

Металловедение и термическая обработка

Physical metallurgy and heat treatment

Научная статья
УДК 669.14.018.017:621.777.2
DOI: 10.14529/met230404

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, *opetrochenko@mail.ru*

Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск, Россия

Аннотация. В условиях жесткой эксплуатации, таких как агрессивное воздействие абразивов, высокая температура и вредные рабочие среды, предпочтение отдают деталям машин и оборудования, которые изготовлены в основном из белых чугунов. Структура и количество карбидной фазы в этих чугунах влияют на их механические свойства и способность сопротивляться износу при повышенной температуре. Особой износостойкостью белые чугуны обязаны высокому содержанию первичных карбидов MC и эвтектических карбидов типа M_7C_3 в матрице, которая в основном состоит из аустенита или феррита. Существует большое разнообразие технологических методов, которые призваны улучшить специальные характеристики чугунов, сосредоточенных в основном на улучшении структуры материалов. Самыми эффективными способами для повышения механических и специальных свойств литейных сплавов являются рафинирование и комплексное модифицирование. Повышение жаростойкости чугуна происходит в результате удаления вредных примесей из расплава и образования тугоплавких включений, таких как SrO и имеющихся в карбонате MgO, Al_2O_3 , SiO_2 . Эти включения служат центрами кристаллизации, что приводит к переохлаждению расплава и измельчению структуры. Модифицирующее действие карбоната обусловлено образованием оксида SrO, эти включения действуют как модификаторы второго рода. При нагреве чугуна на поверхности отливок формируется оксидная пленка из хромата стронция ($SrCrO_4$), которая имеет более высокую плотность и лучшую адгезию к металлической основе, чем оксидная пленка типа шпинели ($FeO \cdot Cr_2O_3$). Это приводит к улучшению сопротивляемости образованию окалины.

Ключевые слова: модифицирование, жароизносостойкий чугун, фазовый состав, структура, карбонат, фактор формы, оксидные слои, окалиностойкость, износостойкость

Для цитирования: 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 // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2023. Т. 23, № 4. С. 46–57. DOI: 10.14529/met230404

INFLUENCE OF CALCIUM-STRONTIUM CARBONATE AND COOLING CONDITIONS DURING SOLIDIFICATION ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPLEX-ALLOYED WHITE CAST IRONS OF Fe–C–Cr–Mn–Ni–Ti–Al–Nb SYSTEM

O.S. Molochkova, opetrochenko@mail.ru

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia

Abstract. Under severe operating conditions, such as aggressive abrasives, high temperatures and harmful working environments, machine and equipment parts are favoured that are made mainly of white cast irons. The structure and the amount of carbide phase in these cast irons influence their mechanical properties and their ability to resist wear at elevated temperatures. White cast irons owe their particular wear resistance to the high content of primary MC carbides and eutectic carbides such as M_7C_3 in the matrix, which is mainly composed of austenite or austenite and ferrite. There is a wide variety of technological methods that are designed to improve the special characteristics of cast irons, centred mainly on improving the structure of the materials. The most effective methods for improving the mechanical and special properties of foundry alloys are refining and complex modification. The heat resistance of cast iron is improved as a result of removal of harmful impurities from the melt and formation of refractory inclusions such as SrO and available MgO, Al_2O_3 , SiO_2 in carbonate. These inclusions serve as crystallisation centres, which leads to melt supercooling and structure refinement. The modifying effect of carbonate is due to the formation of SrO oxide, these inclusions act as modifiers of the second kind. When cast iron is heated, an oxide film of strontium chromate ($SrCrO_4$) is formed on the surface of castings, which has a higher density and better adhesion to the metal base than spinel oxide ($FeO \cdot Cr_2O_3$). This results in better resistance to scale formation.

Keywords: modification, heat and wear resistant cast iron, phase composition, structure, carbonate, shape factor, oxide layers, scale-resistance, wear-resistance

For citation: Molochkova O.S. Influence of calcium-strontium carbonate and cooling conditions during solidification on structure and properties of complex-alloyed white cast irons of Fe–C–Cr–Mn–Ni–Ti–Al–Nb system. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy.* 2023;23(4):46–57. (In Russ.) DOI: 10.14529/met230404

Введение

В настоящее время создание качественных конструкционных материалов тесно связано с разработкой методов улучшения свойств чугунов путем добавления сплавов щелочноземельных и редкоземельных металлов в процессе выплавки. Легирование оказывает наибольшее влияние на внутренние свойства отдельных фазовых составляющих, в то время как рафинирование определяет содержание неметаллических включений и примесей, а модифицирование отвечает за структурирование всего литого материала в макроскопическом и микроскопическом масштабе [1].

Улучшение свойств чугунов и изменение микроструктуры металла могут быть достигнуты с помощью выбора оптимальных композиций рафинирующих и модифицирующих добавок. Кроме того, возможно глобуляризировать неметаллические включения и значи-

тельно уменьшить их количество и размер. Исследования показывают, что для достижения наиболее положительных результатов следует использовать комплексные сплавы, включающие кальций, барий и стронций. Учитывая свою модифицирующую способность, кальций обычно уступает стронцию и барию. Поэтому рост модифицирующей способности происходит в порядке Ca, Sr, Ba. При совместном присутствии кальция и стронция в жидком железе реализуется комплексный механизм раскисления с образованием в качестве неметаллических включений частиц твердого раствора оксидов $[SrO, CaO(FeO)]_{тв.р}$ с минимальным содержанием оксида железа (порядка 0,001 мас. %) [2].

Для рафинирования эффективно и безопасно использовать кальций-стронциевый карбонат, который получается как побочный продукт производства селитры. Согласно нормам радиационной безопасности НРБ-99,

карбонат стронция не содержит радионуклидов и не является радиоактивным. Это делает его доступным и недорогим материалом [3, 4].

