

УДК 620.186:621.785.539

О.А. Кузін, Р.А. Яцюк*Національний університет «Львівська політехніка»***М.О. Кузін***Львівська філія Дніпропетровського національного університету
залізничного транспорту імені академіка В. Лазаряна***КЕРУВАННЯ ЖАРОСТІЙКІСТЮ ЗАЛІЗОАЛЮМІНІСВИХ СПЛАВІВ
З ВИКОРИСТАННЯМ МІКРОЛЕГУВАННЯ**

На основі розробленої моделі будови великокутових границь зерен сплавів, яка враховує структурно-фазовий стан приграничних зон, розглядається вплив мікродобавок поверхнево-активних елементів на жаростійкість литої сталі 25Ю10С. Показано, що підвищення жаростійкості при введенні кальцію пов'язано із зменшенням швидкості утворення окалини за рахунок блокування дифузії алюмінію по границях зерен.

Границі зерен, структура сплавів, мікролегування, поверхневий натяг, окалиноутворення, фазовий склад, мікротвердість

Необхідність забезпечення високої якості металопродукції та її конкурентоздатності на внутрішньому та світових ринках в умовах обмеження ресурсної бази металургії вимагає використання енергозберігаючих технологій поліпшення функціональних властивостей сплавів. Однією з таких технологій є мікролегування поверхнево-активними елементами. Механізм дії малих добавок елементів наступний:

- а) розкислююча і рафінуюча дія;
- б) десульфарація;
- в) модифікування сплавів (подрібнення структури і зміна форми складових);
- г) зміна структурно-фазового стану приграничних зон зерен.

Незважаючи на значну кількість робіт, в яких досліджується вплив малих добавок на властивості сплавів, фізико-хімічна суть їх дії в повній мірі не виявлена. Така ситуація зумовлена тим, що в існуючих моделях зовнішніх поверхонь сплавів не враховуються будова і структурно-фазовий стан приграничних зон зерен, які виходять на ці поверхні.

Вирішальну роль у формуванні властивостей і процесах окалиноутворення сплавів відіграють великокутові границі зерен [1]. На основі аналізу робіт з досліджень великокутових границь трансформація внутрішніх поверхонь розділу при кристалізації і термічній обробці схематично подана на рис. 1.

При кристалізації й охолодженні формуються литі (первинні) зерна з внутрішньою комірчастою або дендритною будовою. Формуються також вторинні кристаліти, границі яких, у загальному випадку, орієнтовані довільно відносно приграничних зон первинних кристалітів. Причому утворення нових границь відбувається в деякому температурному інтервалі нижче реального солідуса, коли поверхня зливка являє собою суцільний конгломерат первин-

них кристалітів, які зрослися. Основна сітка нових границь утворюється на 30–40°C нижче лінії солідуса. При охолодженні сталі границі, що формуються, це границі аустеніту, який при повільному охолодженні перетворюється в перліт, а при прискореному – у мартенсит.

