

## ОСОБЕННОСТИ ЛЕГИРОВАНИЯ БЕЛЫХ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ ЧУГУНОВ

*При помощи метода математического планирования эксперимента установлены регрессионные зависимости, описывающие содержание хрома в металлической основе от химического состава C-Fe-Cr-Mn-Ni чугуна. Рекомендовано оптимальное содержание легирующих элементов для чугунов работающих в условиях гидробразивного изнашивания в коррозионной среде.*

**Ключевые слова:** чугун, легирование, хром, металлическая основа.

### Введение

Многие детали оборудования горнодобывающей и металлургической промышленности (насосы, запорная арматура, трубопроводы и другие механизмы) работают в условиях гидробразивного изнашивания в коррозионных средах. Большая доля этих деталей изготавливается из легированных белых чугунов типа C-Fe-Cr-Mn-Ni. Содержание хрома в металлической основе определяет коррозионные свойства этих сплавов. Основное влияние на содержание хрома в металлической основе оказывает углерод. Влияние легирующих элементов определяется в зависимости от их влияния на растворимость углерода в аустените и на процессы карбидообразования. В работах К. П. Бунина, Я. Н. Малиночки и Ю. Н. Тарана отмечалось, что в легированных белых чугунах природа и закономерности роста карбидов могут значительно изменяться в присутствии легирующих примесей [1]. Поэтому изучение особенностей легирования белых чугунов, с целью оптимизации химического состава сплавов является актуальной задачей имеющей практическую ценность.

В износостойких чугунах содержание углерода находится в пределах 2,4...3,6%, что обеспечивает 20...40% карбидов в структуре. Для коррозионностойких чугунов содержание углерода понижается до 0,5...1,6% [2]. Хром, связанный в карбиды, не участвует в повышении антикоррозионных свойств. По данным А. Герек и Л. Байка [3] 1% углерода может связать 6...16% хрома. В зависимости от содержания углерода и хрома в чугунах образуются карбиды  $Me_{23}C_6$ ,  $Me_7C_3$  и  $Me_3C$ . При образовании карбидов в твердом растворе образуются обедненные хромом зоны, что приводит к снижению коррозионной стойкости.

Содержание в металлической основе более 12% Cr делает ее коррозионностойкой в атмосфере и некоторых промышленных средах. В системе C-Fe-Cr введение хрома снижает растворимость углерода в аустените. При введении в сплав 24% Cr растворимость углерода в аустените снижается до 0,4% [4].

Марганец, обладая большим сродством к углероду, замещает железо в цементите и карбидах хрома, при этом образуются карбиды хрома, легированные железом и марганцем [5-7]. Особенностью этого процесса является то, что марганец усиливает обеднение хромом металлической основы в зонах, прилегающих к карбидам, что приводит к снижению коррозионной стойкости. Анализ марок чугунов по ГОСТ 7769-82 [2], применяемых для изготовления деталей, работающих в коррозионных средах, показывает, что содержание марганца ограничивается до 0,8%, а в отдельных марках и ниже. Сплавы, содержащие марганец до 2,0% и более, применяются для деталей, эксплуатируемых в нейтральных и слабоагрессивных средах. Особенность легирования белых чугунов марганцем связана с тем, что марганец является аустенитообразующим элементом и повышает содержание углерода в аустените.

Никель повышает вязкость разрушения и является незаменимым компонентом материалов, работающих в условиях ударных нагрузок. Содержание никеля ограничивают в связи с его высокой стоимостью, однако он оказывает большое влияние на износостойкие и коррозионностойкие свойства белых чугунов. Никель, с одной стороны является аустенитообразующим элементом, с другой стороны снижает растворимость углерода в аустените, что приводит к увеличению количества карбидов хрома и соответственно к снижению содержания хрома в твердом растворе.

Условия, при которых в металлической основе легированных белых чугунов обеспечивается необходимое содержание хрома, обеспечивающее коррозионную стойкость, изучены недостаточно. Действие элементов, при комплексном легировании, проявляется очень сложно, а иногда противоречиво. Влияние каждого элемента зависит от наличия и концентрации остальных компонентов сплава и ряда других факторов. Оценить комплексное влияние элементов на расширение области  $\gamma$ -железа можно применив формулу Гиршович Н.Г. [8]

для определения содержания углерода в насыщенном аустените  $C_E (в\%) = 2,03 - 0,11Si - 0,3P + 0,04(Mn - 1,7S) - 0,09Ni - 0,07Cr$ .

