

Б. А. Кириевский, Л. Н. Трубаченко

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Cu–(Ni–Si)–(Cr–Fe–C)

Исследованы особенности формирования структуры сплавов системы Cu–Ni–Si–Cr–Fe–C, упрочненных включениями хромистого чугуна, формирующимися в жидком состоянии, и силицидами никеля, образующимися в процессе дальнейшей термической обработки. Рассмотрен механизм взаимодействия при повышенных температурах компонентов, образующих эти включения.

Ключевые слова: дисперсионное твердение, хромистый чугун, силициды, расслоение, структура, удельное электрическое сопротивление.

Досліджено особливості формування структури сплавів системи Cu–Ni–Si–Cr–Fe–C, зміцнених вкрапленнями хромистого чавуну, які формуються в рідкому стані, та силицидами нікелю, що утворюються в процесі подальшої термічної обробки. Розглянуто механізм взаємодії при підвищених температурах компонентів, які утворюють ці вкраплення.

Ключові слова: дисперсне твердження, хромистий чавун, силициди, розшарування, структура, питомий електричний опір.

The features of structure Cu–Ni–Si–Cr–Fe–C alloys formation are investigated. These alloys are strenghtened by both chromium pig-iron inclusions formed in a liquid state and nickel silicides formed during the further heat treatment. The mechanism of components forming these inclusions interaction at the increased temperatures is considered.

Keywords: dispersible hardening, chromiumiron, silisides, stretification, specific electrical resistance.

Повышенные показатели механических свойств (например, твердость) и высокие показатели специальных свойств при температурах, приближающихся к 0,6 температуры плавления, в сочетании со способностью сохранять прочностные характеристики при повышении рабочих температур вплоть до 0,9 температуры плавления, являются неоспоримым преимуществом дисперсионноотверждающих сплавов, дополнительно упрочненных включениями, формирующимися в жидком состоянии [1]. Указанные сплавы содержат две группы добавок. Добавки первой группы, неограниченно растворяясь в расплаве основы в твердом состоянии, имеют сильно выраженную температурную зависимость растворимости в ней. Последнее обеспечивает упрочнение по механизму дисперсионного затвердевания. В процессе отпуска сплавов, закаленных с температур, когда указанные добавки практически полностью растворены в основе, происходит выделение упрочняющей фазы в виде мелких, равномерно распределенных включений. Добавки второй группы практически не растворимы в расплаве основы. В ходе формирования эмульсии в расплаве они образуют дисперсную фазу, распределенную в дисперсионной среде, состоящей из основы сплава и растворенных в ней добавок первой группы. Технологический процесс получения дисперсионно твердеющих сплавов, дополнительно упрочненных включениями, формирующимися в расплаве, сводится к формированию в расплаве мелкодисперсной эмульсии и фиксации такого строения в твердом состоянии (получению расплава типа «замороженной» эмульсии). Дисперсионное твердение происходит в процессе дальнейшей термической обработки (закалки с последующим отпуском).

Исследовались образцы из сплавов системы Cu–Ni–Si (бронза БрК1НЗ, упрочняемая дисперсионным твердением), в которые введены в количестве 5 %мас. добавки из сплавов системы Cr–Fe–C (хромистых чугунов) различного состава (табл. 1). Составы добавок подбирались таким образом, чтобы они имели минимальную растворимость в медной основе, то есть образовывали с медью систему, проявляющую склонность к расслоению в жидком состоянии.

Следует учитывать, что свойства сложной системы Cu–Ni–Si–Cr–Fe–C не являются простой комбинацией свойств двух подсистем Cu–Ni–Si и Cu–Cr–Fe–C. Включения хромистого чугуна формируются в расплаве меди, содержащем никель и кремний, поэтому система может утратить способность к полному расслоению в жидком состоянии; возможно частичное растворение образовавшихся включений чугуна в расплаве основы. Кроме этого возможно также насыщение никелем и кремнием, содержащимися в расплаве меди, включений чугуна. В процессе эксплуатации изделий при повышенных температурах происходит незначительное растворение компонентов чугунных включений в медной основе, а также уменьшение количества силицидов никеля в результате их коагуляции, перехода части никеля и кремния в твердый раствор за счет повышения растворимости с ростом температуры, а также диффузии этих элементов в чугунные включения.

