

УДК 669.13.66.26

В. В. Христенко, О. В. Ушкалова, Л. Н. Трубоченко*

Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев

*Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ Cu-Fe-Cr-C СПЛАВОВ СО СТРУКТУРОЙ «ЗАМОРОЖЕННАЯ ЭМУЛЬСИЯ»

Методами седиментационного анализа, дифференциального термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии доказана возможность существования расплавов системы Cu-Fe-Cr-C в двухфазном состоянии. Установлено, что на базе указанной системы можно создавать сплавы со структурой «замороженная эмульсия».

Ключевые слова: расплав, «замороженная эмульсия», включения, двухфазное состояние расплава.

Методами седиментационного аналізу, диференціального термічного аналізу та диференціальної скануючої калориметрії досліджено можливість існування розплавів системи Cu-Fe-Cr-C в двофазному стані. Встановлено, що на базі зазначеної системи можливо створювати сплави зі структурою «заморожена емульсія».

Ключові слова: розплав, «заморожена емульсія», вкраплення, двофазний стан розплаву.

It is proved the possibility of existence melts system Cu-Fe-Cr-C in the two-phase state by sedimentation analysis, differential thermal analysis and differential scanning calorimetry methods. It is established that on the basis of this system is possible to create alloys with the structure of the "frozen emulsion".

Keywords: melt, "frozen emulsion", inclusion, two-phase state of the melt.

Результаты теоретического анализа [1-7] свидетельствуют о возможности существования расплавов системы Cu-Fe-Cr-C в виде двух жидких фаз: фазы на основе меди и Fe-Cr-C фазы. Двухфазное состояние расплавов позволяет реализовать качественно новые подходы при разработке современных литейных сплавов нового поколения. Собственно, технологический процесс получения отливок в этом случае должен включать перевод расплава в состояние эмульсии и фиксацию такого строения в твёрдом сплаве (получение «замороженной эмульсии») [3]. С практической точки зрения относительно системы Cu-Cr-Fe-C появляется возможность создания, по крайней мере, двух классов литейных сплавов, а именно:

1. Сплавы на основе меди, упрочнённые (Fe-Cr-C) дисперсными включениями, формирующимися в жидком состоянии; такие сплавы потенциально способны сохранять высокие показатели механических и кондуктивных (например, тепло- и электропроводности) свойств при повышенных температурах (вплоть до температуры плавления основы) [3, 8, 9].

2. Износостойкие хромистые чугуны, структура которых содержит медные дисперсные включения. Капли «медной» фазы, распределённые в (Fe-Cr-C) основе (расплаве хромистого чугуна), являются препятствиями для роста первичных карбидов при кристаллизации. Это способствует их измельчению и, как следствие, – улучшению обрабатываемости материала резанием. Кроме того, мягкие включения «медной» фазы, распределённые в твёрдой основе, способны существенно улучшить антифрикционные свойства и износостойкость сплава при трении [10].

Поэтому целью данной работы была экспериментальная проверка как собственно возможности, пребывания расплавов системы Cu-Fe-Cr-C в двухфазном состоянии так и перспектив получения на её основе сплавов со структурой типа «замороженная эмульсия».

Существование Cu-Fe-Cr-C расплавов в двухфазном состоянии

Возможность пребывания расплавов системы Cu-Fe-Cr-C в виде двух сосуществующих фаз эмпирически проверяли методами седиментационного и дифференциального термического анализом, а также методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Для проведения седиментационного анализа в индукционной печи готовили расплав, состоящий из хромистого чугуна (16 %мас. Cr и 1,6 C) и меди в равных объёмных долях. После расплавления шихты и интенсивного электромагнитного перемешивания в течение 10 мин тигель с расплавом помещали в камерную печь, где в течение 20 мин изотермически выдерживали без перемешивания при температуре 1400 °С. Затем из донной и верхней частей ванны отбирали пробы путём всасывания расплава в кварцевую трубку. Остаток металла вместе с тиглем охлаждали в баке с холодной водой.