При введении кальций-стронциевого карбоната в расплав он диссоциирует на оксиды (CaO и SrO) и CO₂. Оксиды способствуют дефосфорации и десульфурации чугуна и очищению границ зерен от неметаллических включений, переводу их в глубь зерна, вследствие этого структура измельчается. Пузырьки CO₂ всплывают, ухватывая за собой газы и неметаллические включения [5, 6]. Таким образом, исследование комбинированного воздействия добавок карбоната и условий охлаждения при затвердевании комплексно-легированных белых чугунов системы Fe–C–Cr–Mn–Ni–Ti–Al–Nb представляет большой интерес для материаловедения, так как может привести к получению материалов с улучшенными механическими и термическими свойствами.

Материалы и методика исследования

Исследования проводили на комплексно-легированных белых чугунах системы Fe–C–Cr–Mn–Ni–Ti–Al–Nb с добавками кальций-стронциевого карбоната (Ca, Sr)CO₃ в количестве 3, 4, 5, 6 и 7 кг/т. Оптический эмиссионный спектрометр SpectromaXx фирмы Spectro использовался для определения химического состава чугунов (НИИ Наносталей, ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова»). На лабораторной установке проводили испытания чугунов на износостойкость, с использованием методики, которая была описана в ГОСТ 23.208–79. Ме-

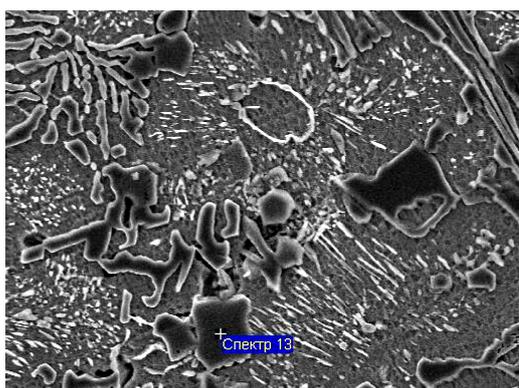
тоды металлографического и рентгенографического исследования использовались для изучения структуры и фазового состава чугунов, а также для анализа оксидных слоев. Проведение количественного металлографического анализа в соответствии со стандартом ASTM E 1245 осуществлялось с использованием анализатора изображений Thixomet PRO, при этом была применена методика нарастающего итога от поля к полю и панорамная склейка полей зрения. Химический состав оксидных слоев определяли методом локального микрорентгеноспектрального анализа на растровом электронном микроскопе JEOL. Остальная методика проведения экспериментов подробно представлена в предыдущих работах автора [7, 8].

В следующих пределах находился химический состав сплавов, которые были исследованы, % 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.

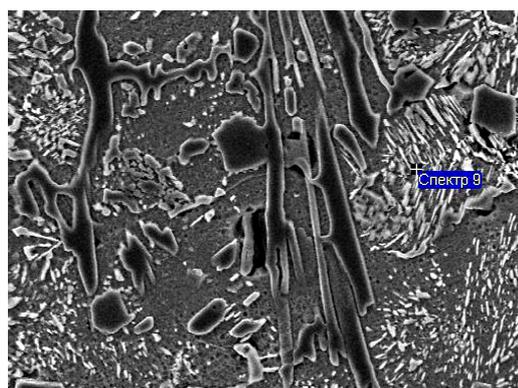
Результаты исследования

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, избыточных дендритов твердого раствора (α + γ) и аустенитохромистокарбидной эвтектики и вторичных карбидов типа Cr₇C₃ (рис. 1, 2).

Был проведен количественный металлографический анализ карбидов (Nb, Ti)C и комплексных карбидов (Fe, Cr, Mn)₇C₃ (табл. 1, 2).



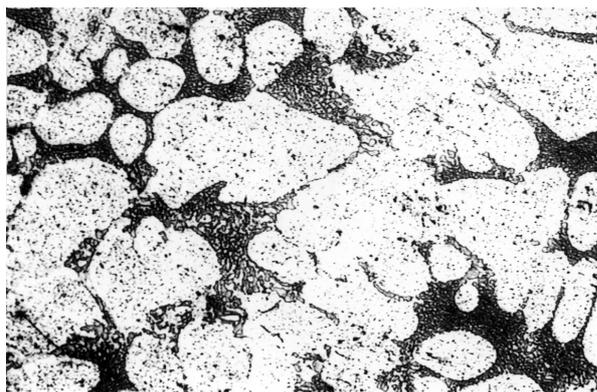
a)



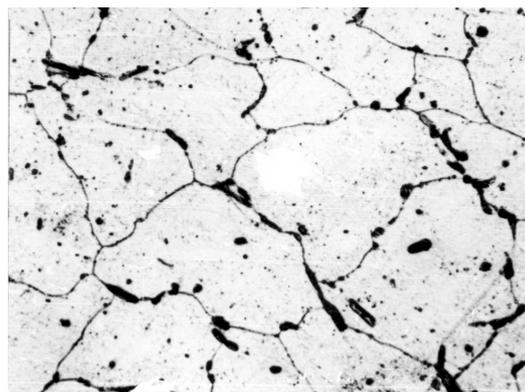
b)

Спектр	Ni	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Nb
Спектр 13	–	–	–	17,92	1,12	–	0,68	38,9
Спектр 9	2,24	2,36	1,28	–	10,29	5,56	58,41	–

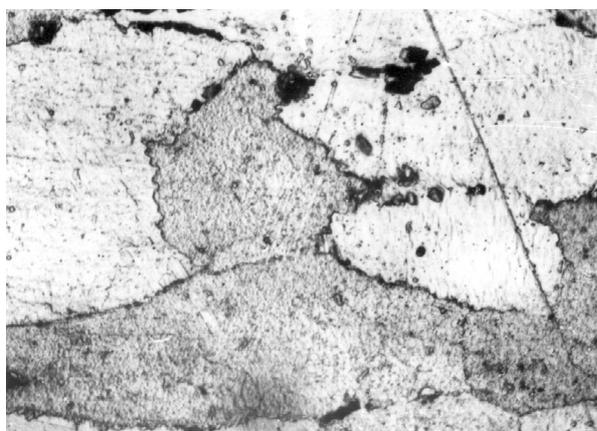
Рис. 1. Фотографии микроструктуры чугуна с 5 кг/т (Ca, Sr)CO₃, сухая ПГФ и химический состав фаз, ×1000
Fig. 1. Photographs of cast iron microstructure with 5 kg/t (Ca, Sr)CO₃, dry SLM and chemical composition of phases, ×1000



