

УДК. 669.15

## ВПЛИВ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ВИСОКОХРОМИСТОГО ЧАВУНУ НА ВМІСТ ХРОМУ У ЗОНАХ БІЛЯ КАРБІДІВ ПІСЛЯ ВІДПАЛУ ПРИ 720 °С

Нетребко В. В.

д-р техн. наук, доцент, професор кафедри «Обладнання та технологія зварювального виробництва» Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, e-mail: [olgavvn@ukr.net](mailto:olgavvn@ukr.net)

**Мета роботи.** Підвищення корозійної стійкості зносостійких високохромистих матеріалів, що працюють в умовах рідкого абразивного середовища, дозволяє збільшити експлуатаційну стійкість виробів з цих ма-теріалів, що є важливим завданням матеріалознавства. Однією з основних причин виникнення руйнівних корозій-них процесів є нерівномірність розподілу хрому в металевій основі, що призводить до утворення мікрогаль-ванічних пар на поверхні деталей, що знаходяться в електролітичному середовищі. Створення зносостійких високохромистих сплавів, в металевій основі яких не утворюються мікрогальванічні пари, є перспективним напрямком підвищення корозійної стійкості таких матеріалів. Дослідження процесів розподілу хрому після те-рмічної обробки деталей з високохромистих чавунів, а саме формування зон металевої основи біля карбідів було здійснено.

**Методи дослідження.** Аналітичний огляд публікацій. Металографічний, мікроструктурний та локальний мікро-рентгеноспектральний аналізи. Математичне модулювання процесів.

**Отримані результати.** Виявлено, що в процесі термічної обробки в високохромистих чавунах утворюються структури із значною ліквідацією хрому. Встановлено, що після відпалу вливок при 720 °С мінімальний вміст хрому в металевій основі спостерігається у зонах біля карбідів, а максимальний у центральних частинах зерен. Наявність в металевій основі зон із вмістом хрому більше 12 % (позитивний потенціал) і менше 12 % (негативний потенціал) призводить до утворення мікрогальванічних пар, що є головною причиною пришвидшення корозійного руйнування. Визначена залежність вмісту хрому в зонах біля карбідів після відпалу при 720 °С від хімічного складу чавуну.

**Наукова новизна.** Запропоновано математичну модель визначення вмісту хрому в зонах біля карбідів після відпалу при 720 °С з витримкою 9 годин від хімічного складу чавуну в системі Fe-C-Cr-Mn-Ni. Це дозволяє прогнозувати вміст хрому у зонах біля карбідів та запобігати утворенню мікрогальванічних пар.

**Практичне значущість.** Отримана залежність (математична модель) може бути використана при розробці складів високохромистих зносостійких чавунів, з підвищеною корозійною стійкістю та оброблюваністю різанням.

**Ключові слова:** високохромистий чавун, металева основа, карбіди, розподіл хрому, корозія.

### Вступ

Високохромисті чавуни мають значну твердість, що визначає їх застосування як зносостійких матеріалів, що експлуатуються в умовах інтенсивного абразивного зношування у різних середовищах. Вироби з цих матеріалів використовуються у стані литва, або після термічної обробки, що призначається для зняття ливарних напружень або придання певних механічних властивостей. Структура високохромистих чавунів є визначальною для механічних та експлуатаційних властивостей виробів з цих матеріалів. Термодинамічна нестабільність структури (хімічна неоднорідність фаз), призводить до утворення мікро-гальванічних пар, що сприяє виникненню корозійних процесів та пришвидшує руйнування деталей. Формування структури високохромистих чавунів відбувається під час кристалізації вливу, охолодження його у ливарній формі та термічній обробці. Кристалізація сплавів відбувається в інтервалі температур за постійної зміни хімічного складу чавуну. Тобто центральні частини

кристалів мають хімічний склад відмінний від поверхневих. В процесі охолодження вливу у формі та термічній обробці відбувається термодинамічна стабілізація фаз шляхом перерозподілу елементів поміж фазами та зменшенням хімічної ліквідації в середині фаз.

### Постановка задачі

Побудова математичної моделі вмісту хрому в металевій основі чавунів у зонах біля карбідів в системі Fe-C-Cr-Mn-Ni після відпалу при 720 °С.

