



УДК 669.15

Поступила 22.12.2017

## ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЧУГУНА НА СОДЕРЖАНИЕ Cr В ОСНОВЕ ПОСЛЕ НОРМАЛИЗАЦИИ ОТ 1050 °С

В. В. НЕТРЕБКО, И. П. ВОЛЧОК, Запорожский национальный технический университет,  
г. Запорожье, Украина, ул. Жуковского, 64. E-mail: tmzntu@gmail.com

Определены зависимости влияния химического состава чугуна в системе Fe-C-Cr-Mn-Ni на содержание хрома в металлическом основании ( $Cr_o^{1050}$ ) и карбидах ( $Cr_{кар}^{1050}$ ) после нормализации от 1050 °С с выдержкой в течение 4,5 ч. В процессе термической обработки отливок происходило перераспределение элементов между фазами чугуна. Максимальная концентрация хрома в основе после нормализации составила 19,7% при 1,09% С, 3,1% Mn, 25,57% Cr и 0,19% Ni, а минимальная 2,4% при 3,91% С, 0,6% Mn, 11,43% Cr и 0,19% Ni. Максимальное количество хрома в карбидах 78,4% наблюдали в чугуне, содержащем 1,09% С, 5,4% Mn, 3,01% Ni и 25,57% Cr, а минимальное 43,5% при 3,59% С, 5,4% Mn, 3,01% Ni и 11,43% Cr. Полученные зависимости позволяют прогнозировать содержание хрома в металлической основе и могут использоваться при разработке новых составов износостойких чугунов, а также при выборе режимов термической обработки.

**Ключевые слова.** Чугун, нормализация, хром, распределение, металлическая основа, карбиды.

## INFLUENCE OF THE CAST IRON'S CHEMICAL COMPOSITION ON THE CONTENT OF CR IN THE BASE AFTER NORMALIZATION FROM 1050 °C

V. V. NETREBKO, I. P. VOLCHOK, Zaporizhzhia National Technical University, Zaporizhzhia, Ukraine,  
64, Zhukovsky str. E-mail: tmzntu@gmail.com

The dependences of the influence of the chemical composition of cast iron in the Fe-Cr-Mn-Ni system on the chromium content in the metal base ( $Cr_o^{1050}$ ) and carbides ( $Cr_{Cr}^{1050}$ ) after normalization from 1050 °C with aging for 4.5 hours were established. During the heat treatment of the castings, a redistribution of the elements between the phases of the cast iron occurred. The maximum chromium concentration in the base after normalization was 19.7% at 1.09% C, 3.1% Mn, 25.5% Cr and 0.19% Ni, and the minimum 2.4% at 3.91% C, 0.6% Mn, 11.43% Cr and 0.19% Ni. The maximum amount of chromium in carbides 78.4% was observed in cast iron containing 1.09% C, 5.4% Mn, 3.01% Ni and 25.57% Cr, and the minimum 43.5% at 3.59% C, 5.4% Mn, 3.01% Ni and 11.43% Cr. The obtained dependencies allow predicting the chromium content in the metallic base and can be used during the elaboration of new compositions for wear-resistant cast iron, as well as at choice of heat treatment regimes.

**Keywords.** Cast iron, normalization, chromium, distribution, metallic base, carbides.

Совершенствование производственных процессов предъявляет повышенные требования к материалам, применяемым для изделий, эксплуатируемых в условиях интенсивного абразивного и гидроабразивного изнашивания. Высокохромистые чугуны, содержащие марганец и никель, являются перспективными материалами для изготовления деталей, работающих в условиях абразивного и гидроабразивного изнашивания в коррозионной среде [1–4]. Это природные композиционные материалы, состоящие из твердой карбидной фазы, закрепленной в вязкой металлической основе. Металлическая основа обладает свойствами сталей соответствующего состава. По мнению авторов [5], свойства чугунов подразделяются на структурно- и неструктурно-чувствительные. Механические свойства чугунов и абразивная стойкость в нейтральной среде зависят от типа, количества, размеров и морфологии карбидной фазы и структуры металлической основы. Коррозионная и абразивно-коррозионная стойкость являются неструктурно-чувствительными и зависят только от концентрации хрома в металлической основе. Анализ процессов коррозионного разрушения высокохромистых чугунов показал, что наиболее уязвимыми служат границы раздела фаз (карбид-основа).

