

Е.В. Петроченко

Магнитогорский государственный технический университет

**ВЗАИМОСВЯЗЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
КОМПЛЕКСНО-ЛЕГИРОВАННЫХ БЕЛЫХ ЧУГУНОВ В ЛИТОМ СОСТОЯНИИ**

Перспективными инструментальными и конструкционными материалами, в которых сочетаются повышенные прочность, пластичность, износостойкость, жаростойкость и др., являются литые композиты. Значительную группу литых композитов составляют комплексно-легированные белые чугуны с инвертированной структурой и высокотвердыми карбидами, вызывающими композиционное и дисперсионное упрочнение сплава.

Выбор системы легирования в значительной мере обуславливает строение металлической основы, количество, тип карбидной фазы и эвтектик, а, следовательно, свойства сплава в целом. Жаростойкими и износостойкими являются белые чугуны, легированные комплексами V–Cu–Ti–B, V–Cr, Cr–V–Ti, Cr–Mn–Ni–Ti, Cr–Mn–Ni–Al, Cr–Mn–Ni–Nb. В структуре исследованных сплавов присутствуют следующие виды эвтектик: двойные эвтектики (γ + карбид легирующего элемента); двойная и тройная эвтектики (γ + MeC и γ + MeC + Me₇C₃, γ + Me₇C₃ и γ + MeC + Me₇C₃) и др.

Исследования проводили на сплавах систем Fe–C–V, Fe–C–V–Cu–Ti–B, Fe–C–V–Cr, Fe–C–Cr–Ti–V, Fe–C–Cr–Mn–Ni–Ti, Fe–C–Cr–Mn–Ni–Ti–Al, Fe–C–Cr–Mn–Ni–Ti–Nb. Опытные чугуны выплавляли в индукционной тигельной печи с основной футеровкой и заливали в различные типы форм: сухие, сырые песчано-глинистые формы (ПГФ) и кокиль.

Структуру и фазовый состав чугунов исследовали с помощью металлографического и рентгенографического (в кобальтовом K α -излучении) методов. Рентгеновская съемка производилась на дифрактометре ДРОН-УМ1 (Co_{K α} излучение) с графитовым монохроматором. Дифрактометр совмещен с РС. Обработка экспериментальных данных производилась по комплексу КО-ИМЕТ. Фазовый анализ осуществлялся с помощью программы XRAYAN и базы данных PDF (POWDER DIFFRACTION FILE).

Количественный металлографический анализ, автоматизированную обработку результатов измерения микротвердости проводили на анализаторе изображений Thixomet.

Микрорентгеноспектральные исследования фазовых составляющих в сплавах и поверхности окисления проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6460 LV с микрорентгеноспектральным анализатором, а также методом локального

микрорентгеноспектрального анализа на растровом электронном микроскопе TESCAN VEGA II XMU, оснащенном системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа INCA ENERGY 450 с ADD детектором фирмы OXFORD и программным обеспечением INCA. Распределение химических элементов по глубине оксидного слоя исследовали на спектрометре тлеющего разряда.

Жаростойкость оценивали по двум показателям: окислительности и ростоустойчивости (ГОСТ 6130-71 и ГОСТ 7769-82).

Сравнительные испытания на износостойкость сплавов и чугунов при трении о нежестко закрепленные (полужакопленные) абразивные частицы проводили по методике, регламентированной ГОСТ 23.208-79. Изнашивание проводилось абразивными частицами различной твердости (электрокорундом и периклазом), что определяло различные механизмы изнашивания.

Сплавы системы Fe–C–V. Исследования проводили на чугунах при следующем соотношении компонентов, % (по массе): 2,0 – 3,5 C; 3,0 – 9,0 V. Фазовый состав ванадиевых чугунов в литом состоянии представляет собой α (ОЦК)-фазу, карбид ванадия и карбид железа. Примером полностью инвертированной структуры эвтектики является аустенитно-ванадиевокарбидная в белых ванадиевых чугунах (рис. 1, а). Структура чугунов состоит из предэвтектических, эвтектических карбидов ванадия, перлитной матрицы, колоний ледебурита (рис. 1, б).