### Огляд літератури

Створення зносостійких сплавів з підвищеною корозійною стійкістю є важливим напрямком у сучасному матеріалознавстві. Швидкість руйнування (зношування та корозія) деталей з високохромистих чавунів визначається структурою цих матеріалів, кількістю та типом карбідної фази, а також розподілом елементів в металевій основі [1–5]. Процеси корозійного руй-

нування визначаються вмістом хрому в металевій основі чавуну, а також можливістю виникнення мікрогальванічних пар, що призводять до електрохімічної корозії [6]. Нерівномірність розподілу хрому, а саме наявність в металевій основі зон із вмістом хрому до 12 % (негативний потенціал) і понад 12 % (позитивний потенціал) призводить до виникнення мікрогальванічних пар у електролітичному середовищі, що пришвидшує корозійне руйнування. [7, 8].

Як показали дослідження з аналізу розподілу елементів [9–11], фази високохромистих чавунів (карбіди та металева основа), що утворилися за первинної кристалізації, мають не тільки значну хімічну неоднорідність, а й структурну (шаруваті карбіди). Фази із значною хімічною ліквідацією є термодинамічно нестійкими. Відповідно зміни температури і тиску за певний період часу сприяють термодинамічній стабілізації фази. В процесі охолодження виливку в ливарній формі (до 600 °C) та термічній обробці відбувається перерозподіл елементів і навіть зміни у структурі:  $\alpha \leftrightarrow \gamma$  перетворення, перетворення карбідні (зміна типу) [12–14].

Наявність у складі чавуну декількох карбідоутворюючих елементів призводить до появи карбідів складного хімічного складу, наприклад  $(Cr, Mn, Fe, Ni)_7C_3$  [14]. За термодинамічної стабілізації фаз (охолодження у формі, термічна обробка) відбувається перерозподіл елементів між карбідами і металевій основі [14, 15]. Атоми елементів із більшою спорідненістю до вуглецю заміщують в карбідах атоми елементів із меншою спорідненістю, з урахуванням масштабного фактору (кількості елемента у складі чавуну). Таким чином, в металевій основі біля карбідів вміст хрому зменшується, а марганцю заліза та нікелю збільшується. Схема процесу перерозподілу елементів між карбідами і металевою основою показано на рис. 1.

Невисокі температури відпалу (до 720 °C) та обмеженість термічної обробки у часі не дозволяють отримати рівномірний розподіл хрому у металевій основі. Таким чином, біля карбідів утворюються зони металевої основи із меншим вмістом хрому у порівнянні із центральними частинами зерен.

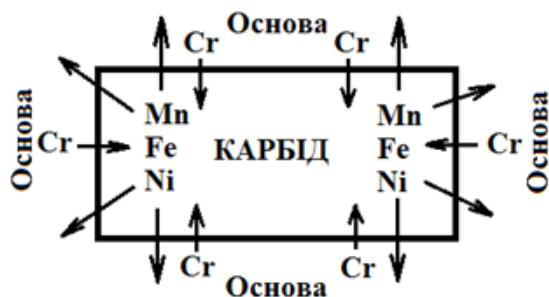


Рис. 1. Схема процесу перерозподілу карбідоутворюючих елементів

Легування високохромистих чавунів карбідоутворюючими елементами (Mn) або тими, що впливають на розчинність вуглецю в металевій основі (Ni) впливає на вміст хрому в зонах біля карбідів [14, 16].

### Матеріали і методи

Досліджувані чавуни із вмістом 1,1...3,9 % вуглецю, 11,4...25,6 % хрому; 0,6...7,8 % марганцю, 0,2...3,0 % нікелю та 0,8...1,2 % кремнію виплавляли в індукційній печі ємністю 60 кг та розливали за температури 1390...1410 °C. Маса виливку становила 50 кг. Для побудови математичної моделі залежності вмісту хрому в зонах біля карбідів від хімічного складу чавуну в системі Fe-C-Cr-Mn-Ni після відпалу при 720 °C з витримкою 9 годин використали методи математичної статистики. Матриця дрібного факторного експерименту  $2^{4+1}$  наведена у таблиці 1.