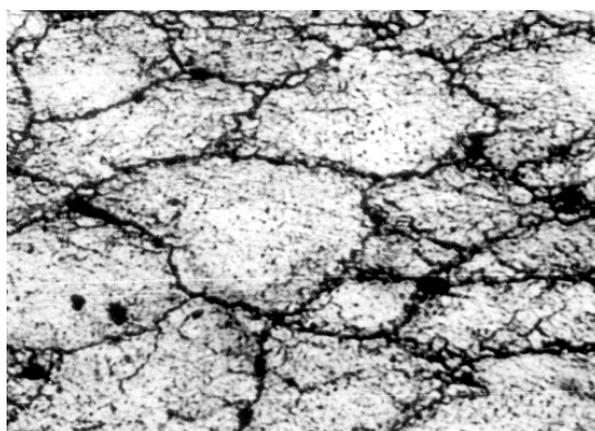
a)



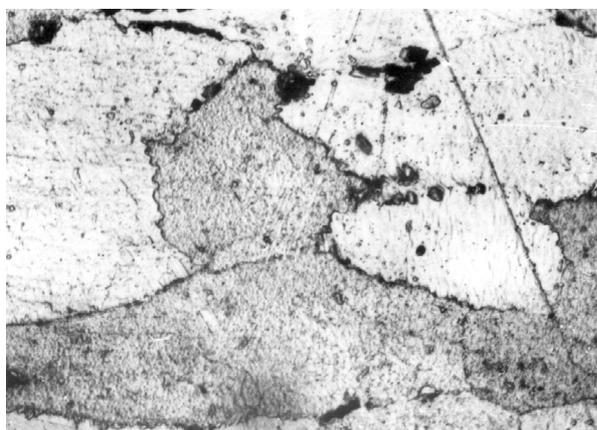
b)



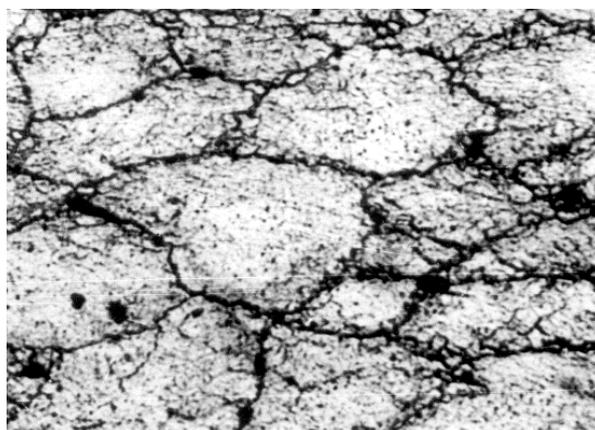
c)



d)



e)



f)

Рис. 2. Микроструктуры чугунов ИЧ220Х18Г4Ю2Б2НТ, обработанных карбонатом: а – 5 кг/т, с – 6 кг/т, е – 7 кг/т, залитых в сухую ПГФ, б – 5 кг/т, д – 6 кг/т, ф – 7 кг/т, залитых в кокиль, ×500

Fig. 2. Microstructures of cast irons treated with carbonate: а – 5 kg/t, с – 6 kg/t, е – 7 kg/t, cast in dry SLM, б – 5 kg/t, д – 6 kg/t, ф – 7 kg/t cast in block mold, ×500

Таблица 1

Параметры первичных карбидов (Nb, Ti)C в зависимости от добавок карбоната и скорости охлаждения

Table 1

Parameters of primary carbides (Nb, Ti)C depending on additives carbonate and cooling conditions

(Ca, Sr)CO ₃ , кг/т	Тип формы	Объемная доля К, %	Число К ₂ N _A , 1/мм ²	Длина включений L, мкм	Площадь включений A, мкм ²	Расстояние между карб., мкм	Фактор формы F
0	Сухая	3,38	949	4,45	22,4	96	0,49
	Сырая	4,9	1937	5,2	22	88	0,50
	Кокиль	5,4	4337	2,1	4,5	28	0,55
3	Сухая	2,16	1214	4,5	18,0	177	0,51
	Сырая	2,92	1020	5,73	31,3	178	0,52
	Кокиль	3,43	8184	2,54	3,4	44	0,54
4	Сухая	3,94	1649	5,9	15	99	0,53
	Сырая	4,8	2253	7,6	21,3	76	0,54
	Кокиль	4,0	2981	5,0	3,1	72	0,56
5	Сухая	3,9	867	7,0	12	149	0,6
	Сырая	5,59	1470	6,1	39,3	96	0,6
	Кокиль	5,2	17 858	2,1	2,05	22,4	0,61
6	Сухая	3,6	2903	4,0	13,0	74	0,62
	Сырая	4,3	1917	4,1	22	92	0,63
	Кокиль	3,02	14 213	1,52	2,12	33,2	0,66
7	Сухая	3,41	1589	4,8	22,3	114	0,63
	Сырая	3,3	1055	6,0	31	138	0,6
	Кокиль	2,5	2640	3,3	10,1	130	0,62

Таблица 2

Параметры эвтектических карбидов в зависимости от добавок карбоната и скорости охлаждения

Table 2

Parameters of eutectic carbides depending on additives carbonate and cooling conditions

