

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.

Ключові слова: чавун, знос, хром, абразив, корозійно-активне середовище.

The results of the test cast iron, containing 2,24-2,59 % C, 2,07-3,13 % Mn and 9,7-28,4 % Cr, in condition is striking-abrasive wear in water solutions of alkali and acids with variation pH from 14 to 1 are presented. It is shown that wear of cast irons is changing depending on pH solution nonmonotonic, but nature of the influence of chromium on wear depends on type of the pulp. It is determined that cast irons with 20-28 % Cr in wear condition mentioned above has no advantage over cast irons with 10-12 % Cr. In pulp with sharply tart ambience (pH=1) wear of cast irons grows straight pro rata contents of chromium.

Weyword: iron, wear, chrom, abrasive, corrosive-active environment.

Белые высокохромистые чугуны нашли широкое применение как материал для быстроизнашиваемых деталей широкого спектра использования [1]. Присутствие в структуре значительного количества карбидов обеспечивает этим сплавам высокое сопротивление абразивному изнашиванию. Кроме того, легирование хромом повышает коррозионную стойкость чугуна и дает возможность успешно использовать его в условиях гидроабразивного изнашивания [2]. Учитывая эти обстоятельства, высокохромистый чугун в ряде работ [3, 4] рекомендуется как материал для мелющих тел (шаров, цилиндров, эллипсоидов), используемых при помоле руд черных и цветных металлов в пульпе технической воды. Вместе с тем, известно, что помол на первых стадиях измельчения отличается значительными ударными нагрузками [5] и мелющие тела в таких условиях эксплуатации испытывают ударно-абразивно-коррозионное воздействие. Устойчивость высокохромистых чугунов к изнашиванию по этому механизму до настоящего момента остается недостаточно изученной.

Целью работы являлось определение износостойкости высокохромистых чугунов при ударном измельчении абразивного материала в пульпе различной коррозионной активности. Исследовали чугуны, содержащие 2,24–2,59 % С, 2,07–3,13 % Мп и от 9,65 до 28,39 % Сг (табл. 1). Чугуны выплавляли в лабораторной индукционной печи и разливали в сухие песчаные формы. Перед испытанием образцы чугунов размерами 10x10x25 мм подвергались термообработке по двум режимам: на максимальную твердость (закалка от 850-950 °С в масле, отпуск при 200 °С); на минимальную твердость (закалка от 1100 °С в масле, отпуск при 200 °С). Выдержка при нагреве под закалку и при отпуске составляла 2 ч. Для сравнения вместе с чугунами испытывали сталь 110Г13Л (закалка от 1100 °С) и сталь Ст3 (отжиг).

Таблица 1. Химический состав и твердость (HRC) исследованных чугунов

Содержание, %мас.						Твердость после термообработки по режимам	
С	Мп	Si	Cr	S	P	№ 1	№ 2
2,59	2,55	0,91	9,65	0,025	0,049	64	43
2,47	2,32	0,80	12,60	0,021	0,045	64	45
2,36	2,07	0,78	17,21	0,016	0,042	62	55
2,24	2,47	1,19	20,09	0,018	0,046	61	54
2,27	2,41	0,52	23,63	0,015	0,042	59	51
2,24	3,13	1,26	28,39	0,014	0,028	57	52

Испытания на изнашивание проводили в лабораторных условиях в мельнице диаметром 300 мм при помоле предварительно дробленого до фракции 10-20 мм абразивного материала (электрокорунд). Частота вращения мельницы 46 мин⁻¹ обеспечивала «водопадный» режим перемещения образцов и абразива. Кроме

