

## ВЛИЯНИЕ Cr, Mn И Ni НА ОБРАЗОВАНИЕ КАРБИДОВ В ВЫСОКОХРОМИСТЫХ ЧУГУНАХ

*Целью работы являлся анализ процессов образования карбидов и получение зависимости количества карбидов от содержания в чугунах C, Cr, Mn и Ni. Применение методов математической статистики и активного планирования эксперимента позволило получить зависимость количества карбидов от содержания в чугунах C, Cr, Mn и Ni. Минимальное количество карбидов (6,4 %) образуется при содержании в чугунах 1,1 % C, 25,6 % Cr, 5,4 % Mn и 3,0 % Ni, а максимальное (43,7 %) при 3,9 % C, 11,4 % Cr, 0,6 % Mn и 0,2 % Ni.*

**Ключевые слова:** чугуны, легирование, термообработка, структура, карбиды.

Высокохромистые износостойкие чугуны (ИЧХ) нашли широкое применение в различных отраслях промышленности [1–3].

Структура этих материалов состоит из металлической основы и карбидов. Металлическая основа определяет уровень твердости чугуна и должна прочно удерживать карбиды. Максимальной твердостью обладает мартенситная структура. Карбиды обладают высокой твердостью и определяют износостойкие свойства чугунов. В высокохромистых чугунах образуются карбиды  $Me_{23}C_6$ ,  $Me_3C$ ,  $Me_7C_3$ . При небольшом количестве карбидов происходит интенсивный износ металлической основы, кроме этого мелкодисперсные карбиды выкрашиваются в процессе изнашивания [4].

Количество карбидов в сплавах определяется содержанием углерода, который превышает его максимальную растворимость в твердом растворе. В ферритной основе углерод практически не растворяется и весь связывается в карбиды.

Железо и хром являются основными карбидообразующими элементами в чугунах. Они образуют твердые растворы с неограниченной растворимостью. Хром, входит в состав карбидов железа и стабилизирует их. Железо, как основной компонент состава чугуна, растворяется в карбидах хрома. При отношении  $Cr/C < 3$  образуются карбиды  $Me_3C$ , а при  $Cr/C > 10$  образуются  $Me_{23}C_6$ . При остальных соотношениях  $Cr/C$  образуются карбиды  $Me_7C_3$  в различных сочетаниях с другими карбидами [2, 3, 5].

Система Fe-C-Cr достаточно изучена при содержании углерода до 6,67 %. В чугунах, содержащих более 18 % Cr, снижение износостойкости связано только с появлением в структуре хрупких заэвтектических карбидов, при этом максимальная износостойкость, независимо от содержания хрома, наблюдается при 3,5 % C, т. е. при наличии 30–35 % карбидов и минимуме заэвтектических [4].

Легирование высокохромистых чугунов марганцем и никелем оказывает влияние на процессы карбидооб-

разования. Марганец имеет большее сродство к углероду, чем железо, но меньшее, чем хром. Это обстоятельство вызывает конкуренцию атомов, карбидообразующих элементов при формировании карбидов в жидком и твердом состоянии чугуна. Марганец и никель оказывают влияние на растворимость углерода в аустените, что изменяет количество карбидов и вызывает образование метастабильных структур с высокой ударно-абразивной стойкостью [6]. Образующийся мартенсит или аустенит растворяют большое количество углерода. Таким образом, углерод, растворенный в металлической основе, не участвует в процессе образования карбидов.

Кроме этого, количество образующихся карбидов зависит от их типа. В карбиде  $Me_3C$  один атом углерода связывает 3 атома карбидообразующего металла, а в  $Me_7C_3$  – 2,33 и 3,83 в  $Me_{23}C_6$ .

С точки зрения современных представлений о механизмах изнашивания в условиях абразивного и ударно-абразивного изнашивания, оптимальной считается структура, содержащая металлическую основу, прочно удерживающую карбиды, состоящую из мартенсита и аустенита, при наличии 30...40 % карбидов  $Me_7C_3$ .

При нагреве и выдержке в ходе термической обработки растворимость углерода в металлической основе увеличивается, что вызывает частичное растворение карбидной фазы. В процессе охлаждения происходит выделение мелкодисперсных карбидов.

На основании литературных данных невозможно точно прогнозировать количество и тип образующихся карбидов, что чрезвычайно важно при разработке износостойких сплавов.