Установлено, что в ходе выдержки без перемешивания в расплаве протекают процессы седиментации: медь сосредотачивается в донной части тигля, а хромистый чугун – в верхней. Граница раздела между «медной» и «чугунной» фазами чётко выражена (рис. 1, а). Указанный факт свидетельствует о том, что при температуре 1400 °С расплав пребывал в двухфазном состоянии, а при отсутствии перемешивания из-за различия величин удельного веса «медной» и Fe-Cr-C фаз произошло расслоение. Этот вывод также подтверждается результатами исследования микроструктур образцов, полученных всасыванием расплава из донной и верхней частей тигля (рис. 1, б, в). Данные по химическому составу указанных образцов показывают, что в жидкой (Fe-Cr-C) фазе растворяется

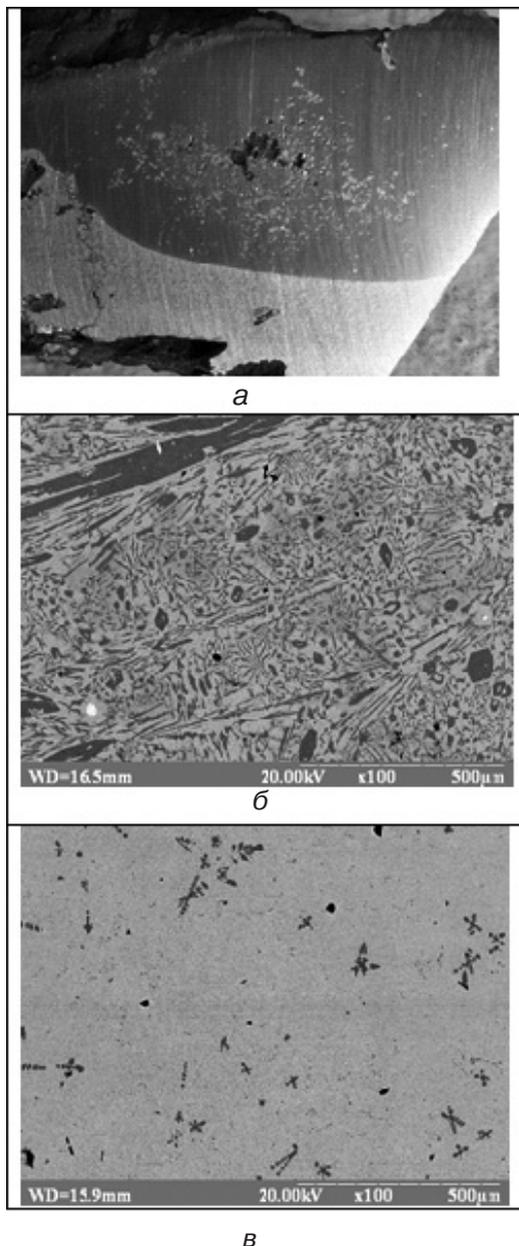


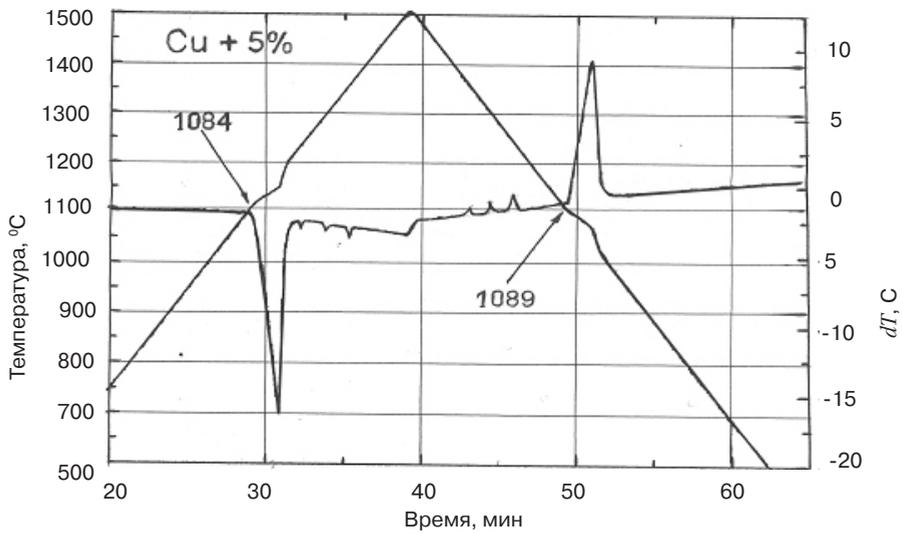
Рис. 1. Структуры образцов, полученных из подвергнутого седиментации Cu-(Fe-Cr-C) расплава: а – продольный разрез слитка; б – микроструктура образца, полученного всасыванием расплава из верхней части тигля; в – микроструктура образца, полученного всасыванием расплава из донной части тигля

