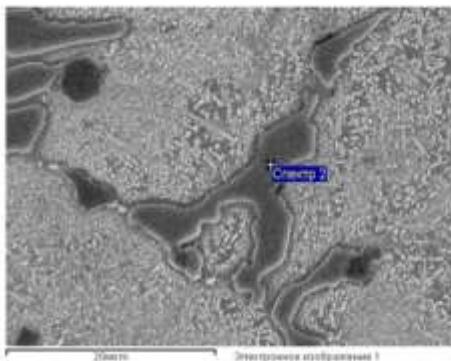
Особенность влияния бора состоит в том, что он воздействует на количество, размеры и форму структурных составляющих белых чугунов, их фазовый и химический состав, а также на превращения в твердом состоянии.

По результатам проведенных исследований установлено, что бор в основном растворяется в карбидной фазе (рисунок 10) 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.

Показано, что при добавках бора к чугуну оптимального состава (ИЧ220Х18Г4НТ) происходит дисперсионное твердение в форме, заключающееся в выделении вторичных карбидов типа M_7C_3 из твердого раствора при охлаждении в литейной форме в твердом состоянии.

Модифицирование бором в количестве 0,02% привело к улучшению окалиностойкости в 3 раза, ростоустойчивость сплавов повысилась на 30%, так как при температурах испытаний не наблюдается деградация структуры, 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 ППФ 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 от 1,11-1,33 до 6,7-7,8%.



Элемент	Весовой %
B	13.60
Ti	0.49
Cr	29.74
Mn	3.88
Fe	23.48

Рисунок 10 – Фотография микроструктуры чугуна ИЧ220Х18Г4НТ с 0,0032% В, сухая ППФ и химический состав карбидов типа M_7C_3

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 11.

Последующими исследованиями было установлено влияние добавок бора и условий охлаждения сплавов в литейной форме на фазовый состав чугунов системы C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb, химический состав фаз, структуру и параметры структурных составляющих. Аналогичная схема для сплавов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb-B представлена в тексте диссертации.

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что после добавления бора изменился фазовый состав металлической основы с двухфазной (α - и γ -фазы) на полностью однофазную (γ -фаза). Структура модифицированных чугунов состоит из комплексных карбидов титана и ниобия, дендритов аустенита, эвтектики и вторичных карбидов NbC.

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, вследствие чего твердый раствор обогащается ниобием. Микрорентгеноспектральные исследования показали, что первичные карбиды являются комплексными (Ti, Nb, Cr, Fe)₃C, добавки бора изменяют химический состав карбидов: снижается содержание ниобия с 44 до 2%, увеличивается содержание титана в карбидах с 24 до 65%.