Цель работы заключалась в анализе процессов образования карбидов и получение регрессионных зависимостей количества карбидов от химического состава чугуна (C, Cr, Mn и Ni), а также определение составов чугунов, не содержащих крупных заэвтектических карбидов.

### Матеріал і методики досліджень

Чугуны, содержащие 1,09...3,91 % C, 11,43...29,68 % Cr, 0,6...5,4 % Mn, 0,19...3,01 % Ni, 0,8...1,3 % Si, до 0,02 % S и 0,03 % P, выплавляли в индукционной печи с основной футеровкой. В сухие песчано-глинистые формы отливали образцы диаметром 30 мм, длиной 400 мм и технологические пробы высотой 50 мм. Образцы изучались в литом и термически обработанном состоянии (отжиг при 690 °C в течении 9 часов и нормализация от 1050 °C при выдержке 4,5 часа) Анализ структуры выполняли на оптических микроскопах Sigeta MM-700 МИМ-8 и микроскопе РЕМ 106И. Для построения математической модели влияния C, Cr, Mn и Ni на количество карбидов использовали метод активного планирования эксперимента с матрицей планирования дробного факторного эксперимента  $2^{4-1}$ .

### Анализ полученных результатов

Количество карбидов в исследуемых чугунах изменялось от 6 до 35 % (рис. 1).

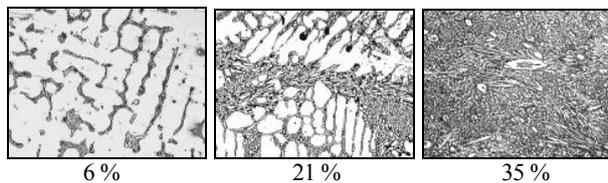


Рис. 1. Структура чугуна с различным количеством карбидной фазы,  $\times 150$

Углерод связывает от 6 до 16 % хрома в зависимости от образующихся карбидов [3].

Никель и марганец способствуют образованию аустенита и оказывают влияние на растворимость углерода в металлической основе. Марганец увеличивает, а никель снижает содержание углерода в аустените.

В работе Н. Г. Гиршовича [7] было определено влияние основных легирующих элементов на положение критических точек в системе Fe-C. Полученные зависимости содержания углерода в эвтектике ( $C_{e'}$ ), углерода в насыщенном аустените ( $C_{E'}$ ), углерода в эвтектиде ( $C_{s'}$ ) и эвтектидной температуры ( $t_{s'}$ ) от количества Si, Mn, Ni, Cr, S и P имеют вид:

$$C_{e'} (\text{в}\%) = 4,3 - 0,3(\text{Si} + \text{P}) - 0,4\text{S} + 0,03\text{Mn} - 0,07\text{Ni} - 0,05\text{Cr} \quad (1)$$

$$C_{E'} (\text{в}\%) = 2,03 - 0,11\text{Si} - 0,3\text{P} + 0,04(\text{Mn} - 1,7\text{S}) - 0,09\text{Ni} - 0,07\text{Cr} \quad (2)$$

$$C_{s'} (\text{в}\%) = 0,80 - 0,11\text{Si} - 0,05(\text{Ni} + \text{Cr} + \text{Mn} - 1,7\text{S}) \quad (3)$$

$$t_{s'} (\text{в}\text{°C}) = 723 + 25\text{Si} + 200\text{P} + 8\text{Cr} - 30\text{Ni} - 35(\text{Mn} - 1,7\text{S}) - 10\text{Cu} \quad (4)$$

Используя уравнение (1), можно определить максимальное содержание углерода в сплаве, при котором не образуются крупные заэвтектические карбиды.

Разность уравнений (2) и (3) позволяет определить количество вторичных карбидов после нормализации или гомогенизирующего отжига.

При проведении неполной закалки чугунов количество углерода, растворенного в аустените, приблизительно соответствует эвтектидной концентрации  $C_{s'}$ . Анализ уравнения (3) показал, что при большом содержании Cr, Mn и Ni получаются отрицательные значения, что не позволяет использовать это уравнение для оценки количества связанного углерода.

Углерод в сплаве ( $C_0$ ) можно разделить на две части: углерод, связанный в карбиды ( $C_k$ ), и углерод, находящийся в твердом растворе ( $C_p$ ), который равен  $C_{s'}$ .

Уравнение (4) позволяет определить температуру высокого отпуска или отжига, исключая выделение вторичных карбидов.