Литературные данные [9–11] не позволяют объективно оценить влияние легирующих элементов на процессы структурообразования и свойства коррозионностойких белых чугунов в системе C-Fe-Cr-Mn-Ni.

Цель работы заключалась в определении регрессионной зависимости содержания хрома в металлической основе от химического состава чугуна в системе типа C-Fe-Cr-Mn-Ni.

### Материал и методики исследований

Для построения математической модели использовали метод активного планирования эксперимента. Матрица планирования дробного многофакторного эксперимента представлена в таблице 1. Чугун выплавлялся в индукционной печи с основной футеровкой, емкостью 60 кг.

**Таблица 1** – Матрица планирования дробного факторного эксперимента  $2^{4+1}$

Уровни варьирования факторов		Факторы			
		C,%	Cr,%	Mn,%	Ni,%
Основной	0	2,5	18,5	3,0	1,6
Интервал	$\Delta$	1,0	5,0	1,7	1,0
звездное плечо	1,414 $\Delta$	1,41	7,07	2,4	1,41
Верхние	+1	3,5	23,5	4,7	2,6
	+1,414	3,91	25,57	5,4	3,01
Нижние	-1	1,5	13,5	1,3	0,6
	-1,414	1,09	11,42	0,6	0,19

Температура жидкого чугуна составляла 1410...1440 °С. Опытные чугуны исследовали в литом состоянии без термической обработки. Для выявления структурных составляющих применяли травитель Марбле. После травления  $\alpha$ -фаза имела черный цвет, а  $\gamma$ -фаза – светлый. Анализ структуры, выполняли на оптических микроскопах МИМ-8 и Sigeta MM-700 при увеличении 100...400. Химический состав карбидов и металлической основы определяли на микроскопе РЕМ 106И в локальных точках, на определенном расстоянии от карбидов.

### Теория и анализ полученных результатов

В процессе остывания литых образцов в литейных формах в металлической основе чугуна снижалась растворимость углерода и происходило выделение карбидов из твердого раствора, в которых, при дальнейшем охлаждении, атомы железа, входящие в карбиды, замещались на атомы хрома и марганца, имеющие большее химическое сродство к углероду, чем железо.

Диффузионные процессы были затруднены из-за большого количества легирующих элементов и

постоянно снижающейся температуры, поэтому выравнивание концентрации легирующих элементов не происходило. Аналогичные изменения происходили и внутри эвтектических колоний. Процессы, вызывающие перераспределение элементов между карбидами и металлической основой приводили к значительной химической неоднородности металлической основы. Разница в содержании хрома в металлической основе (на расстоянии 15...20 мкм от карбидов) и околокарбидных зонах (на расстоянии 1,5...2,5 мкм) составляла от 1,5 до 4 % (для различных составов). Отношение минимального содержания хрома в металлической основе к общему содержанию хрома в сплаве изменялось от 0,37 до 0,6.

Зоны измененного химического состава травились быстрее и наблюдались в виде черной оторочки в областях, примыкающих к карбидам и внутри карбидных колоний (рис. 1, а). Структура исследуемых чугунов состояла из легированной металлической основы и карбидов. Металлическая основа, в зависимости от содержания C, Mn, Ni, Cr, изменялась от ферритной (в т. ч. мартенситной) до аустенитной. В зависимости от содержания углерода и хрома в чугунах наблюдались карбиды  $(Cr,Fe,Mn)_3C$ ,  $(Cr,Fe,Mn)_7C_3$ ,  $(Cr,Fe,Mn)_{23}C_6$ .

Тип карбида зависел от отношения хрома к углероду. При отношении Cr/C в пределах 3...10 образовывались преимущественно карбиды  $(Cr,Fe,Mn)_3C$  (рис. 1, б), при отношении Cr/C 7...15 образовывались карбиды  $(Cr,Fe,Mn)_7C_3$  (рис. 1, в), при отношении Cr/C более 15 образовывались карбиды  $(Cr,Fe,Mn)_{23}C_6$  (рис. 1, г, з).

При содержании углерода 1,09...2,45 % наблюдались эвтектоидные (рис. 1, а) и эвтектические карбиды (рис. 1, д). При более высоких содержаниях углерода наблюдались в основном эвтектические колонии карбидов и заэвтектические карбиды (рис. 1, е). Содержание углерода соответствующее эвтектическому сплаву зависело от общего содержания компонентов сплава и примесей. Для определения концентрации углерода в чугуне при которой образуются только эвтектические карбиды применили формулу Н. Г. Гиришова [8] для определения содержания углерода в эвтектике  $C_E (в\%) = 4,3 - 0,3(Si + P) - 0,4S + 0,03Mn - 0,07Ni - 0,05Cr$ .