образцов в мельницу добавляли стальные шары диаметром 30 мм для увеличения энергии соударений. После испытаний микротвердость поверхности образцов из стали 110Г13 возрастала вдвое, что соответствует реальному наклепу бронифулеровок из этой стали в промышленных мельницах [6]. Загрузка мельницы абразивом, образцами и шарами составляла 40 % по объему. В мельницу добавляли водные растворы кислоты и щелочи из расчета получения пульпы с 40 % жидкой составляющей по массе. Испытания проводили в водных растворах NaOH и H₂SO₄, меняя водородный показатель от pH=14 до pH=1. Износостойкость оценивали по удельному износу ($\Delta m_{уд}$) - потере массы, отнесенной к площади поверхности образцов. Коэффициент износостойкости (ϵ) рассчитывали относительно износа стали Ст3. Фазовый химический анализ выполняли с помощью автоэмиссионного сканирующего микроскопа «Ultra 55» фирмы «Carl Zeiss» при увеличении до 8500 раз. С целью качественной оценки сопротивления чугунов электрохимической коррозии измеряли (в дистиллированной воде) комбинационный потенциал ($E_{комб}$) и коррозионный ток ($I_{кор}$) в гальванической паре «чугун–медь».

Все чугуны являлись доэвтектическими сплавами с инвертированным типом карбидной эвтектики. Количество карбидов и объем, занятый карбидной эвтектикой, подсчитывали точечным методом, используя компьютерную обработку цифровых изображений микроструктуры, полученных с увеличением 500 раз. Полученные результаты показали, что объемная доля карбидов (К) и объем, занятый карбидной эвтектикой (Э), варьируются в исследованных чугунах от 27,6 до 29,8 % и от 40 до 54,5 % соответственно. Обе характеристики растут по мере увеличения содержания углерода и хрома, что описывается следующими регрессионными выражениями:

$$K=10,40[C]+0,35[Cr] - 2,75;$$

$$\text{Э}=17,41[C]+1,12[Cr] - 16,9,$$

где [C], [Cr] – концентрация углерода и хрома, %мас.

После термообработки на максимальную твердость структура чугунов состояла из эвтектики и вторичных карбидов, распределенных в мартенситно-аустенитной матрице. Повышение содержания хрома в чугунах привело к монотонному снижению максимальной твердости от 64 до 57 HRC. После закалки от 1100 °С в структуре всех чугунов резко уменьшилось количество вторичных карбидов, возросло количество остаточного аустенита, что привело к снижению твердости; после термообработки по режиму № 2 твердость достигла наибольшего значения (55 HRC) в чугуне с 17,2 % Cr, а минимального (43 HRC) – в чугуне с 9,7 % Cr (см. табл. 1).

Предварительно определили износостойкость чугунов в «сухих» условиях помола. Как следует из рис. 1, а, режим термической обработки оказывает влияние только на износ чугунов, содержащих 12,6–20 % Cr, при этом преимущество имеют образцы, обработанные на максимальную твердость. Для чугунов с 9,7 и 23,6–28,4 % Cr различия в износе образцов с разной твердостью незначительные. После обработки по режиму № 1 наибольшую ударно-абразивную износостойкость имеют чугуны с 17,2 % Cr, наименьшую – чугун с 28,4 % Cr. На рис. 1, а пунктирными линиями показаны уровни износа стали марок Ст3 и 110Г13Л, сопоставление с которыми позволяет судить о недостаточно высокой износостойкости чугунов в «сухих» условиях ударно-абразивного изнашивания.

При испытаниях в пульпе различия в износе образцов с разной твердостью для всех чугунов уменьшаются, а кривые зависимости $\Delta m_{уд}$ от содержания хрома имеют одинаковый профиль для обоих режимов термообработки (рис. 1, б). Поэтому при дальнейшем анализе данных использовали усредненные кривые зависимости $\Delta m_{уд} = f(\% Cr)$ для каждого типа пульпы.