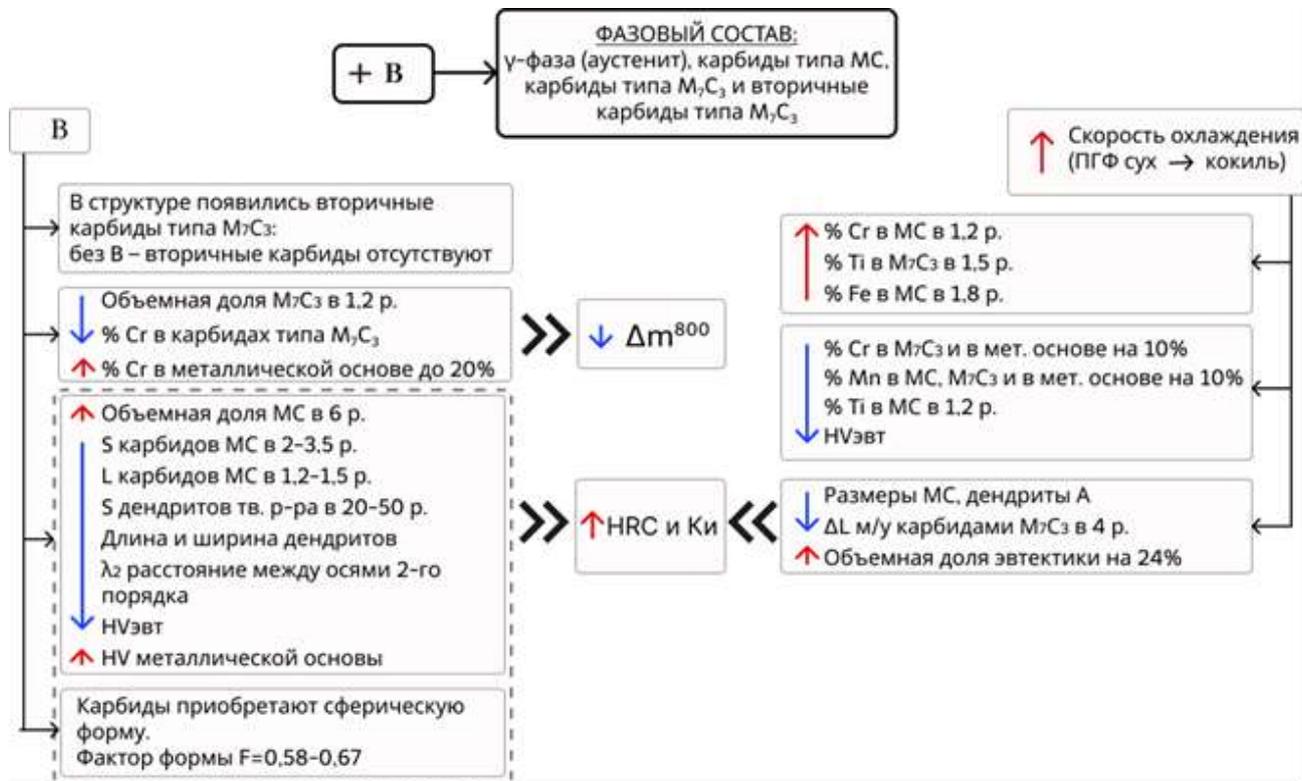


Рисунок 11. Схема закономерностей формирования структуры и свойств КЛБЧ системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-V в зависимости от условий охлаждения при затвердевании и химического состава сплавов

Методами количественной металлографии исследованы параметры первичных фаз – карбидов MC и дендритов твердого раствора - фактора формы F, который является критерием компактности, дисперсность дендритной структуры δ , объемная доля дендритов V, расстояние между осями дендритов второго порядка λ_2 , размеры дендритов (средние площадь S, длина ℓ , ширина β). Применение предлагаемых характеристик (параметров) позволило 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, а также установить количественные соотношения степени модифицирования с условиями кристаллизации. Определено, что скорость охлаждения эффективнее влияет на параметр ℓ (15,9-78,9%) и на параметр β (3,91-75,7%). На фактор формы влияние бора сильнее, степень модифицирования параметра F при добавке 0,02% В равен 47%. Степень влияния скорости охлаждения на параметр F без добавок бора составляет 7,7%. Также было показано, что с увеличением скорости охлаждения при затвердевании снижается влияние бора на параметры дендритной структуры и карбидных фаз.

Сделано заключение, что 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 C и Cr в карбидной фазе. Металлическая основа обогащается хромом и повышается окислостойкость сплавов. Повышение специальных свойств достигается при добавке бора 0,02%: для сплавов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb-B износостойкость повышается на 15%, окислостойкость на 17-47%, твердость в среднем на 12%, рост равен нулю. При содержании бора более 0,03 произойдет огрубление структуры вследствие эффекта «перемодифицирования».

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. 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 срок службы более чем в 2 раза и исключило потерю несущей способности вследствие повышенных специальных 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 за счет сокращения количества объемов перекрепки и восстановления анкеров.

В пятой главе изложены результаты модифицирования кальций-стронциевым карбонатом сложнелегированных белых чугунов систем Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti и Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb. 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 ИЧ220Х18Г4НТ и их же, дополнительно легированных алюминием и ниобием в количестве 2% каждого (ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ).

Лучшей окалиностойкостью 0,02 г/м²ч обладают чугуны ИЧ220Х18Г4НТ, обработанные карбонатом 5 кг/т, залитые в сухую ПГФ, при заливке в кокиль - 0,03 г/м²ч. 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 повышается 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 4. Выявлено, что в результате дополнительного легирования происходит более эффективное повышение всех специальных свойств по сравнению с обработкой карбонатом чугунов оптимального состава. Например, при заливке чугунов в кокиль износостойкость у базового состава составляет 5,0 ед., при его обработке карбонатом – 5,2 ед., а при легировании алюминием и ниобием – 6,65 ед. Максимальная окалиностойкость (показатель окалиностойкости Δm^{800} равен 0,07 г/м²·ч) наблюдается у чугунов базового состава, залитых в кокиль; после обработки карбонатом в количестве 5 кг/т окалиностойкость возрастает в 2,7 раза у сплавов, залитых в сухую ПГФ (показатель окалиностойкости Δm^{800} равен 0,026 г/м²·ч). При легировании алюминием и ниобием окалиностойкость повышается в 3,2 раза для чугунов, залитых в сырую ПГФ (показатель окалиностойкости 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. Ростоустойчивость равна нулю для сплавов, легированных алюминием и ниобием.