Оптимальный состав дисперсноупрочненного сплава с удовлетворительными технологическими свойствами, наряду с высокими показателями служебных свойств (в том числе и при повышенных температурах), можно определить при анализе диаграммы состояния 6-компонентной системы Cu–Ni–Si–Cr–Fe–C. Однако, подобные диаграммы в настоящее время отсутствуют. Микрорентгеноспектральный анализ также не позволяет получить исчерпывающую информацию о распределении элементов в фазах (сплав многофазный с мелкодисперсными фазами, размер которых меньше зоны возбуждения анализатора). Поэтому степень взаимной растворимости компонентов в данной работе оценивали по изменению величин удельного электрического сопротивления и твердости соответствующим образом термообработанных образцов. Сопротивление образцов определяли методом вольтметра-амперметра с использованием 4-зондовой схемы подключения.

Задача настоящей работы – исследовать закономерности формирования упрочняющих фаз, распределения их в структуре сплавов как в литом состоянии, так и после термической обработки (закалка, отпуск, отжиг), а также выяснить механизм взаимодействия компонентов, образующих упрочняющие добавки как в жидком состоянии, так и твердом при температурах эксплуатации сплавов.

Закалка осуществлялась в воду с температуры 850 °С, отпуск – при температуре 550 °С в течение 1 ч. Температурное воздействие при эксплуатации моделировалось следующим режимом термообработки: нагрев в течение 8 ч до температуры 850 °С, выдержка при указанной температуре 8 ч и последующее охлаждение с печью до комнатной температуры (~ 12 ч). Для сравнения использовали образцы из стандартной бронзы БрК1НЗ. Доверительные интервалы результатов измерений рассчитывали для уровня значимости $\alpha = 0,1$.

Результаты металлографического анализа опытных образцов, полученных закалкой из жидкого состояния, свидетельствуют, что расплавы на основе бронзы БрК1НЗ с добавками чугунов всех составов в интервале исследуемых температур находятся в двухфазном состоянии: жидкая фаза на основе меди с растворенными в ней никелем и кремнием, а также жидкая фаза на основе хромистого чугуна. Удельные электрические сопротивления всех образцов (после соответствующих видов термической обработки)

Таблица 1. Составы сплавов, использовавшихся в качестве дополнительной упрочняющей добавки в бронзу Бр.К1НЗ

Обозначение сплава	Содержание элементов, %мас.		
	Cr	C	Fe
Д 1	20,83	1,8	остальное
Д 2	19,84	4,4	остальное
Д 3	16,01	1,4	остальное

Таблица 2. Твердость и удельное электрическое сопротивление сплавов после различных видов термообработки

Сплав	Закалка		Закалка + отпуск		Отжиг	
	$\rho \cdot 10^6$, ом · м	НВ, МПа	$\rho \cdot 10^6$, ом · м	НВ, МПа	$\rho \cdot 10^6$, ом · м	НВ, МПа
БрК1Н3	$0,124 \pm 5,1 \cdot 10^{-3}$	642	$0,059 \pm 1,7 \cdot 10^{-3}$	1780	$0,061 \pm 1,2 \cdot 10^{-3}$	1010
БрК1Н3 + 5 % Д 1	$0,127 \pm 4,1 \cdot 10^{-3}$	864	$0,060 \pm 1,6 \cdot 10^{-3}$	1140	$0,057 \pm 4,6 \cdot 10^{-3}$	950
Бр1Н3 + 5 % Д 2	$0,136 \pm 3,6 \cdot 10^{-3}$	849	$0,064 \pm 1,1 \cdot 10^{-3}$	1250	$0,053 \pm 9,8 \cdot 10^{-3}$	950
БрК1Н3 + 5 % Д 3	$0,131 \pm 8,1 \cdot 10^{-3}$	882	$0,061 \pm 7,8 \cdot 10^{-3}$	1380	$0,051 \pm 2,8 \cdot 10^{-3}$	1100

близки как между собой, так и к сопротивлению бронзы БрК1Н3 (табл. 2). Этот факт свидетельствует, что количество растворенных элементов в медной основе для всех сплавов отличается незначительно. Структура образцов всех исследованных сплавов системы $\text{Cu}-(\text{Ni}-\text{Si})-(\text{Cr}-\text{Fe}-\text{C})$ после закалки образцов представляет собой твердый раствор на основе меди с первичными включениями хромистого чугуна (рисунок, а). Наличие устойчивых первичных включений способствует сохранению достаточно высоких показателей твердости закаленных образцов, упрочненных двумя типами добавок, по сравнению с образцами из БрК1Н3, где практически все включения перешли в твердый раствор (рисунок, б). Результаты совместного анализа удельного электрического сопротивления и твердости образцов в закаленном состоянии подтверждают, что в процессе выдержки образцов при температуре закалки происходит перераспределение легирующих элементов. Вторичные включения Ni_2Si распадаются, при этом никель и кремний растворяются в основе сплава (меди). Часть никеля и кремния из раствора на основе меди диффундирует к первичным включениям (на основе хромистого чугуна), растворяясь в них. Включения хромистого чугуна при комнатной температуре имеют структуру $\alpha + (\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$, но в интервале температур от температуры плавления и до $\approx 800^\circ\text{C}$ включения имеют структуру $\gamma + (\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$. Учитывая, что предел растворимости никеля в α -железе при температуре 850°C не превышает 1 ат.%, а предел его растворимости в γ -железе не ограничен [3], можно заключить, что значительная часть никеля содержится в структурной составляющей хромистого чугуна на основе γ -железа.