При увеличении скорости охлаждения (литье в кокиль) при одном и том же составе сплава количество ледебурита снижается и полная замена в структуре ледебурита на аустенитно-ванадиевокарбидную эвтектику происходит при меньшем содержании ванадия, чем при литье в ПГФ.

Наиболее высокие значения прочности, твердости и износостойкости получаются у сплавов, залитых в кокиль. Учитывая этот факт и зная характеристики отливок (масса, толщина стенки, габаритные размеры) и тип формы, можно регулировать содержание ванадия и углерода в сплаве и получать требуемые свойства.

По результатам исследований определены концентрационные интервалы по углероду и ванадию (2,6 – 3,0 % C и 5,0 – 8,0 % V), обеспечивающие максимальную износостойкость ванадиевых чугунов в различных условиях абразивного изнашивания. Одновре-

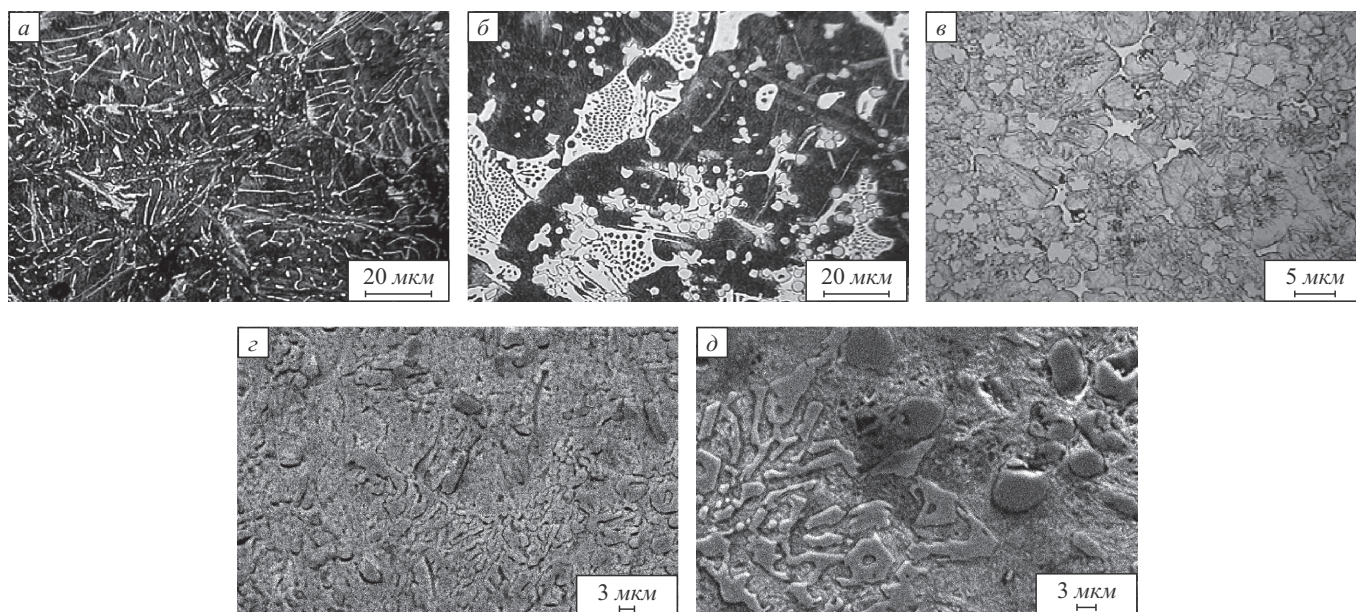


Рис. 1. Структура комплексно-легированных белых чугунов:
 а – аустенитно-ванадиевокарбидной эвтектики; б – ванадиевого чугуна; в – комплексно-легированного ванадиевого чугуна;
 г – эвтектик $\gamma + VC$ и $\gamma + (Fe, Cr, V)_7C_3 + VC$; д – тройной эвтектики $\gamma + (Fe, Cr, V)_7C_3 + VC$

менно достичь достаточно высокой износостойкости и полностью инвертированной структуры белых чугунов невозможно при легировании одним ванадием вследствие неполной инверсии эвтектики и формирования перлитной структуры металлической основы.

