

УДК 669.15

Д-р техн. наук Нетребко В. В.

Національний університет «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя

## ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ВИСОКОХРОМИСТИХ ЧАВУНІВ ПРИ ВИГОТОВЛЕННІ ВИЛИВКІВ

**Мета роботи.** Дослідження процесів структуроутворення високохромистих чавунів, а саме формування карбідів та металевої основи біля них, а також перерозподіл хрому поміж фазами при охолодженні виливків у формі.

**Методи дослідження.** Аналітичний аналіз публікацій. Металографічний. Мікроструктурний та локальний мікрорентгеноспектральний.

**Отримані результати.** Виявлено, що у процесі кристалізації високохромистих чавунів утворюються фази (карбіди та металева основа) із значною хімічною ліквідацією. Встановлено, що після кристалізації під час охолодження виливків у формі відбуваються процеси подібні до термічної обробки, а саме витримка при високих температурах (гомогенізація), відпал (формування вторинних структур). Дослідження усадкових пор виявило карбіди, що не контактували з металевою основою у процесі охолодження, а також металеву основу, що не контактувала з карбідами під час охолодження. За порівняння хімічного складу фаз, що сформувалися у процесі кристалізації із фазами за повного охолодження виливку, встановлено, що вміст Cr в карбідах збільшувався з 36 % до 45 %, а в зонах біля карбідів знижувався з 13 % до 8 %. За перерозподілу елементів в металевій основі утворюються зони із різним електрохімічним потенціалом.

**Наукова новизна.** Показано, що карбіди, які утворилися в рідкому стані системи, мали шарувату будову з поступовим зменшенням вмісту хрому від центральних шарів до поверхневих. Це дозволило визначити механізм перерозподілу елементів під час охолодження виливків у формі до вибивки та оптимізувати хімічні склади чавунів для виробів, що експлуатуються без термічної обробки у гідроабразивному середовищі.

**Практичне значущість.** Отримані закономірності структуроутворення високохромистих чавунів можуть бути використані при розробці складів зносостійких чавунів в системі Fe-C-Cr-Mn-Ni для різних умов експлуатації.

**Ключові слова:** високохромистий чавун, утворення фаз, металева основа, карбіди, розподіл елементів, гідроабразивне зношування.

### Вступ

Структура високохромистих чавунів є визначальною для механічних та експлуатаційних властивостей виробів з цих матеріалів [1–4]. Дослідження з розподілу елементів [5–7] виявили, що фази хромистих чавунів мають значну хімічну неоднорідність. Легування чавунів карбідоутворюючими елементами, особливо марганцем сприяє значному збідненню на хром металевої основи біля карбідів [8]. Наявність в металевій основі зон із вмістом до 12 % Cr (негативний потенціал) та більше за 13 % (позитивний потенціал) призводить до корозійного руйнування через виникнення мікрогальванічних пар у електроліті (воді) [9, 10]. Хімічна неоднорідність фаз виникає під час кристалізації, охолодження виливків у формі та змінюється при термічній обробці. При масі виливка понад 1 тону час охолодження у формі може становити понад 6 год. Проте процеси структуроутворення чавунів, що відбуваються за охолодження виливків у формі, не завжди враховуються. Дослідження процесів утворення хімічної неоднорідності металевої основи за охолодження виливків у формі та розробка засобів по запобіганню утворення зон металевої основи

із різним електрохімічним потенціалом дозволить збільшити терміни експлуатації виробів з високохромистих чавунів. Підвищення експлуатаційної стійкості деталей є актуальною задачею.

Мета роботи полягала у дослідженні процесів формування карбідів та основи чавунів, а також перерозподіл хрому поміж фазами при охолодженні виливків у формі.

### Матеріали та методика досліджень

Досліджували чавун марки ЧХ22, що містив: 2,9 % вуглецю, 24,7 % хрому, 2,3 % марганцю, 0,5 % нікелю та 1,0 % кремнію.

Чавун виплавляли в індукційній печі ємністю 60 кг та розливали за температури 1390...1410 °С. Маса виливку становила 50 кг. Хімічний склад металевої основи та карбідів визначали в локальних точках на мікроскопі РЕМ 106И.

Схеми вимірювання хімічного складу в локальних точках основи та карбідів показано на рис. 1.