Для обеспечения коррозионной стойкости изделий количество хрома в основе должно быть более 12% [6, 7]. Концентрация хрома в основе зависит от содержания в чугуне С, Cr, Mn и Ni, количества

и типа образующихся карбидов, растворимости углерода в основе и других факторов. Углерод является регулятором количества карбидов. Растворенный в металлической основе углерод не участвует в процессе карбидообразования. Поэтому Mn и Ni, как элементы, изменяющие растворимость углерода в металлической основе, влияют на процессы карбидообразования, формирования структуры и концентрацию хрома в металлической основе. Формирование карбидной фазы значительно влияет на остаточное содержание хрома в основе. Так, 1% С связывает от 6 до 16% хрома [2].

Для уменьшения химической неоднородности металлической основы высокохромистых чугунов ГОСТ 7769-82 рекомендует проведение гомогенизирующей выдержки в течение 4–6 ч при 1050 °С с охлаждением на воздухе. Термическая обработка хромоникелевых сталей вызывает появление межкристаллитной коррозии (МКК) в этих материалах [6, 7]. Основной причиной МКК является выделение карбидов на границах зерен, приводящее к снижению концентрации хрома в зонах возле карбидов. В процессе кристаллизации и охлаждения отливок из высокохромистых чугунов образуются неравновесные фазы, состав которых изменяется в процессе последующей термической обработки [8]. Рост содержания хрома в карбидах происходит за счет снижения его концентрации в зонах возле карбидов. Уменьшение концентрации хрома в этих зонах менее 12% активизирует коррозионные процессы и снижает эксплуатационную стойкость изделий. Гомогенизация металлической основы высокохромистого чугуна затруднена из-за сильного легирования твердого раствора. Переменная растворимость углерода в зависимости от температуры не позволяет получить стабильные структуры при гомогенизирующей выдержке. Снижение растворимости марганца в карбидах при понижении температуры [9] вызывает его перераспределение между карбидами и основой. Процесс перераспределения элементов протекает путем замещения в карбидах атомов железа и марганца атомами хрома, что вызывает понижение концентрации хрома на границе раздела фаз (карбид-основа) [8].

Управление процессами формирования структуры и перераспределения элементов позволяет получать заданную концентрацию хрома в основе, обеспечивающую необходимые свойства чугунов. Имеющиеся литературные данные не позволяют объективно оценить влияние легирующих элементов на содержание хрома на границе раздела фаз после гомогенизирующего отжига чугунов, легированных Cr, Mn и Ni.

Цель работы – анализ влияния химического состава высокохромистых чугунов на концентрацию хрома в основе на границе раздела фаз и карбидах после нормализации от 1050 °С.

**Материал и методики исследований.** Чугуны состава 1,09–3,91% С, 11,43–25,57% Cr, 0,6–5,4% Mn, 0,19–3,01% Ni и 0,8–1,2% Si выплавляли в индукционной печи с основной футеровкой емкостью 60 кг. Температура заливки жидкого чугуна – 1390–1410 °С. В качестве эталона для сравнения результатов использовали чугун 300X28H2.

Анализ структуры выполняли на оптических микроскопах МИМ8 и Sigeta MM700. Химический состав фаз и металлической основы определяли в локальных точках методами микрорентгеноспектрального анализа на микроскопе РЕМ 106И в литом состоянии и после нормализации от 1050 °С с выдержкой в течение 4,5 ч. Замеры химического состава карбидов и металлической основы проводили в соответствии с известной методикой [8].

Для построения математической модели содержания хрома в фазах чугуна использовали метод активного планирования эксперимента с матрицей планирования дробного факторного эксперимента  $2^{4-1}$ .

**Анализ полученных результатов.** После нормализации от 1050 °С с выдержкой в течение 4,5 ч структура чугунов была ферритной, ферритоаустенитной и аустенитной в зависимости от его состава. Протекание полиморфных  $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -превращений и изменение растворимости углерода повлияло на структуру чугуна и состав фаз. Содержание хрома в карбидах увеличилось, а в металлической основе уменьшилось. Снижение растворимости углерода в основе способствовало образованию высокохромистых карбидов и обеднению основы хромом, особенно в зонах возле карбидов.

