

Zr-8Al соответствующими режимами термической обработки, а перспективными легирующими элементами являются хром, железо и ниобий.

Выводы

- Непосредственно в литом состоянии цирконийалюминиевые сплавы, приближающиеся по составу к интерметаллиду Zr_3Al (Zr-8Al), имеют очень низкий уровень жаростойкости при температурах окисления 500-600 °С.
- Легирование этих сплавов малыми добавками хрома, железа и ниобия (~ 1 %) дает большие разбросы по жаростойкости и повышает длительность инкубационного периода для получения стабильных результатов, что связано с кинетикой перитектоидного превращения фазы Zr_2Al в Zr_3Al .
- Длительный высокотемпературный отжиг (750 °С, 15 ч) литых заготовок обеспечивает высокий уровень жаростойкости всех сплавов, а легирование сплава Zr-8Al малыми добавками хрома, железа и ниобия (1 %) незначительно ее понижает.



Список литературы

1. Парфенов Б. Г., Герасимов В. В., Венедиктова Г. И. Коррозия циркония и его сплавов. – М: Атомиздат, 1967. – 257 с.
2. Корнилов И. И. Физико-химические основы жаропрочности сплавов. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 561 с.
3. Schulson E. M. The Tensile and Corrosion Behaviour of Ordered Zr_3Al – Based Alloys // Journal of Nuclear Materials. – 1974. – № 50. – P. 127-138.
4. Никитин В. И. Расчет жаростойкости металлов. – М.: Metallurgia, 1976. – 208 с.
5. Войтович Р. Ф. Окисление циркония и его сплавов. – Киев: Наук. думка, 1989. – 288 с.

Поступила 02.08.2011

УДК 669.35:54-14:621.785.78

Л. Н. Трубаченко, В. В. Христенко, Б. А. Кириевский

Физико-технологический институт металлов сплавов НАН Украины, Киев

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Cu-(Ni-Si)-(Fe-Cr-C)

Исследовано распределение элементов в литых и термообработанных сплавах системы Cu-(Ni-Si)-(Fe-Cr-C), упрочненных двумя видами включений: образовавшимися непосредственно в расплаве и в ходе дисперсионного твердения. Установлено, что термическая устойчивость дисперсных включений существенно превышает устойчивость включений силицидов никеля, способствуя сохранению эффекта упрочнения сплава до более высоких температур.

Ключевые слова: расплав, дисперсионное твердение, распределение элементов, статистический анализ.

Досліджено розподіл елементів в литих і термооброблених сплавах системи Cu-(Ni-Si)-(Fe-Cr-C), які зміцнені двома видами вкраплень: які утворились безпосередньо в розплаві і в
ISSN 0235-5884. Процессы литья. 2012 № 1 (91)

наслідок дисперсійного твердіння. Встановлено, що термічна стійкість дисперсних вкраплень істотно перевищує стійкість вкраплень силіцидів нікеля, яка сприяє збереженню ефекту зміцнення сплаву до більш високих температур.

Ключові слова: розплав, дисперсійне твердіння, розподіл елементів, статистичний аналіз.

The distribution of elements in cast and heat-treated Cu-(Ni-Si)-(Fe-Cr-C) alloys, strengthened by two types of inclusions formed directly in the melt and of dispersible dispersion hardening. It is established that the thermal stability of the inclusions exceeds the stability of Ni_2Si inclusions, contributing to the preservation of the strengthening effect of the alloy at higher temperatures.

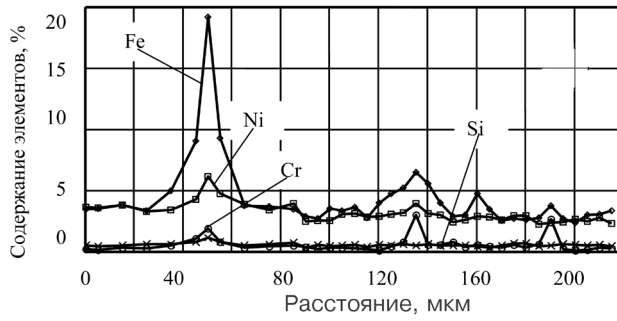
Keywords: melt, precipitation hardening, the distribution of elements, a statistical analysis.

Совмещение дисперсионного твердения с упрочнением включениями, формирующимися непосредственно в расплаве, позволяет получать сплавы с достаточно высоким комплексом свойств (прежде всего, механических), сохраняющихся и при повышенных температурах [1]. Установлено, что на базе системы Cu-(Ni-Si)-(Fe-Cr-C) возможно получение естественных дисперсноупрочненных литых композитов, дополнительно упрочненных частицами, образующимися в результате дисперсионного твердения [2]. Структура этих композитов представляет собой медную основу с распределенными в ней дисперсными частицами двух видов: **(Fe-Cr-C) включения, образовавшиеся в расплаве; включения, выделившиеся** в результате уменьшения растворимости элементов при охлаждении твердого раствора.