Таблиця 1 – Рівні та інтервали варіювання факторів до плану  $2^{4+1}$

Рівні варіювання факторів		Фактори			
		C, %	Cr, %	Mn, %	Ni, %
Базовий	0	2,50	18,50	3,00	1,60
Інтервал	$\Delta$	1,00	5,00	1,70	1,00
Зоряне плече	1,414 $\Delta$	1,41	7,07	2,40	1,41
Верхні рівні	+1	3,50	23,50	4,70	2,60
	+1,414	3,91	25,57	5,40	3,01
Нижні рівні	-1	1,50	13,50	1,30	0,6
	-1,414	1,09	11,43	0,60	0,19

Хімічний склад металевої основи визначали на мікроскопі РЕМ 106И в локальних точках, на відстані 1...1,5 мкм від карбідів. На рис. 2 показано місця вимірювання хімічного складу у локальних зонах.

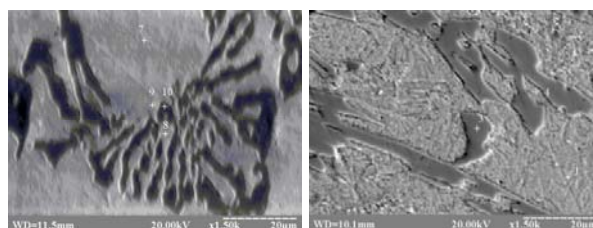


Рис. 2. Місця вимірювання хімічного складу у локальних зонах

Регресійна залежність була отримана з використанням методу мінімізації квадратів відхилень функції. Дисперсійний аналіз отриманої залежності проводили відповідно до стандартних методик із використанням критеріїв: адекватності  $F$  – критерій (Фішера); значущості  $t$  – критерій (Стюдента) та відтворення  $G$  – критерій (Кохрена)

### Результати

Аналіз хімічного складу карбідної фази чавуну, що містив 2,31 % С, 20,37 % Cr, 7,75 % Mn, 1,53 % Ni та 0,86 % Si виявив, що у стані литва карбіди містили 45,43...51,46 % Cr, 7,77...9,67 % Mn, 0,01...0,19 % Ni та 0,37...0,77 % Si, а після відпалу при 720 °С вміст Cr в карбідах збільшився та становив 51,70...58,27 %, а інших елементів зменшився і склав для Mn 5,26...7,17 %, Ni до 0,01 % та Si до 0,02 %. В зонах біля карбідів вміст хрому після відпалу зменшився з 9,73...10,58 до 7,44...9,27 %. Відповідно, вміст марганцю збільшився з 5,98...7,12 % до 6,67...7,92 %.

За результатами аналізу цих даних можливі наступні висновки:

- за первинної кристалізації утворюються термодинамічно нестабільні фази, що мають значну кількість атомів Mn, Si та Ni;

- марганець, що має проміжну між Cr і Fe спорідненість до С конкурує із хрому та частково заміщує його в карбідах;

- за відпалу вміст Cr в карбідах зростає, а Mn та інших карбідоутворюючих елементів зменшується, що призводить до зниження концентрації Cr в металевій основі біля карбідів за збільшення кількості Mn та інших карбідоутворюючих елементів.

Застосування методів математичної обробки експериментальних даних дозволило визначити регресійну залежність концентрації хрому у зонах металевої основи біля карбідів ( $Cr_{осн}^{720}$ ) від вмісту в чавуні С, Cr, Mn та Ni після відпалу при 720 °С з витримкою 9 годин, що відповідає критеріям: адекватності, значущості та відтворення.

Залежність вмісту хрому в металевій основі біля карбідів ( $Cr_{осн}^{720}$ ) від кількості в чавуні С, Cr, Mn та Ni описується рівнянням:

$$Cr_{осн}^{720} = 10,445 - 2,736C - 0,972Mn + 2,019Ni + 0,005C^2 + 0,001Mn^2 + 0,018Cr^2 - 0,007Ni^2 + 0,184CMn - 0,002CCr + 0,037MnCr - 0,145CrNi - 0,004(Cr/C)$$

