

СРАВНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ОХЛАЖДЕНИЕМ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ МАЛЫМИ ДОБАВКАМИ

Н. Д. ТЮТЕВА

(Представлено проф. докт. техн. наук А. Н. Добровидовым)

Модифицирование охлаждением

В понятие „модифицирование охлаждением“ мы вкладываем такой смысл: модифицирование охлаждением — изменение структуры и физико-механических свойств сплава под влиянием ускоренного охлаждения при отливке. В данном случае речь идет о таких сталях, которые закаляются в широком диапазоне скоростей охлаждения, например, стали типа быстрорежущей. Изменение свойств сплава под влиянием ускоренного охлаждения может быть аналогичным изменению свойств сплава при модифицировании добавками модификатора.

Чем больше скорость охлаждения сплава, тем более неравновесно состояние системы. В неравновесных системах наблюдается иное распределение легирующих элементов между фазами и иные количественные соотношения между фазами, нежели в равновесных.

В быстрорежущей стали, например, при изменении скорости охлаждения при отливке возможно изменение количества карбидной фазы и изменение химического состава карбидов.

Для исследования влияния скорости охлаждения отливки (модифицирование охлаждением) на количество карбидной фазы и ее химический состав в быстрорежущей стали нами были отлиты 11 плавок стали состава указанного в табл. 1.

Таблица 1

Условное обозначение плавок	Содержание элемента в ‰			
	C	Cr	V	W
1 мк, 1 ст, 1 ск, 1 з	1,08	4,14	2,18	8,80
2 мк, 2 ст, 2 ск, 2 з	1,10	4,67	2,30	8,85
1, подогрев 500°	1,00	4,12	2,17	9,06
2, подогрев 500°	0,99	4,12	3,24	9,06
6, подогрев 500°	1,02	4,08	2,12	9,04
8, подогрев 500°	1,06	3,88	1,90	11,16
3, подогрев 900°	1,00	4,12	2,17	9,00
4А, подогрев 900°	0,95	4,00	2,17	9,12
5, подогрев 900°	1,00	4,12	2,48	9,04
7, подогрев 900°	0,99	4,00	2,17	8,84
5 к	0,95	3,93	2,00	8,44

Условия отливки плавов

Что отливалось	Условное обозначение плавки	Скорость охлаждения, °/сек
В массивном медном кокиле отливалась пластинка толщиной 3 мм	1 мк 2 мк	300
В массивный кокиль, представляющий собой стальной цилиндр внешнего диаметра 75 мм, отливался тонкий прут $\varnothing = 7 - 8$ мм (стержень)	1 ст 2 ст	148
В стальной кокиль (обычные формы для отливки ножей торцевых фрез) отливался нож торцевой фрезы размером 35×24×8,5 мм	1 ск 2 ск	32
В земляные формы отливался нож торцевой фрезы размером 35×24×8,5 мм	1 з 2 з	7

Изменение количества и химического состава карбидной фазы быстрорежущей стали в зависимости от скорости охлаждения при отливке приведено в табл. 2.

Таблица 2

Условное обозначение плавов	Скорость охлаждения °/сек	Весовое количество карбидов	Химический состав карбидной фазы в %			
			C	Cr	V	W
1 мк, 2 мк	300	15,61	6,35	5,36	7,70	39,68
1 ст, 2 ст	148	15,00	6,25	5,07	7,43	38,18
1 к, 2 к	32	16,33	4,92	5,70	8,63	35,00
1 з, 2 з	7	13,61	7,30	5,34	12,32	38,75

Анализируя данные табл. 2, можно сделать выводы:

1. Количество карбидной фазы в быстрорежущей стали увеличивается с повышением скорости охлаждения при отливке.

2. Наибольшее количество карбидов мы имеем при скорости охлаждения порядка 148°, 32°/сек (отливка в стальной кокиль).

3. С увеличением скорости охлаждения мы получаем карбиды более бедные углеродом и ванадием. Следовательно, при ускоренном охлаждении твердый раствор обогащается углеродом и ванадием, т. е. он более высоколегирован.

Как известно, при термической обработке кованой быстрорежущей стали стремятся получить высоколегированный твердый раствор с целью повышения режущих свойств стали.

4. При увеличении скорости охлаждения от 7°/сек (отливка в земляные формы) до 32°/сек (отливка в стальные кокили), количество углерода в твердом растворе возрастает на 32,1%, ванадия на 29,5%, вольфрама на 10,0%.