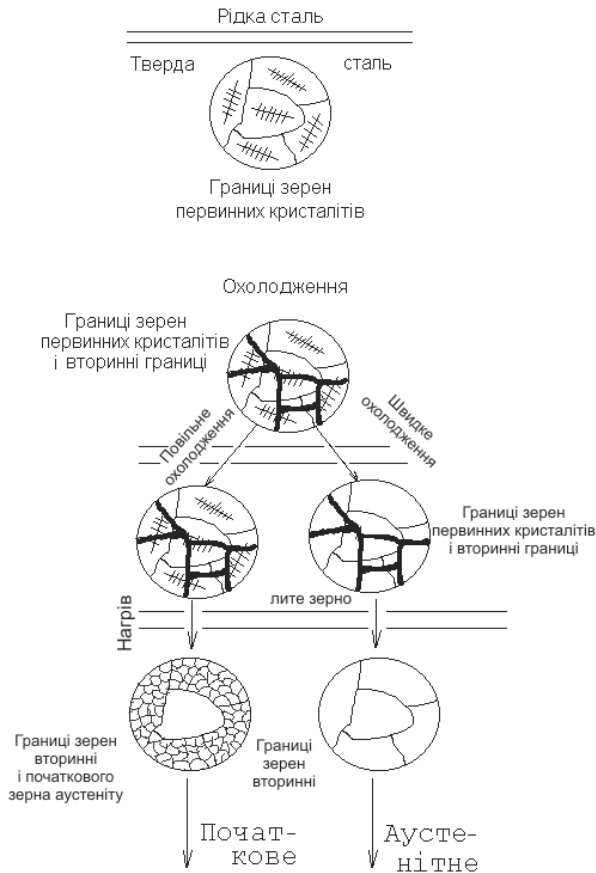


Рис. 1. Схема трансформації внутрішніх поверхонь розділу при кристалізації сталі

При нагріванні сталі здійснюється перекристалізація й утворюються зерна. Разом з тим зберігаються вторинні границі зерен, отримані під час кристалізації, формуються границі початкового зерна і великого рівноосного аустенітного зерна. Можна вважати, що перед розплавленням границі великого рівноосного зерна збігаються з вторинними границями, які отримуємо при кристалізації.

Слід відмітити, що набір методів, які дозволяють проводити розділення внутрішніх поверхонь за механізмом і кінетикою їх утворення дуже обмежений. Ще в меншій мірі невивчений вплив границь розділу різного походження на процеси окалиноутворення сталей у зв'язку з тим, що в існуючих моделях

границь зерен не враховуються будова і структурно-фазовий стан приграничних зон зерен. На основі результатів, отриманих у роботі, й інших досліджень [2, 3] авторами пропонується модель будови великокутових границь зерен.

Внутрішня будова зернограничного шару складна, включає в себе кілька зон і шар на границі зерен (рис. 2).

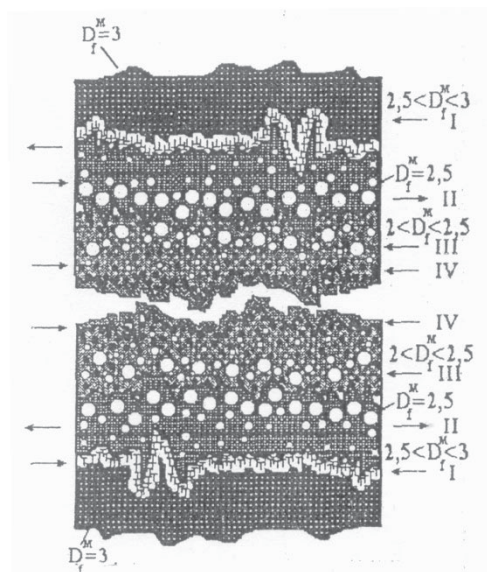


Рис. 2. Схема будови перехідного шару на границі двох зерен в металі
Стрілками показано зони, що знаходяться під дією стискуючих (стрілки спрямовані назустріч одна одній) і розтягуючих (стрілки направлені в протилежні сторони) напружень. D_f^M – фрактальна розмірність речовини, яка утворює структури приграничного шару.

Структуру границі зерна і приграничного шару потрібно розглядати як функціонально-градієнтну. При переході від однорідного розподілу властивостей в об'ємній частині кристалічного тіла ($D=3$) спостерігається масовий вихід дислокацій і формується зона I з підвищеною густиною лінійних дефектів, в якій стискуючі напруження зберігають форму і властивості об'ємів середини зерна. У цій зоні закладається неоднорідність геометричних й енергетичних властивостей, які проявляються в наступних зонах приграничного шару, залежно від стадії еволюції дислокаційної підсистеми (хаотичний розподіл дислокацій, клубки, комірки, фрагменти). Дислокаційну структуру зони I можна розглядати як результат дисипації пружної енергії, яка викликає самоорганізацію нерівноважних структур, забезпечуючи стабільність системи зерен.

Наступна зона II (рис. 2) має пористу структуру, пов'язану з обривом дислокацій у зоні I, може бути описана як губка Менгера. У ній присутні напруження розтягу. Фрактальна розмірність заповнення речовиною тривимірного простору в даній зоні набуває значення в інтервалі $2.5 < D_f^M < 3$ за рахунок збільшення кількості вакансій і пор. Фрактальна розмірність структури дефек-

тів збільшується в напрямку до границі зерна. У пористій частині приграничного шару розтягуючі напруження збільшують періоди ґратки, тому енергія зони має більше значення порівняно з енергією об'ємної кристалічної ґратки.