Новые литые материалы

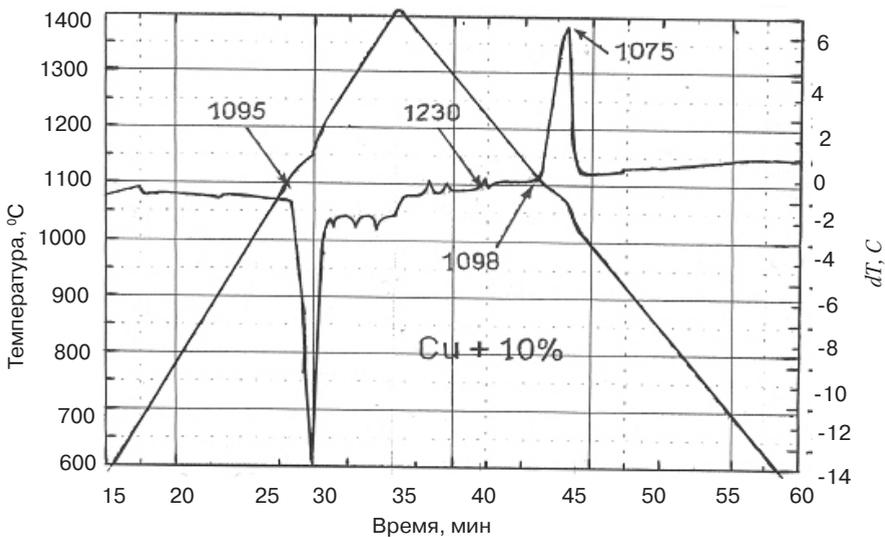
около 3 %мас. меди, а в жидкой фазе на основе меди растворяется около 2 %мас. железа и до 0,1 хрома. Следует отметить, что при кристаллизации расплава в образце, отобранном из донной части тигля, железо и хром, растворённые в основе, выделяются в виде дендритов (рис. 1, в).

Вывод относительно двухфазного состояния расплавов системы Cu-(Fe-Cr-C) также подтверждается результатами дифференциального термического анализа (ДТА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). ДТА подвергали сплавы, полученные путём ввода в расплав меди хромистого чугуна, содержащего 16 Cr и 1,6 %мас. С. Количество вводимого чугуна составляло 5 и 10 % от массы меди. При получении образцов для ДСК в расплав хромистого чугуна, содержащего 4,4 С и 16 %мас. Cr, вводили медь в количестве 10 % от массы чугуна.

На термографических кривых ДТА и ДСК (как при нагреве, так и при охлаждении) чётко определяются тепловые эффекты (рис. 2, 3) при температурах, близких к температурам превращений, происходящих в чистой меди и Fe-Cr-C сплаве соответствующего состава. Например, в соответствии с диаграммой состояния тройной системы Fe-Cr-C [11] температура