Таблица 4 – Специальные свойства чугунов в зависимости от скорости охлаждения при кристаллизации и химического состава

Образец	Тип формы	Специальные свойства		
		К _н , ед.	Δp^{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	-

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 M₇C₃ 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 M₇C₃.

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 M₇C₃ от 8 до 4,15-5,6 мкм² для сплавов, залитых в сухую ПГФ и от 1,6 до 0,4-5,8 мкм² в кокиль, карбидов MC от 22,4 до 12-18 мкм² – сухая ПГФ, от 4,5 до 2,05-3,4 мкм² – кокиль), а также с увеличением общей доли карбидной фазы. По результатам исследования выявили, что для достижения максимальной окалиностойкости (показатель окалиностойкости Δp^{800} равен 0,014 г/м²·ч) необходимо обрабатывать сплавы карбонатом в количестве 5 кг/т, заливку производить в сухую песчано-глинистую форму или кокиль.

Ростоустойчивость у всех сплавов равна 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. 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 12. По фотографиям видно, что микроструктура сплава после испытаний на окалиностойкость не изменилась. При температурах испытаний не происходит выделение 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 (рисунок 13).

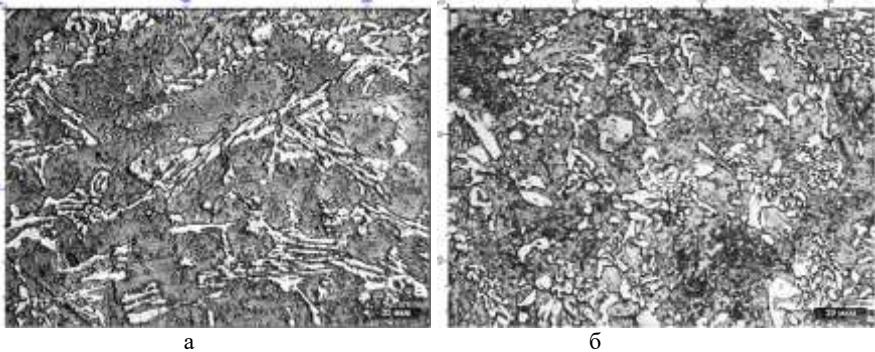


Рисунок 12 – Микроструктура чугуна с добавкой 5 кг/т $(\text{Ca},\text{Sr})\text{CO}_3$, залитого в сухую ПГФ: а – до испытаний; б – после испытании на окалиностойкость

У литого сплава в карбиде $(\text{Nb}, \text{Ti})\text{C}$ содержание титана составляет 17,47%, а ниобия – 37,9%. В оксидной пленке, которая образовалась над карбидом $(\text{Nb}, \text{Ti})\text{C}$ (рисунок 13, б – спектр 12), содержание титана 6,5% и ниобия 33,8%. Стронций присутствует в поверхности оксидной пленки, т.к. 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.