В чугунах с ферритной основой, содержащих 1,1–1,5% С и 18–26% Cr, наблюдалось растравливание границ раздела фаз вследствие понижения концентрации хрома менее 12% (рис. 1, а). В чугунах с аустенитной основой (рис. 1, б) растравливание границ раздела фаз практически не происходило, в карбидной фазе наблюдали образование включений аустенита в результате трансформации карбидов  $(Fe, Cr)_7C_3$  в карбиды  $(Cr, Fe)_7C_3$ . В чугунах с ферритно-аустенитной основой (рис. 1, в) происходило выделение мелкодисперсных вторичных карбидов в объеме зерна, при этом в зонах возле первичных карбидов выделение вторичных карбидов не наблюдали, что объясняется повышением концентрации марганца и никеля в основе возле карбидов вследствие перераспределения элементов. В чугуне 300X28H2 после нормализации в матрице наблюдали выделения мелкодисперсных карбидов, что связано с переменной рас-

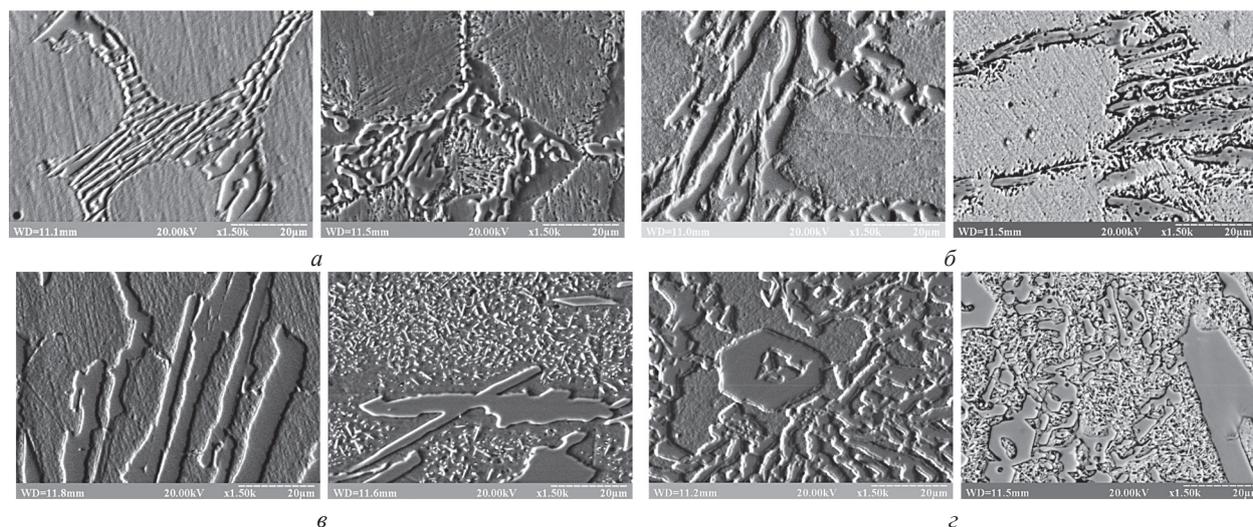


Рис. 1. Структура чугунов в литом состоянии (а, в) и после нормализации (б, г): а – чугун с ферритной основой; б – чугун с аустенитной основой; в – чугун с ферритно-аустенитной основой; г – чугун 300X28H2 с ферритной основой

творимостью углерода в основе в процессе нормализации (рис. 1, г). Концентрация хрома на границе раздела фаз карбид-основа снизилась с 15,2% (исходное состояние) до 12,4%, а в карбидах повысилась с 62,7 до 67,8%.

Обработка результатов с применением методов математической статистики позволила получить уравнения регрессии концентрации хрома в металлической основе ( $Cr_o^{1050}$ ) и карбидах ( $Cr_{кар}^{1050}$ ) от содержания в чугуне С, Cr, Mn и Ni после нормализации от 1050 °С:

$$Cr_o^{1050} = 2,079Mn + 0,985Cr - 0,335Mn^2 - 0,121CCr + 0,733CNi - 0,126CrNi - 4,83, \quad (1)$$

$$Cr_{кар}^{1050} = 103,8 - 40,346C + 1,636Mn + 1,506Cr + 6,116C^2 - 0,81CMn - 0,176CNi + 0,021MnCr + 0,024CrNi - 1,506(Cr/C). \quad (2)$$

Данные уравнения являются математически вероятностными в соответствии с критериями Стьюдента, Фишера и Кохрена. Составы чугунов, имеющие максимальные и минимальные значения функций концентрации хрома в основе ( $Cr_o^{1050}$ ) и карбидах ( $Cr_{кар}^{1050}$ ), приведены в таблице.