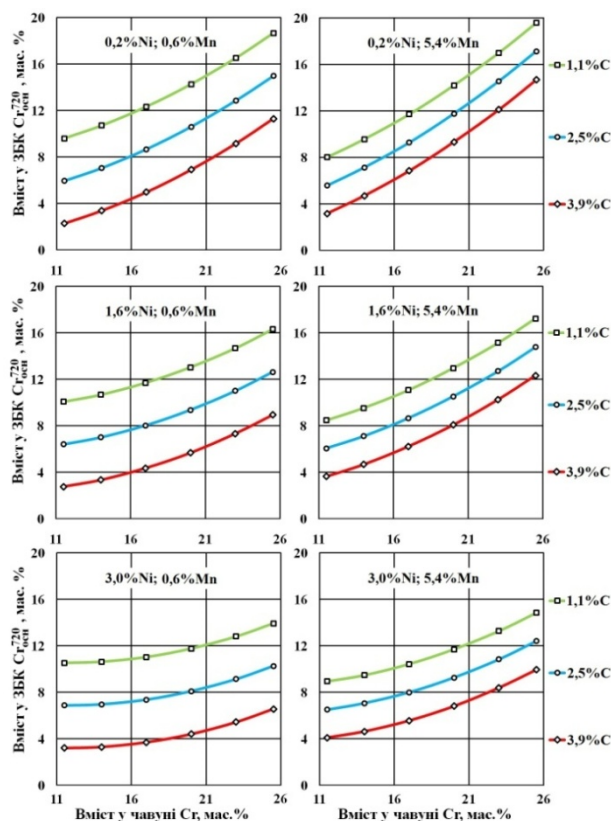
Мінімальне та максимальне значення коефіцієнта  $Cr_{осн}^{720}$  наведено в табл. 2.

**Таблиця 2** – Склади чавунів із мінімальним та максимальним значення  $Cr_{осн}^{720}$

Параметр	Рівень		Вміст елементів, мас. %			
			C	Mn	Cr	Ni
$Cr_{осн}^{720}$ , мас. %	min	2,22	3,91	11,43	0,6	0,19
	max	19,69	1,09	25,57	5,40	0,19

Аналіз даних таблиці 2 показав, що максимальна кількість хрому в зонах біля карбідів спостерігалася за максимального вмісту Cr і Mn та мінімальної кількості С (карбідів) і Ni. Вплив хрому і вуглецю є зрозумілим і не потребує пояснення. Вплив Mn, пояснюється тим,

що він частково заміщує Cr в карбідах і відповідно вивільнена частка Cr збільшує його концентрацію в металевій основі. За малих концентрацій Ni знаходиться в твердому розчині із необмеженою розчинністю Cr і впливає на процеси розподілу елементів. Збільшення в чавуні Ni сприяє утворенню аустеніту, що має обмежену розчинність хрому 13 %. Вплив Cr та Mn на вміст хрому в основі біля карбідів після відпалу за різних рівнів інших елементів показано на рис. 3 та рис. 4.



**Рис. 3.** Впливу Cr на показник  $Cr_{осн}^{720}$  на різних рівнях C, Mn та Ni

Наведені залежності підтверджують попередні висновки. Хром в чавунах розподіляється на дві частини: частина, що зв'язана в карбідах і частина, що розчинена в металевій основі. Збільшення вмісту хрому в чавуні збільшує його концентрацію в зонах біля карбідів не залежно від вмісту інших легувальних елементів.

Позитивний вплив Mn на зростання концентрації Cr в зонах біля карбідів не спостерігається при мінімальній кількості хрому та нікелю незалежно від кількості вуглецю. За збільшення вмісту хрому позитивний вплив марганцю зростає особливо при підвищенні кількості вуглецю (карбідів). Збільшення карбідної фази підвищує конкретність марганцю як елемента, що утворює карбіди та зменшує частку хрому, що знаходиться в карбідах, відповідно підвищуючи частку хрому розчиненого в металевій основі.