5. На содержание хрома в карбидной фазе скорость охлаждения почти не влияет.

Модифицирование малыми добавками

Нами сделана попытка экспериментально обосновать теоретическое предположение: бор ускоряет химическую реакцию образования карбидов в высоколегированных сталях.

Основанием для такого предположения послужили результаты предварительных опытов по изучению влияния бора на количество карбидной фазы в быстрорежущих сталях. Предварительные опыты показали, что весьма малые количества бора, добавленные в сталь, резко увеличивают количество карбидной фазы. Для более полной экспериментальной проверки плавки с постоянным содержанием бора охлаждались с переменной скоростью. Определялся состав и весовое количество карбидов, выделенных методом электролитического растворения. При медленном охлаждении состав и количество карбидов изменялось только под влиянием бора. Влияние модифицирования охлаждением в этом случае исключалось.

При ускоренном охлаждении (кокильное литье маленьких образцов, скорость охлаждения десятки градусов в секунду) количество карбидов увеличивается за счет модифицирования охлаждением.

При большой скорости охлаждения влияние модификатора подавляется влиянием модифицирования охлаждением. При медленном охлаждении—охлаждение в земляных формах ($7^\circ/\text{сек}$), в подогретых керамических формах ($0,8^\circ/\text{сек}$), изменение количества карбидов, при равных условиях охлаждения, можно объяснить только влиянием бора. Влияние бора выявлялось при сравнении плавок одинаково охлажденных, но с различным содержанием бора. Нами замечено, что чем медленнее охлаждение отливки, тем резче выражено влияние бора на количество карбидов. Исследовалось влияние бора на литые стали состава, приведенного в табл. 3.

Таблица 3

Условное обозначение плавок	Содержание химического элемента в ‰					
	Бор по синтезу	Бор спектрально	C	Cr	V	W
1	2	3	4	5	6	7
1	—	—	1,08	4,14	2,18	8,80
2	—	—	1,10	4,67	2,30	8,85
5	0,005	0,005	1,19	4,26	2,08	9,36
6	0,025	0,01	1,18	4,02	2,10	9,20
7	0,05	тысячные	1,17	4,02	2,29	9,00
8	0,10	сотые	1,10	4,01	2,04	8,98
9	0,20	сотые	1,14	4,08	2,18	8,75
1 с подогревом	0,060	0,016	1,00	4,12	2,17	9,06
2 с подогревом	0,030	0,05	0,99	4,12	3,24	9,06
3 с подогревом	0,1	0,12	1,00	4,12	2,17	9,00
4 с подогревом	0,030	0,004	0,95	4,00	2,17	9,12
5 с подогревом	0,015	0,005	0,95	4,00	2,17	9,19
6 с подогревом	0,015	0,004	1,02	4,08	2,12	9,04
7 с подогревом	0,003	—	0,99	4,00	2,17	8,84
8 с подогревом	0,003	—	1,06	3,88	1,90	11,16
1 к	0,1	0,063	1,00	3,88	1,94	8,80
2 к	0,2	0,15	0,95	3,76	2,02	9,10
3 к	0,050	0,025	1,07	3,92	1,80	8,56
4 к	0,025	0,015	0,98	3,80	2,04	9,04
5 к	—	—	0,95	3,93	1,71	8,44
6 к	0,60	0,51	0,98	3,90	2,00	7,52

Условия записи скорости охлаждения

В шахтную печь сопротивления помещался специально изготовленный керамический тигель. Через стенку тигля вводилась термопара из молибдена со сплавом вольфрама. Спай термопары не защищался и находился на середине оси тигля.

Ток, возбуждаемый в термопаре, направлялся при малых скоростях охлаждения к аппарату Курнакова.