Минимальные и максимальные значения функций:  $Cr_o^{1050}$  и  $Cr_{кар}^{1050}$

Функция	Уровень	Величина	Химический состав, мас. %			
			С	Mn	Cr	Ni
$Cr_o^{1050}$	min	2,4	3,91	0,6	11,43	0,19
	max	19,73	1,09	3,1	25,57	0,19
$Cr_{кар}^{1050}$	min	43,53	3,59	5,4	11,43	3,01
	max	78,43	1,09	5,4	25,57	3,01

Минимальное содержание хрома в основе 2,4% наблюдали в зонах около карбидов в чугуне, содержащем 3,91% С, при минимальном количестве Cr, Mn и Ni, при этом концентрация хрома в центре зерен составляла 6,5–7,5%. Низкая концентрация хрома в зонах около карбидов объясняется процессами трансформации карбидной фазы при нормализации. При соотношении Cr/C = 2,92 и минимальном содержании Mn и Ni в литом состоянии образуется большое количество карбидов цементитного типа сложного химического состава, которые в процессе нормализации трансформируются в карбиды (Cr, Fe, Mn)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, содержащие более 43,5% хрома (см. таблицу). Эта трансформация протекает в фазах нагрева, выдержки и охлаждения. Затрудненная диффузия хрома в основе при охлаждении препятствует выравниванию его концентрации во всем объеме зерна.

Максимальная концентрация хрома в основе (19,73%) наблюдается в чугуне, содержащем 1,09% С, 3,1% Mn, 25,57% Cr и 0,19% Ni, при этом соотношении Cr/C = 23,18. В этом чугуне в процессе первичной кристаллизации образуются карбиды (Cr, Fe, Mn)<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, содержащие 67–72% Cr, которые в процессе нормализации незначительно изменяют свой состав (см. таблицу). Повышение концентрации хрома в карбидах до 78,43% при их малом количестве незначительно влияло на содержание хрома в основе.

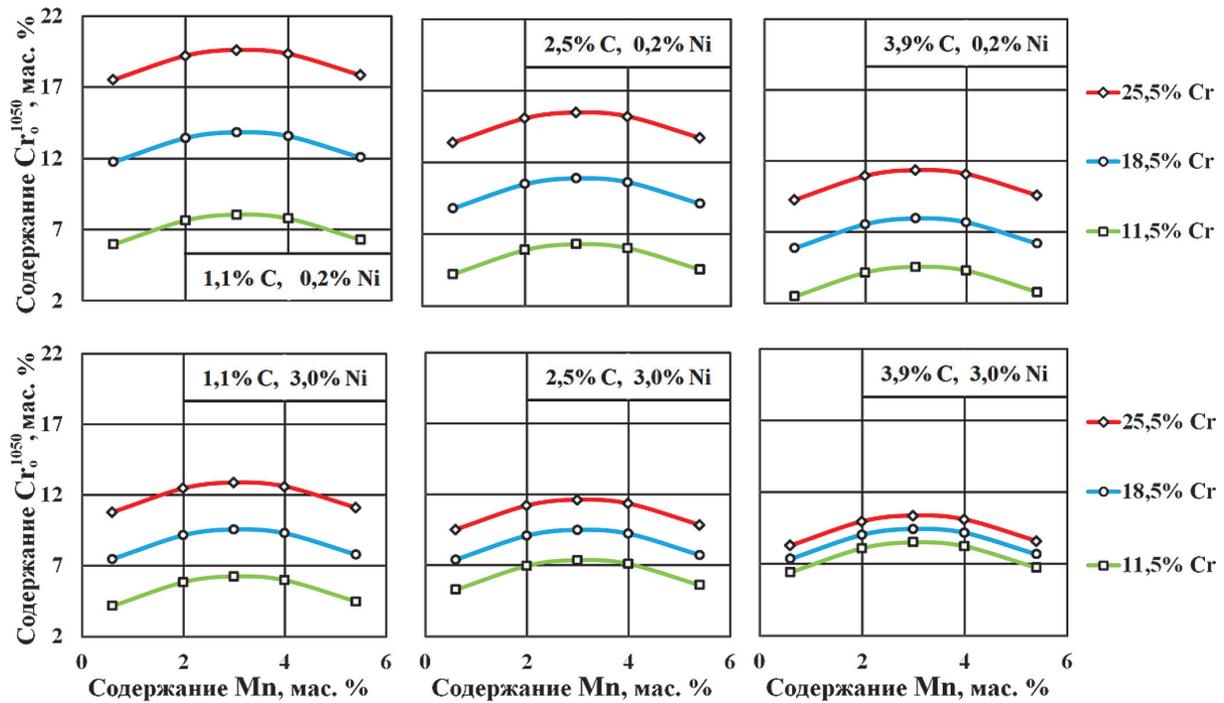


Рис. 2. Влияние Mn на концентрацию хрома в основе  $Cr_0^{1050}$  от содержания в чугуна C, Cr и Ni