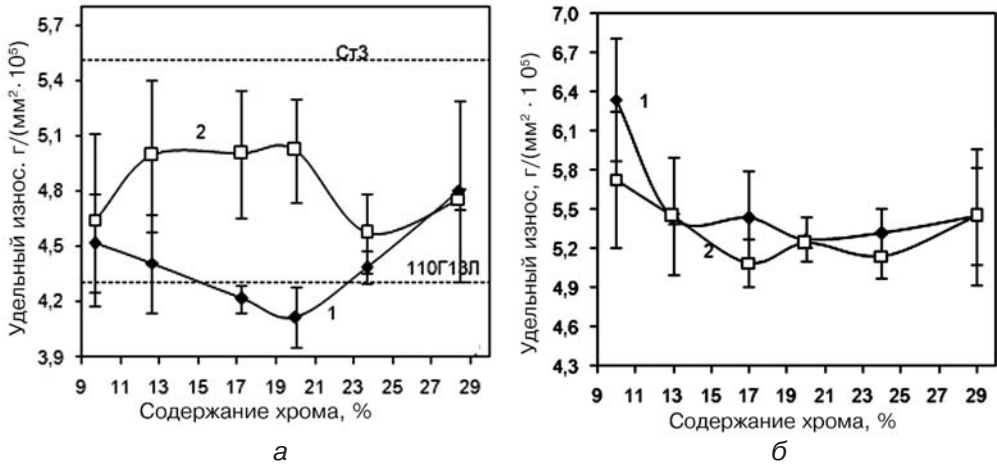


Рис. 1. Влияние хрома на износ чугунов при «сухом» помоле (а) и помоле в пульпе с pH=7 (б) после термообработка по режимам № 1 (1) и 2 (2)

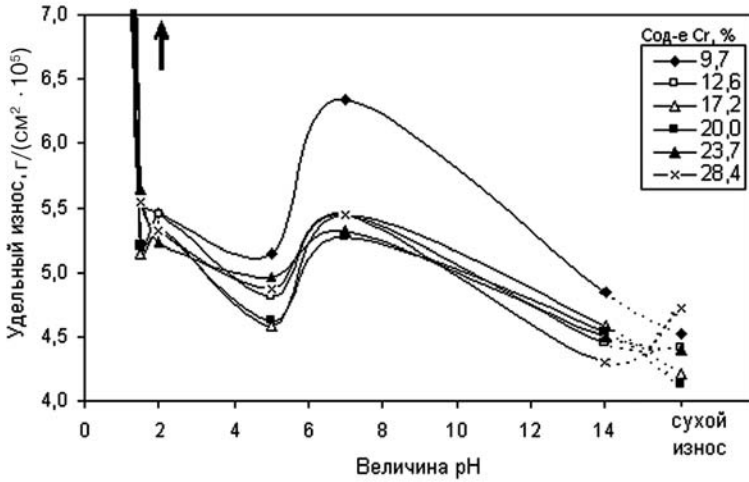


Рис. 2. Влияние величины водородного показателя на износ исследованных чугунов

Как следует из рис. 2, переход от «сухого» помола к измельчению в пульпе с резко выраженной щелочной средой (pH=14) незначительно увеличил износ чугунов с 9,7; 17,2 и 20 % Cr и снизил его на 15 % в чугуне с 28,4 %; в чугунах с 12,6 и 20 % Cr изменений в величине износа не произошло. Испытания, проведенные в нейтральной среде (pH=7), привели к более существенному увеличению износа всех чугунов, причем в большей мере – в чугуне с 9,7 % Cr. Испытания в среде с pH=5 вызвали падение износа чугунов почти до уровня pH=14. Рост кислотности среды до pH=2 вызвал незначительное повышение потери массы образцов относительно pH=5, при этом произошло максимальное сближение значений удельного износа для разных чугунов. Снижение pH до 1,5 слабо отразилось на износе чугунов, а вот при испытаниях в пульпе с pH=1 для всех составов было зафиксировано скачкообразное увеличение $\Delta m_{\text{уд}}$: удельная потеря массы возросла, например, на 55 % в чугуне с 9,7 % Cr, на 173 % - в чугуне с 20 % Cr и на 203 % - в чугуне с 28,4 % Cr.