Таким чином, структура зернограничного шару включає в себе зону накопичення дислокацій разом з розміщеною вище пористою зоною, яка насичена вакансіями. Вона є функціонально-градієтною і за структурою речовини та дефектів має фрактальний характер.

Вакансійне перенасичення перехідного поверхневого шару приводить до формування в системі структурно-концентраційних неоднорідностей. Результатом хімічної взаємодії насиченої вакансіями кристалічної ґратки з фазами є формування в перехідному шарі нестехіометричної зони III, в якій утворюються з'єднання, що можуть змінювати хімічний склад. Зона III є зоною ряду твердих розчинів або адгезійно-закріплюючим шаром. У ній є фази нестехіометричного складу і фази, характерні для внутрішніх об'ємів зерна. У цьому шарі для розміщення атомів відсутнє стабільне координаційне число, наявне в кристалічно-упорядкованій центральній частині зерна. У результаті отримуємо хімічну нестабільність шару, оскільки координаційне число матеріалу може змінюватися внаслідок реакції на зовнішні умови – температуру і механічні навантаження.

Якщо на границі утворюються адсорбційні шари, які максимально інертні щодо заліза, то перехідний приграничний шар являє собою високопористу речовину з розвинутою активною поверхнею. Границя зерна бере участь у дисипації енергії сплавом і є дисипативною структурою. Керуючи глибиною поверхневого перехідного шару, можна змінювати енергетичний стан і забезпечувати комплекс необхідних для експлуатації матеріалу властивостей.

Окалиноутворення – одна з найважливіших характеристик сталей, що експлуатуються і піддаються технологічній обробці при високих температурах. Зростання жаростійкості відбувається при легуванні сталей елементами, які мають високу спорідненість з киснем і формують на поверхні металу стійкі оксидні плівки, що захищають метал від окислення. До таких елементів належать хром і нікель, які роблять сталь дорожчою і водночас не забезпечують достатньої жаростійкості при температурі 800–1100°C. Легування алюмінієм підвищує жаростійкість сталей, але значно знижує їх опір крихкому руйнуванню і ливарні властивості [3]. Це негативно впливає на роботоздатність деталей термічного обладнання, які працюють в умовах підвищених температур і виготовляються методом лиття. З огляду на це вивчали вплив мікролегування кальцієм на ливарні й експлуатаційні властивості, структуру литої сталі 25Ю10С.

Сталь виплавляли в індукційній печі. Мікролегування кальцієм здійснювали введенням силікокальцію СК-30 за допомогою ампул перед розливанням сталі. Ванадій і молібден (1%) вводили в сплави для подрібнення зерна, підвищення міцності і поліпшення ливарних властивостей.

Вивчали кінематичну в'язкість методом крутильних коливань при охолодженні металевого розплаву від температури 1650°C до моменту кристалі-

зації [4], а також густину і поверхневий натяг методом максимального тиску в газовому пухирі [5]. Маса виплавленого металу складала 0,4 кг. Для вивчення окалиностійкості із зливок, які відновлювали при температурі 1000°C упродовж п'яти годин, виготовляли зразки діаметром 25 мм і висотою 5 мм. Окалиностійкість сплавів визначали ваговим методом по збільшенню маси зразка. Зразки окислювали в тиглях, які розміщували в електричній муфельній печі, і періодично (через 150 год) охолоджували для зважування зразків. Такий режим обрали через те, що жаростійкі матеріали в умовах експлуатації піддаються періодичним охолодженням. Досліджували також мікроструктуру на оптичному й електронному мікроскопах. Визначали ударну в'язкість, аналізували механізм руйнування сталі.

Дослідження поверхневого натягу показали, що мікролегування кальцієм змінює стан атомів на поверхні рідини і поліпшує здатність розплаву заповнювати форму. Мінімальне значення поверхневого натягу спостерігається при введенні кальцію – 0,3% від маси шихти (рис. 3). Значення поверхневого натягу при цьому знижується на 30% (рис. 4). Кінематична в'язкість сталі при введенні кальцію зменшується, що пов'язано зі зміною об'ємної частки суспензованих частинок у розплаві (рис. 5).