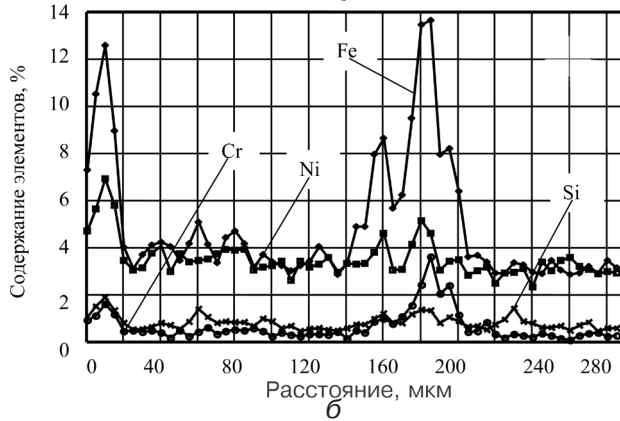
Свойства композитов существенно зависят от размеров частиц, а также распределения элементов между фазами. Для получения сплава в Cu-(Ni-Si) расплав, который по составу соответствует бронзе К1НЗ, вводили **(Fe-Cr-C) добавку, содержащую 16 % Cr и 1,45 % С**. Количество добавки составляло 5 % от массы исходного расплава. Образцы подвергали различным видам термической обработки, методом микрорентгеноспектрального анализа исследовали распределение элементов. Локальное содержание элементов определяли в точках, равноотстоящих (5 мкм) друг от друга и принадлежащих одному отрезку прямой, начиная от произвольно выбранной исходной точки на шлифе (рисунок).

Из генеральных выборок результатов определения содержания элементов всех исследованных образцов (как в литом состоянии, так и после различных видов термической обработки) статистически можно выделить подмножество данных, которые отвечают локальным областям с резко отличающимися содержаниями железа, хрома и никеля (селекцию резко выделяющихся результатов осуществляли с использованием статистики λ [3]). На кривых распределения соответствующих элементов отмечается совпадение пространственных координат «пиков», соответствующих аномально выделяющимся содержаниям железа, хрома и никеля (рисунок, а). Установили, что статистически выделенные локальные области с аномально большим содержанием элементов принадлежат включениям, сформировавшимся в расплаве на базе **(Fe-Cr-C) добавки, четко идентифицируемых путем металлографического анализа микроструктур сплавов системы Cu-(Ni-Si)-(Fe-Cr-C)** [2]. В дальнейшем сравнительному статистическому анализу подвергались генеральные множества результатов исследования распределения элементов в каждом из образцов, а также подмножества, полученные путем разделения генеральных выборок на две субвыборки: субвыборку с близкими к среднему содержаниями легирующих элементов и субвыборку данных, отвечающих локальным областям с повышенным содержанием железа, хрома и никеля. Два последних подмножества условно названы «основа сплава» и «включения» соответственно.

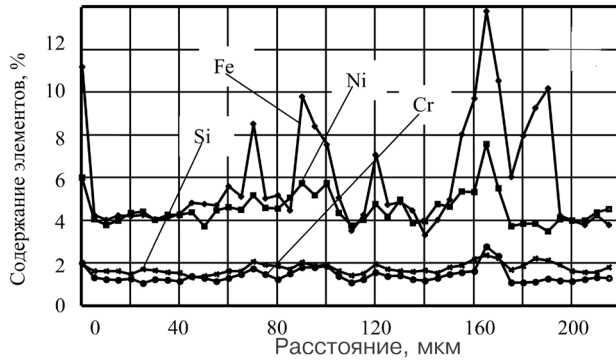
Следует подчеркнуть, что в силу особенностей метода микрорентгеноспектраль-