На рис. 3 показано влияние хрома на износ чугунов в пульпе разной коррозионной активности. Видно, что для pH=14 и 7 максимальный износ соответствует 9,7 % Cr; в интервале 12,6–28,4 % хром практически не влияет на износ чугунов (рис. 3, а). При pH=2 имеется слабая тенденция снижения $\Delta m_{\text{уд}}$ по мере роста количества хрома. При pH=1,5 и 5 преимущество в износостойкости имеют чугуны

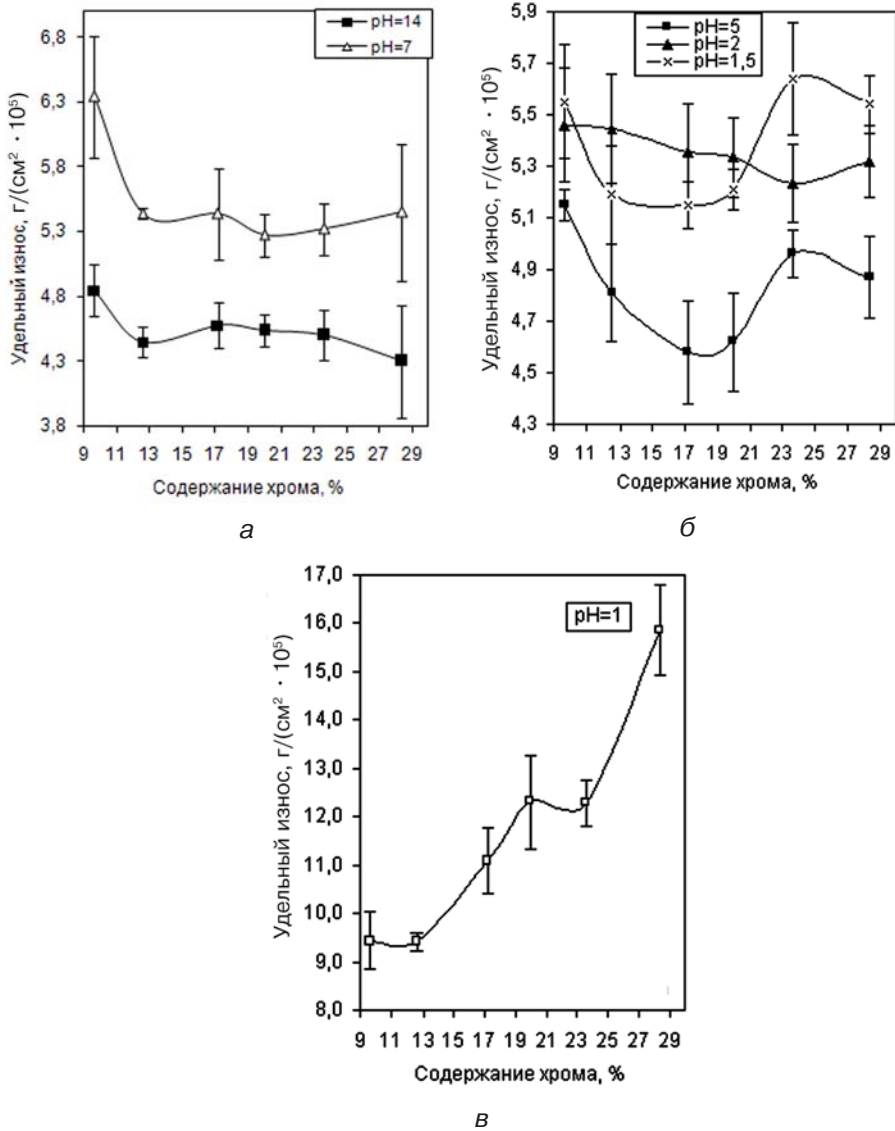


Рис. 3. Влияние хрома на износ чугунов при помоле в пульпе с разной величиной pH

с 17,2–20 % Cr, а чугуны, легированные 9,7 и 28,4 % Cr, изнашиваются примерно с одинаковой скоростью (рис. 3, б). В сильно кислой среде (pH=1) износ чугунов растет обратно пропорционально содержанию в них чугуна (рис. 3, в).