В результате математической обработки проведенного эксперимента получена регрессионная зависимость остаточного содержания хрома в металлической основе от содержания в сплаве C, Cr, Mn, Ni:

$$Cr_{осн}, \% = 3,711 - 0,806C + 0,313Cr + 0,009Cr^2 - 0,054Ni^2 - 0,082CMn - 0,139CNi + 0,011MnCr + 0,028CrNi$$

Данное уравнение является математически вероятностным в соответствии с критериями Стьюдента, Фишера и Кохрена.

Физический смысл приведенного выше регрессионного уравнения состоит в том, что содержание хрома в металлической основе зависит от общего содержания компонентов и их взаимного влияния.

Графическое отображение этой функции при 1,6 % Ni и 3,0 % Mn представлено на рис. 2.

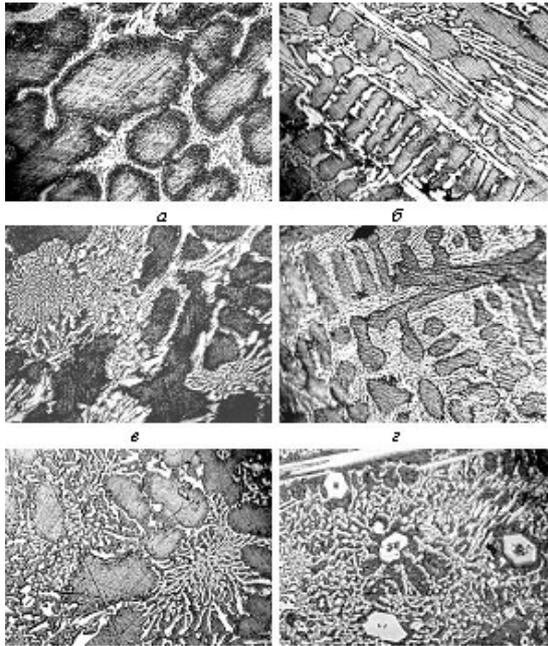


Рис. 1. Структура чугунов, × 400:

*a* – черная оторочка возле арбидов; *б* – карбиды типа  $(Cr,Fe,Mn)_3C$ ; *в* – карбиды типа  $(Cr,Fe,Mn)_7C_3$ ; *г* – карбиды типа  $(Cr,Fe,Mn)_{23}C_6$ ; *д* – эвтектические карбиды, аустенитная металлическая основа; *е* – эвтектические и заэвтектические карбиды, ферритная металлическая основа



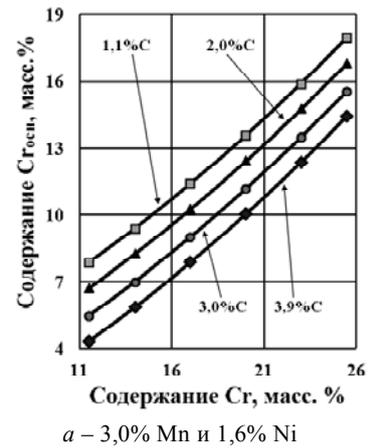
Рис. 2. Зависимость содержания хрома в основе от содержания Cr и C в чугуне при 3,0% Mn и 1,6% Ni

Увеличение содержания хрома в сплаве увеличивает его содержание в металлической основе с учетом изменений типа карбидов, которое подтверждается изменением наклона прямой рис. 3, *a*. При содержании до 14 % хрома наблюдались, в основном карбиды  $(Cr,Fe,Mn)_3C$ , от 14 до 23 % хрома преобладали карбиды  $(Cr,Fe,Mn)_7C_3$ , свыше 23 % хрома присутствовали карбиды  $(Cr,Fe,Mn)_{23}C_6$ .

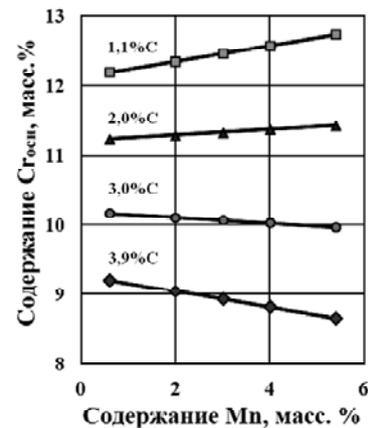
Увеличение содержания марганца или никеля при содержании 1 % углерода способствовало увеличению содержания хрома в металлической основе, за счет расширения области  $\gamma$ -железа и увеличения растворимости углерода в аустените, и уменьшения количества карбидов.