(Ca, Sr)CO ₃ , кг/т	Тип формы	Объемная доля К, %	Число К ₂ N _A , 1/мм ²	Длина включений L, мкм	Площадь включений A, мкм ²	Расстояние между карб., мкм	Максим. площадь К, мкм ²
0	Сухая	12	18 518	3,0	8,0	22	432
	Сырая	12,2	10 892	2,22	6,2	14,7	230
	Кокиль	14	27 040	1,3	1,6	11	49
3	Сухая	20,4	19 359	3,72	5,8	11,0	361
	Сырая	20	16 880	3,6	12	10	367
	Кокиль	23	42 871	2,7	0,84	6,2	106
4	Сухая	14	9120	5,4	5,15	13	382
	Сырая	22	29 801	2,9	7,5	8,0	183
	Кокиль	12,8	22 255	3,27	0,74	10,2	78
5	Сухая	17	11 174	4,8	4,15	13	311
	Сырая	15,6	12 360	4,3	12,7	12,2	284
	Кокиль	19	34 635	2,6	0,4	8,0	118
6	Сухая	17	14 033	4,1	13,3	14	367
	Сырая	18	15 012	3,9	12	11	344
	Кокиль	22	28 029	3,2	7,8	6,7	110
7	Сухая	20	16 555	3,7	9,1	16	289
	Сырая	21	19 225	3,2	8,7	13	243
	Кокиль	23	40 008	2,6	5,3	6,9	119

При обработке чугунов карбонатом 3 кг/т объемная доля карбидов MC снижается в 1,5 раза для сплавов, залитых в сухую ПГФ и кокиль. Доля эвтектических карбидов M_7C_3 растет в 1,6–1,7 раза в зависимости от скорости охлаждения при кристаллизации. При увеличении количества добавки до 5 кг/т наблюдается рост объемной доли карбидной фазы MC от 3,38–5,4 до 3,9–5,2 %, доля карбидов M_7C_3 увеличивается от 12–14 до 17–19 %. Дальнейшее увеличение добавки карбоната до 7 кг/т приводит к снижению объемной доли карбидов MC и росту M_7C_3 в структуре чугунов. В чугунах до обработки карбонатом карбиды титана различной формы: вытянутые – неправильной формы, октаэдрической формы, есть близкие к компактной. Карбиды располагаются отдельными группами, заметна структурная неоднородность.

При введении карбоната 5 кг/т карбиды (Nb, Ti)C становятся дисперсными, их форма приближена к равноосной, равномерно располагаются по плоскости шлифа, размеры карбидов уменьшаются. Модификатор уменьшает поверхностную энергию и межфазовое натяжение на границе «расплав – карбид MC», что вызывает формирование карбидов округлой формы. Дальнейшее увеличение количества введенного карбоната до 9 кг/т приводит

к укрупнению карбидов, таким образом происходит снижение модифицирующего эффекта, называемого перемодифицированием или «старением» модифицирующего эффекта, снижается износостойкость чугунов [9]. В результате модифицирования количество карбидов с фактором формы больше 0,6 увеличивается.

Изучены специальные свойства чугунов Fe–C–Cr–Mn–Ni–Ti–Al–Nb после обработки кальций-стронциевым карбонатом (табл. 3).

Обработка чугунов карбонатом повышает специальные свойства. Максимальные показатели износостойкости 5,24–7,46 ед. наблюдаются у чугунов, содержащих 3–5 кг/т карбоната. Это связано с модифицирующим действием карбоната, проявляющимся в изменении морфологии и дисперсности первичных и эвтектических карбидов (фактор формы первичных карбидов растет от 0,49–0,55 до 0,51–0,61, уменьшается площадь карбидов M_7C_3 от 8 до 4,15–5,6 $\mu\text{м}^2$ для сплавов, залитых в сухую ПГФ, и от 1,6 до 0,4–5,8 $\mu\text{м}^2$ в кокиль, карбидов MC от 22,4 до 12–18 $\mu\text{м}^2$ – сухая ПГФ, от 4,5 до 2,05–3,4 $\mu\text{м}^2$ – кокиль), а также с увеличением доли карбидной фазы.

При таком количестве карбоната (3–5 кг/т) он действует как добавка, рафинирующая и модифицирующая чугун. Образовавшиеся

Свойства чугунов Fe–C–Cr–Mn–Ni–Ti–Al–Nb после обработки карбонатом

Таблица 3

Properties of Fe–C–Cr–Mn–Ni–Ti–Al–Nb cast irons after carbonate treatment

Table 3

(Ca, Sr)CO ₃ , кг/т	Тип формы	Свойства			
		$K_{из}$, ед.	Δm^{800} , г/м ² ·ч	HRC, ед.	L_s , %
0	Сухая	5,2	0,033	50	0
	Сырая	6,23	0,022	49	0
	Кокиль	6,65	0,028	50	–
3	Сухая	6,34	0,03	41	0
	Сырая	6,65	0,02	42	0
	Кокиль	7,46	0,027	44,5	–
4	Сухая	6,06	0,029	40	0
	Сырая	6,28	0,019	50,5	0
	Кокиль	6,61	0,017	45	–
5	Сухая	5,24	0,014	41	0
	Сырая	6,13	0,015	43	0
	Кокиль	6,57	0,014	45,5	–
6	Сухая	5,07	0,028	40,5	0
	Сырая	6,0	0,029	40,5	0
	Кокиль	6,33	0,026	41	–
7	Сухая	4,5	0,038	38	0
	Сырая	5,38	0,044	43	0
	Кокиль	5,88	0,034	43,5	–