Повысить свойства белых ванадиевых чугунов можно за счет изменения плотности (изменения количества карбидной фазы) и характера эвтектических композиций. Регулировать количество, тип и морфологию карбидной фазы чугунов, строение металлической основы можно варьированием условий кристаллизации (заливка в различные типы форм) и дополнительным их микролегированием и модифицированием малыми добавками высокоактивных элементов. В качестве таких элементов были выбраны медь, титан, бор, кальций. Содержание этих элементов в комплексно-легированных чугунах, % (по массе): 2,6 – 3,0 С; 5,0 – 8,0 V; 0,8 – 1,2 Cu; 0,3 – 0,6 Ti; 0,01 – 0,05 В.

Установлено, что дополнительное легирование Ti, Cu, В и увеличение скорости охлаждения при затвердевании (заливка в кокиль) оказывает заметное влияние на тип, морфологию и химический состав карбидной фазы, эвтектической составляющей и металлической основы ванадиевых чугунов, а именно значительно сокращает (вплоть до исчезновения) количество ледобурита, увеличивает объемную долю карбидов VC и (Ti, V)C. Увеличение скорости охлаждения при затвердевании изменяет форму и размеры карбидов. Карбиды ванадия становятся менее разветвленными, увеличивается их дисперсность. Структуру металлической основы можно изменять легированием и скоростью охлаждения при затвердевании от перлитной (ПГФ) до мартенситно-аустенитной (кокиль) с различным коли-

чественным соотношением фаз (рис. 1, в). Вследствие этого износостойкость комплексно-легированных чугунов и по периклазу и по корунду повышается. Можно направленно изменять характер карбидной фазы и строение металлической основы применительно к конкретным условиям эксплуатации. Бор в чугунах способствует образованию эвтектических и заэвтектических сплавов. Поэтому повышение содержания бора до 0,05 % и скорости охлаждения вызывает рост доли ледобурита [1].

Сплавы системы Fe–C–V–Cr. Изменяя характер эвтектических композиций и структуру металлической основы путем комплексного легирования хромом и ванадием, можно значительно повысить износостойкость по механизму пластического оттеснения (изнашивание периклазом).

Фазовый состав хромованадиевых чугунов в литом состоянии представляет собой α -фазу (мартенсит), γ -фазу (аустенит), карбид ванадия (VC), карбид хрома $(Fe, Cr, V)_7C_3$. Сочетание этих фаз дает при кристаллизации две двойных эвтектики $\gamma + VC$, $\gamma + (Fe, Cr, V)_7C_3$ и тройную $\gamma + (Fe, Cr, V)_7C_3 + VC$ (рис. 1, г). Состав карбидов и металлической основы переменный и зависит от химического состава сплава и скорости охлаждения при затвердевании. Карбиды $(Fe, Cr, V)_7C_3$ содержат 26,0 – 48,0 % Fe, 41,0 – 52,0 % Cr, 9,0 – 22,0 % V, карбид ванадия ограниченно растворяет железо (до 2,0 – 5,0 %), несколько больше – хром (8,0 – 16,0 %) [2].

Металлическая основа состоит из аустенита и мартенсита, соотношение этих фаз зависит от химического состава металлической основы, которая определяется составом сплава и скоростью охлаждения при затвердевании. При литье в кокиль повышается содержание

хрома и ванадия в основе, что приводит к росту доли аустенита в структуре.

В исследованных хромованадиевых чугунах формируются следующие типы структур: доэвтектическая – дендриты аустенита (или продукты его распада) и тройная эвтектика $\gamma + (\text{Fe, Cr, V})_7\text{C}_3 + \text{VC}$ розеточного строения; структура, состоящая из двух эвтектик $\gamma + (\text{Fe, Cr, V})_7\text{C}_3$ и $\gamma + (\text{Fe, Cr, V})_7\text{C}_3 + \text{VC}$; структура, состоящая из двух эвтектик $\gamma + \text{VC}$ (сферолитная форма) и $\gamma + (\text{Fe, Cr, V})_7\text{C}_3 + \text{VC}$; структура, состоящая из дендритов карбида VC и эвтектик $\gamma + (\text{Fe, Cr, V})_7\text{C}_3$ и $\gamma + (\text{Fe, Cr, V})_7\text{C}_3 + \text{VC}$. Эвтектические композиции кристаллизуются в интервале температур и имеют переменный состав и различную плотность в зависимости от химического состава сплава и скорости охлаждения при затвердевании.