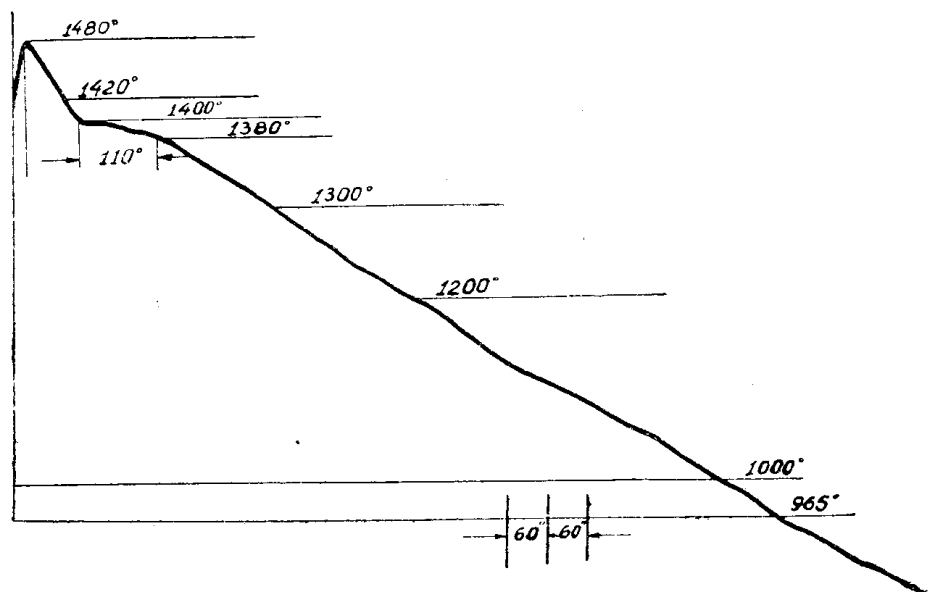
Плавки были получены при таких условиях охлаждения:

	Условия отливки	Скорость охлаждения °/сек
1	Охлаждение в медном кокиле тонкой пластинки толщиной 3 мм	300
2	В стальной кокиль (обычные формы для отливки ножей торцевых фрез) отливался нож торцевой фрезы размером 35×24×8,5 мм	32
3	В массивный кокиль, представляющий собой стальной цилиндр внешнего диаметра 75 мм, отливался тонкий пруток ($d=7-8$ мм)	148
4	В земляные формы отливался нож торцевой фрезы размером 38×24×8,5 мм	
5	Охлаждение в подогретых до 500° керамических формах. Вес отливки 0,5 кг	от 0,78 до 1,9
6	Охлаждение в подогретых до 900° керамических формах. Вес отливки 0,5 кг	от 0,58 до 1
7	Охлаждение расплавленного металла вместе с тиглем высокочастотной печи	от 0,18 до 0,56

Там, где сказывалась инерция зеркального гальванометра, пользовались шлейфовым осциллографом.

При больших скоростях охлаждения ток направлялся к вибратору осциллографа. Большие скорости охлаждения получались при заливке в металлические (стальные или медные) формы.

Для получения очень малых скоростей охлаждения сталь в тигле охлаждалась вместе с тиглем (кривая, фиг. 1). Скорость охлаждения в



Фиг. 1

подогретых до 500° формах характеризуется кривой охлаждения, снятой прибором Курнакова (фиг. 2). Скорость охлаждения в стальном кокиле характеризуется (ордината увеличена в 10 раз) осциллограммой (фиг. 3).

Изменение количества карбидов с изменением содержания бора и скорости охлаждения плавки приведено в табл. 4 и 5. Изменение химического состава карбидной фазы литой быстрорежущей стали в зависимости от содержания бора и скорости охлаждения при отливке приведено в табл. 6 и 7.

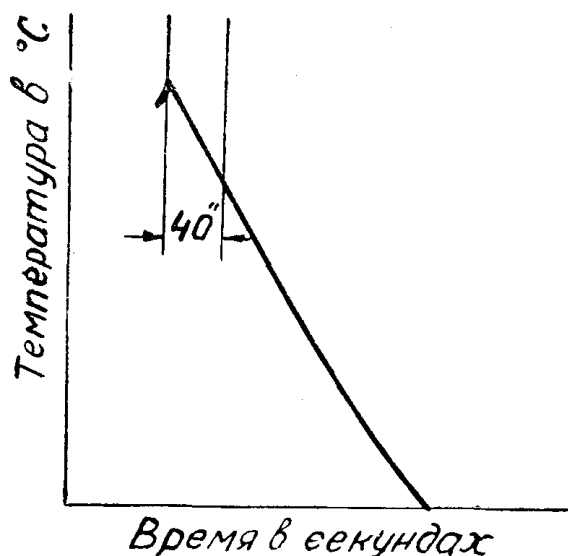
В табл. 2 сравнивается между собой весовое количество карбидов в плавках, охлажденных с различной скоростью. Все плавки были разбиты на 2 группы.