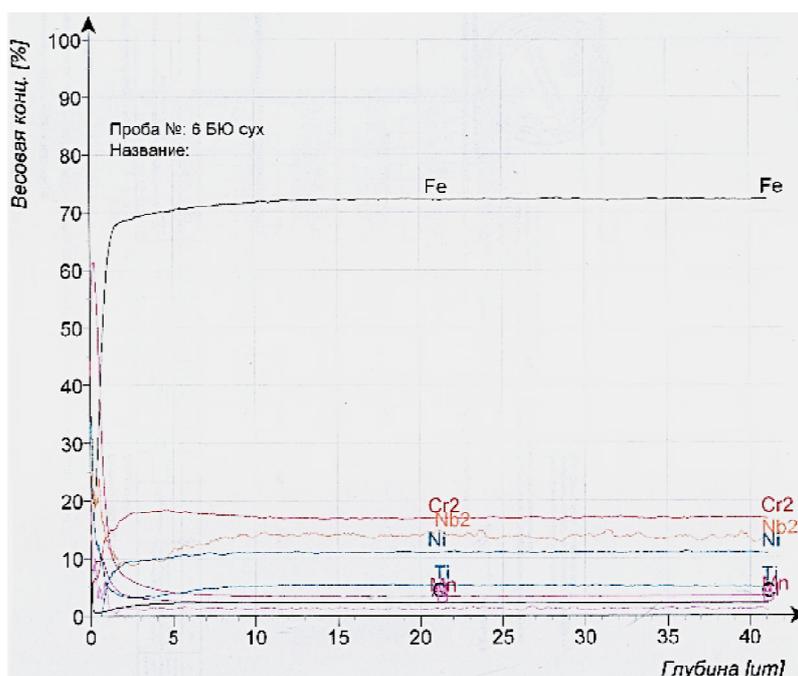


Рис. 3. Химический состав оксидных слоев чугуна с 5 кг/т (Ca, Sr)CO₃, сухая ПГФ. Масштаб шкалы «Содержание элементов, % мас.»: Fe – 100; Cr – 100; C – 10; Si – 10; Ni – 10; Mn – 100; O – 100; Ti – 10
Fig. 3. Chemical composition of oxide layers of cast iron with 5 kg/t (Ca, Sr)CO₃, dry SLM. Scale bar “Elemental content, % wt.”: Fe – 100; Cr – 100; C – 10; Si – 10; Ni – 10; Mn – 100; O – 100; Ti – 10

оксиды (CaO и SrO) способствуют дефосфорации и десульфурации чугуна и очищению границ зерен от неметаллических включений, измельчению структуры. Другой продукт диссоциации – пузырьки CO₂ – начинают всплывать и ухватывают за собой неметаллические включения и газы, в этом состоит рафинирующее действие карбоната.

Очищение расплава от вредных примесей и образование тугоплавких включений (SrO и имеющихся в карбонате MgO, Al₂O₃, SiO₂), становящихся центрами кристаллизации, приводит к значительному переохлаждению расплава и измельчению структуры. Все это способствует повышению жароизносостойкости чугунов.

Модифицирующее действие карбоната проявляется в результате образования CaO и SrO. Оксид кальция более склонен к десульфурации, нежели оксид стронция, так как энергия Гиббса образования сульфида кальция (–359,82 кДж при температуре 1600 К) ниже по сравнению с энергией образования сульфида стронция (–313,8 кДж при температуре 1600 К). Оксиды и сульфиды кальция имеют низкую плотность, легко всплывают и переходят в шлак, а оксид стронция имеет

повышенную плотность, что замедляет скорость всплытия.

Изучили локальный химический состав различных участков окисленной поверхности и определили распределение элементов по глубине оксидных слоев (рис. 3). В поверхности оксидной пленки содержание хрома 6 %, начиная с глубины 3 мкм концентрация хрома возрастает до 18 %. Концентрация марганца около 61 % в поверхности оксидной пленки и менее 7 % начиная с глубины 2 мкм. Концентрация алюминия около 8 % на поверхности оксидной пленки и 4 % начиная с глубины 2 мкм. Ниобия в поверхности пленки 2,5 % и около 1,5 % начиная с глубины 10 мкм. Содержание железа увеличивается с 20 % на поверхности слоя до 72 % начиная с глубины слоя 5 мкм. Концентрации элементов в оксидном слое выходят на уровень содержания их в сплаве начиная с глубины 4–6 мкм, значит, толщина оксидного слоя не более 6 мкм.

Выявлены концентрационные неоднородности в различных участках оксидной пленки с помощью рентгеновского картирования (рис. 4). Методом локального микрорентгеноспектрального анализа исследовали распределение химических элементов на поверх-