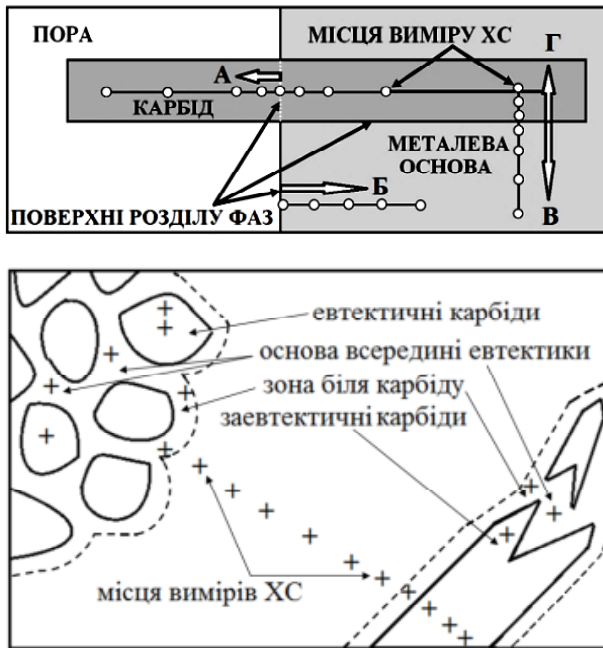


Рис. 1. Схеми вимірювання хімічного складу основи та карбідів у локальних точках

### Результати дослідження

Кристалізація та охолодження чавуну у формі відбувалася по лінії А діаграми Fe-C-Cr із вмістом 25 % хрому (рис. 2) [11]. Отже, кристалізація евтектики чавуну відбувається в інтервалі температур із перитектичним перетворення  $\gamma$ -фази в карбід у рідкому стані. У твердому стані за охолодження відбуваються поліморфне перетворення заліза та перитектоїдне карбіду  $K_1$  на  $K_2$  (див. рис. 2). Поліморфні перетворення заліза викликають зміну розчинності елементів у металевій основі.

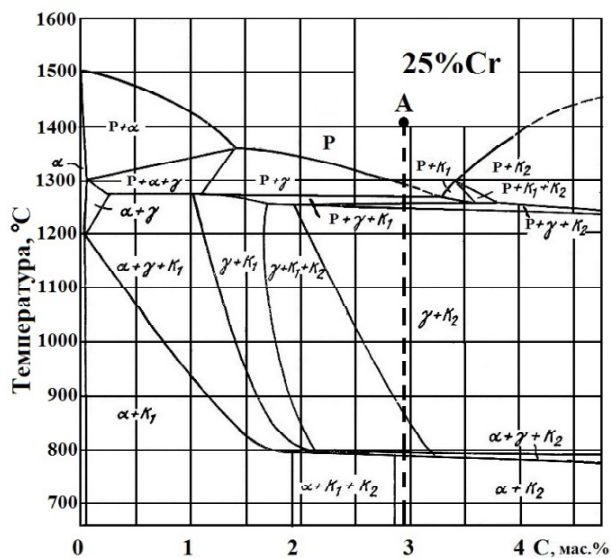


Рис. 2. Діаграма Fe-C-Cr із вмістом 25 % Cr [11]

Відповідно, під час охолодження після затвердіння відбувається зміна розчинності вуглецю та хрому у твердих розчинах  $\gamma$ -(Fe,Cr) та  $\alpha$ -(Fe,Cr), що впливає на процеси утворення та розчинення карбідів і викликає зміни в їх хімічному складі, а це призводить до трансформації одного типу карбідів в інший.

Процес кристалізації починається з утворення кристалів аустеніту. Під час охолодження вміст вуглецю у цих кристалах збільшується, а в рідині – зменшується. На поверхні кристалів аустеніту вміст вуглецю буде більшим, ніж у внутрішніх шарах, що зумовлено змінами в розчинності вуглецю в аустеніті при охолодженні. Проте внаслідок дифузійних процесів різниця в концентраціях зменшується. Аустеніт, що утворюється, має обмежену розчинність хрому. Під час утворення аустеніту в чавуні вміст хрому у рідині змінюється.