В I группе сравнивались плавки, охлажденные со скоростями: 300, 148, 32 и 7 градусов в секунду.

Во II группе сравнивались плавки, охлажденные со скоростями: 0,78, 0,58, 0,18 градусов в секунду.

Охлаждение со скоростями порядка долей градуса в секунду не увеличило заметно количества карбидов по сравнению с плавками, охлажденными со скоростями > 300 и 148 градусов в секунду. Это можно объяснить:

1) изменением химического состава карбидов. При медленном охлаждении выделились качественно другие карбиды, например, менее легированные вольфрамом, 2) тем, что охлаждение со скоростями порядка долей градуса в секунду в высоколегированной быстрорежущей стали не вызывает заметного распада аустенито-мертенситовой смеси; 3) тем обстоятельством, что количество карбидов в быстрорежущей стали есть функция температуры аустенизации. У нас она, примерно, одна и та же, так как закаливался сплав с температуры линии солидуса, поэтому нет резкой разницы в количестве карбидов.

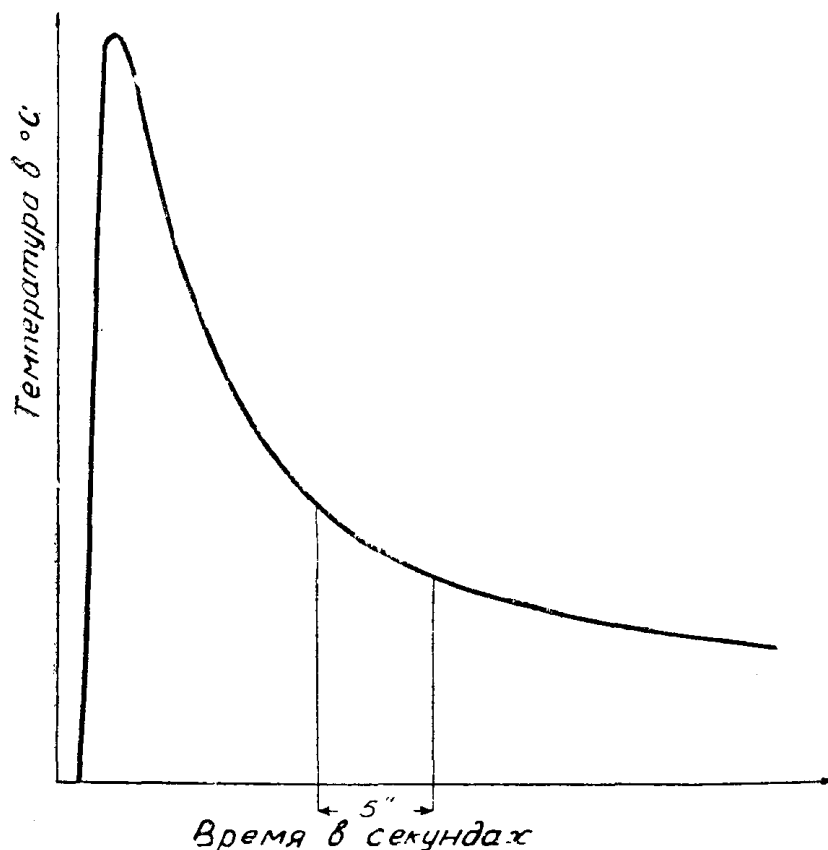


Фиг. 2

Результаты исследования изменения количества карбидов от температуры аустенизации быстрорежущей стали приведены в работе Кайзер и Коэн [1].

Итак, мы считаем рациональным разбить плавки на две группы по скоростям охлаждения и сравнивать между собой плавки в пределах одной группы.

Карбиды очень сильно влияют на свойства быстрорежущей стали и на результаты ее термической обработки. Техника выделения карбидов—анодное растворение. Состав электролита—насыщенный раствор хлористого калия с добавкой 0,5% лимонной кислоты. Плотность тока 0,02 А/см². Продолжительность анодного растворения от одного до трех часов. Растворение ведется при непрерывном охлаждении электролита проточной водой. Катодом служит медный змеевик для охлаждения электролита. Температура воды, проходящей через змеевик-холодильник +2°C, температура электролита в мешочке близ образца от +10 до +12°C.