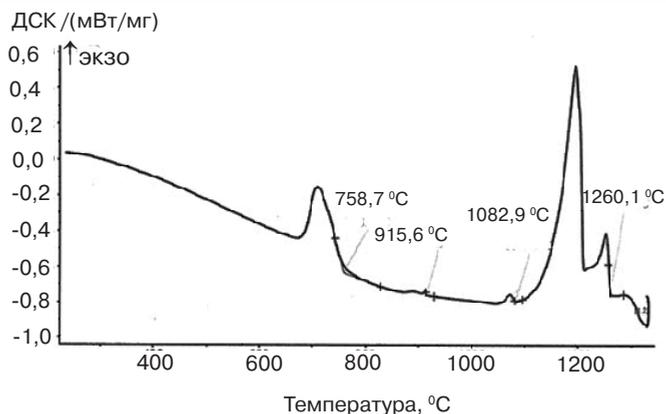


а

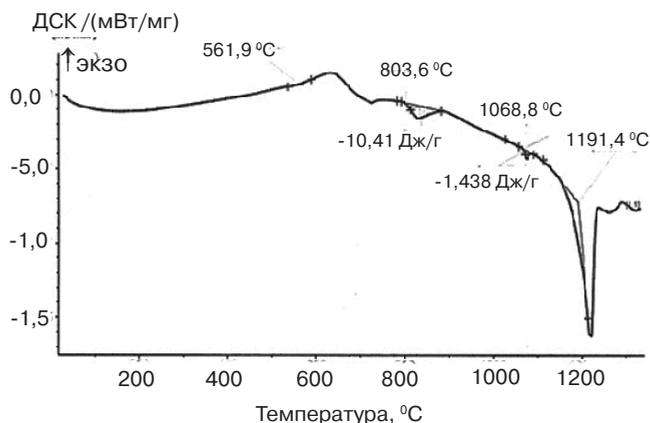


б

Рис. 2. Термограммы ДТА Cu-(Fe-Cr-C) сплавов: Cu + 5 % (Fe-Cr-C) добавки (а); Cu + 10 % (Fe-Cr-C) добавки (б)



а



б

Рис. 3. Термограммы ДСК Cu-(Fe- Cr-C) сплава(чугун (4,4 % C, 16 % Cr) + 5% Cu): а – при охлаждении; б – при нагреве

1350 °C отвечает температуре ликвидус Fe-Cr-C сплава, который содержит 16 Cr и 1,6 % C, температура 1295 °C – началу выделения карбида $(Cr,Fe)_7C_3$, температура 1230 °C – точке солидус; 1083 °C – температура кристаллизации чистой меди. Это свидетельствует о практически независимой кристаллизации «медной» и (Fe-Cr-C) фаз, а, следовательно, – и двухфазном состоянии Cu-Fe-Cr-C расплавов исследованных составов.

Возможность получения структуры «замороженная эмульсия»

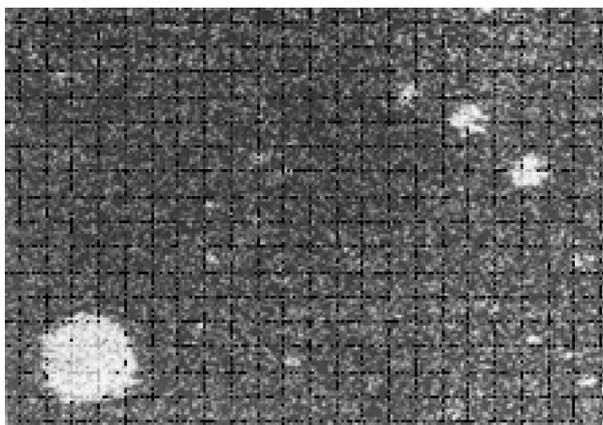
Ещё одним необходимым условием (кроме пребывания расплава в двухфазном состоянии) получения сплавов со структурой типа «замороженная эмульсия» является возможность его перевода в состояние эмульсии.

Исследовались сплавы на основе меди и хромистого чугуна. Для получения сплавов на медной основе в расплав меди вводили хромистый чугун (1,6 C и 16 % мас. Cr) в количестве 5 % от массы меди. Сплавы на (Fe-Cr-C) основе получали путём ввода в расплав хромистого чугуна (4,4 C и 16 мас. % Cr) меди в количестве 5 % от массы чугуна. Эмульгирование Cu -Fe-Cr-C расплава происходило в результате электромагнитного перемешивания в ходе плавки в индукционной печи. Образцы для исследований получали методом закалки из жидкого состояния. Пробы отбирали всасыванием расплава в кварцевую трубку диаметром 3 мм с последующим охлаждением в холодной воде. При такой интенсивности охлаждения процессы коалесценции и седиментация включений дисперсной фазы не успевают получить заметного развития. Поэтому при комнатной