При повышении содержания углерода до 3,9 % увеличение содержание марганца сжижает содержание хрома в металлической основе за счет изменения распределения хрома между основой и карбидами. Марганец способствовал повышению содержания хрома в карбидах.

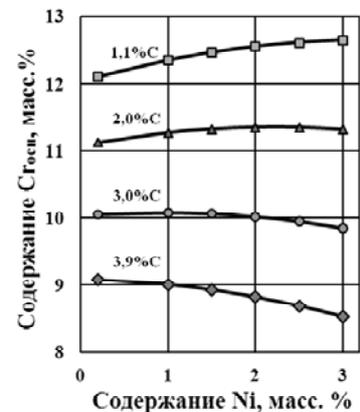
Увеличение содержания никеля, при 3,9 % углерода, снижает содержание хрома в металлической основе за счет снижения растворимости углерода в аустените и образовании эвтектики при меньшем содержании углерода в сплаве, что вызывает образование высокохромистых заэвтектических карбидов.



*a* – 3,0% Mn и 1,6% Ni



*б* – 18,5% Cr и 1,6% Ni



*в* – 18,5% Cr и 3,0% Mn

Рис. 3. Зависимость содержания  $C_{р_{осн}}$  от содержания C, Cr, Mn и Ni в чугуне

## Выводы

1. Полученное уравнение регрессии позволяет оптимизировать составы чугунов применяемых в различных условиях эксплуатации.

2. Максимальное содержание хрома в металлической основе 19 % достигается при содержании в чугуне 1,1 %C, 5,4 %Mn, 3,0 %Ni, 25,5 %Cr.

3. Для деталей, эксплуатируемых в условиях гидроабразивного изнашивания в коррозионных средах, может быть рекомендован чугун, имеющий содержание хрома в металлической основе не менее 13 %, следующего состава: 2,9...3,3 %C; 3,5...5,4 %Mn; 1,5...2,5 %Ni и 23...26 %Cr.

## Список литературы

1. Бунин К. П. Основы металлографии чугуна / Бунин К. П., Малиночка Я. Н., Таран Ю. Н. – М. : Металлургия. 1969. – 416 с.
2. ГОСТ 7769-82 Чугун легированный для отливок со специальными свойствами. Марки.
3. Герек А. Легированный чугун конструкционный материал / Герек А., Байка Л. – М. : Металлургия. – 1978. – 208 с.
4. Гуляев А. П. Металловедение / Гуляев А. П. – М. : Металлургия. 1978. – 648 с.
5. Чейлях А. П. Экономнолегированные метастабильные сплавы и упрочняющие технологии / Чейлях А. П. – Харьков : ННЦ ХФТИ. – 2003. – 212 с.
6. Волчок И. П. Влияние марганца на процессы структурообразования износостойких высокохромистых чугунов / Волчок И. П., Нетребко В. В. // Строительство, материаловедение, машиностроение : сб. науч. тр. – Вып. 64. – Дн-вск, ПГАСА, 2012. – С. 301–304.
7. 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.
8. Гиришвич Н. Г. Кристаллизация и свойства чугуна в оливках / Гиришвич Н. Г. – М.-Л. : Машиностроение, 1966. – 564 с.
9. Гарбер М. Е. Отливки из белых износостойких чугунов / Гарбер М. Е. – М. : Машиностроение, 1972. – 112 с.
10. Цыпин И. И. Белые износостойкие чугуны. Структура и свойства / Цыпин И. И. – М. : Металлургия. 1983. – 176 с.
11. Капустин М. А. Оптимизация химического состава износостойкого чугуна для литых мелющих шаров / Капустин М. А., Шестаков И. А. // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 1999. – № 2. – С. 32–33.

Одержано 08.10.2014

## Нетребко В.В. Особливості легування білих корозійностійких чавунів

*За допомогою методу математичного планування експерименту встановлена регресивна залежність вмісту хрому в металевій основі від хімічного складу чавуну у системі C-Fe-Cr-Mn-Ni. Рекомендовано оптимальний вміст легуваних елементів для чавунів, які працюють в умовах гідроабразивного зношування в корозійному середовищі.*

**Ключові слова:** чавун, легування, хром, металева основа.

## Netrebko V. Peculiarities of alloying of corrosion-resistant white cast irons

*By means of mathematical planning method of experiment regression dependence of chromium content in a metal matrix from a chemical composition of cast iron of C-Fe-Cr-Mn-Ni system is established. Optimum content of alloying elements for wear proof and corrosion-resistant cast iron is recommended.*

**Key words:** cast iron, alloying, chromium, metal basis.