Фиг. 3

Для определения отношения веса карбидов к весу всей растворенной части образца последний взвешивался до и после анодного растворения. Осадок из мешочка и с образца переносился в фильтр Шотта, высушивался до постоянного веса и промывался горячей водой. Затем фильтр с осадком просушивался в сушильном шкафу при температуре 105° также с доведением до постоянного веса. Разница в весе прокаленного фильтра и фильтра с осадком давала весовое количество карбидного осадка. Разница в весе образца давала количество растворившегося металла.

Образец перед снятием осадка осторожно помещался в стакан с горячей водой; при этом наблюдалось бурное выделение газов, адсорбированных поверхностью образца. При большом количестве образцов газовыделение было настолько энергичным, что создавалось впечатление кипения воды. Такое освобождение образца от кислорода, по нашему мнению, должно снижать склонность карбидного порошка к окислению.

Таблица 4

Условные обозначения плавок	% бора по синтезу	% бора спектрально	Скорость охлаждения °/сек	Весовое количество карбидов в %
2 МК	—	—	300	15,09
5 МК	0,005	0,005	300	15,19
6 МК	0,025	0,01	300	14,70
7 МК	0,050	тысячные	300	15,45
9 МК	0,2	сотые	300	15,66
2 СТ	—	—	148	15,00
5 СТ	0,005	0,005	148	14,60
6 СТ	0,025	0,01	148	16,00
7 СТ	0,05	тысячные	148	14,65
8 СТ	0,10	сотые	148	14,02
9 СТ	0,20	сотые	148	15,12
2 СК	—	—	32	16,33
5 СК	0,005	0,005	32	15,63
6 СК	0,025	0,01	32	16,00
7 СК	0,05	тысячные	32	16,02
8 СК	0,1	сотые	34	16,00
9 СК	0,2	сотые	32	15,88
2 З	—	—	7	13,61
5 З	0,005	0,005	7	13,60
6 З	0,025	0,01	7	13,94
7 З	0,050	тысячные	7	13,74
8 З	0,1	сотые	7	14,30
9 З	0,2	сотые	7	15,07

Таблица 5

Условные обозначения плавок	% бора по синтезу	% бора спектрально	Скорость охлаждения °/сек	Весовое количество карбидов в %
1, 2, 6, 8 подогрев 500°	—	—	0,78—1,9	15,8
8 подогрев 500°	0,003	—	0,78—1,9	
6 подогрев 500°	0,015	0,004	0,78—1,9	17,7
2 подогрев 500°	0,030	0,007	0,78—1,9	17,5
1 подогрев 500°	0,060	0,016	0,78—1,9	19,0
3, 4А, 5, 7 подогрев 900°	—	—	0,58—1,0	16,2
7 подогрев 900°	0,003	—	0,58—1,0	16,6
5 подогрев 900°	0,015	0,005	0,58—1,0	17,5
4А подогр. 900°	0,030	0,004	0,58—1,0	17,76
3 подогрев 900°	0,060	0,026	0,58—1,0	21,5
5 К	—	—	0,18—0,41	15,4
4 К	0,025	0,015	0,18—0,41	16,8
3 К	0,050	0,025	0,18—0,41	18,0
1 К	0,1	0,063	0,18—0,41	17,6
2 К	0,2	0,15	0,18—0,41	19,4
6 К	0,6	0,51	0,18—0,41	24,6

Таблица 6

Условные обозначения плавков	% бора по синтезу	Скорость охлаждения °/сек	Химический состав карбидной фазы в %			
			C	Cr	V	W
2 МК	—	150	6,35	5,36	7,70	39,68
5 МК	0,005	150	5,5	5,30	6,50	33,9
7 МК	0,05	150	6,0	5,46	6,66	32,78
9 МК	0,2	50	5,30	5,51	7,07	33,2
2 СТ	—	148	6,25	5,07	7,43	38,18
5 СТ	0,005	148	6,10	5,07	7,80	35,04
6 СТ	0,025	148	6,80	5,13	7,08	35,3
7 СТ	0,05	148	6,25	5,51	7,17	34,3
8 СТ	0,1	148	7,00	4,86	8,00	42,15
9 СТ	0,2	148	6,75	5,46	8,06	37,9
2 СК	—	32	4,92	5,70	8,63	35,0
5 СК	0,005	32	5,80	5,61	8,32	34,10
6 СК	0,025	32	7,10	5,00	12,12	34,77
7 СК	0,05	32	6,25	5,00	7,38	35,3
8 СК	0,1	32	5,00	5,44	7,22	33,86
9 СК	0,2	32	5,10	5,53	7,28	32,7
2 З	—	7	7,30	5,34	12,32	38,75
6 З	0,025	7	7,90	5,08	11,44	38,05
7 З	0,050	7	7,3	5,60	12,79	38,06
8 З	0,1	7	6,5	5,46	10,4	39,4
9 З	0,2	7	6,20	5,51	9,63	34,2