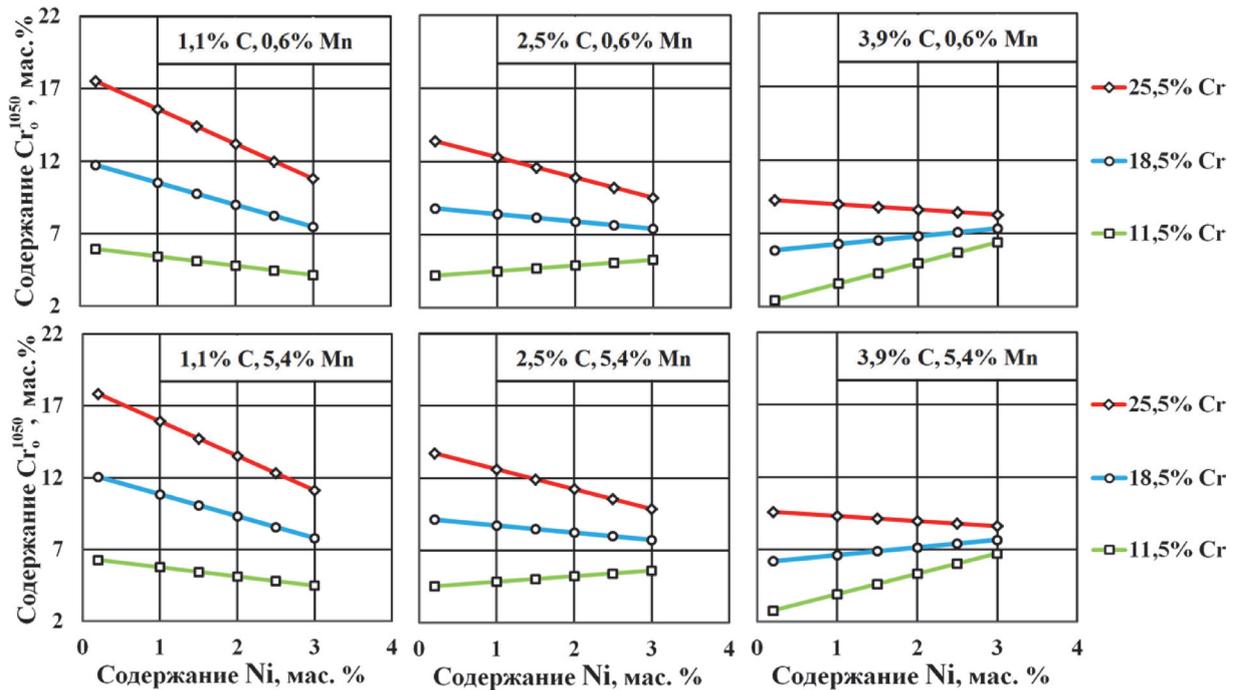


Рис. 3. Влияние Ni на концентрацию хрома в основе  $Cr_0^{1050}$  от содержания в чугуна C, Mn и Cr

Из таблицы видно противоречивое влияние марганца и никеля. Влияние марганца на содержание хрома в основе связано с его двояким влиянием. С одной стороны, марганец увеличивает растворимость углерода в основе и, тем самым, уменьшает количество карбидов и связанного в них хрома, а также повышает содержание хрома в основе. С другой стороны, марганец, обладая большим, чем железо сродством к углероду, входит в состав карбидов, образующихся при первичной кристаллизации, в которых в процессе нормализации он замещается хромом и, тем самым, содействует снижению концентрации хрома в основе, особенно в зонах возле карбидов. Влияние марганца и никеля на содержание хрома в основе зависит от количества других элементов (рис. 2, 3).