Незначительное увеличение удельного электрического сопротивления закаленных образцов из сплавов с добавками хромистого чугуна относительно образцов из БрК1Н3 свидетельствует о том, что в процессе выдержки при температуре закалки наряду с диффузией никеля из основы во включения происходит диффузионное насыщение железом и, возможно, хромом твердого раствора на основе меди.

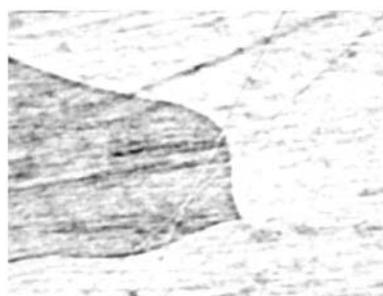
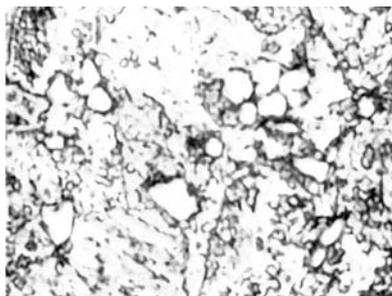
Совместный анализ зависимостей изменения твердости и удельного электрического сопротивления после отпуска (табл. 2) подтверждает правомочность предложенного механизма перераспределения элементов.

В отпущенном состоянии твердость образцов из сплавов БрК1Н3, дополнительно содержащих хромистый чугун, определяется не только наличием включений вторичной фазы Ni_2Si , но и включений хромистого чугуна (первичных), образовавшихся еще в расплаве (рисунок, в). Вследствие диффузии никеля во включения хромистого чугуна уменьшается объемная доля выделившейся при отпуске вторичной упрочняющей фазы Ni_2Si . Поэтому твердость образцов из сплавов, дополнительно содержащих хромистый чугун, несколько меньше твердости образцов из БрК1Н3 (табл. 2).

В процессе длительной выдержки при высоких температурах в ходе отжига происходит коагуляция включений вторичной упрочняющей фазы Ni_2Si (рисунок, д, е). В результате твердость отожженных образцов уменьшается по сравнению с твердостью образцов в отпущенном состоянии. Тот факт, что твердость образцов из всех сплавов с добавками хромистого чугуна (исключая образец из сплава Д3) в отожженном состоянии несколько меньше твердости отожженных образцов из БрК1Н3, позволяет считать, что в процессе отжига также происходит диффузия ни-

Опытный сплав

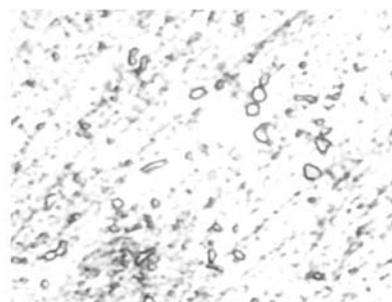
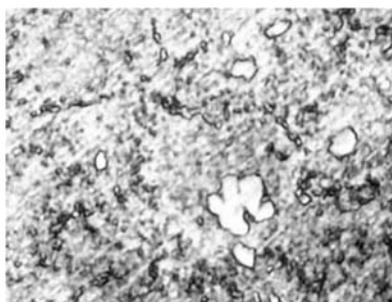
БрК1Н3



а

б

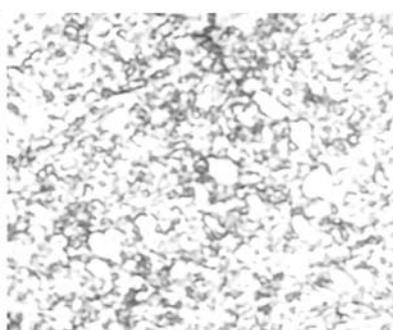
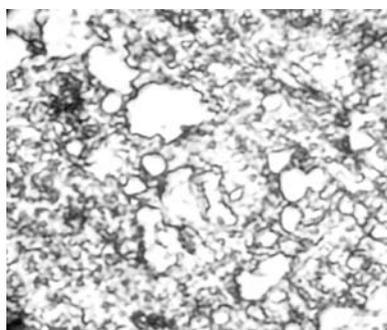
закалка 850 °С в воду