При охолодженні сплаву до температури, нижчої за 1250 °C, починається утворення евтектичної складової. В рідині починають формуватися карбіди (ведуча фаза). Хімічний склад цих карбідів буде максимально наближеним до хімічного складу рідини, тобто почнуть утворюватися карбіди  $(Fe, Cr)_{23}C_6$  ( $K_1$ ) із вмістом вуглецю 5,6 % C та хрому понад 25 %, що змінює стан системи. Утворена евтектика складається із цих карбідів та аустеніту із вмістом вуглецю близько 1,3 % (див. рис. 2).

За подальшого охолодження вміст хрому в карбідах збільшується, а в аустеніті зменшується. Зміна розчинності вуглецю в аустеніті сприяє формуванню карбідів  $(Fe, Cr)_7C_3$  ( $K_2$ ) із вмістом біля 8,5 % C (див. рис. 2). Це призводить до перетектоїдного перетворення карбідів  $K_1$  на  $K_2$ . Зниження температури зумовлює зменшення розчинності вуглецю в аустеніті, що сприяє подальшому утворенню карбідів  $(Fe, Cr)_7C_3$ .

Збільшення вмісту хрому в карбідах порушуватиме термодинамічний баланс та його розподіл поміж фазами. Зміни в розчинності Cr та C у рідині, карбідах та аустеніті визначається утворення фаз із змінним хімічним складом від внутрішніх шарів до поверхневих.

Під час охолодження у формі у виливках відбуваються процеси, подібні до термічної обробки. Вибивка виливків відбувається за 500...650 °C. Схему процесу охолодження виливків у формі вагою до 150 кг від кристалізації до вибивки наведено на рис. 3.

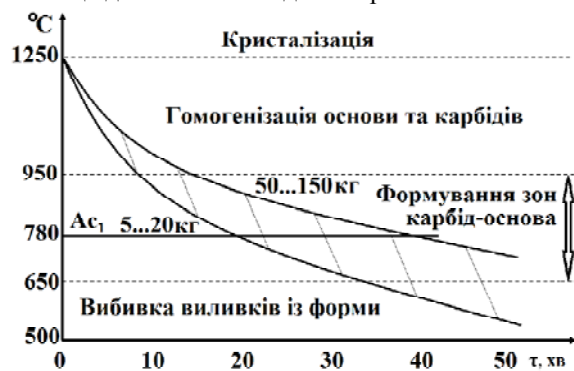


Рис. 3. Схеми процесів, що відбуваються під час охолодження виливків у формі від кристалізації до вибивки

Отже, час охолодження у формі до вибивки виливка вагою 50 кг становить більше 1 год. Під час охолодження у формі відбуваються процеси: гомогенізація, зміна розчинності в металевій основі вуглецю та хрому, трансформації карбідної фази та перерозподіл елементів між фазами.

При охолодженні нижче від 780 °С, під час подальшої трансформації карбідної фази, відбувається процес перетворення  $\gamma$  - Fe на  $\alpha$  - Fe із виділенням вуглецю, що сприяє додатковому утворенню карбідів.

Для визначення хімічного складу карбідів, що утворювалися під час формування евтектики, дослідили усадні пори, в яких були виявлені карбіди, що не контактували з металевою основою під час охолодження, а також зони металевої основи, що також не контактували із карбідами (рис. 4). Місця вимірювання хімічного складу карбідів, металевої основи всередині евтектики та в центрі зерен і в зонах біля карбідів на відстані 0,5...15 мкм наведено на рис. 5.

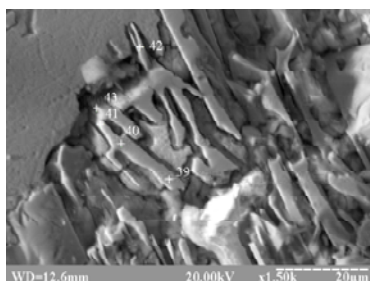
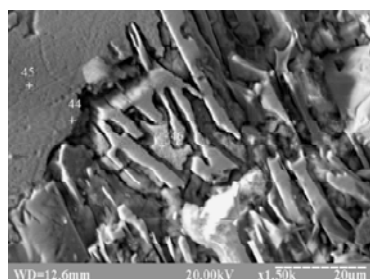


Рис. 4. Усадкова пора та місця вимірювання хімічного складу основи й карбідів, що не контактували між собою