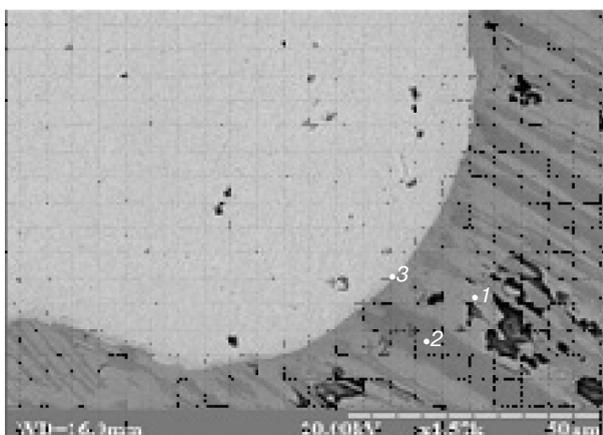
температуре фиксируется строение, близкое к строению расплава.

Установлено, что структура исследованных образцов представляет собой «замороженную эмульсию» с дисперсной фазой, сформированной на основе вводимой добавки (рис. 4, а, 5, а). Следует отметить, что в образцах, полученных, заливкой расплава в металлический кокиль, коалесценция и седиментация включений дисперсной фазы также не получают заметного развития, поэтому структура «замороженной эмульсии» сохраняется (рис. 4, б, рис. 5, б). Результаты локального микрорентгеноспектрального анализа в характерных точках структуры, представленных на рис. 4, б и 5, б, изложены в таблице.

В структуре хромистого чугуна медные включения, распределенные в (Fe-Cr-C) основе, являются препятствием для роста первичных карбидов при кристаллизации (особенно отчётливо этот эффект проявляется в структуре заэвтектических чугунов – рис. 4, б). Структура Cu-Fe-Cr-C сплавов на базе меди представляет собой основу из практически чистой меди с распределёнными



а

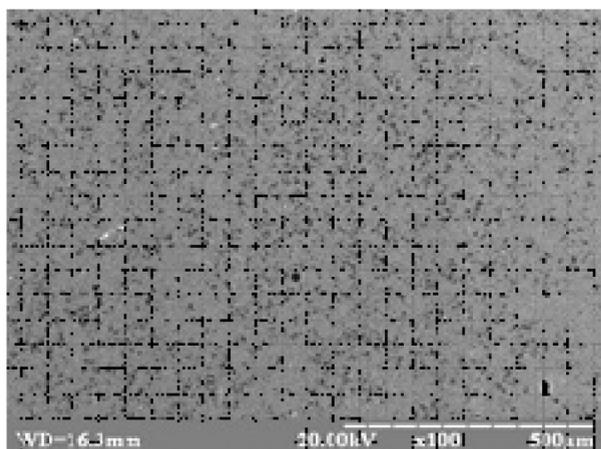


б

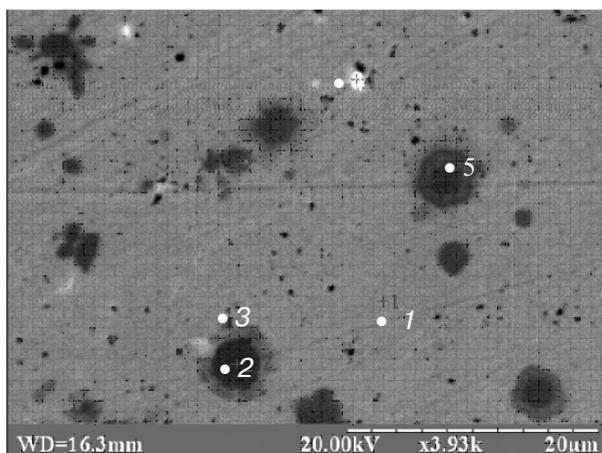
Рис. 4. Структура образца из сплава, полученного вводом в расплав хромистого чугуна (16 Cr, 4,4 % C) 5%-й меди: а – закалка из жидкого состояния; б – заливка в кокиль; х200