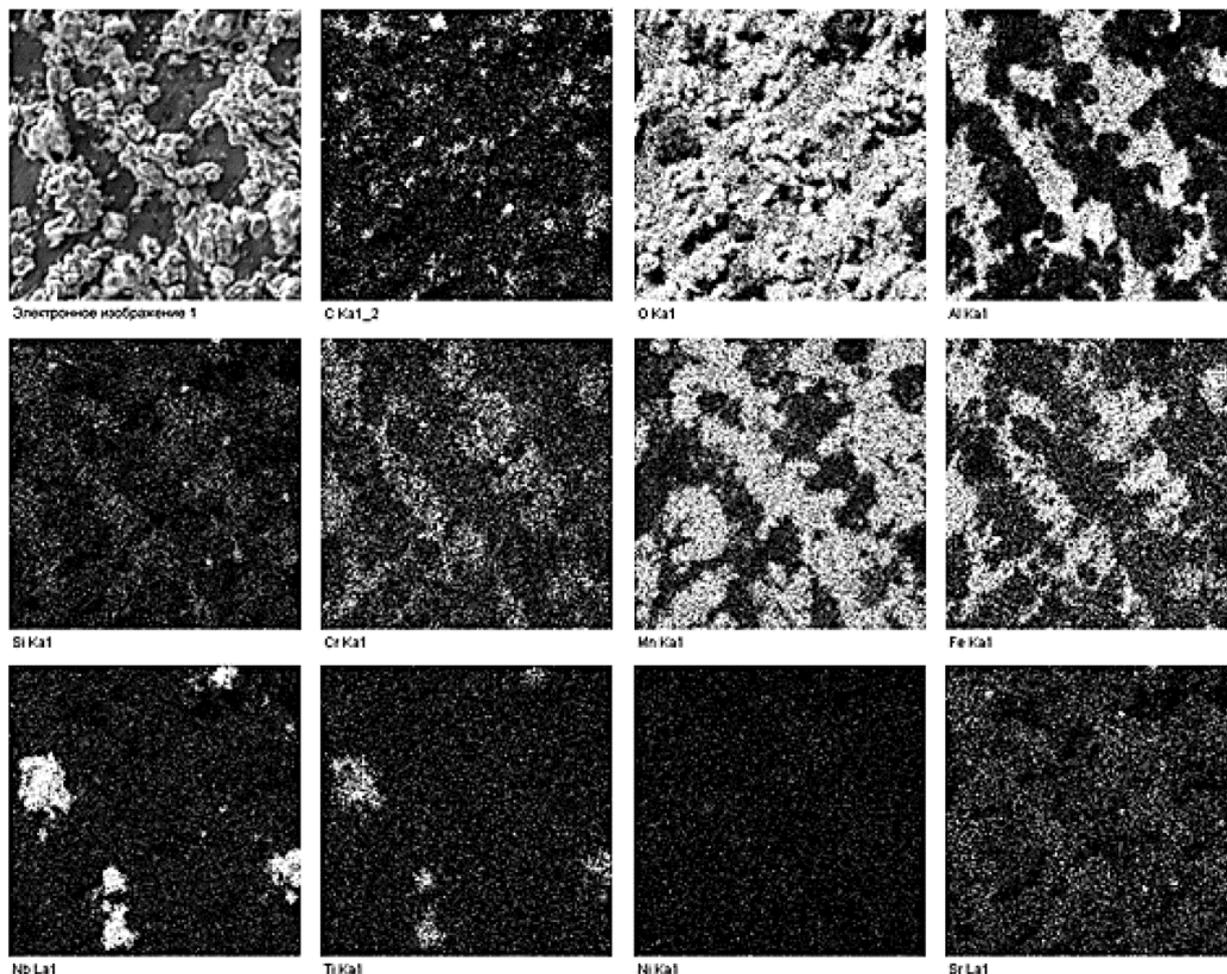


Рис. 4. Микрофотография окисленной поверхности чугуна с 5 кг/т (Ca, Sr)CO₃, сухая ПГФ и поэлементное картирование, ×2000
 Fig. 4. Micrograph of oxidized surface of cast iron with 5 kg/t (Ca, Sr)CO₃, dry SLM and elemental mapping, ×2000

ности оксидного слоя в различных его участках (рис. 5, табл. 4, рис. 6, табл. 5).

Из рис. 4 видно, что стронций присутствует в поверхности оксидной пленки, так как при нагреве на поверхности отливок образуется оксидная пленка хромата стронция SrCrO₄. Она имеет более высокую плотность и более прочное сцепление с металлической основой, чем оксидная пленка типа шпинели FeO·Cr₂O₃. Окалиностойкость выше у чугунов, обработанных карбонатом в количестве 5 кг/т, коэффициент окалиностойкости снижается в 1,6–2,4 раза по сравнению со сплавами без обработки карбонатом. Показано, что толщина оксидной пленки уменьшается при введении карбоната с 8,8 до 4–6 мкм (по сравнению со сплавами без карбоната), это происходит в результате повышения окалиностойкости сплавов, вследствие образования на поверхности отливок оксидной пленки

хромата стронция SrCrO₄. При дальнейшем увеличении добавок карбоната падение окалиностойкости связано с тем, что твердый раствор становится все менее насыщен хромом с ростом количества эвтектических карбидов типа M₇C₃.

Изучили топографию окисленной поверхности чугунов после добавок кальций-стронциевого карбоната в количестве 5 кг/т. Оксидная пленка состоит из двух типов слоев: 1 – плотный тонкий и 2 – рыхлый оксидный слой. В участках, которые соответствуют дендритам твердого раствора (спектры 1–2 и 7–11), пленка плотная и тонкая из-за высокого содержания алюминия в ней (1 тип) от 10,11 до 18,48 %, марганца в этих участках от 4,5 до 26,28 %, хрома – от 8,4 до 15,08 %, никеля – от 0,71 до 1,01 %. Поверхность оксидного слоя (тип 2), которая соответствует участкам эвтектики (спектры 3–6), обогащена Mn, его

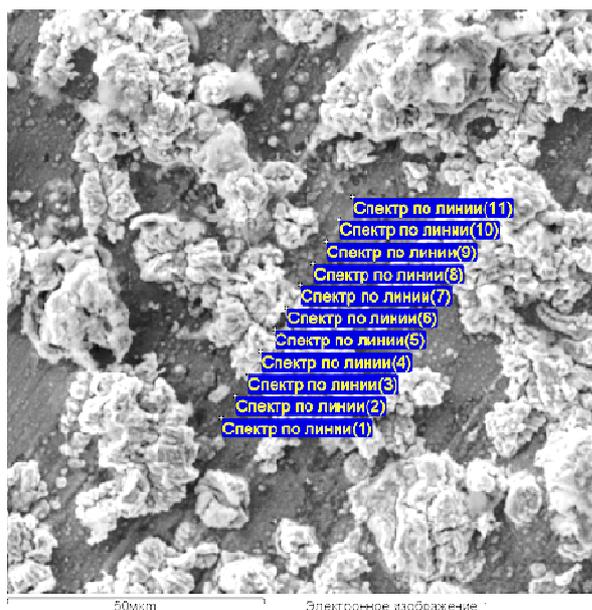


Рис. 5. Локальный химический состав различных участков оксидных пленок чугуна с 5 кг/т (Ca, Sr)CO₃, сухая ПГФ
Fig. 5. Local chemical composition of different areas of cast iron oxide layers with 5 kg/t (Ca, Sr)CO₃, dry SLM