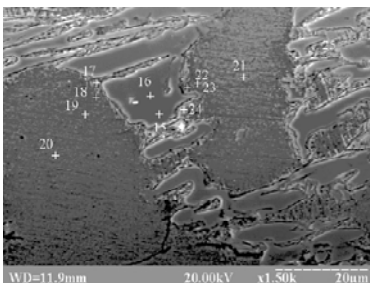


Рис. 5. Місця вимірювання хімічного складу металевої основи й карбідів, що контактували між собою

Зміни у хімічному складі карбідів та металевій основі, на відстані від межі розподілу фаз пора-основа та карбід-основа, наведено на рис. 6.

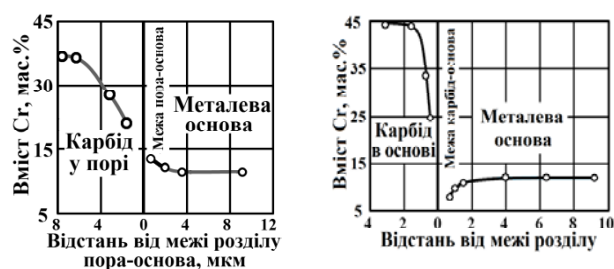


Рис. 6. Вміст хрому в карбідах та металевій основі від межі розподілу фаз пора-основа та карбід-основа

Аналіз вимірювання вмісту хрому в карбідах виявив, що серединні шари первинних карбідів мають 36 % хрому, що відповідає карбідам  $(Fe, Cr)_7C_3$ , поверхневі  $(Fe, Cr)_3C$  [12]. Таким чином первинні карбіди, що утворюються у під час кристалізації, мають складну структуру (шарувату будову), а саме всередині їх знаходяться об'єми з карбідів  $(Cr, Fe)_7C_3$  або  $(Fe, Cr)_{23}C_6$ , а на поверхні шари із цементиту або карбіду  $(Fe, Cr)_7C_3$ . В процесі охолодження у формі вміст хрому в карбідах збільшувався, що призвело до трансформації карбідів цементитного типу  $(Fe, Cr)_3C$  в карбіди  $(Fe, Cr)_7C_3$ .

Фактично первинні карбіди є безперервними твердими розчинами різних карбідів, у яких відбувається поступова заміна карбідоутворювального елемента заліза на хром, що має більшу спорідненість із вуглецем. Замінені атоми заліза, марганцю, кремнію та нікелю, що мають меншу спорідненість із вуглецем, ніж хромом накопичуються у зонах біля карбідів.

Пошаровий процес формування карбідів  $(Cr, Fe)_7C_3$  докладно описано в працях Ю. М. Тарана, К. П. Буніна та інших дослідників [5, 13]. Слід зауважити, що формування шарів карбіду відбувається при постійному зменшенні концентрації хрому в рідині. Модель, що відображає формування карбідної фази під час кристалізації евтектичної частини високохромистих чавунів із утворенням шаруватих карбідів, які мають хімічну та структурну неоднорідність, наведено на рис. 7.

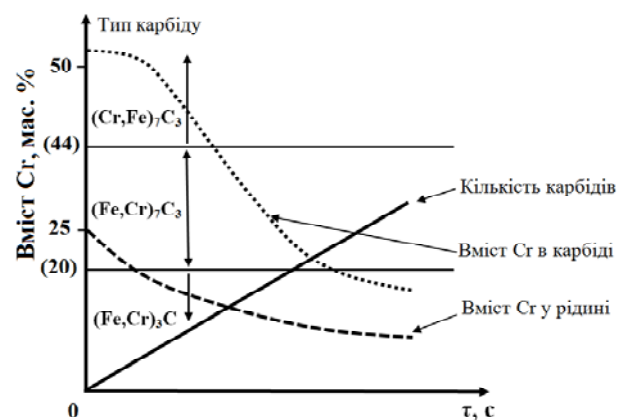


Рис. 7. Модель, що відображає формування шаруватих карбідів

Формування вторинних карбідів у твердому стані відбувалося як в середині металевої основи, так і на існуючих карбідах. Цей процес відбувається внаслідок зменшення розчинності вуглецю в металевій основі та зміни розчинності хрому в  $\gamma$ -Fe. Тип кристалічної будови цих карбідів визначався кількістю хрому і вуглецю в металевій основі та тривалістю процесу охолодження, що призводив до утворення карбідів цементитного типу  $M_3C$  або інших залежно від співвідношення хрому до вуглецю. Процес формування вторинних карбідів відбувався шляхом утворення проміжних фаз.