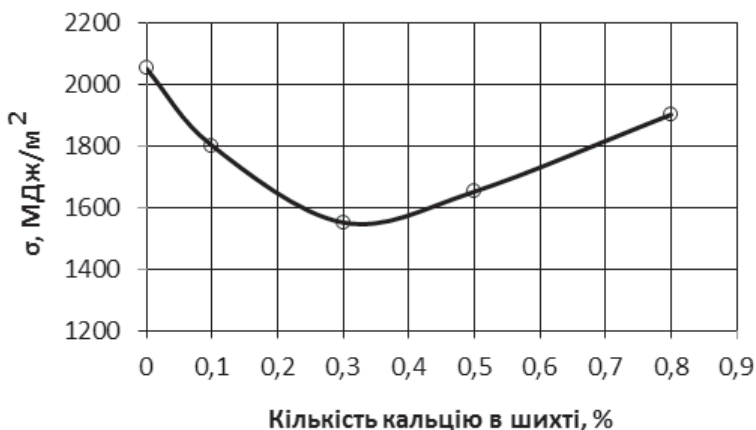


Рис. 3. Вплив кальцію на поверхневий натяг залізоалюмінієвої сталі при температурі 1530 °C

Мікролегування кальцієм суттєво впливає на структуру злитка сталі. При затвердінні сталі без мікродобавок на поздовжньому розрізі злитка виділяється дві зони: у зовнішній частині – зона стовпчастих кристалів, посередині злитка – вузька зона розорієнтованих кристалів. Схильність до утворення великозернистої орієнтованої структури спричиняє виникнення міжкристалітних тріщин у виливках. При введенні в сталь кальцію відбуваються подрібнення зерен і зменшення зони направленої кристалізації. Найбільші зміни структури, зокрема зменшення розмірів зерен у 4–5 разів, а також усунення зони стовпчастих кристалів виявляються при введенні кальцію – у кількості 0,3%.

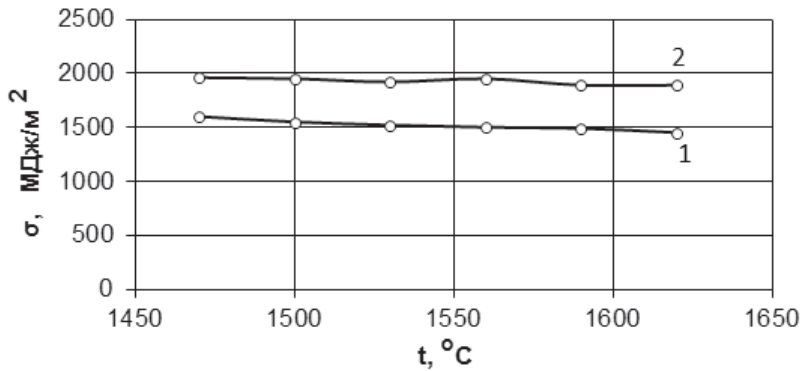


Рис. 4. Зміна поверхнього натягу залежно від температури для сталей:
1 – залізоалюмінієвої, модифікованої 0,3% кальцію;
2 – залізоалюмінієвої без кальцію

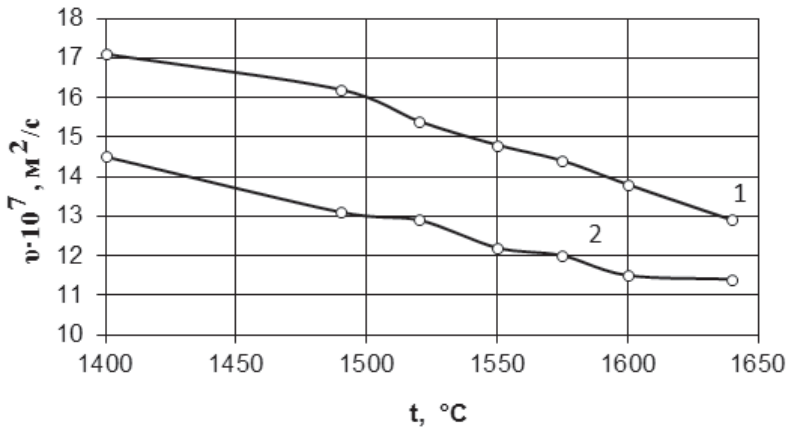


Рис. 5. Температурні залежності кінематичної в'язкості рідких сталей:
1 – залізоалюмінієвої; 2 – залізоалюмінієвої з вмістом 0,3% кальцію