Износостойкость хромованадиевых чугунов по корунду невелика и возрастает с ростом микротвердости металлической основы и объемом карбидной фазы чугунов. Износостойкость по периклазу зависит от доли аустенита и его метастабильности по отношению к деформационному мартенситному превращению и несущественно зависит от объема карбидной фазы и твердости чугунов. Метастабильный аустенит, превращаясь в мартенсит деформации в процессе изнашивания, упрочняет поверхность и повышает износостойкость [3]. Высокая износостойкость хромованадиевых чугунов в условиях изнашивания по механизму пластического оттеснения обусловлена упрочнением поверхностных слоев, вносимым фазовыми превращениями и деформационным упрочнением присутствующих и вновь образующихся фаз.

В качестве материала для изготовления деталей, работающих в условиях абразивного изнашивания при нормальных и повышенных температурах, перспективным является использование белых чугунов, легирован-

ных хромом, ванадием и титаном. Исследовали сплавы системы Fe–C–Cr–Ti–V при следующем соотношении компонентов, % (по массе): 2,8 – 3,4 C; 15,0 – 20,0 Cr; 1,0 – 3,0 V; 0,3 – 0,8 Ti.

Фазовый состав металлической основы чугунов в литом состоянии представляет собой α -фазу (мартенсит – 25 – 85 %), γ -фазу (аустенит – 15 – 75 %), также в структуре присутствуют комплексный карбид $(\text{Ti, V})\text{C}$ и карбид хрома $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$.

Проведенные испытания по определению жаростойкости позволили изучить превращения, происходящие в структуре таких чугунов при повышенных температурах, а также выявить отрицательное воздействие ванадия на показатели жаростойкости чугунов, легированных хромом, ванадием и титаном при нагревании отливок свыше 650 – 700 °C вследствие образования оксида V_2O_5 . В связи с этим, максимальные рабочие температуры изделий из чугунов, легированных хромом, ванадием и титаном не должны превышать 650 °C.

Значительное повышение жаростойкости белых чугунов может быть достигнуто при легировании комплексами Cr–Mn–Ni–Ti, Cr–Mn–Ni–Al, Cr–Mn–Ni–Nb.

Анализ структуры, химического и фазового состава сплавов системы Fe–C–Cr–Mn–Ni–Ti (1,9 – 2,5 % C; 3,5 – 5,0 % Mn; 15,0 – 19,0 % Cr; 0,4 – 1,0 % Ni; 0,2 – 0,6 % Ti) показал, что все они содержат три фазы: γ -твердый раствор легирующих элементов в железе, карбиды титана TiC и комплексные карбиды $(\text{Fe, Cr, Mn})_7\text{C}_3$. Сплавы являются доэвтектическими, после завершения кристаллизации во всех типах форм в них формируется структура, состоящая из избыточных дендритов аустенита, карбидов титана TiC и аустенитохромистокарбидной эвтектики $\gamma + (\text{Fe, Cr, Mn})_7\text{C}_3$. Микроструктура чугуна и распределение элементов между структурными составляющими представлены на рис. 2.