Аналіз вимірювання концентрації хрому в металевій основі показав, що на відстані біля 1 мкм вміст хрому в основі складає біля 8 % (негативний потенціал), в центральних частинах зерен – понад 13 % (позитивний потенціал) (див. рис. 6). Отже, за експлуатації виробів з чавуну ЧХ22 в умовах гідроабразивного зношування будуть виникати мікрогальванічні пари, що негативно впливатиме на термін експлуатації.

### Висновки

У процесі кристалізації утворюються метастабільні карбідні фази складного хімічного складу. Вміст хрому в таких утвореннях зменшується від центральних шарів до поверхневих із відповідними змінами в кристалічній будові.

Під час охолодження виливка у формі відбувається перерозподіл легувальних елементів між фазами. Внаслідок стабілізації фаз відбувається заміщення в карбідах атомів марганцю, заліза, кремнію та нікелю на атоми хрому, що призводить до утворення в металевій основі зон, збагачених хромом на межі розподілу фаз карбід–основа.

Чавун ЧХ22 можливо використовувати тільки за сухого абразивного зношування. Для виливок, що експлуатуються в умовах гідроабразивного зношування вміст хрому потрібно збільшити до 28...30 % за вмісту вуглецю 2,4...2,9 %.

### Список літератури

1. Структурно и неструктурно чувствительные свойства хромистых чугунов / А. А. Кириллов, В. Д. Белов, Е. В. Рожкова и др. // Черные металлы. – 2007. – Сентябрь. – С. 7–10.
2. Износостойкость и структура твердых наплавок / Хрущов М. М., Бабичев М. А., Беркович Е. С. и др. – М. : Машиностроение, 1971. – 95 с.
3. Марукович Е. И. Износостойкие сплавы / Е. И. Марукович, М. И. Карпенко. – М. : Машиностроение, 2005. – 428 с.
4. Износостойкость и механические свойства хромистых чугунов / Барановский К. Э., Урбанович Н. И., Волосатиков В. И. и др. // Горная механика и машиностроение. – 2014. – № 3. – С. 96–100.
5. Исследование тонкой структуры монокристаллов карбида  $(Cr,Fe)_7C_3$ ; в кн.: Карбиды и сплавы на их основе / [Ю. Н. Таран, В. И. Новиков, А. М. Нестеренко, В. Т. Терентьев]. – К. : Наукова думка, 1974. – С.147–152.
6. Куцова В. З. Влияние температуры нагрева на формирование структуры, фазовый состав и свойства высокохромистых чугунов в исходном и термообработанном состоянии / В. З. Куцова, М. А. Ковзель, А. В. Кравченко // *Металлознавство та термічна обробка металів*. 2008. – № 1. – С. 35–50.
7. Оценка степени неоднородности карбидов гетерогенных сплавов методом оптико-математического анализа при помощи изменчивости условных цветов / Т. С. Скобло, О. Ю. Клочко, Е. Л. Белкин и др. // Вісник ХНТУСГ ім. П. Василенка. – 2016. – Вып. 168. – С. 174–186.
8. Belikov S. Manganese influence on chromium distribution in high-chromium cast iron / Belikov S., Volchok I., Netrebko V. // *Archives of Metallurgy and Materials*. – Vol. 58. 3. – 2013. – P. 895–897.
9. Коррозия и защита металлических конструкций и оборудования : учебное пособие / [Жарский И. М., Иванова Н. П., Куис Д. В., Свидинович Н. А.]. – Минск : Выш. шк. – 2012. – 303 с.
10. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Жук Н. П. – М. : Metallurgiya, 1976. – 472 с.
11. Металловедение и термическая обработка стали. Справочник : в 2-х т. / под ред. : М. Л. Бернштейна, А. Г. Рахштадта. – М. : Metallurgizdat, 1961. – Т. 1. – 747 с.
12. Нетребко В. В. К вопросу образования карбидов  $Fe_3C$  и  $Fe_7C_3$  в высокохромистых чугунах / В. В. Нетребко // *Наука та прогрес транспорту*. – 2016. – № 3 (63). – С. 138–147.
13. Бунин К. П. Основы металлографии чугуна / Бунин К. П., Малиночка Я. Н., Таран Ю. Н. – М. : Metallurgiya, 1969. – 416 с.