Така зміна структури в сплаві з кальцієм пов'язана з його впливом на поверхневий натяг розплаву, міжфазну енергію на границі розподілу «рідка–тверда фази і механізм затвердіння». Мікрооб'єми рідкої фази з упорядкованим розміщенням атомів перетворюються при кристалізації в зародки твердої фази. Здатними до зростання є зародки, що мають розмір, більший від критичного або однаковий r_{KP} , оскільки в цьому випадку розвиток зародків супроводжується зменшенням вільної енергії.

Розмір критичного зародка визначається із співвідношення [6]

$$r_{KP} = \frac{2\sigma}{\Delta f_V}, \quad (1)$$

де σ – поверхневий натяг рідкого металу; Δf_V – різниця вільних енергій рідкого і твердого металів.

Тобто, критичний радіус зародка зменшується пропорційно до зміни поверхневого натягу металу під час введення кальцію. Унаслідок цього збільшується кількість центрів кристалізації в сплаві, що сприяє подрібненню зерна в твердому стані. Мікролегування кальцієм підвищує густину сталі, що пов'язано з меншою газонасиченістю і міждендритною пористістю металу.

Кальцій не змінює фазового складу сталі в твердому стані, але впливає на форму і розмір зерен фериту, структурно-енергетичний стан внутрішніх поверхонь розподілу. До того ж спостерігається утворення рівноосних зерен легованого фериту з нерівномірним травленням границь, що свідчить про зниження рівня зернограничної енергії мікролегованої сталі.

Обробка усереднених даних щодо збільшення ваги залежно від тривалості окислення сплавів з вмістом 0,1–0,8% кальцію показала, що більш високу жаростійкість має сплав з 0,3% Ca (рис. 6). Окислення всіх сплавів описується парабологічною закономірністю, але швидкість окислення на окремих ділянках нерівномірна [7]. Досить швидко окислюється залізоалюмінієвий сплав, легований ванадієм (крива 4). Після 700 годин окислення відбувається за лінійним законом. Швидкість окислення порівняно з початковою збільшується в 12 разів. Ванадій знижує окалиностійкість залізоалюмінієвого сплаву, як і в інших дослідженнях [8].

Для сплавів, модифікованих кальцієм (криві 1 і 2), інтенсифікація окислення настає після 900 годин, причому криві розміщуються значно нижче, ніж для сплавів без кальцію (крива 3). Присадка молібдену в модифікований залізоалюмінієвий сплав не знижує його окалиностійкості (крива 2). Найвищою окалиностійкістю характеризується сплав, модифікований кальцієм (0,3%).

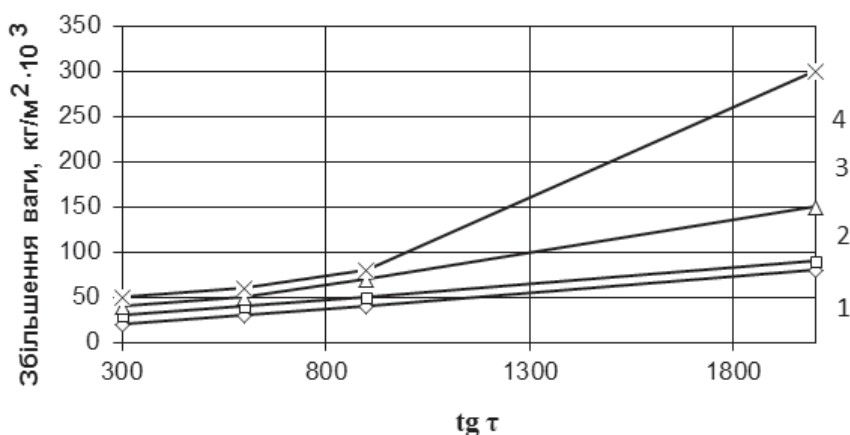


Рис. 6. Криві окислення при 900°C сплаву 25Ю10С, модифікованого кальцієм і легованого Мо і V: 1–0,3% Ca; 2–0,3% Ca, 1% Мо; 3–без Ca; 4–0,3% Ca, 1% V