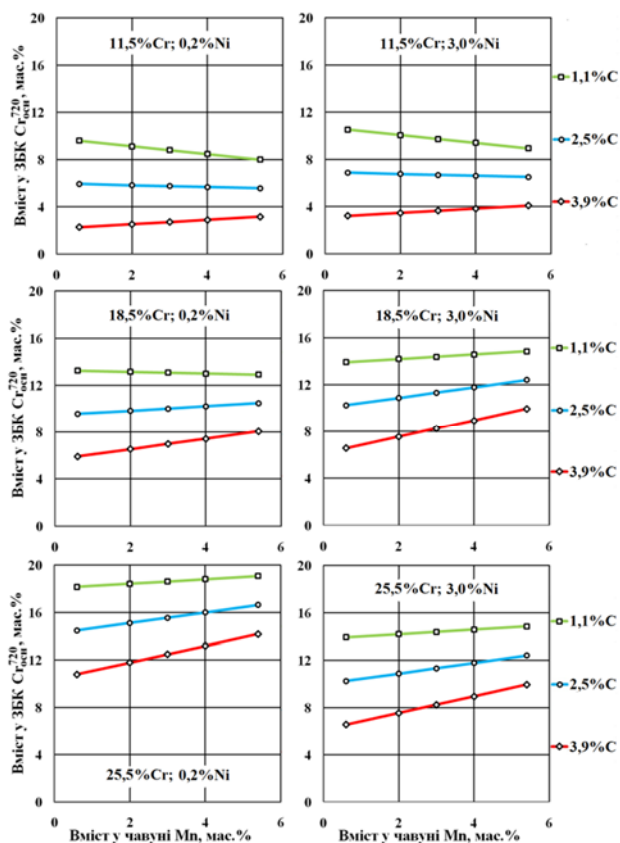
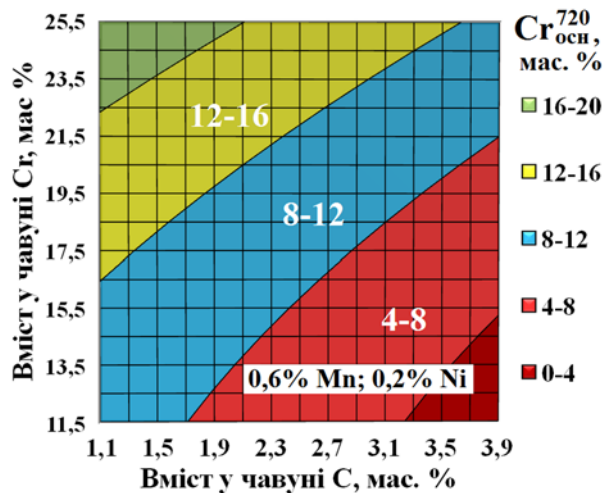


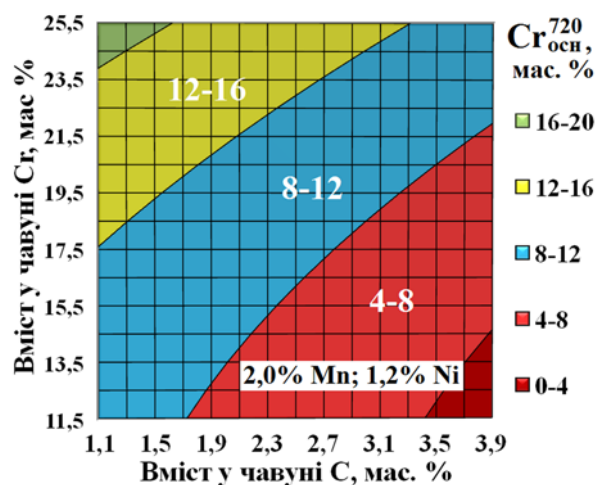
Рис. 4. Впливу Mn на показник  $Cr_{осн}^{720}$  на різних рівнях C, Cr та Ni

Отримана математична модель дозволяє визначати оптимальний вміст хрому та вуглецю при заданих кількостях марганцю та нікелю. Наприклад, у виробках, що потребують механічної обробки вміст марганцю обмежується на рівні двох відсотків [17], а вміст нікелю обмежується його розчинності у фериті на рівні 1,2%. На рис. 5 показані перетини математичної моделі на різних рівнях марганцю і нікелю, що дозволяють визначити оптимальний вміст хрому та вуглецю для чавунів різного призначення та різних системах легування Fe-C-Cr-Mn-Ni, Fe-C-Cr-Mn та Fe-C-Cr.