в

г

отпуск 500 °С 1 ч



д

е

отжиг 850 °С 12 ч

Микроструктура сплавов после различных видов термообработки, х500

келя и, возможно, кремния во включения на основе хромистого чугуна. Необходимо отметить, что отжиг проводился при температуре 850 °С, а при этой температуре бронза БрК1Н3 имеет минимальную твердость, что подтверждается данными измерения твердости после закалки с этой температуры (в нашем случае НВ=642 МПа). Причем, повышение температуры выше 500 °С приводит к резкому снижению твердости из-за значительного увеличения предела растворимости силицидов никеля, являющихся фазой-упрочнителем, в медной матрице. В то же время образцы из бронзы, дополнительно упрочненной включениями, сформировавшимися в жидком состоянии после закалки, имеют твердость НВ 849–882 МПа, которая остается стабильной в процессе всей выдержки при высоких температурах и незначительно возрастает при охлаждении до комнатной температуры.

При анализе данных по твердости образцов обращает на себя внимание тот факт, что среди всех сплавов, содержащих добавки хромистого чугуна, сплав,

имеющий добавку 16 Cr и 1,4 % C, обладает наиболее высокими показателями твердости (после всех режимов термической обработки). Учитывая, что удельное электрическое сопротивление данного сплава при этом минимально (принимая во внимание доверительные интервалы результатов измерений), можно сделать вывод, что из всех исследованных сплавов, сплавы с добавками хромистого чугуна, содержащего 16 Cr и 1,4 % C, обладают наибольшей термической устойчивостью. При температуре 850 °C структура этого чугуна состоит из α - и γ -фаз железа и карбида $(Cr, Fe)_7C_3$. В то же время в структуре чугунов, содержащих ≈ 20 % Cr, присутствуют только составляющая γ -Fe и карбид $(Cr, Fe)_7C_3$ (при содержании углерода 2 %), либо смесь карбидов $(Cr, Fe)_7C_3$ и $(Fe, Cr)_3C$ (при содержании углерода 4 %) [4]. Известно [5, 6], что α -Fe с ОЦК кристаллической решеткой в минимальных количествах растворяет в себе медь, имеющую ГЦК решетку. Кроме того, α -Fe в минимальной степени растворяется в меди. Таким образом, уменьшение количества никеля и железа, перераспределяемого в процессе термической обработки между структурными составляющими сплава, содержащего 16 Cr, 1,4 % C, повышает устойчивость включений из чугуна при увеличении температуры, что позволяет получить оптимальные показатели механических свойств среди исследовавшихся сплавов на основе BrK1H3, дополнительно упрочненных первичными включениями хромистого чугуна (см. табл. 2).

Следует ожидать, что еще более высокими показателями должны обладать сплавы, дополнительно упрочненные первичными включениями железохромистых сплавов, структура которых содержит только ОЦК (α) составляющую и карбиды (например, сплав с 30 % Cr при содержании углерода до 1 %, либо сплав с 40 % Cr при содержании углерода до 2,5 % и т. д.). Кроме этого, указанные структуры обеспечивают минимальную взаимную растворимость составляющих упрочняющей добавки (хрома и железа) и основы (меди) сплава в жидком состоянии [7]. Это, в свою очередь, может позволить получать сплавы с более высокими показателями эксплуатационных свойств, а также существенно повысить температурный порог начала разупрочнения. Однако, существенным недостатком добавок, не содержащих в структуре ГЦК (γ -Fe) составляющей, является высокая температура плавления (температуры плавления сплавов, приведенные в качестве примера, превышают 1500 °C). Чрезмерное развитие процессов коалесценции и седиментации в расплавах на основе меди с указанными добавками [8] с технологической точки зрения существенно усложняет их использование для получения отливок. Учитывая изложенное, в качестве добавок к дисперсионнотвердеющим сплавам на основе меди, дополнительно упрочненным включениями, формирующимися в жидком состоянии, представляется перспективным использование сплавов, в структуру которых входят ОЦК (α) и ГЦК (γ) составляющие. Такие добавки, наряду с относительно невысокими температурами выплавки сплава (например, температура ликвидуса Fe-Cr-C сплава, содержащего 16 Cr и 1,4 % C составляет около 1350 °C), обеспечивают приемлемый уровень устойчивости первичной упрочняющей фазы при повышенных температурах. Вследствие наличия ГЦК (γ) составляющей в составе упрочняющей добавки, с целью уменьшения взаимной растворимости компонентов дисперсной фазы (Fe, Cr, C) и дисперсионной среды (Cu, Ni, Si) в жидком состоянии, следует стремиться к максимальному сокращению времени существования расплава, то есть необходимо по возможности интенсифицировать затвердевание. Представляется также возможным уменьшить степень диффузионного насыщения никелем из вторичной (Ni_2Si) упрочняющей фазы первичных включений Fe-Cr-C сплава путем дополнительного введения в состав этих включений никеля в количествах, обеспечивающих термодинамическое равновесие между основой сплава и первичной упрочняющей фазой при температурах эксплуатации. Возможно, что последнее дополнительно потребует некоторого увеличения содержания хрома в упрочняющей добавке, так как ввод никеля способствует увеличению доли ГЦК составляющей в структуре Fe-Cr-C сплавов.