Усі зразки з досліджуваних сплавів після випробувань на стійкість до окислення при витримці 150 годин виявилися покритими однорідною щільною плівкою сіро-жовтого кольору. Із збільшенням часу витримки змінював-

ся не лише фазовий склад окисної плівки, а й стан поверхні зразків. Тривале окислення (600 год) зумовлює формування багат шарової окалини, зовнішня частина якої окислюється при періодичних охолодженнях. Поверхня зразків із сплавів з кальцієм покрита суцільною плівкою темно-сірого кольору. Рентгеноструктурний аналіз показав, що в основному окалина складається з оксидів алюмінію і спінелі.

На зразках сплаву без кальцію, а також з кальцієм, але легованого ванадієм, після тривалої витримки (100 год) з'являються вогнища переважного окислення, що свідчить про порушення суцільності окисленої плівки. Окалина, що осипалася, мала чорний колір і, окрім окису алюмінію, містила значну кількість оксидів заліза.

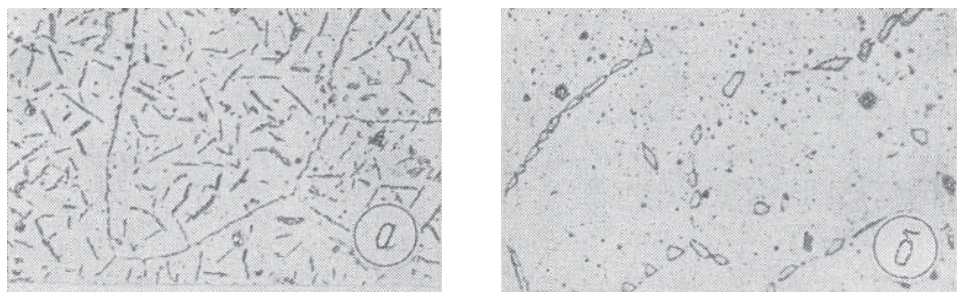


Рис. 7. Мікроструктура (X100) сплаву 25Ю10С:
а – у відновленому стані; б – після випробувань на окалиностійкість при температурі 900°C і витримці 300 год

Під дією високої температури й тривалої витримки в металі протікають інтенсивні дифузійні процеси, які змінюють структуру і хімічний склад сплаву по перерізу зразка. За структурою відпалений залізоалюмінієвий сплав – це легований ферит з включеннями другої фази (рис. 7а), яка являє собою К-фазу Fe_3AlC_x . Мікроструктурний аналіз зразків після різного часу окислення виявив зміни структури сплавів. У структурі зразків після 300 год витримки відмічається збільшення розмірів включень за рахунок їх коагуляції під дією високої температури (рис. 7б). Із зростанням тривалості окислення включення подрібнюються в центральній частині зерен і збільшуються на їх границях унаслідок переміщення алюмінію в окалину. Тривале окислення (3000 год) викликає поступове зменшення концентрації алюмінію як у приповерхневій зоні, так і в центральній частині зразка.

Після випробувань на окалиностійкість упродовж 300 год (рис. 8) зразків, модифікованих кальцієм, і без кальцію відмічена максимальна мікротвердість у центральній частині (2,5–2,86 ГПа), підокисні шари найменш тверді (2,12–2,28 ГПа). Незначне зниження мікротвердості зафіксовано в зарозках із залізоалюмінієвого сплаву, модифікованого кальцієм. Збільшення часу окислення приводило до зменшення мікротвердості твердого розчину як в центральній частині, так і в підокисних шарах.