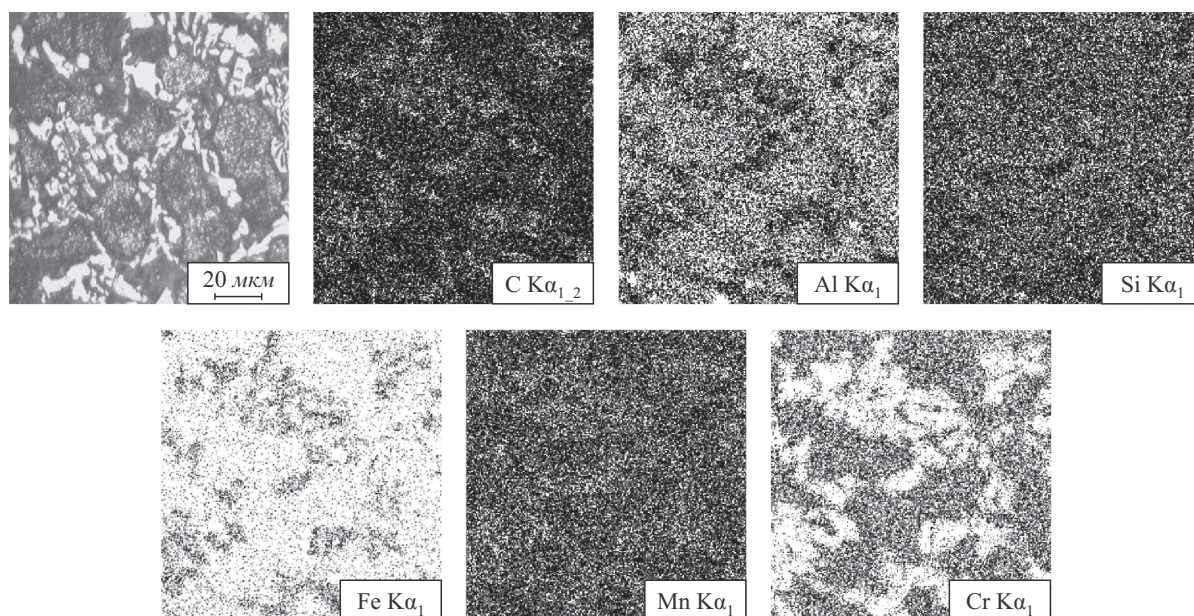


Рис. 2. Микроструктура чугуна в литом состоянии и распределение элементов между структурными составляющими

Были исследованы изменение твердости, микротвердости металлической основы и эвтектики, износостойкости и окалинстойкости, химический состав карбидов, эвтектики и металлической основы, параметры микроструктуры, протяженность оксидного, подоксидного и обезуглероженного слоев в зависимости от скорости охлаждения и химического состава сплава [4].

Изучено распределение элементов по глубине оксидных слоев. При содержании в чугунах 15 % хрома в оксидном слое его около 15 %. На поверхности таких чугунов формируется неплотная рыхлая оксидная пленка, что приводит к увеличению глубины проникновения коррозии и снижению окалинстойкости. При содержании хрома в сплаве более 19 % в оксидной пленке его концентрация более 30 %. В результате на поверхности образуется плотная сплошная оксидная пленка. Глубина проникновения коррозии снижается, увеличивается окалинстойкость.

Первичная литая структура чугунов при одном и том же химическом составе сильно влияет на строение оксидных слоев. При этом обнаруживается эффект наследования от исходной структуры чугуна строения оксидных слоев; эффект наследования состава оксидной пленки в зависимости от распределения легирующих элементов в поверхностном слое литых чугунов (рис. 3); явление торможения частицами карбидов хрома роста оксидного слоя чугунов.

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. Поэтому, увеличивая плотность хромистой эвтектики и при сохранении достаточной ле-

гированности хромом металлической матрицы, можно повысить окалинстойкость белых чугунов.

Дальнейшего повышения свойств нового состава чугунов добивались за счет дополнительного его легирования ниобием и алюминием в количестве до 3 % каждого порознь и совместно. Исследовано влияние содержания ниобия и алюминия, влияние скорости охлаждения на структуру, фазовый и химический состав оксидных слоев, износостойкость и жаростойкость чугунов. Установлены оптимальные содержания углерода и легирующих элементов для повышения механических и специальных свойств белого жароизносостойкого хромистого чугуна [5].

Выводы. Исследованы комплексно-легированные белые чугуны (КЛБЧ), которые по условиям эксплуатации можно разделить на следующие группы:

- КЛБЧ, эксплуатируемые только в условиях абразивного изнашивания (сплавы систем Fe–C–V, Fe–C–Ti, Fe–C–V–Cr, Fe–C–V–Cu–Ti–B);
- КЛБЧ, эксплуатируемые при невысоких температурах (до 600 °С) в условиях абразивного изнашивания (сплавы систем Fe–C–Cr–Ti–V);
- КЛБЧ, эксплуатируемые при одновременном воздействии высоких температур и абразивной среды (сплавы систем Fe–C–Cr–Mn–Ni–Ti, Fe–C–Cr–Mn–Ni–Ti–Al, Fe–C–Cr–Mn–Ni–Ti–Nb, Fe–C–Cr–Mn–Ni–Ti–Al–Nb).