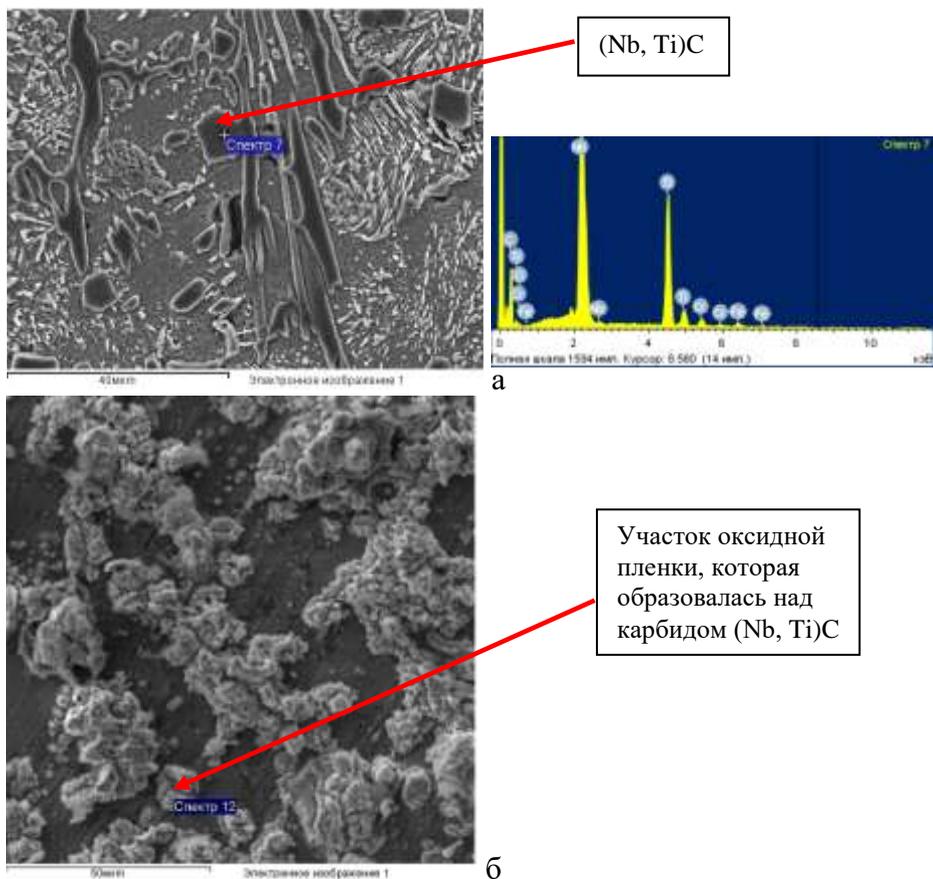


Рисунок 13 – Микроструктура литого чугуна и химический состав карбида (Nb, Ti)C (а) и локальный химический состав оксидной пленки, образовавшейся на карбиде (Nb, Ti)C (б)

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 пленка 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 . **В шестой главе** установлены основные принципы рационального легирования и модифицирования комплексно-легированных белых чугунов для обеспечения высоких показателей специальных свойств. При разработке комплексно-легированных белых чугунов, обладающих высокими

специальными свойствами, целесообразно использовать в качестве основы для легирования систему Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti. Содержание компонентов должно быть следующим, 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. Эти сплавы имеют аустенитную металлическую основу.

Объемная доля карбидов в чугунах уменьшается при добавлении менее 2,0% углерода, что приводит к снижению его износостойкости. При содержании углерода более 2,3% металлическая основа чугуна обедняется хромом, что отрицательно влияет на ростоустойчивость и окалиностойкость. Если хром присутствует в чугунах менее 18%, то карбиды типа M_3C образуются вместе с карбидами M_7C_3 , и содержание хрома в металлической основе уменьшается. Это приводит к образованию продуктов распада аустенита, что неблагоприятно сказывается на жаро- и износостойкости чугуна. Содержание хрома в структуре чугуна, превышающее 19%, приводит к формированию крупных первичных карбидных частиц, что, в свою очередь, отрицательно сказывается на жаро- и износостойкости материала.

При содержании марганца в чугунах менее 3,5% наблюдается снижение устойчивости аустенита. Превышение содержания марганца до 5,0% приводит к обеднению металлической основы чугуна углеродом и хромом, что отрицательно сказывается на специальных свойствах. Введение никеля положительно влияет на формирование устойчивой однофазной аустенитной структуры металлической основы чугуна и повышает его жаростойкость. Кроме того, никель способствует образованию оксидных пленок типа шпинели. Титан способствует переохлаждению расплава, приводит к увеличению эвтектической составляющей в структуре чугунов, как следствие увеличивает его износостойкость за счет образования стойких карбидов типа M_7C_3 и MC. Легирование титаном позволяет устранить столбчатое строение отливок, измельчить дендриты аустенита и эвтектические колонии, а также модифицировать чугун.

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.

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. В работе показано, что модифицирующий эффект бора зависит от скорости охлаждения при затвердевании, и его влияние на параметры структуры снижается с увеличением скорости охлаждения. 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.

Максимальные износостойкость и окалиностойкость у сплавов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti будут обеспечены при обработке карбонатом в количестве 5-6 кг/т. Для сплавов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb рациональное количество вводимого карбоната 3-5 кг/т. Установлен эффект перемодифицирования сплавов при введении кальций-стронциевого карбоната свыше 6 кг/т, который проявляется в огрублении структуры и обеднении твердого раствора легирующими элементами, что приводит к снижению износостойкости и жаростойкости чугунов.