Результаты локального микрорентгеноспектрального анализа в характерных точках структуры

Обозначение точки	Содержание элементов, %мас.		
	Fe	Cr	Cu
к рис. 4, б			
1	59,39	39,64	0,85
2	92,24	1,27	5,17
3	0,37	0,01	99,34
к рис 5, б			
1	0,93	–	99,07
2	70,80	6,77	22,43
3	29,50	4,09	66,07
4	3,24	2,04	86,79
5	53,63	2,46	43,91



а



б

Рис. 5. Структура образца из сплава, полученного вводом в расплав меди 5% хромистого чугуна (16 Cr, 1,6 % C): а – закалка из жидкого состояния;

возможность получения дисперсноупрочнённых сплавов на основе меди с (Fe-Cr-C) включениями упрочняющей фазы, формирующимися в расплаве. Однако остаётся открытым вопрос как о количестве, так и о составе (Fe-Cr-C) упрочняющей добавки, вводимой в расплав меди, для обеспечения оптимального сочетания показателей механических свойств, а также тепло- и электропроводностей сплава при повышенных температурах.

в ней (Fe-Cr-C) включениями (рис. 5, б). Указанная особенность даёт возможность получать дисперсноупрочнённые сплавы с включениями, формирующимися в жидком состоянии. Такие сплавы потенциально способны сохранять высокие показатели механических и кондуктивных свойств при нагревании вплоть до температуры плавления основы.

Таким образом, экспериментально подтверждён теоретически установленный факт возможности пребывания расплавов системы Cu-Fe-Cr-C в двухфазном состоянии. Эмпирически установлена возможность эмульгирования расплавов указанной системы и получения литых структур типа «замороженная эмульсия». Получены экспериментальные свидетельства того, что наличие медных включений в структуре Cu-Fe-Cr-C сплавов на (Fe-Cr-C) основе (хромистых чугунов) способствует измельчению первичных карбидов. Однако вопрос о количестве «медной» фазы в структуре износостойкого хромистого чугуна, обеспечивающем оптимальное сочетание показателей обрабатываемости резанием, износостойкости и антифрикционных свойств требует дальнейшего исследования. Также практически доказана



Список литературы

1. Кириевский Б. А. О взаимной растворимости и образовании области несмешиваемости металлов в жидком состоянии / Б. А. Кириевский, В. В. Христенко // *Металл и литьё Украины*. – 1999. – № 1-2. – С. 12-15.
2. Кириевский Б. А. Влияние третьего элемента на параметры области несмешиваемости в жидком состоянии в системе Cu-Cr / Б. А. Кириевский, В. В. Христенко, Е. В. Перелома / *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2000. – Т. 22, № 8. – С. 19-27.

3. Кириевский Б. А. Перспективные методы дисперсионного упрочнения сплавов на основе меди для изготовления электродов контактной сварки / Б. А. Кириевский, В. В. Христенко // Наука та інновації. – 2005. – Т. 1, № 6. – С. 84-90.
4. Христенко В. В. Особенности строения расплавов системы Cu-Fe / В. В. Христенко, М. А. Руденко, Б. А. Кириевский // Процессы литья. – 2009. – № 3. – С. 63-68.
5. Христенко В. В. Уточнение строения расплавов системы Cu-Fe методом термодинамического анализа / В. В. Христенко, М. А. Руденко, Б. А. Кириевский // Процессы литья. – 2009. – № 6. – С. 16-22.
6. Христенко В. В. Строение расплавов системы Cu-Cr / В. В. Христенко, М. А. Руденко, О. В. Ушкалова // Процессы литья. – 2012. – № 6. – С. 62-65.
7. Христенко В. В. Об ограниченной взаимной растворимости компонентов в расплавах бинарных металлических систем монотектического типа / В. В. Христенко, М. А. Руденко, О. В. Ушкалова // Процессы литья. – 2012. – № 5. – С. 13-19.
8. Кириевский Б. А. Литые дисперсно-упрочненные медные сплавы на основе монотектических систем / Б. А. Кириевский, В. В. Христенко, Л. Н. Трубоченко // Metallurgija mashinostroenija. – 2008. – № 4. – С. 20-24.
9. Кириевский Б. А. Создание новых и усовершенствование существующих сплавов системы Cu-Cr-Fe-C с улучшенными свойствами / Б. А. Кириевский, В. В. Христенко // Metallurgija mashinostroenija. – 2002. – № 5. (8). – С. 24-30.
10. Христенко В. В. Зносостійкі сплави системи (Fe-Cr-C) з поліпшеними властивостями / В. В. Христенко, О. В. Ушкалова, Л. Н. Трубоченко // Матеріали научно-практичної виставки-конференції «Литейное производство: технологии, материалы, оборудование, экономика и экология». – Киев: ФТИМС НАН Украины, 12-4 декабря 2011. – С. 293-294
11. Химушин Ф. Ф. Нержавеющие стали / Ф. Ф. Химушин. – М.: Metallurgija, 1967. – 798 с.