Представленные данные указывают на отсутствие какой-либо четко выраженной зависимости между содержанием хрома в чугуне и его ударно-абразивной износостойкостью в пульпе разной агрессивности. Главным выводом является то, что легирование чугунов значительным (20–28 %) количеством хрома не обеспечивает им преимущества при ударном помоле в коррозионно-активной среде перед менее легированными чугунами. Влияние хрома в данном случае следует рассматривать как с точки зрения формирования микроструктуры чугуна, так и с позиции повышения сопротивления металла электрохимической коррозии.

Изнашивание в коррозионно-активной жидкой среде можно рассматривать как совокупность процессов механического и электрохимического повреждения поверхностных слоев. При наличии жидкого электролита на поверхности действует множество микрогальванических пар, большая часть из которых в белых чугунах представлена парами «карбид–матрица», а также различно деформированными

микроучастками матрицы. При механическом взаимодействии абразивной частицы с поверхностью происходит разрушение как пленки продуктов коррозии, так и поверхностного слоя металла. Деформация термодинамически активизирует поверхность, что стимулирует коррозию, ускоряя процесс анодного растворения металла. При повышенном сопротивлении металла механическому разрушению поверхность активизируется в меньшей степени, и потери от коррозии снижаются. В то же время легирование, приводящее к росту электродного потенциала или пассивации сплава, повышает сопротивление коррозии, в том числе – и коррозии, наведенной деформацией. Таким образом, повышение износостойкости сплавов в условиях сочетания механической и коррозионной составляющих износа возможно как за счет минимизации механического разрушения, так и введения легирующих элементов, влияющих на коррозионную стойкость сплава.

Проведенные испытания показали, что белые чугуны имеют пониженное сопротивление ударно-абразивному изнашиванию (см. рис. 1). Это связано с выраженной гетерогенностью структуры, а именно – с наличием карбидной эвтектики: разрушение поверхностных слоев протекает путем выкрашивания эвтектических колоний и развития микротрещин по межфазным границам «карбид–матрица». А поскольку хром повышает количество эвтектики, рост его концентрации в чугуне увеличивает потерю массы сплава при ударном помоле за счет нарастания механической компоненты износа.

Рост количества карбидов, а, следовательно, и числа микрогальванических пар «карбид–матрица», должен стимулировать развитие электрохимической коррозии. Вместе с тем, измерение $E_{\text{комб}}$ и $I_{\text{кор}}$ показывает повышение коррозионной стойкости чугунов по мере роста в них содержания хрома: комбинационный потенциал чугунов изменяется от -480 мВ при 9,7 % Cr до -326 мВ при 20 % Cr и до -83 мВ при 28,4 % Cr (в стали марок Ст3 и 110Г13Л $E_{\text{комб}}$ составляет -600 и -502 мВ соответственно), рис. 4, а. Это является следствием увеличения концентрации хрома в металлической матрице с 8,51 (в чугуне с 9,7 % Cr) до 20,51 % (28,4 % Cr) (рис. 4, б), что способствует пассивации сплава за счет образования на поверхности плотного слоя оксидов CrO_3 и Cr_2O_3 .