В работе показано значительное влияние первичной литой структуры на строение и свойства оксидных слоев.

Выявлены закономерности влияния комплексного легирования и кинетических условий кристаллизации на межфазное распределение элементов, первичную литую структуру и свойства, которые дают возмож-

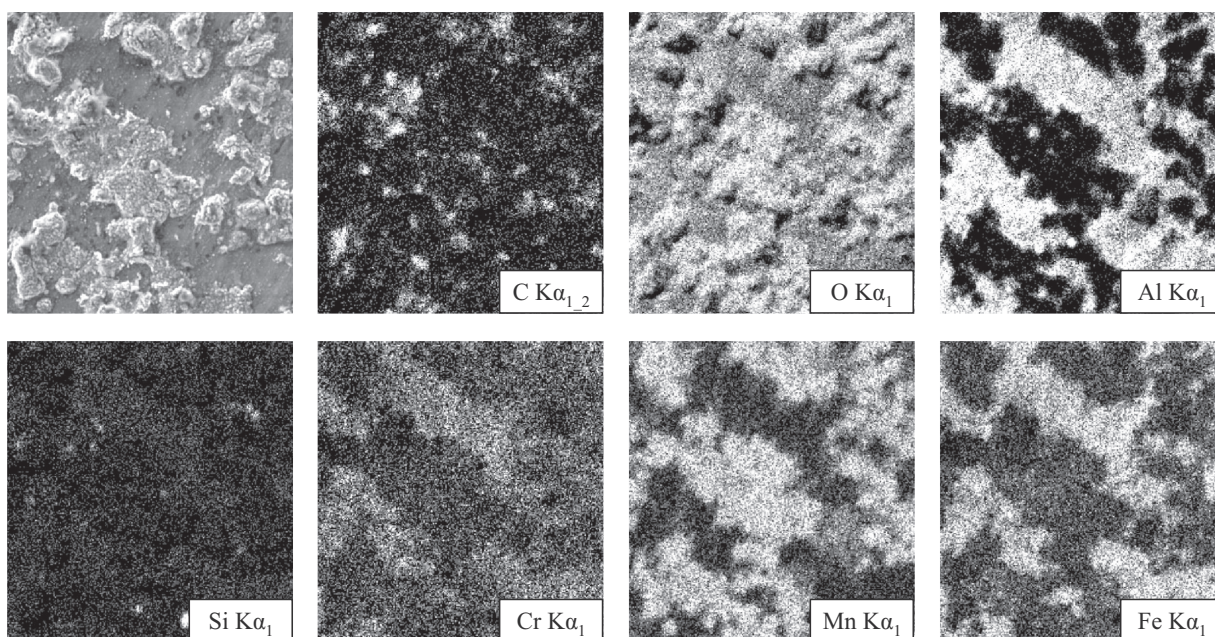


Рис. 3. Микроструктура поверхности оксидного слоя и распределение элементов между структурными составляющими оксидного слоя

ность прогнозировать и управлять структурой сплавов, что обеспечивает получение отливок различного функционального назначения в реальных условиях их производства.

Разработаны новые составы жаростойких и износостойких чугунов, из этих сплавов изготовлены опытно-промышленные партии отливок различного назначения, которые прошли успешные испытания и внедрены на различных промышленных предприятиях России.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ри Э.Х., Колокольцев В.М., Ри Хосен и др. Комплексно-легированные белые чугуны функционального назначения в

литом и термообработанном состоянии. – Владивосток: Дальнаука, 2006. – 275 с.