При содержании в чугуна 1,1% C увеличение количества марганца до 3,0% повышает растворимость углерода, уменьшает количество карбидов, что приводит к росту концентрации хрома в основе. Следует отметить, что растворимость марганца в карбидной фазе зависит от типа карбида. В цементите раство-

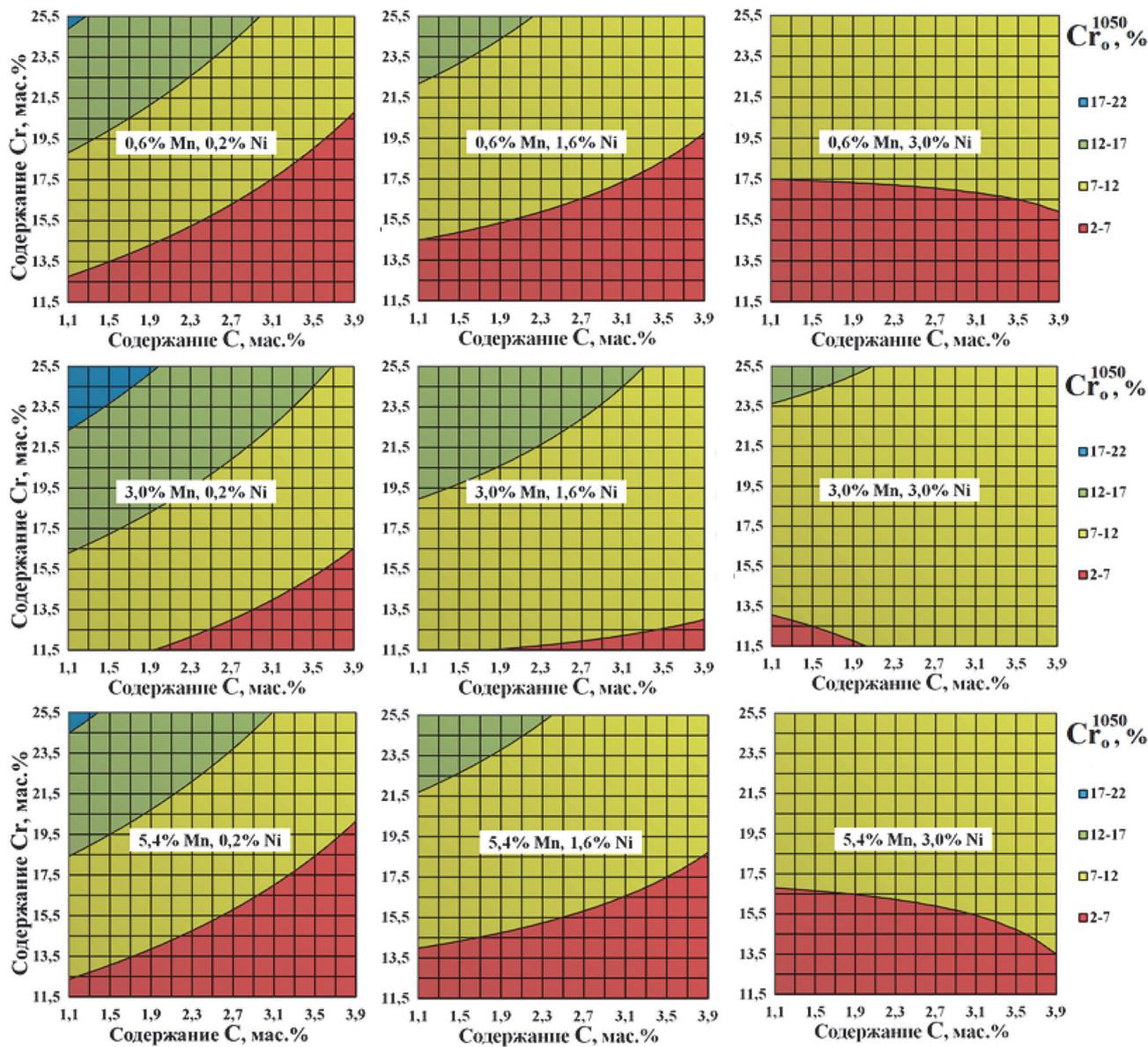


Рис. 4. Зависимости содержания хрома в основе  $Cr_0^{1050}$  от количества С, Mn, Cr и Ni в чугунах

рятся до 30% Mn [9, 10], при этом коэффициент распределения составляет 4:1 [6]. В чугунах с низким содержанием углерода наблюдали карбиды  $Me_{23}C_6$  и  $Me_7C_3$ , в которых растворимость марганца была значительно меньше, чем в цементите. Коэффициент распределения марганца изменяется от 0,2 до 1,2 по мере увеличения марганца в чугуне от 0,6 до 6%. [4] Рост содержания углерода в чугуне вызвал образование цементита и увеличил долю марганца, связанного в карбидах, что повлияло на растворимость углерода в основе и, как следствие, концентрация хрома в основе понизилась.