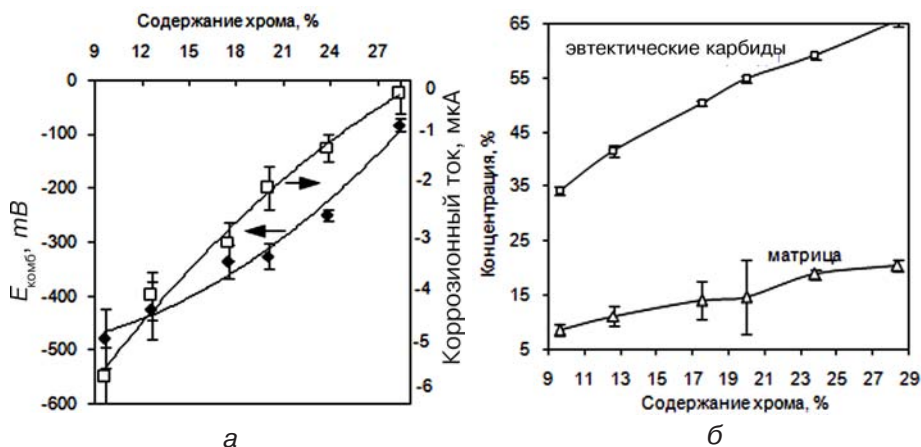


Рис. 4. Влияние хрома в чугуне на $E_{\text{комб}}$ и $I_{\text{кор}}$ в паре «чугу медь» (а), а также содержание хрома в эвтектических карбидах и матрице (б)

Повышенное сопротивление высокохромистых чугунов электрохимической коррозии положительно влияет на их ударно-абразивно-коррозионную износостойкость. Об этом говорит тот факт, что износ чугунов в различных средах (с $\text{pH}=2, 5, 14$) лишь на 8–16 % превышает «сухой» износ, а при $\text{pH}=14$ в ряде чугунов даже фиксируется его снижение. Для сравнения отметим, что переход от «сухого» помолы к испытаниям в пульпе с $\text{pH}=14$ привел к увеличению $\Delta m_{\text{уд}}$ в стали марок Ст3 и

110Г13Л на 86 и 31 % соответственно. Полученные результаты позволяют полагать, что наиболее благоприятные условия для образования защитных пленок на чугунах создаются в щелочной и кислой средах с $pH=2-5$ (см. рис. 2). Процессы пассивации в нейтральной среде, очевидно, протекают достаточно вяло, что ускоряет изнашивание всех чугунов в пульпе с $pH=7$. Если же коррозионная среда становится чрезмерно агрессивной ($pH=1$), то наряду с пленочными оксидами CrO_3 и Cr_2O_3 образуются нестойкие пленки сульфат-гидрата $Fe_2(SO_4) \cdot H_2SO_4 \cdot 8H_2O$. Нарушение защитной функции поверхностных пленок вызывает скачкообразное увеличение $\Delta m_{уд}$ за счет интенсификации анодного растворения участков матрицы, при этом в худших условиях оказываются чугуны с 23,6–28,4 % Cr, имеющие наибольшее количество карбидной фазы.

Эффективность использования исследованных чугунов в условиях ударно-абразивно-коррозионного изнашивания может быть оценена по значениям коэффициента относительной износостойкости, приведенным на рис. 5. Видно, что для сред с $pH=1,5-14$ коэффициент ϵ очень слабо зависит от содержания хрома, а сама величина коэффициента колеблется в пределах 1,7–2,3, что примерно вдвое выше уровня ϵ для «сухих» условий испытаний. В этом проявляется влияние коррозионной стойкости чугунов, отчасти компенсировавшей их невысокую устойчивость к механическому разрушению поверхности при ударно-абразивном воздействии. При испытаниях в резко кислой среде, приводящей к перепассивации чугунов, фактор коррозионной стойкости перестает действовать и к механической составляющей износа добавляется еще и коррозионная компонента, в результате коэффициент износостойкости снижается до 1,5–1,6, а в чугуне с 28,4 % Cr он падает до 0,95.

Представленные данные показывают, что при испытаниях в пульпах с $pH=1,5-14$ высокохромистые чугуны максимум в 2,4 раза превосходят по износостойкости отожженную сталь Ст3, а при $pH=1$ чугуны приближают износ к эталону. Для сравнения отметим, что коэффициент ϵ для стали Гадфильда составляет 1,81 (пульпа с $pH=14$); 1,58–1,67 ($pH=1,5-7$); 1,74 ($pH=1$). Поскольку хром является достаточно дорогим легирующим элементом, представленные данные ставят под сомнение перспективность использования высокохромистых чугунов в качестве материала для мелющих тел, работающих в условиях ударно-абразивно-коррозионного изнашивания. Поиск оптимальных состава и структуры такого материала составляет направление дальнейших исследований в данной области.