Таблица 7

Условные обозначения плавков	% бора спектрально	Скорость охлаждения °/сек	Химический состав карбидной фазы в %			
			C	Cr	V	W
1, 2, 6, 8						
подогрев 500°	—	0,78—1,9	5,20	4,86	8,17	30,00
8 подогрев 500°	—	0,78—1,9	4,80	4,32	7,9	35,89
5 подогрев 500°	0,004	0,78—1,9	5,00	4,48	7,7	—
2 подогрев 500°	0,007	0,78—1,9	5,00	5,30	8,1	26,88
1 подогрев 500°	0,016	0,78—1,9	4,30	4,61	7,2	23,31
3, 4А, 5, 7						
подогрев 900°	—	0,58—1,0	4,86	4,63	8,30	27,63
7 подогрев 900°	—	0,58—1,0	5,00	4,59	8,66	29,14
5 подогрев 900°	0,005	0,58—1,0	4,00	4,70	7,70	8,32
4А подогрев 900°	0,004	0,58—1,0	4,80	4,72	7,36	30,11
3 подогрев 900°	0,026	0,58—1,0	3,80	4,70	6,24	7,88
5 к	—	0,18—0,41	5,80	4,21	9,00	29,94
4 к	0,015	0,18—0,41	5,00	4,27	8,55	29,22
3 к	0,025	0,18—0,41	5,20	4,69	7,42	25,37
1 к	0,063	0,18—0,41	5,30	4,72	7,42	
2 к	0,15	0,18—0,41	4,6	4,56	6,8	22,8

Процентное содержание карбидов в сплаве определялось в виде отношения веса, выделенных карбидов к весу растворенной части образца. Режим анодного растворения и состав электролита взяты нами из работы Н. А. Савериной [2].

С изучением карбидных фаз в быстрорежущей стали связан ряд работ [1, 3, 4].

Нами исследовалось количество карбидного осадка в стали, закаленной с максимальной температуры, именно с температуры линии солидуса (температура плавления).

Выводы

Сравнивая модифицирование бором с модифицированием охлаждением можно сделать выводы.

1. Модифицирование охлаждением в плавках без бора при охлаждении со скоростью $300^{\circ}/сек$ (охлаждение в медном кокиле) и со скоростью $32^{\circ}/сек$ (охлаждение в стальном кокиле) дает количество карбидов равное тому, которое мы имеем при модифицировании $0,015\%$ бора в условиях медленного охлаждения ($7^{\circ}/сек$ —охлаждение в земляных формах). Бор в количестве $0,015\%$ заменяет модифицирование охлаждением.

2. Количество карбидов резко увеличивается в плавках с бором при охлаждении со скоростью $0,18^{\circ}/сек$ (плавка К 6) и $0,78^{\circ}/сек$ (плавка № 3).

3. Чем меньше скорость охлаждения при отливке, тем более резко выражено влияние бора на количество карбидов.

4. Количество карбидов увеличивается с возрастанием содержания бора при данной скорости охлаждения. Наибольшая разница в количестве карбидов получена при скорости охлаждения $0,18^{\circ}/сек$ и содержании бора в плавках $0,5\%$, т. е. при самом медленном охлаждении в наших опытах.

5. При всех скоростях охлаждения, начиная от больших $150^{\circ}/сек$ и до $0,18^{\circ}/сек$, под влиянием бора наблюдается обеднение карбидов вольфрамом, углеродом, ванадием и слабо выраженное обогащение хромом.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Kajser and M. Kohen, Metal Progress, June, 1952.
 2. Саверина Н. А. Метод выделения карбидов и нитридов из нержавеющей стали. Заводская лаборатория, № 8, 1952.
 3. Просвирин Б. И., Крещановский Н. С. и Гинсбург Э. С. „Литейное производство“, № 5. 16—19 1954.
 4. Blickwede and M. Kohen, Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr, 1949.
-