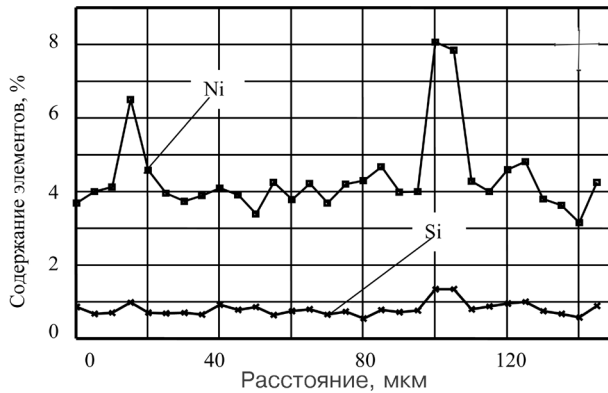
а



б



в



г

Распределение элементов в образцах: а – Cu-(Ni-Si)-(Fe-Cr-C)-сплав, литое состояние; б – Cu-(Ni-Si)-(Fe-Cr-C)-сплав, закалка; в – Cu-(Ni-Si)-(Fe-Cr-C)-сплав, отжиг; г – бронза К1НЗ, состаренное после закалки состоянии

Новые литые материалы

ного анализа, непосредственно по данным о локальных содержаниях элементов, не удастся идентифицировать фазовые составы областей, соответствующих рассматриваемым группам данных. Диаметр зоны возбуждения анализатора (2-5 мкм) близок к размерам включений, образовавшихся по механизму дисперсионного твердения. Даже по результатам исследования распределения элементов в состаренных после закалки образцах из бронзы К1НЗ можно лишь заключить, что в объеме сплава имеются области со статистически существенно различающимися содержаниями никеля и кремния. Статистически же идентифицировать удастся лишь некоторые включения, размеры которых превышают 15 мкм (рисунок, г, табл. 1). Поэтому в составы как «основы», так и «включений» могут входить различные мелкие структурные составляющие. В то же время основа рассматриваемого сплава металлографическими методами определяется как фаза (твердый раствор) на основе меди, а включения дисперсной фазы могут быть нескольких видов – например, (Fe-Cr-C) и Ni₂Si.

Данные о распределении элементов в литых образцах показывают, что в областях, статистически выделяемых как «основа» сплава, содержатся повышенные количества железа и хрома (соответственно 3,5 и 0,37 %, табл. 1). Однако, по результатам

Таблица 1. Статистические характеристики распределения элементов по длине образцов

Сплав	Вид т/о	Тип выборки	Характеристики распределения элементов							
			Fe		Cr		Ni		Si	
			<x>, %мас.	v, %	<x>, %мас.	v, %	<x>, %мас.	v, %	<x>, %мас.	v, %
К1НЗ	закалка+ старение	генеральная	-	-	-	-	4,4	25,8	0,8	23,1
		«основа»	-	-	-	-	4,03	9,4	0,75	14,7
		«включения»	-	-	-	-	7,45	3,14	1,22	16,8
Cu-(Ni-Si)-(Fe-Cr-C)	литое состояние	генеральная	4,3	68,7	0,58	111,2	3,1	24,8	0,6	26,5
		«основа»	3,5	23,6	0,37	48,5	2,95	15,8	0,52	18,7
		«включения»	9,5	61,0	1,89	50,7	4,3	11,4	0,74	34,7
	закалка	генеральная	4,9	55,7	0,65	100,4	3,53	23,15	0,82	36,7
		«основа»	3,6	16,9	0,37	39,4	3,26	11,6	0,72	29,5
		«включения»	9,1	28,7	1,54	52,3	4,4	27,0	1,15	27,6
	отжиг	генеральная	5,0	50,4	0,48	70,8	3,62	21,4	0,82	30,0
		«основа»	3,6	16,5	0,36	34,9	3,4	11,0	0,71	21,0
		«включения»	8,5	21,4	0,81	58,4	4,3	15,2	1,13	14,4

Примечание: <x> – среднее содержание элемента по данным выборки; v = S_x/<x> – коэффициент вариации содержания элементов по данным выборки; S_x – среднее квадратичное отклонение результатов определения содержания элементов по данным выборки

микрорентгеноспектрального анализа невозможно однозначно установить характер распределения указанных элементов в «основе». С одной стороны, «основа» может представлять собой многофазную систему, в которой хром и железо входят в состав достаточно мелкодисперсных включений, распределенных в твердом растворе на основе меди, с другой стороны, хром и железо могут быть растворены в фазе на основе меди.

Поэтому дополнительно исследовали распределение элементов в закаленных и отожженных образцах из сплава системы Cu-(Ni-Si)-(Fe-Cr-C) (рисунки, б, в, табл. 1). Данные об использованных режимах термической обработки приведены в работе [2]. Закалка (850 °С, охлаждение – в воде) применялась с целью наиболее полного растворения в основе включений, образовавшихся в результате уменьшения растворимости компонентов в «медной» фазе при охлаждении и фиксации пересыщенного твердого раствора при комнатной температуре. Учитывали, что включения, образовавшиеся еще в расплаве (первичные), в результате закалки не претерпевают изменений. Отжиг (850 °С, охлаждение – с печью) позволил более полно выделить в отдельную фазу компоненты, растворимость которых в твердом растворе зависит от температуры.