Увеличение содержания никеля не изменяло характер влияния марганца. В чугунах с 1,1% С увеличение количества никеля понижало концентрацию хрома в основе независимо от содержания хрома. В чугунах с 3,9% С увеличение количества никеля понижало концентрацию хрома в основе при 25,5% Cr и повышало при 11,5–18,5% Cr. В чугунах, содержащих 1,1% С, 25,5% Cr и 3,0%Ni, необходимая концентрация хрома в основе (более 12%) наблюдалась при 1,5–4,7% Mn, что связано с образованием аустенитной матрицы и увеличением доли растворенного в ней углерода.

Противоречивое влияние никеля связано с тем, что он, с одной стороны, снижает растворимость углерода в основе и, тем самым, способствует образованию карбидной фазы, что приводит к снижению концентрации хрома в твердом растворе, с другой стороны, никель повышает растворимость хрома в  $\gamma$ -Fe и соответственно способствует увеличению его концентрации в основе.

После нормализации никель полностью отсутствовал в карбидной фазе. Его концентрация в основе зависела от количества карбидов. С увеличением количества карбидов (не содержащих никель) концен-

трация никеля в основе значительно возростала, что способствовало повышению концентрации хрома в основе, состоящей из  $\gamma$ -Fe. При 1,1% C увеличение количества никеля в чугуна снижало содержание хрома в основе, а при 3,9% C повышало, за исключением чугунов, содержащих 25,57% Cr, что связано с постепенным замещением карбидов  $Me_{23}C_6$  на карбиды  $Me_7C_3$  при росте их количества. Увеличение в чугуна количества марганца не изменяло характер влияния никеля, а незначительно повышало уровень содержания хрома в основе. Рост содержания углерода в чугуна увеличивал количество карбидной фазы, тем самым, повышал концентрацию никеля в основе, что увеличило растворимость хрома в  $\gamma$ -Fe.

Зависимости содержания хрома в основе  $Cr_0^{1050}$  от количества в чугуна C и Cr на разных уровнях марганца и никеля представлены на рис. 4.

Анализ полученных данных показывает, что для обеспечения высокой концентрации хрома в основе необходимо иметь около 3% Mn и максимально возможное содержание хрома при минимальном содержании углерода. Содержание никеля в чугуна должно определяться условиями разрушения изделий, при этом, повышая содержание никеля, необходимо увеличивать количество хрома для обеспечения его концентрации в основе не менее 12%.

Изменение содержания и соотношение марганца и никеля в чугуна позволяют воздействовать на уровень прочности и твердости металлической основы, что дает возможность оптимизировать свойства чугуна для изделий, эксплуатируемых в различных условиях.

В условиях абразивного изнашивания в коррозионной среде, кроме концентрации хрома в основе, превышающей 12%, не менее важно иметь прочную металлическую основу. Наличие мартенситной или мартенситно-аустенитной основы определяется содержанием в чугуна Mn и Ni. Зная требуемые концентрации в чугуна Mn и Ni, используя зависимость  $Cr_0^{1050}$  (1), можно определить оптимальные количества углерода и хрома, обеспечивающие концентрацию хрома в основе не менее 12%.

Используя наши данные, можно рекомендовать чугуна, содержащий 1,9–2,3% C, 2,5–3,5% Mn, 22,0–25,5% Cr, 1,3–1,6% Ni и 0,8–1,2% Si с концентрацией хрома в основе более 12% и твердостью 50–55 HRC после нормализации от 1050 °C, для изготовления литых деталей, эксплуатируемых в условиях гидроабразивного изнашивания.

Полученные зависимости позволяют прогнозировать содержание хрома в металлической основе и могут использоваться при разработке новых составов износостойких чугунов, а также при выборе режимов термической обработки.