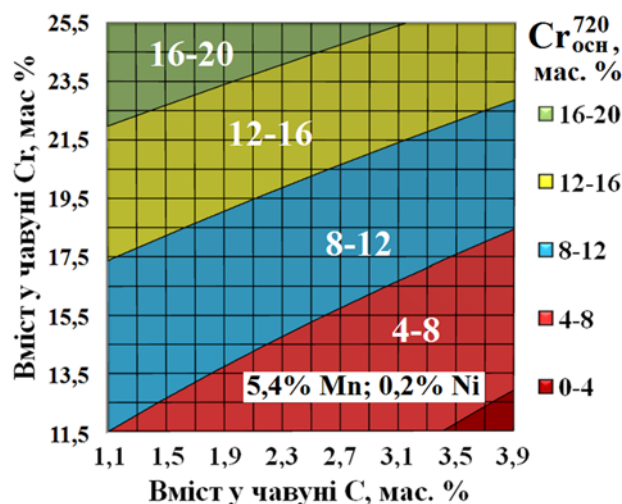
Перетин 5а (див рис. 5) дозволяє визначати вміст Cr та C для зносостійких чавунів з підвищеною корозійною стійкістю. Перетин 5б (див рис. 5) дозволяє визначати вміст Cr та C для виробу з високохромистих чавунів що потребують механічної обробки. Перетин 5в (див рис. 5) дозволяє визначати вміст Cr та C для чавунів з метастабільним аустенітом із максимальним вмістом марганцю.



a



б



в

Рис. 5. Перетини впливу Cr та C на  $Cr_{осн}^{720}$  за різного вмісту Mn та Ni

**Висновки**

Вплив С, Cr, Mn та Ni на вміст хрому в зонах металевої основи біля карбідів після відпалу при 720 °С має протилежні прояви і залежить від кількісних показників вмісту конкретного елемента та їх сумісного впливу на процеси формування первинних карбідів та перерозподіл елементів за термічної обробки.

Максимальна концентрація хрому 19,69 % в зонах металевої основи біля карбідів після відпалу при 720 °С виникає за вмісту 1,09 % вуглецю, 5,40 % марганцю, 25,57 % хрому та 0,19 % нікелю.

Отримана регресійна модель дозволяє визначати оптимальний вміст хрому та вуглецю для високохромистих чавунів різного призначення: корозійностійких, зносостійких з метастабільним аустенітом та різних технологічних вимог (оброблюваності різанням).

**Список літератури**

1. Ефременко В. Г. Материали триботехнического назначения : учебное пособие / В. Г. Ефременко, Ю. Г. Чабак. – Мариуполь : ПГТУ, 2015. – 245 с.
2. Gierek A. Zeliwo stopowe jako tworzywo konstrukcyjne / A. Gierek, L. Bajka. Katowice: – Slask, 1976. – 230 p.
3. Структурно и не структурно чувствительные свойства хромистых чугунов / А. А. Кириллов, В. Д. Белов, Е. В. Рожкова и др. // Черные металлы. – Сентябрь 2007. – С. 7–10.
4. Особливості руйнування високохромистих чавунів за абразивного зношування / В. В. Нетребко, І. П. Волчок, С. М. Попов, І. В. Акімов // Фізико-хімічна механіка матеріалів, Т 57. – № 5. – 2021. – С. 5–11.
5. Нетребко В. В. Підвищення стійкості до корозії високохромистих чавунів / В. В. Нетребко, І. П. Волчок // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2020. – Спец. випуск № 13. – С. 182–188.
6. Pokhmurs'kyi V. I. Development of investigations the field of corrosion and stress-corrosion fracture of metals and the methods of their protection (A survey) / Pokhmurs'kyi V. I. // Materials Science. – 2018. – 54, № 4. – P. 451–464.
7. Нетребко, В. В., Влияние химического состава на скорость коррозии высокохромистых чугунов / В. В. Нетребко, И. П. Волчок // Литье и металлургия. – 2016. – № 4. – С. 38–43.
8. Nazarchuk Z. T. Structural and corrosion fracture mechanics as components of the physicochemical mechanics of materials / Z. T. Nazarchuk N. M. Nykyforchyn // Materials Science. – 2018. – 54, № 1. – P. 7–21.
9. Нетребко В. В. К вопросу образования карбидов Fe<sub>3</sub>C и Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> в высокохромистых чугунах / В. В. Нетребко // Наука та прогрес транспорту. – 2016. – № 3 (63). – С. 138–147.
10. Исследование тонкой структуры монокристаллов карбида (Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>: 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.
11. Скобло Т. С. Оценка степени неоднородности карбидов гетерогенных сплавов методом оптико-математического анализа при помощи изменчивости условных цветов / Т. С. Скобло, О. Ю. Клочко, Е. Л. Белкин // Вісник ХНТУСГ ім. П. Василенка. – 2016. – Вып. 168. – С. 174–186.
12. Нетребко В. В. Особливості структуроутворення високохромистих чавунів при виготовленні виливків // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – № 2. – 2019. – С. 19–23.
13. 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 // Металознавство та термічна обробка металів. – 2008. – № 1. – С. 35–50.
14. Нетребко В. В. Влияние легирования и термической обработки на распределение элементов и свойства высокохромистых чугунов / В. В. Нетребко, И. П. Волчок // Научный вестник Донбасской государственной машиностроительной академии, № 3 (18E), 2015. – С. 52–59.
15. Нетребко В. В. Особенности процессов образования карбидов и распределения Cr, Mn и Ni в белых чугунах / Нетребко В. В. // Литье и металлургия, № 3. – 2015. – С. 40–46.
16. Belikov S. Manganese influence on chromium distribution in high-chromium cast iron / Belikov S., Volchok I., Ntrebko V. // Archives of Metallurgy and Materials. – Vol. 58. 3. 2013. – P. 895–897.
17. Нетребко В. В. Влияние химического состава и структуры на обрабатываемость высокохромистых чугунов / Нетребко В. В. // Строительство, материаловедение, машиностроение: Сб. науч. трудов. – 2014. – Вып. 74. – Д., ПГАСА. – С. 104–107.