Распределение железа

Результаты попарного статистического сравнения дисперсий и математических ожиданий средних содержаний железа по данным соответствующих выборок (табл. 2) указывают на неразличимость характеристик распределения железа в закаленном и отожженном сплавах. Иными словами, для принятого уровня значимости (с вероятностью 90 %) можно утверждать, что термическая обработка не влияет ни на среднее содержание железа, ни на характеры его распределения в группах точек, статистически выделяемых как «основа» и «включения», а также в образце в целом (генеральная выборка). Следует отметить, что отношение среднего содержания железа к среднему содержанию хрома по данным выборки, которая статистически выделяется как «включения» в закаленном образце (когда

Таблица 2. Результаты сравнения дисперсий распределений и математических ожиданий средних содержаний элементов в выборках для закаленного и отожженного сплавов системы Cu-(Ni-Si)-(Fe-Cr-C)

Тип выборки	Характеристики распределения элементов							
	Fe		Cr		Ni		Si	
	результат сравнения дисперсий	результат сравнения средних содержаний	результат сравнения дисперсий	результат сравнения средних содержаний	результат сравнения дисперсий	результат сравнения средних содержаний	результат сравнения дисперсий	результат сравнения средних содержаний
Генеральная	$S_1^2 = S_2^2$	$x_1 = x_2$	$S_1^2 > S_2^2$	$x_1 = x_2$	$S_1^2 = S_2^2$	$x_1 = x_2$	$S_1^2 > S_2^2$	$x_1 = x_2$
«Основа»	$S_1^2 = S_2^2$	$x_1 = x_2$	$S_1^2 > S_2^2$	$x_1 = x_2$	$S_1^2 = S_2^2$	$x_1 = x_2$	$S_1^2 > S_2^2$	$x_1 = x_2$
«Включения»	$S_1^2 = S_2^2$	$x_1 = x_2$	$S_1^2 > S_2^2$	$x_1 = x_2$	$S_1^2 = S_2^2$	$x_1 = x_2$	$S_1^2 > S_2^2$	$x_1 = x_2$

Примечание: x_1 – среднее содержание элемента по данным соответствующей выборки для закаленного сплава; x_2 – среднее содержание элемента по данным соответствующей выборки для отожженного сплава; S_1^2 – дисперсия содержания элемента по данным соответствующей выборки для закаленного сплава; S_2^2 – дисперсия содержания элемента по данным соответствующей выборки для отожженного сплава

в структуре сплава в основном присутствуют только включения, образовавшиеся в жидком состоянии), близко к отношению содержаний указанных элементов во вводимой (Fe-Cr-C) добавке (величины этих отношений составляют соответственно 5,85 и 5,2). Поэтому результаты статистического анализа позволяют заключить, что подавляющая часть железа сосредоточена в первичных (сформировавшихся в расплаве) (Fe-Cr-C) включениях. Некоторая незначительная часть железа может растворяться в фазе на основе меди, а также существовать в виде отдельных включений, размеры которых близки к диаметру зоны возбуждения анализатора.

Распределение кремния

По результатам анализа статистических характеристик всех трех типов выборок (генеральная, «основа» и «включения») установили, что дисперсия содержания кремния в закаленном сплаве статистически существенно превышает таковую для отожженного сплава (табл. 2). Этот факт позволяет заключить, что кремний входит в состав фаз, не растворяющихся в основе при температуре закалки. Одним из возможных объяснений указанного явления может служить тот факт, что кремний входит в состав первичных включений (образовавшихся в расплаве на базе (Fe-Cr-C) добавки). Учитывая, что дисперсии и математические ожидания средних содержаний железа и хрома в «основе» не изменяются в результате отжига закаленного образца (табл. 2), данный факт можно также объяснить образованием силицидов этих элементов, которые более устойчивы к растворению в меди по сравнению с силицидом Ni_2Si при температуре закалки.