Увеличение скорости охлаждения препятствует образованию крупных карбидов. Структура чугуна в технологической пробе (рис. 2а) имела мелкодисперсные первичные карбиды, а в образце присутствовали крупные заэвтектические карбиды (рис. 2б).

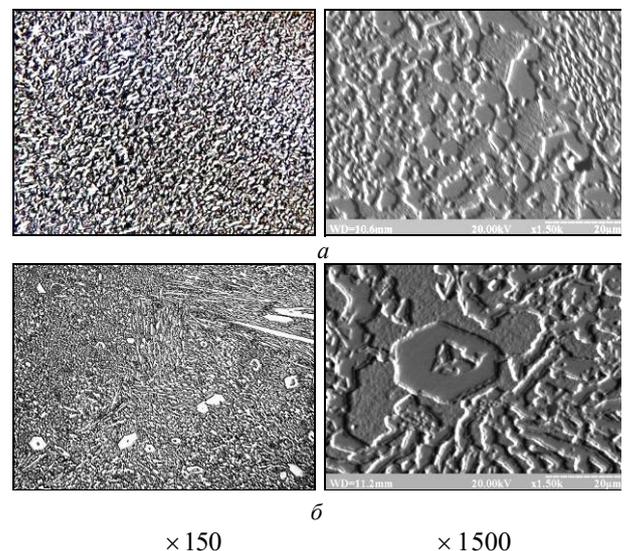


Рис. 2. Структура чугуна 300X28H2 с различной скоростью охлаждения: а – первичные мелкодисперсные карбиды; б – крупные заэвтектические карбиды

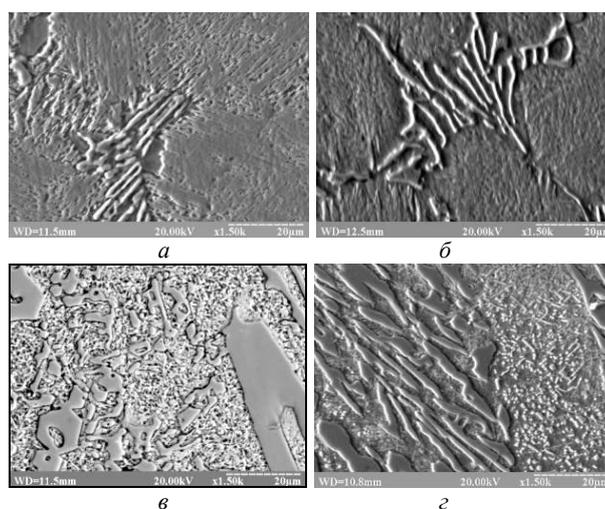
Для исключения образования крупных заэвтектических карбидов степень эвтектичности  $S_3 = C/C_{e'} \leq 1,0$ .

Количество эвтектических карбидов можно определить по величине разности значений  $C_{e'}$  и  $C_{E'}$ . Эвтектические карбиды не растворяются в основе при термической обработке. Состав этих карбидов является термодинамически не равновесным, поэтому при нагреве происходит перераспределение легирующих элементов между основой и карбидами [8–11].

Образование мелкодисперсных карбидов при термической обработке (рис. 3) ухудшает износостойкие свойства чугунов.

В чугунах 120X18ГН и 250X12Г5НЗ после нормализации образовывалась аустенитная металлическая ос-

нова (см. рис. 3а, 3б), выделение вторичных карбидов не наблюдалось. В чугунах 300Х28Н2 (ферритная основа) и 320Х20Г5Н3 (аустенитная основа) наблюдали образование вторичных карбидов после нормализации (см. рис. 3в, 3г). В чугуне 320Х20Г5Н3 возле первичных карбидов и внутри эвтектики выделения вторичных карбидов не наблюдалось, что связано с двумя процессами: перераспределением элементов в ходе термической обработки и формированием карбидов с повышенным содержанием хрома и углерода [9]. Увеличение содержания хрома в карбидах обедняет хромом зоны возле карбидов. Снижение в металлической основе содержания хрома ниже 12 % вызывает протекание коррозионных процессов [12, 13].