На основании общих принципов легирования предложены целесообразные области практического применения КЛБЧ различных систем легирования, обладающих заданным комплексом специальных свойств.

ВЫВОДЫ

На основании проведенных исследований получены новые теоретические результаты в области разработки комплексно-легируемых 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: толщина стенки, масса и размеры. 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) $_7C_3$; 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. Ростоустойчивость у всех сплавов равна 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.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ

Публикации в изданиях из Перечня ВАК РФ:

1. **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: Металлургия. – 2024. – Т. 24, № 1. – С. 15-22. – DOI 10.14529/met240102.

2. Колокольцев, 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. Колокольцев, Е. В. Петроченко, **О. С. Молочкова** // Черные металлы. – 2024. – № 2. – С. 39-45. – DOI 10.17580/chm.2024.02.07.

3. **Молочкова, О. С.** Воздействие алюминия на жароизносостойкость, химический состав и строение оксидных слоев комплексно-легированных белых чугунов / О. С. Молочкова, Е. В. Петроченко // Технология машиностроения. – 2024. – № 2. – С. 19-25. – DOI 10.34641/ТМ.2024.260.2.011.

4. **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. – DOI 10.34641/ТМ.2023.257.11.084.

5. **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: Металлургия. – 2023. – Т. 23, № 4. – С. 46-57. – DOI 10.14529/met230404.

6. 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.

7. 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. – DOI 10.17073/0368-0797-2019-11-887-893. – EDN LKSQOS.

8. Колокольцев, В. М. Влияние Al на фазовый состав, структуру и свойства жароизносостойкого чугуна системы Cr-Mn-Ni-Ti / В. М. Колокольцев, Е. В. Петроченко, **О. С. Молочкова** // Черные металлы. – 2018. – № 7. – С. 6-11.

9. 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. – P. 11-15. – DOI 10.17580/cisistr.2018.01.02.

10. Колокольцев, В. М. Особенности структуры и свойств жароизносостойких белых чугунов системы Cr-Mn-Ni-Ti / В. М. Колокольцев, Е. В. Петроченко, **О. С. Молочкова** // Черные металлы. – 2016. – № 3(1011). – С. 42-48.

11. Колокольцев, В. М. Влияние химического состава, условий охлаждения при затвердевании на структуру и свойства жароизносостойких комплексно-легированных железоуглеродистых сплавов / В. М. Колокольцев, Е. В. Петроченко, **О. С. Молочкова** // Технология металлов. – 2013. – № 1. – С. 10-14.

12. 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.

Публикации в изданиях, входящих в наукометрические базы Web of Science и Scopus:

13. 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/cisistr.2021.02.10.

14. Kolokoltsev, V. M. Influence of Boron Modifications and Cooling Conditions during the Structural and Phase State Solidification of Heat- and Wear-Resistant White Cast Iron / V. M. Kolokoltsev, E. V. Petrochenko, **O. S. Molochkova** // Steel in Translation. – 2019. – Vol. 49, No. 11. – P. 755-760. – DOI 10.3103/S096709121911007X.

15. Improving the structure and properties of heat and abrasion resistant cast irons by treating them with calcium strontium carbonate / V. M. Kolokoltsev, E. V. Petrochenko, **O. S. Molochkova** [et al.] // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2018. – Vol. 53, No. 5. – P. 986-989.

16. Kolokoltsev, V. M. Influence of complex V, CU, TI and B alloying on structural and phase state, mechanical properties and wear resistance of white cast iron / V. M.

Kolokoltsev, E. V. Petrochenko, **O. S. Molochkova** // CIS Iron and Steel Review. – 2016. – Vol. 11. – P. 23-29. – DOI 10.17580/cisisr.2016.01.04.

Монографии:

17. Литой инструмент из хромистых чугунов. Структура и свойства / А. Н. Емелюшин, **О. С. Молочкова**, Д. А. Мирзаев, Н. М. Мирзаева [и др.]. – Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2016. – 186 с. – ISBN 978-5-9967-0776-8.

18. Износостойкие хромистые чугуны для литого режущего инструмента. Емелюшин А.Н., Петроченко Е.В., **Молочкова О. С.**, Мирзаев Д.А. М.: ФГУП НТЦ «Информрегистр», 2017. № гос. рег. 0321603698.