Одержано 11.08.2022

## INFLUENCE OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF HIGH-CHROMIUM CAST IRON ON THE CONTENT OF CHROMIUM IN NEAR-CARBIDE ZONES AFTER ANNEALING AT 720 °C

Netrebko V.

Dr. Sc., Professor of the Department “Equipment and technology of welding production”, National University “Zaporizhzhia Polytechnic”, Zaporizhzhia, Ukraine,  
e-mail: [olgavvn@ukr.net](mailto:olgavvn@ukr.net)

**Purpose.** Increasing the corrosion resistance of wear-resistant high-chromium materials operating in a liquid abrasive environment makes it possible to increase the service life of products made from these materials, which is an important task in materials science. One of the main reasons for the occurrence of damage during corrosion processes is the uneven distribution of chromium in the metal base, which leads to the formation of microgalvanic pairs on the surfaces of parts in an electrolytic environment. The creation alloys of wear-resistant high-chromium, in the metal base of which microgalvanic vapors are not formed, is a promising direction for increasing the corrosion resistance of such materials. Investigation of chromium distribution processes after heat treatment parts of high-chromium cast iron, namely the formation of metal base zones near carbides.

**Research methods.** Analytical review of publications. Metallographic, microstructural and local X-ray microanalysis. Mathematical modeling of processes.

**Results.** It was revealed that during the heat treatment in high-chromium cast irons, structures with significant segregation of chromium are formed. It has been established that after annealing of castings at 720 °C, the minimum chromium content in the metal base is observed in the zones near carbides, and the maximum in the central zones of the graids. The presence zones with a chromium content of more than 12 % (positive potential) and less than 12 % (negative potential) leads to the formation of microgalvanic couples, which is the main reason for the acceleration of corrosion damage in the metal base. The dependence of the chromium content in the zones near the carbides after annealing at 720 °C on the chemical composition of cast iron has been determined.

**Scientific novelty.** The mathematical model is proposed for determining the chromium content in the zones near carbides after annealing at 720 °C with an exposure of 9 hours from the chemical composition of cast iron in the Fe-C-Cr-Mn-Ni system. This makes it possible to predict the chromium content in the zones near the carbides and prevent the formation of microgalvanic pairs.

**Practical value.** The dependence (mathematical model) obtained can be used in the development of compositions of high-chromium wear-resistant cast irons with increased corrosion resistance and machinability.

**Key words:** high-chromium cast iron, metal base, carbides, chromium distribution, corrosion.