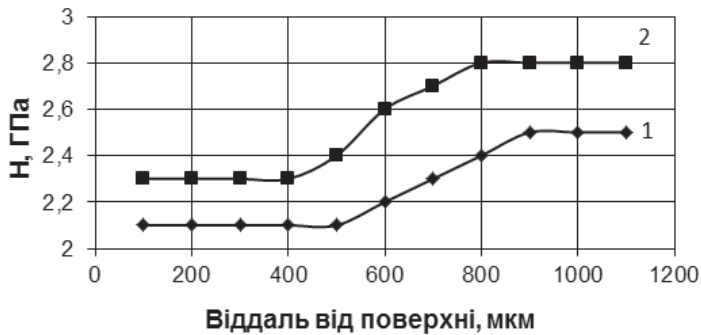


Рис. 8. Зміна мікротвердості підокисного шару сплаву: 1 – модифікованого кальцієм; 2 – без кальцію при 900°C і витримці 300 год

Дослідження розподілу алюмінію по перерізу зразків за результатами вимірювань інтенсивності рентгенівських ліній Al K α і Fe K α («Камебакс») показали підвищення концентрації заліза і зниження вмісту алюмінію в напрямку від центра до краю (рис. 9). Ці дані відповідають змінам мікротвердості сталі.

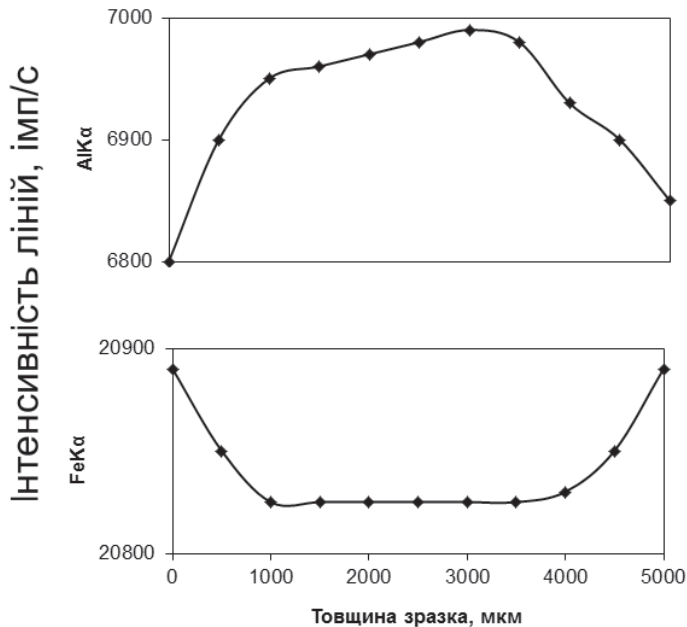


Рис. 9. Зміна інтенсивності FeK α і AlK α по перерізу зразка після випробувань на окалиностійкість

Аналіз будови зернограничного шару і процесів окалиноутворення вказує на те, що вплив мікродобавок проявляється через процеси пороутворення на границях зерен при кристалізації сплавів. Серед досліджених елементів каль-

цій має найбільшу різницю атомного радіуса відносно заліза ($\text{Ca} - 1,97 \cdot 10^{-1}$ нм, $\text{Fe} - 1,27 \cdot 10^{-1}$ нм). У зв'язку з цим кальцій під час кристалізації переважно розміщується на границях, зменшує їх пористість, що знижує швидкість дифузії алюмінію в окисну плівку при утворенні окалини. Негативний вплив ванадію на окалиноутворення спричинений його взаємодією з атомами проникнення (азотом і вуглецем), які в твердому розчині присутні в порах приграничних зон зерен. У результаті збільшується кількість вільних пор на границях зерен, які є місцями активного просування алюмінію в поверхневу окисну плівку. Позитивний вплив молібдену зумовлений тим, що суттєве подрібнення зерна зменшує щільність пор на границях зерен.

Зміна структури при введенні кальцію і молібдену забезпечує підвищення механічних властивостей сталі і, зокрема, ударної в'язкості. Випробування на ударний згин при температурі 900°C показали, що в мікролегованій сталі ударна в'язкість зростає з 0,4 до 0,6 МДж/м².

Швидкість окислення металів і сплавів при високих температурах визначається захисними властивостями окалини. Вона повинна бути щільною, без пор і тріщин, міцно з'єднаною з основним металом. Наявність у сталі кальцію сприяє утворенню окисної плівки, до складу якої входить спіпель типу $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Характерною особливістю ґратки цього з'єднання є те, що діаметр октаедричних і тетраедричних порожнин менший за діаметр молекул кисню на 0,3 нм. У результаті створюється бар'єрний ефект при утворенні окалини.