Охранные документы:

19. Патент № 2777733 С1 Российская Федерация, МПК С22С 37/06. Белый жароизносостойкий чугун: № 2022104149; заявл. 17.02.2022; опубл. 09.08.2022 / В. М. Колокольцев, **О. С. Молочкова**, Е. В. Петроченко; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова".

Другие публикации автора по теме диссертации:

20. Колокольцев, В. М. Металлургические факторы, влияющие на композиционную структуру, механические и эксплуатационные свойства комплексно-легированных белых чугунов / В. М. Колокольцев, Е. В. Петроченко, **О. С. Молочкова** // Литейщик России. – 2023. – № 8. – С. 23-26.

21. 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.

22. 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.

23. Влияние легирования на износостойкость / Е. В. Петроченко, **О. С. Молочкова**, А. Ю. Гудков [и др.] // Технологии металлургии, машиностроения и материалообработки. – 2022. – № 21. – С. 151-155.

24. 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.

25. Петроченко, Е. В. Повышение специальных и механических свойств сложнолегированных белых чугунов модифицированием кальций-стронциевым карбонатом / Е. В. Петроченко, **О. С. Молочкова**, Т. Р. Рахматуллина // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. – 2021. – Т. 12, № 1. – С. 12-15.

26. 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.

27. Улучшение структуры и свойств жароизносостойких чугунов за счет обработки их расплавов кальций-стронциевым карбонатом / В. М. Колокольцев, Е. В. Петроченко, **О. С. Молочкова** [и др.] // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования: тезисы докладов 77-й международной научно-технической конференции, Магнитогорск, 22–26 апреля 2019 года. Т. 1. – Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2019. – С. 181-182.

28. Колокольцев, В. М. Влияние алюминия на структурно-фазовое состояние и свойства жароизносостойких белых чугунов / В. М. Колокольцев, 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.

29. 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.

30. **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. – 2017. – Т. 1. – С. 108-111.

31. 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.

32. Разработка состава и исследование структуры комплексно-легированного хромистого чугуна для деталей специального назначения / В. М. Колокольцев, Е. В. Петроченко, **О. С. Молочкова** [и др.] // Современные достижения университетских научных школ: сборник докладов национальной научной школы-конференции, Магнитогорск, 27–28 декабря 2016 года. Том Вып. 1. – Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2016. – С. 7-10.

33. 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: сборник докладов. Нижний Новгород, 13–17 октября 2014 года. – Нижний Новгород: Типография НТГУ им. Р.Е. Алексева, 2014. – С. 115-118.

34. Повышение эксплуатационных свойств жаростойких чугунов / **О. С. Молочкова**, Е. В. Петrochenko, 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.

35. Влияние бора на структуру и свойства жароизносостойких белых чугунов / В. М. Колокольцев, Е. В. Петrochenko, **О. С. Молочкова**, А. А. Ахметова // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. – 2014. – Т. 1. – С. 101-105.

36. 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.

37. Петrochenko, Е. В. Влияние дополнительного легирования на структуру и свойства жаростойких чугунов / Е. В. Петrochenko, **О. С. Молочкова**, А. А. Ахметова // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. – 2013. – Т. 1, № 71. – С. 317-321.

38. Влияние алюминия и ниобия на структуру и свойства чугунов / Е. В. Петrochenko, **О. С. Молочкова**, А. А. Ахметова [и др.] // Международный научно-исследовательский журнал. – 2013. – № 4-1(11). – С. 89-90.

39. Петrochenko, Е. В. Анализ взаимосвязи химического состава, условий охлаждения при затвердевании с особенностями строения сплавов, окисленной поверхности и свойствами комплексно-легированных белых чугунов / Е. В. Петrochenko, **О. С. Молочкова** // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2011. – № 4(36). – С. 50-53.

40. Петrochenko, Е. В. Изыскание составов жароизносостойких комплексно-легированных белых чугунов / Е. В. Петrochenko, **О. С. Молочкова** // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2009. – № 8. – С. 31-34.

41. Повышение срока службы деталей из жароизносостойких чугунов / **О. С. Молочкова**, В. М. Колокольцев, Б. В. Воронков [и др.] // Литейщик России. – 2009. – № 6. – С. 9-12.

42. Синтез нового состава износостойкого чугуна для отливок специального назначения, исследование его структуры и свойств / М. Г. Потапов, Е. В. Петrochenko, Е. В. Шекунов, **О. С. Молочкова** // Литейщик России. – 2005. – № 7. – С. 12-15.