Таким образом, результаты исследований подтвердили возможность создания дисперсноупрочненных сплавов, дополнительно упрочненных включениями, формирующимися в жидком состоянии.



Список литературы

1. Кириевский Б. А., Христенко В. В., Трубаченко Л. М. Литые дисперсноупрочненные медные сплавы на основе монотектических систем // *Металлургия машиностроения*. – 2008. – № 9. – С. 20-23.
2. Кириевский Б. А., Трубаченко Л. Н. Новые дисперсноупрочняемые бронзы и технология получения из них литых заготовок // *Процессы литья*. – 2004. – № 4. – С. 61-66.
3. Swertzenruber L. J., Itkin V. P., Alcock C. B. The Fe-Ni (Iron-Nickel) system // *Journal of Phase Equilibria*. – 1991. – Vol. 12, № 3. – P. 288-312.
4. Химушин Ф. Ф. Нержавеющие стали. – М.: *Металлургия*, 1967. – 798 с.
5. Григорович В. К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа. – М.: *Наука*, 1970. – 292 с.
6. Григорович В. К. О полиморфных превращениях металлов в связи с их электронным строением // *Исследование сталей и сплавов*. – М.: *Наука*, 1964. – С. 16-28.
7. Христенко В. В., Кириевский Б. А. О взаимной растворимости и образовании области не смешивания металлов в жидком состоянии // *Металл и литье Украины*. – 1999. – № 1-2. – С. 12-15.
8. Кириевский Б. А., Трубаченко Л. Н., Христенко В. В. Формирование литой структуры в сплавах системы Cu-Cr-Fe-C, характеризующихся наличием двухфазной области жидкого состояния // *Процессы литья*. – 2001. – № 2. – С. 84-89.

Поступила 25.09.2009

УДК 621.74.04:669.13

Ф. К. Ткаченко, А. В. Ефременко

Приазовский государственный технический университет, Мариуполь

ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ВЫСОКОХРОМИСТЫХ ЧУГУНОВ ПРИ УДАРНОМ ПОМОЛЕ АБРАЗИВА В ПРИСУТСТВИИ КОРРОЗИОННО-АКТИВНОЙ СРЕДЫ

Представлены результаты испытаний чугунов, содержащих 2,24-2,59 % С, 2,07-3,13 % Mn и 9,7-28,4 % Cr, в условиях ударно-абразивного изнашивания в присутствии водных растворов щелочи и кислоты с варьированием pH от 14 до 1. Показано, что износ чугунов меняется в зависимости от pH раствора немонотонно, а характер влияния хрома на износ зависит от типа пульпы. Установлено, что чугуны с 20–28 % Cr в данных условиях изнашивания не имеют преимуществ перед менее легированными хромом чугунами. В пульпе с резко кислой средой (pH=1) износ чугунов растет прямо пропорционально содержанию в них хрома.

Ключевые слова: чугун, износ, хром, абразив, коррозионно-активная среда.

Представлено результати випробувань чавунів, що містять 2,24-2,59 % С, 2,07-3,13 % Mn і 9,7-28,4 % Cr, в умовах ударно-абразивного зношування в присутності водяних розчинів луги і кислоти з варіюванням pH від 14 до 1. Показано, що знос чавунів змінюється в залежності від pH розчину немонотонно, а характер впливу хрому на знос залежить від типу пульпи. Встановлено, що чавуни з 20-28 % Cr у даних умовах зношування не мають переваги перед менш легированими хромом чавунами. У пульпі з різко кислим середовищем (pH=1) знос чавунів зростає прямо пропорційно вмісту в них хрому.