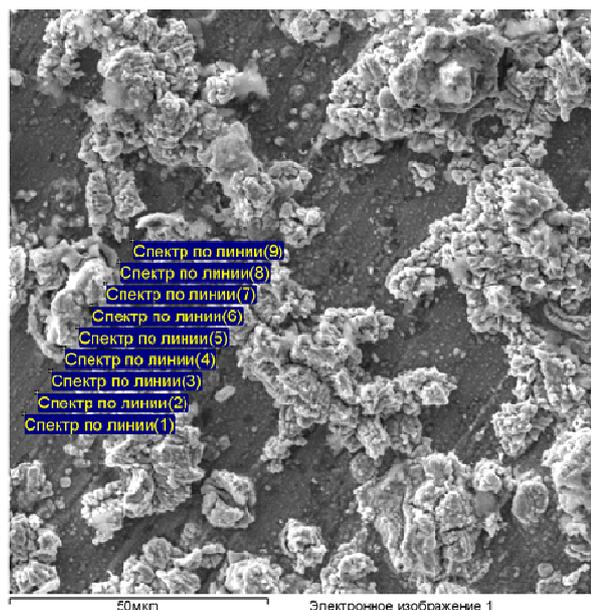


Рис. 6. Локальный химический состав различных участков оксидных пленок чугуна с 5 кг/т (Ca, Sr)CO₃, сухая ПГФ
Fig. 6. Local chemical composition of different areas of cast iron oxide layers with 5 kg/t (Ca, Sr)CO₃, dry SLM

Химический состав участков оксидной пленки, образовавшейся над дендритами твердого раствора и эвтектикой

Таблица 4

Chemical composition of sections of oxide layers formed over solid solution dendrites and eutectics

Table 4

Спектр (см. рис. 5)	Содержание элемента, %							
	C	O	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Ni
Спектр по линии (1)	3,00	13,12	13,51	1,27	13,38	5,92	48,99	0,81
Спектр по линии (2)	3,57	15,17	18,48	1,50	8,80	4,65	46,81	1,01
Спектр по линии (3)	4,38	10,60	3,35	0,28	7,47	61,35	11,28	–
Спектр по линии (4)	12,92	22,24	0,31	–	5,06	56,05	3,01	–
Спектр по линии (5)	5,75	22,35	3,69	0,26	3,50	61,50	2,95	–
Спектр по линии (6)	5,08	18,05	1,35	–	5,95	64,05	3,93	–
Спектр по линии (7)	4,80	23,52	10,11	0,50	12,31	26,28	20,68	–
Спектр по линии (8)	3,62	21,35	13,27	1,01	11,22	13,07	35,74	0,71
Спектр по линии (9)	3,26	23,48	11,18	0,69	15,08	20,52	24,39	–
Спектр по линии (10)	3,61	17,48	13,96	1,49	8,40	7,76	46,31	1,00
Спектр по линии (11)	3,72	12,70	12,35	1,69	10,83	4,50	53,29	0,93

Химический состав участков оксидной пленки, образовавшейся над карбидами (Nb, Ti)C

Таблица 5

Chemical composition of sections of oxide layers formed over (Nb, Ti)C carbides

Table 5

Спектр (см. рис. 6)	Содержание элемента, %								
	C	O	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Nb
Спектр по линии (4)	13,06	16,06	5,26	–	4,16	7,12	15,09	17,54	21,70
Спектр по линии (5)	22,33	19,87	0,41	0,60	13,88	6,71	3,75	1,43	31,01
Спектр по линии (6)	8,06	15,52	–	0,47	21,94	9,90	4,89	1,83	37,40
Спектр по линии (7)	21,61	25,77	0,89	0,53	10,12	4,23	4,46	8,38	24,01

концентрация от 56,05 до 64,05 %, хрома – от 3,5 до 7,47 %, алюминия – от 0,31 до 3,69 %, никеля нет, пленка рыхлая, с трещинами, и толщина ее увеличивается. В присутствии марганца в оксидной пленке повышается степень дефектности структуры окалины, возникает избыток кислорода, и в окалине происходит повышение степени окисления оксидов марганца с образованием летучих оксидов [10].

Из результатов табл. 5 видно, что оксидная пленка, образовавшаяся над карбидами (Nb, Ti)C, обогащена ниобием от 21,7 до 37,4 %. Это еще раз доказывает тот факт, что оксидные слои наследуют структуру и химический состав литого сплава.

Заключение

1. Определено, что обработка расплавов чугунов системы Fe–C–Cr–Mn–Ni–Ti–Al–Nb карбонатом до 5 кг/т повышает износостойкость сплавов. Максимальные показатели износостойкости наблюдаются у чугунов при введении в них 3–5 кг/т карбоната. Это связано с модифицирующим действием карбоната, проявляющимся в изменении морфологии и дисперсности первичных и эвтектических

карбидов (фактор формы первичных карбидов растет от 0,49–0,55 до 0,51–0,61, уменьшается площадь карбидов M_7C_3 от 8 до 4,15–5,6 $\mu\text{м}^2$ для сплавов, залитых в сухую ПГФ, и от 1,6 до 0,4–5,8 $\mu\text{м}^2$ – в кокиль, карбидов MC от 22,4 до 12–18 $\mu\text{м}^2$ – сухая ПГФ, от 4,5 до 2,05–3,4 $\mu\text{м}^2$ – кокиль), а также с увеличением доли карбидной фазы.

2. Установлено, что максимальная окалиностойкость у чугунов, обработанных карбонатом в количестве 5 кг/т, коэффициент окалиностойкости снижается в 1,6–2,4 раза и толщина оксидной пленки уменьшается при введении карбоната с 8 до 4–6 $\mu\text{м}$ (по сравнению со сплавами без карбоната). Это происходит в результате повышения окалиностойкости сплавов, вследствие образования на поверхности отливок оксидной пленки хромата стронция SrCrO_4 . При дальнейшем увеличении добавок карбоната падение жаростойкости связано с тем, что твердый раствор становится все менее насыщен хромом с ростом количества эвтектических карбидов типа M_7C_3 .

3. При исследовании химического состава различных участков оксидной пленки показано, что оксидные слои наследуют структуру и химический состав литого сплава.