Выводы

- Износ чугунов, содержащих 9,7–28,4 % Cr, при испытаниях в пульпе с различной величиной водородного показателя в зависимости от pH изменяется немонотонно с наличием «пика» при $pH=7$ и участками снижения при $pH=14$ и $pH=2-5$. Испытания в пульпе с $pH=1$ вызывают скачкообразный прирост потери массы чугунов, причем в тем большей степени, чем выше в них содержание хрома.
- Повышение содержания хрома в чугунах приводит к росту сопротивления электрохимической коррозии, что отчасти компенсирует снижение их ударно-абразивной износостойкости, вызванное увеличением количества эвтектических карбидов.

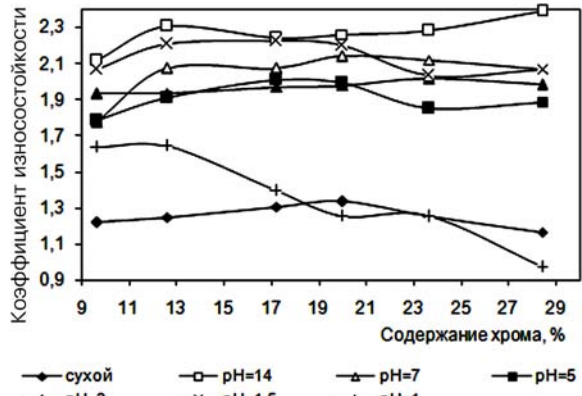


Рис. 5. Влияние хрома на коэффициент износостойкости исследованных чугунов при испытаниях в различных средах

• При «сухом» помоле и изнашивании в большинстве типов пульпы наибольшую износостойкость имеют чугуны, легированные 17,2–20 % Cr. В пульпе с выраженной кислой средой (pH=1) наиболее износостойкие чугуны, содержащие 9,7–12,6 % Cr, наименее стойким является чугун с 28,4 % Cr.

• При испытаниях в пульпе с pH=1,5–14 высокохромистые чугуны в 1,7–2,4 раза превосходят по износостойкости отожженную сталь Ст3 и на 5–35 % - сталь 110Г13Л. При изнашивании в пульпе с pH=1 износостойкость чугунов снижается, достигая в чугуне с 28,4 % Cr уровня стали Ст3.



Список литературы

1. *Durman R. W.* Progress in Abrasion-Resistant Materials for Use in Comminution Processes // Int. Journ. of Miner. Processing. – 1988. – V. 22. – P. 381-399.
2. *Цыпин И. И.* Белые износостойкие чугуны. Структура и свойства. – М.: Metallurgy, 1983. – 176 с.
3. *Поддубный А. Н.* Структура и свойства мелющих шаров из легированного белого чугуна при литье в кокиль // Литейн. пр-во. – 1997. – № 3. – С. 7-10.
4. *Владимирова А. А., Удовиков В. И., Косогонова Э. А.* Применение высокохромистых чугунов для изготовления мелющих шаров // Там же. – 1991. – № 8. – С. 31-33.
5. *Перов В. А., Андреев Е. Е., Биленко Л. Ф.* Дробление, измельчение и грохочение руд. – М.: Недра, 1990. – 301 с.
6. *Степина А. И.* Повышение надежности оборудования металлургического, горнорудного и коксохимического производств путем внедрения экономно легированных износостойких и жаростойких сплавов // Чер. металлургия. – 1990. – № 3. – С. 2-13.

Поступила 07.07.2009

Вниманию авторов!

В соответствии с требованиями ВАКа все статьи, поступающие в редакции научных журналов, должны обязательно проходить рецензирование, иметь аннотации и ключевые слова на русском, украинском и английском языках. Объем статьи – не более 10 стр., рисунков – не более 5.

*Статьи в редакции поступают как на бумажном, так и электронном носителях. Для текстовых материалов желательно использовать формат **doc**. Для графических материалов – формат **jpeg**. Графические материалы необходимо сохранять в отдельных файлах. Фотографии, рисунки, графики и чертежи должны быть черно-белыми, четкими и контрастными.*