З вищевикладеного випливають наступні висновки:

1. Мікролегування кальцієм зменшує поверхневий натяг на 30%, в'язкість на 20%, підвищує рідкотекучість, ударну в'язкість і окалиностійкість залізоалюмінієвих сплавів, сприяє значному подрібненню зерен.

2. Вплив кальцію, ванадію і молібдену на окислення пов'язаний з особливостями формування структури приграничних зон зерен при кристалізації сплавів.

3. На основі проведених досліджень розроблено сталь з додаванням кальцію і молібдену, яка рекомендована для виготовлення литих деталей, що експлуатуються при температурі $900-100^\circ\text{C}$.

1. Кайбышев О.А. Границы зёрен и свойства металлов / О.А. Кайбышев, Р.З. Валиев. – М.: Металлургия, 1987. – 239с. 2. Куликов Д.В. Физическая природа разрушения: Учеб. пособие / Д.В. Куликов, Н.В. Мекалова, М.М. Закирничная. – Уфа: УГНТУ, 1999. – 239 с. 3. Корнилов И.И. Сплавы –хром-алюминий: в 3-х т. / И.И. Корнилов. – М.: Изд-во АН СССР, 1945. – 239 с. 4. Швидковский Е.Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов / Е.Г. Швидковский. – М.: Металлургия, 1955. – 127 с. 5. Филипов С.И. Физико-химические методы исследования металлургических процессов / С.И. Филипов. – М.: Металлургия, 1968. – 168 с. 6. Крещановский Н.С. Модифицирование стали / Н.С. Крещановский, М.Ф. Сидоренко. – М.: Металлургия, 1970. – 276 с. 7. Яцюк Р.А. Влияние кальция на жаростойкость железоалюминиевых сплавов / Р.А. Яцюк, В.И. Найчук, Л.И. Деревяцкий // Физико-химическая механика материалов. – 1982. – № 5. – С. 118–120. 8. Химушин Ф.Ф. Легирование, термическая обработка и свойства жаропрочных сталей и сплавов / Ф.Ф. Химушин. – М.: Оборонгиз, 1962. – 336 с.

УПРАВЛЕНИЕ ЖАРСТОЙКОСТЬЮ ЖЕЛЕЗОАЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ

На основе разработанной модели строения большеугловых границ зёрен сплавов, учитывающей структурно-фазовое состояние приграничных зон, рассматривается влияние микродобавок поверхностно-активных элементов на жаростойкость литой стали 25Ю10С. Показано, что повышение жаростойкости при введении кальция связано с уменьшением скорости образования окалины за счёт блокирования диффузии алюминия по границам зёрен.

CONTROL HEAT RESISTANCE OF ALUMINUM ALLOYS WITH MICROALLOYING.

On the basis of the model of the structure of grain boundaries of large-alloys, which takes into account the structural and phase state of the border areas, the mechanism of the influence of micro surface-active bits and pieces on the heat resistance of cast steel 25YU10S (25Ю10С). Shown to increase the heat resistance of steel with the introduction of calcium is associated with a decrease in the rate of formation of scale by blocking aluminum diffusion along grain boundaries.

Стаття надійшла 25.12.2012

УДК676.84.059 + 655.366

С. В. Терницький

Українська академія друкарства

ДОСЛІДЖЕННЯ НАПРУЖЕНО-ДЕФОРМОВАНОГО СТАНУ ПЛОСКОГО ШТАНЦЮВАЛЬНОГО ПРЕСА

Проаналізовано напружено-деформований стан плоского штанцювального преса. Встановлено залежність рушійної сили від зрівноваження усіх виникаючих у пресі сил. Виявлено вплив конфігурації штанцювальної форми на плоскопаралельність опорної і натискної плит.

Напружено-деформований стан, плоский штанцювальний прес, рушійна сила, танцювальна форма, плоскопаралельність

Напружено-деформований стан штанцювального преса визначається багатьма змінними параметрами процесу як незалежного характеру, так і параметрами, обумовленими створеною технологією і засобами для реалізації процесу виготовлення картонної розгортки. До перших відносяться конфігурація та формат розгортки, властивості і товщина картону. До другої групи параметрів належать штанцювальний інструмент, складові елементи системи преса, засоби створення навантаження, ступінь об'єктивності налагоджування.