### Выводы

1. Влияние марганца и никеля на содержание хрома в основе определяется их распределением между фазами, зависящим от содержания хрома и углерода в чугуна (типа карбидов).
2. Максимальную концентрацию хрома в основе 19,7% имеет чугуна, содержащий 1,09% C, 3,1% Mn, 25,57% Cr и 0,19% Ni.
3. Для деталей, эксплуатируемых в условиях абразивного изнашивания в коррозионной среде, рекомендуется чугуна, содержащий 1,9–2,3% C, 2,5–3,5% Mn, 22,0–25,5% Cr, 1,3–1,6% Ni и 0,8–1,2% Si с концентрацией хрома в основе 12–15% после нормализации от 1050 °C с выдержкой в течение 4,5 ч.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Цыпин И. И. Белые износостойкие чугуны – эволюция и перспективы / И. И. Цыпин // Литейное производство. 2000. № 9. С. 15–16.
2. Gierek A. Zeliwo stopowe jako tworzywo konstrukcyjne / A. Gierek, L. Bajka. Katowice: Slask, 1976. 230 p.
3. Чейлях А. П. Экономнолегированные метастабильные сплавы и упрочняющие технологии / А. П. Чейлях. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2003. 212 с.
4. Волчок И. П. Особенности легирования марганцем износостойких высокохромистых чугунов / И. П. Волчок, В. В. Нетребко // Литье и металлургия. 2012. № 3. Спецвыпуск. С. 162–165.
5. Кириллов А. А., Белов В. Д., Рожкова Е. В., Дядькова А. Ю., Зувев И. Е. Структурно- и неструктурно-чувствительные свойства хромистых чугунов // Черные металлы. 2007. № 9. С. 7–13.
6. Гудремон Э. Специальные стали / Э. Гудремон. М.: Металлургия, 1966. Т. 1. 736 с.
7. Химушин Ф. Ф. Нержавеющие стали / Ф. Ф. Химушин. М.: Металлургия, 1967. 797 с.
8. Нетребко В. В. Особенности процессов образования карбидов и распределения Cr, Mn и Ni в белых чугунах / В. В. Нетребко // Литье и металлургия. 2015. № 3. С. 40–46.
9. Сильман Г. И. Диаграмма состояния сплавов системы Fe–C–Mn и некоторые структурные эффекты в этой системе. Ч. 1. Межфазное распределение марганца / Г. И. Сильман // Металловедение и термическая обработка металлов. 2005. Вып. № 2. С. 11–15.

**REFERENCES**

1. **Tzypin I. I.** Belyye iznosostoykiye chuguny– evolyutsiya i perspektivy [Wear white cast irons – evolution and prospects]. *Liteynoye proizvodstvo = Foundry*, 2000, no. 9, pp. 15–16.
2. **Gierek A., Bajka L.** *Legirovannyj chugun – konstrukcionnyj material* [Alloyed cast iron as a structural material]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978.
3. **Cheiliakh A. P.** *Ekonomnolegirovannye metastabilnye splavy i uprochnyayushchie tekhnologii* [Economically alloyed metastable alloys and reinforcement technologies]. Kharkov, NNTs KhFTI Publ., 2003. 212 p.
4. **Volchok I. P., Netrobko V. V.** Osobennosti legirovaniya margantsem iznosostoykikh vysokokhromistykh chugunov [Peculiarities of alloying of high-chromium cast irons with manganese]. *Lit'e i metallurgija = Foundry production and metallurgy*, 2012, no. 3. Special Issu, pp. 162–165.
5. **Kirillov A. A., Belov V. D., Rozhkova Ye. V., Dyad'kova A. Yu., Zuev I. E.** Strukturno- i nestructurno-chuvstvitelnye svoystva khromistykh chugunov [Structurally and non-structurally susceptible properties of chromium cast irons]. *Cherneye metally = Ferrous metals*, 2007, no. 9, pp. 7–13.
6. **Gudremon E.** *Spetsialnye stali* [Special Steels]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1966, vol. 1, 736 p.
7. **Khimushin F. F.**, *Nerzhaveyushchye stali* [Stainless Steels]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1967, 797 p.
8. **Netrebko V. V.** Osobennosti protsessov obrazovaniya karbidov i raspredeleniya Cr, Mn i Ni v belykh chugunakh [Peculiarities of processes of carbide formation and distribution of Cr, Mn and Ni in white cast irons]. *Lit'e i metallurgija = Foundry production and metallurgy*, 2015, no. 3, pp. 40–46.
9. **Silman G. I.** Diagramma sostoyaniya splavov sistemy Fe–C–Mn i nekotorye strukturne efekty v etoy sisteme. Chast 1. Mezhfaznoe raspredelenie margantsa [State diagram of the alloys of the Fe–C–M system and some structural effects in this system. Part 1. Interphase distribution of manganese]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov = Metal science and heat treatment of metals*, 2005, no. 2, pp. 11–15.