References

1. Kirievskij B. A., Hristenko V. V. O vzaimnoj rastvorimosti i obrazovanii oblasti nesmeshivaemosti metallov v zhidkom sostojanii. Metall i lit'e Ukrainy. 1999, № 1-2, pp. 12-15 [in Russian].
2. Kirievskij B. A., Hristenko V. V., Pereloma E. V. Vlijanie tret'ego jelementa na parametry oblasti nesmeshivaemosti v zhidkom sostojanii v sisteme Cu-Cr. Metallofizika i novejshe tehnologii. 2000, vol. 22, № 8, pp. 19-27 [in Russian].
3. Kirievskij B. A., Hristenko V. V. Perspektivnyye metody dispersionnogo uprochnenija spлавov na osnove medi dlja izgotovlenija jelektrodov kontaktnoj svarki / Nauka ta innovacii. 2005, vol. 1, № 6, pp. 84-90 [in Russian].
4. Hristenko V. V., Rudenko M. A., Kirievskij B. A. Osobennosti stroenija rasplavov sistemy Cu-Fe. Processy lit'ja. 2009, № 3, pp. 63-68 [in Russian].
5. Hristenko V. V., Rudenko M. A., Kirievskij B. A. Utochnenie stroenija rasplavov sistemy Cu-Fe metodom termodinamicheskogo analiza. Processy lit'ja. 2009, № 6, pp. 16-22 [in Russian].
6. Hristenko V. V., Rudenko M. A., Ushkalova O. V. Stroenie rasplavov sistemy Cu-Cr. Processy lit'ja. 2012, № 6, pp. 62-65 [in Russian].
7. Hristenko V. V., Rudenko M. A., Ushkalova O. V. Ob ogranichennoj vzaimnoj rastvorimosti komponentov v rasplavah binarnyh metallicheskih sistem monotekticheskogo tipa. Processy lit'ja. 2012, № 5, pp. 13-19 [in Russian].
8. Kirievskij B. A., Hristenko V. V., Trubachenko L. N. Litye dispersnouprochnennye mednye splavy na osnove monotekticheskikh sistem. Metallurgija mashinostroenija. 2008, № 4, pp. 20-24 [in Russian].
9. Kirievskij B. A., Hristenko V. V. Sozdanie novyh i usovershenstvovanie sushhestvujushhih spлавov sistemy Cu-Cr-Fe-C s uluchshennymi svojstvami. Metallurgija mashinostroenija. 2002, № 5 (8), pp. 24-30 [in Russian].
10. Khrystenko V. V., Ushkalova O. V., Trubachenko L. N. Znosostijki splavy systemy (Fe-Cr-C) z polipshenymy vlastyostiyami. Materialy nauchno-prakticheskoy vystavki-konferencii: Litejnoe proizvodstvo: tehnologii, materialy, oborudovanie, jekonomika i jekologija. Kiev: FTIMS NAN Ukrainy, 12-14 December 2011. PP. 293-294 [in Russian].
11. Himushin F. F. Nerzhavejushhie stali. Moscow: Metallurgija, 1967, 798 p. [in Russian].

Поступила 02.12.2015