2. Петроченко Е.В., Валишина Т.С. // Изв. вуз. Чер. металлургия. 2009. № 2. С. 39 – 42.
3. Воронков Б.В., Колокольцев В.М., Петроченко Е.В. Комплексно-легированные белые износостойкие чугуны / Под ред. В.М. Колокольцева. – Челябинск: Печатный салон «Издательство РЕКПОЛ», 2005. – 178 с.
4. Петроченко Е.В., Молочкова О.С. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2009. № 8. С. 31 – 34.
5. Колокольцев В.М., Петроченко Е.В., Миронов О.А. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2007. № 3. С. 41 – 47.

© 2012 г. Е.В. Петроченко

Поступила 12 декабря 2011 г.

УДК 669.017:544.344

Пикунов М.В., Баженов В.Е., Сидоров Е.В.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ КОНОД В ДВУХФАЗНЫХ ОБЛАСТЯХ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Положение конод – линий, связывающих составы равновесных фаз на диаграмме состояния – необходимо знать для описания процессов изменения фазового состава системы под действием температуры. Классические способы решения этой задачи состоят либо в проведении термодинамических расчетов, либо экспериментальным путем [1, 2].

Для решения поставленного вопроса можно использовать более простой прием. Предлагаемый способ отыскания составов двух равновесных фаз-растворов на изотермических сечениях равновесных диаграмм состояния трехкомпонентных систем основан на том, что геометрический образ термодинамического равновесия (диаграмма состояния), содержит в себе все признаки равновесия, отражаемые геометрическими закономерностями. Описываемый способ пригоден для использования в тех областях двухфазных равновесий, где действуют неизменные термодинамические закономерности.

Предлагаемый способ можно назвать «геометрическим». Суть его заключается в следующем. При температуре t в двухфазной области Тв + Ж (рис. 1), находящейся между линиями ликвидуса ($f-g$) и солидуса ($d-e$), теоретически существует бесконечное число конод, крайними из которых являются ($f-d$) на стороне $A-B$ и ($g-e$) на стороне $B-C$ треугольника составов $A-B-C$. Следовательно, каждой точке на линии ликвидуса ($f-g$) соответствует точка на линии солидуса ($d-e$). На этом основании можно утверждать, что применительно к сплаву X , находящемуся при температуре t в двухфазном состоянии, должно быть справедливо соотношение

$$\frac{s'}{s} = \frac{l'}{l}, \quad (1)$$

где s' – длина части линии солидуса от d до $C_{\text{ТВ}}$; s – длина всей линии солидуса; l' – длина части линии ликвидуса от f до $C_{\text{ж}}$; l – длина всей линии ликвидуса; $C_{\text{ТВ}}$ и $C_{\text{ж}}$ – содержание любого из трех компонентов (A, B, C) в твердой и жидкой фазе сплава X .

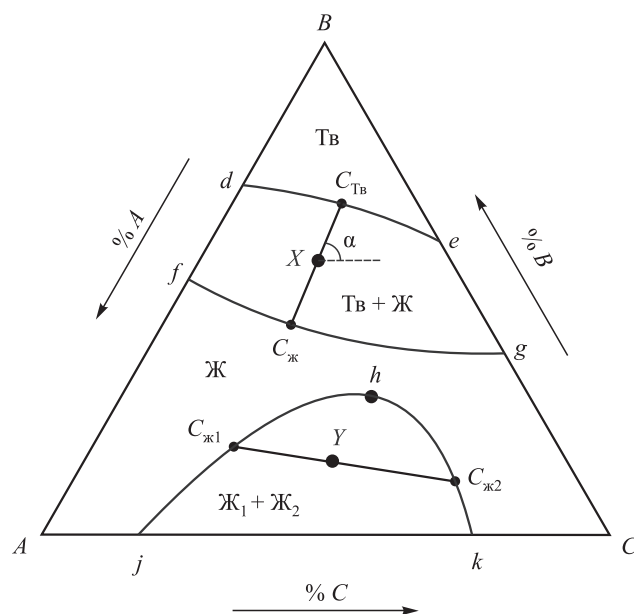


Рис. 1. Изотермическое сечение диаграммы трехкомпонентной системы $A-B-C$ ($t_B > t > t_A$) с неограниченными жидкими и твердыми растворами (сплавы на основе B) и расслоением в жидком состоянии (сплавы на основе $A-C$) при температуре t .