Список литературы

1. Бестужев Н.И., Константинович О.А., Бестужев А.Н. Инокулирующее модифицирование высококачественных чугунов – направление повышения конкурентоспособности отливок // Литейное производство. 2005. № 5. С. 8–12. EDN HSHLZB.
2. Термодинамический анализ процессов взаимодействия компонентов в системе Fe–Sr–Ca–O–C в условиях существования металлического расплава / Г.Г. Михайлов, Г.П. Вяткин, Л.А. Макровец и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2020. Т. 20, № 4. С. 5–13. DOI: 10.14529/met200401
3. Влияние кальций-стронциевого карбоната на структуру и свойства чугунов / П.А. Молочков, Е.В. Сеницкий, М.Г. Потапов, О.С. Молочкова // Литейные процессы. 2013. № 12. С. 134–139. EDN TGFYTL.
4. Колокольцев В.М., Шевченко А.В. Повышение свойств отливок из чугунов специального назначения путем рафинирования и модифицирования их расплавов // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2011. № 1 (33). С. 23–29. EDN NDVRCX.
5. 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. EDN RCYMSL.
6. Миронов О.А. Разработка новых жароизносостойких чугунов для отливок, работающих в условиях повышенных температур, износа и агрессивных газовых сред: специальность 05.16.04 «Литейное производство»: дис. ... канд. техн. наук / Миронов Олег Александрович. Магнитогорск, 2007. 154 с. EDN NOQXPD.
7. Колокольцев В.М., Петроченко Е.В., Молочкова О.С. Влияние Al на фазовый состав, структуру и свойства жароизносостойкого чугуна системы Cr–Mn–Ni–Ti // Черные металлы. 2018. № 7. С. 6–11. EDN LXNIPJ.

8. Колокольцев В.М., Петроченко Е.В., Молочкова О.С. Влияние легирования ниобием на структурно-фазовый состав, механические и специальные свойства чугунов системы Cr–Mn–Ni–Ti // Черные металлы. 2019. № 2. С. 18–24. EDN VWCBQG.

9. Kolokol'tsev V.M., Petrochenko E.V., Molochkova O.S. Influence of Boron Modifications and Cooling Conditions during the Structural and Phase State Solidification of Heat- and Wear-Resistant White Cast Iron // Steel in Translation. 2019. Vol. 49, no. 11. P. 755–760. EDN ZLLTPP. DOI: 10.3103/S096709121911007X

10. Анастасиади Г.П., Кокорина А.В., Кондратьев С.Ю. Исследование процесса окисления жаропрочного жаростойкого сплава Fe–25Cr–35Ni–0,45C–Si–Nb // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. 2014. № 3 (202). С. 161–169. EDN SUFIOT.

References

1. Bestuzhev N.I., Konstantinovich O.A., Bestuzhev A.N. The inoculating modification of high-quality cast iron – a way of enhancing the competitiveness of castings. *Liteinoye proizvodstvo = Foundry Technologies and Equipment*. 2005;5:8–12. (In Russ.) EDN HSHLZB.

2. Mikhailov G.G., Vyatkin G.P., Makrovets L.A., Samoylova O.V., Bakin I.V. Thermodynamic Analysis of the Interaction Processes of Components in the Fe–Sr–Ca–O–C System under the Conditions of the Metal Melt Existence. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*. 2020;20(4):5–13. (In Russ.) DOI: 10.14529/met200401

3. Molochkov P.A., Sinitsky E.V., Potapov M.G., Molochkova O.S. Effect of calcium-strontium carbonate on the structure and properties of cast irons. *Liteynye protsessy*. 2013;12:134–139. (In Russ.) EDN TGFYTL.

4. Kolokoltsev V.M., Shevchenko A.V. [Improving the properties of castings from cast irons for special purposes by refining and modifying their melts]. *Vestnik of Nosov Magnitogorsk state technical university*. 2011;1(33):23–29. (In Russ.) EDN NDVRCX.

5. Molochkova O.S., Kolokol'tsev V.M., Voronkov B.V., Gol'tsov A.S., Shevchenko A.V. [Increase of service life of parts from heat and wear resistant cast irons]. *Foundrymen of Russia*. 2009;6:9–12. (In Russ.) EDN RCYMSL.

6. Mironov O.A. *Razrabotka novykh zharoiznosostoykikh chugunov dlya otlivok, rabotayushchikh v usloviyakh povyshennykh temperatur, iznosa i agressivnykh gazovykh sred: spetsial'nost' 05.16.04 "Liteynoe proizvodstvo": dis. kand. tekhn. nauk* [Development of new heat and wear resistant cast irons for castings working in conditions of increased temperatures, wear and aggressive gas environments: specialty 05.16.04 "Foundry production". Cand. sci. diss.]. Magnitogorsk; 2007. 154 p. (In Russ.) EDN NOQXPD.

7. Kolokoltsev V.M., Petrochenko E.V., Molochkova O.S. [The influence of Al on the phase composition, structure and properties of heat and wear resistant cast iron of Cr–Mn–Ni–Ti system]. *Stahl und eisen*. 2018;7:6–11. (In Russ.) EDN LXNIPJ.

8. Kolokoltsev V.M., Petrochenko E.V., Molochkova O.S. Effect of niobium addition on the structural-phase composition, mechanical and special properties of cast irons based on the Cr–Mn–Ni–Ti system. *Stahl und eisen*. 2019;2:18–24. (In Russ.) EDN VWCBQG.

9. Kolokol'tsev V.M., Petrochenko E.V., Molochkova O.S. Influence of Boron Modifications and Cooling Conditions during the Structural and Phase State Solidification of Heat- and Wear-Resistant White Cast Iron. *Steel in Translation*. 2019;49(11):755–760. EDN ZLLTPP. DOI: 10.3103/S096709121911007X

10. Anastasiadi G.P., Kокорина А.В., Кондратьев С.Ю. Research on oxidation of heat-resistant alloy Fe–25Cr–35Ni–0,45C–Si–Nb. *St. Petersburg state polytechnical university journal*. 2014;3(202):161–169. (In Russ.) EDN SUFIOT.

Информация об авторе

Молочкова Ольга Сергеевна, канд. техн. наук, доц., доц. кафедры литейных процессов и материаловедения, Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск, Россия; opetrochenko@mail.ru.

Information about the author

Olga S. Molochkova, Cand. Sci. (Eng.), Ass. Prof. of Metallurgical Technology and Foundry Processes Department, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia; opetrochenko@mail.ru.

Статья поступила в редакцию 20.08.2023

The article was submitted 20.08.2023