Распределение никеля

Увеличенное среднее содержание никеля (более 4 %) в локальных областях закаленного сплава, статистически выделяемых как «включения» (табл. 1), свидетельствует о существенном перераспределении указанного элемента на этапе выплавки – он в заметных количествах переходит во включения, сформировавшиеся в расплаве на базе (Fe-Cr-C) добавки. Косвенным подтверждением упомянутого вывода служит тот факт, что дисперсия содержания никеля во «включениях» для закаленного сплава существенно превышает указанную величину для отожженного сплава, когда наличие мелких Ni_2Si включений, выделившихся при охлаждении твердого раствора, существенно уменьшает расчетную величину среднеквадратичного отклонения содержания никеля. О мелкодисперсности силицидов никеля свидетельствует факт статистической неразличимости дисперсий и средних содержаний никеля по данным выборок, выделяемых как «основа» для сплава в закаленном и отожженном состояниях (см. табл. 2). Таким образом, можно заключить, что одной из фаз, обеспечивающих дисперсионное твердение сплавов системы Cu-(Ni-Si)-(Fe-Cr-C), является силицид Ni_2Si .

Распределение хрома

Хром является единственным элементом, содержание которого в локальных областях, выделяемых как «включения» для закаленного образца, статистически существенно превышает содержание во «включениях» для отожженного образца (табл. 2). Расчетная величина среднего содержания хрома во «включениях» закаленного сплава почти в 2 раза превышает содержание хрома во «включениях» отожженного (их значения составляют соответственно 1,54 и 0,81 % – табл. 1). Результаты сравнения дисперсий указывают на статистическую неразличимость распределения хрома в «основах» закаленного и отожженного сплавов. В то же время дисперсия содержания хрома во «включениях» закаленного сплава существенно превышает дисперсию содержания хрома во «включениях» отожженного (табл. 2). Совокупность отмеченных фактов может свидетельствовать о том, что хром в сплаве присутствует также и как отдельная фаза (в виде включений, состоящих, в основном, из хрома и (или) силицидов хрома). Причем при температуре

закалки значительная часть «хромистых» включений не растворяется в основе (об этом свидетельствует различие дисперсий содержаний хрома во «включениях» закаленного и отожженного образцов). Наличие включений, состоящих, в основном, из хрома, увеличивает как расчетную величину среднего содержания хрома в локальных областях, статистически выделяемых как «включения», так и дисперсию его содержания во «включениях» для закаленного состояния по сравнению с отожженным. Причем такие локальные области статистически четко выделяются как «включения». Следует отметить, что по результатам сравнительного статистического анализа распределения элементов нельзя исключить ситуацию, когда в состав мелкодисперсных включений, образовавшихся при охлаждении твердого раствора на основе меди, помимо хрома могут входить железо и никель. Об этом свидетельствуют статистические равенства средних содержаний и дисперсий указанных элементов в «основе» сплава в закаленном и отпущенном состояниях (табл. 1, 2).

По результатам статистического анализа распределения элементов в сплаве системы Cu-(Ni-Si)-(Fe-Cr-C) можно сделать следующие выводы.

- В структуре литых сплавов системы Cu-(Ni-Si)-(Fe-Cr-C) обнаруживаются такие составляющие: фаза на основе меди, являющаяся основой; включения, сформировавшиеся в расплаве на базе (Fe-Cr-C) добавки; включения, образовавшиеся в результате уменьшения растворимости элементов в основе при охлаждении.

- На этапе выплавки в расплаве происходит перераспределение элементов. Существенная часть никеля из матричной фазы переходит в жидкую, сформировавшуюся на основе (Fe-Cr-C) добавки. При этом железо и хром частично переходят в жидкую фазу на основе меди. Поэтому включения, сформировавшиеся в расплаве (кроме железа, хрома и углерода), дополнительно содержат никель.

- При охлаждении закристаллизовавшегося сплава подавляющая часть никеля и кремния выделяется из твердого раствора на основе меди в виде мелкодисперсных Ni_2Si включений, обеспечивая дисперсионное твердение сплава. Также возможно выделение хрома, растворенного в фазе на основе меди, в виде самостоятельных включений, что дополнительно усиливает эффект дисперсионного твердения за счет Ni_2Si фазы. Температурный порог устойчивости по отношению к растворению в основе указанных хромсодержащих включений существенно превышает таковой для силицида никеля, что способствует сохранению эффекта упрочнения, достигнутого в результате дисперсионного твердения при более высоких температурах.



Список литературы

1. Кириевский Б. А., Христенко В. В., Трубоченко Л. Н. Литые дисперсноупрочненные медные сплавы на основе монотектических систем // *Металлургия машиностроения*. – 2008. – № 4. – С. 20-24.
2. Кириевский Б. А., Трубоченко Л. Н. Особенности структурообразования сплавов системы Cu-(Ni-Si)-(Cr-Fe-C) // *Процессы литья*. – 2010. – № 1. – С. 66-71.
3. Мюллер П., Нойман П., Шторм Р. Таблицы по математической статистике: Перевод с нем. – М.: Финансы и статистика, 1982. – 270 с.

Поступила 09.09.2011