Одержано 06.12.2019

### Нетребко В. В. Особенности структурообразования высокохромистых чугунов при изготовлении отливок

**Цель работы.** Исследование процессов структурообразования высокохромистых чугунов, а именно формирование карбидов и металлической основы возле них, а также перераспределение хрома между фазами при охлаждении отливок в форме.

**Методы исследования.** Аналитический анализ публикаций. Металлографический. Микроструктурный и локальный микрорентгеноспектральный.

**Полученные результаты.** Выявлено, что в процессе кристаллизации высокохромистых чугунов образуются фазы (карбиды и металлическая основа) со значительным химической ликвиацией. Установлено, что после кристаллизации при охлаждении отливок в форме происходят процессы, подобные термической обработке, а именно выдержка при высоких температурах (гомогенизация), отжиг (формирование вторичных структур).

Исследование усадочных пор выявило карбиды, которые не контактировали с металлической основой в процессе охлаждения, а также металлическую основу, не контактировавшую с карбидами во время охлаждения. Сравнение химического состава фаз, образовавшихся в процессе кристаллизации с фазами, сформировавшимися после полного охлаждения отливки, показало, что содержание Cr в карбидах увеличивалось с 36 % до 45 %, а в зонах возле карбидов снизилось с 13 % до 8 %. При перераспределении элементов в металлической основе образуются зоны с различным электрохимическим потенциалом.

**Научная новизна.** Показано, что карбиды, образовавшиеся в жидком состоянии системы, имели слоистое строение с постепенным уменьшением содержания хрома от центральных слоев к поверхностным. Это позволило определить механизм перераспределения элементов при охлаждении отливок в форме к выбивки и оптимизировать химические составы чугунов для изделий, эксплуатируемых без термической обработки в гидроабразивной среде.

**Практическая значимость.** Полученные закономерности структурообразования в высокохромистых чугунах могут быть использованы при разработке составов износостойких чугунов в системе Fe-C-Cr-Mn-Ni для различных условий эксплуатации.

**Ключевые слова.** Высокохромистый чугун, формирование фаз, металлическая основа, карбиды, распределение элементов, гидроабразивное изнашивание

### Netrebko V. Features of the structure formation of high-chromium cast irons in the manufacture of castings

**Purpose.** The study of the structure formation processes of high-chromium cast irons, namely the formation of carbides and a metallic base near them, as well as the redistribution of chromium between phases during cooling of casting in the moulds.

**Research methods.** Analytical analysis of publications. Metallographic. Microstructural and local X-ray spectral.

**Obtained results.** It was revealed that phases (carbides and a metallic base) by formed in during of crystallization of high-chromium cast irons have significant chemical segregation. It has been established that after crystallization during the cooling of castings in the mold the during of processes such as the heat treatment at high temperatures (homogenization) and annealing (formation of secondary structures) occur. A study of shrinkage pores revealed carbides that did not contact the metal base during cooling, as well as a metal base that did not contact carbides during cooling. Comparison of the chemical composition of phases formed during crystallization with phases formed after complete cooling of the casting showed that the Cr content in carbides increased from 36% to 45%, and in the zones near carbides decreased from 13% to 8%. With the redistribution of elements in a metal base, zones with different electrochemical potential are formed.

**Scientific novelty.** It was shown that carbides formed in the liquid state of the system had a layered structure with a gradual decrease in the chromium content from the central layers to the surface. This made it possible to determine the mechanism of redistribution of elements during cooling in the castings form to knockout and to optimize the chemical compositions of cast irons for products operated without heat treatment in a hydroabrasive medium.

**Practical value.** The obtained patterns of structure formation in high-chromium cast irons can be used in the development of wear-resistant cast iron compositions in the Fe-C-Cr-Mn-Ni system for various operating conditions.

**Key words:** high-chromium cast iron, phase formation, metallic base, carbides, distribution of elements, hydroabrasive wear.