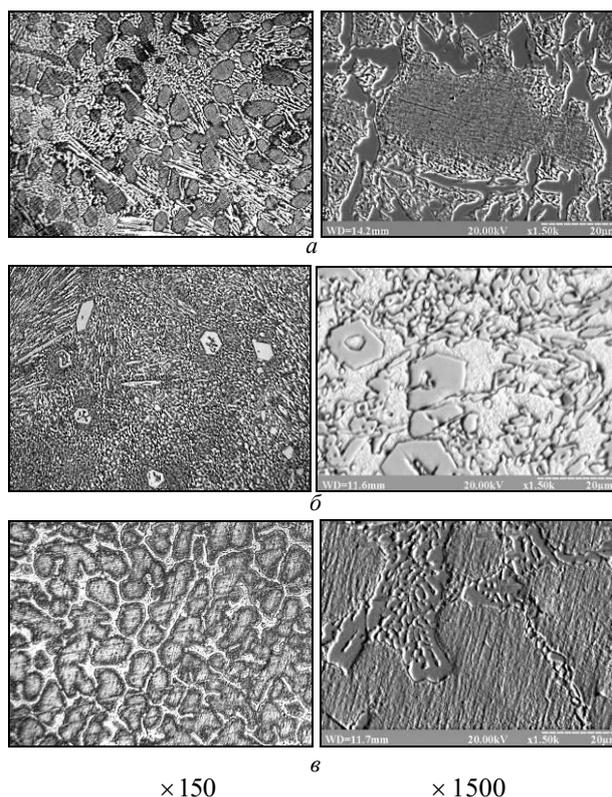
**Рис. 3.** Структура чугунов после нормализации от 1050 °С:  
 а – чугун 120Х18ГН; б – чугун 250Х12Г5Н3;  
 в – чугун 300Х28Н2; г – чугун 320Х20Г5Н3

Для предотвращения образования вторичных карбидов термическую обработку высокохромистых чугунов следует проводить при температурах не вызывающих значительного повышения растворимости углерода в металлической основе. Для предварительной оценки температуры  $\alpha - \gamma$  превращения в высокохромистых чугунах, легированных марганцем и никелем, следует использовать уравнение (4).

Карбидная фаза исследуемых чугунов состояла из карбидов  $Me_3C$  – легированного цементита, содержащего 25 ат. % С (рис. 4а), карбида  $Me_7C_3$ , содержащего 30 ат. % С (рис. 4б), и карбида  $Me_{23}C_6$ , содержащего 20 ат. % С (рис. 4в). Карбиды  $Me_3C$  обладают невысокой твердостью, сопоставимой с твердостью мартенсита и образуют жесткий каркас. Карбиды  $Me_{23}C_6$  и  $Me_7C_3$  обладают твердостью в 1,5...3 большей, чем цементит, но не образуют жесткого каркаса, что повышает пластические свойства чугуна и улучшает обрабатываемость [14].

В результате математической обработки экспериментальных данных получены регрессионные зависимости количества карбидов (К, %) от содержания С, Cr, Mn и Ni:

$$K = 5,46C - 0,78Mn + 5,83Ni + 1,35C^2 - 1,56Cn + 0,03MnCr - 0,36MnNi - 0,13CrNi + 2,37.$$



**Рис. 4.** Структура чугуна с различным типом карбидной фазы:  
 а – карбиды  $Me_3C$ ; б – карбиды  $Me_7C_3$ ; в – карбиды  $Me_{23}C_6$

Составы чугунов с минимальным и максимальным количеством карбидов представлены в таблице 1.

**Таблица 1** – Составы ИЧХ с минимальным и максимальным содержанием карбидов и степень эвтектичности чугуна

№	Составы чугунов, масс. %				К, %	S <sub>3</sub>
	C	Cr	Mn	Ni		
1	1,09	25,57	5,40	3,01	6,4	0,41
2	3,91	11,43	0,60	0,19	43,7	1,14

Структура чугуна состава 1 состояла из карбидов  $Me_{23}C_6$  и аустенита с максимальной растворимостью углерода.

В составе 2 степень эвтектичности чугуна составляет 1,14. При этом формировались крупные заэвтектические карбиды. Снижение содержания углерода с 3,91 до 3,5 % понижает степень эвтектичности до 1,02 и количество карбидов от 43,7 до 37,5 %, что согласуется с данными [4].

Максимальное количество карбидов образуется при максимальном содержании углерода и минимальных количествах хрома, марганца и никеля. Структура чугуна состояла из феррита, практически не содержащего углерода и цементита, легированного хромом. Увеличение содержания в чугуне Cr, Mn и Ni вызывает

образование аустенита, растворяющего углерод и снижающего количество карбидов, при этом образуются карбиды  $Me_7C_3$ , в которых углерод связывает минимальное количество атомов карбидообразующих элементов.

Влияние С, Cr, Mn и Ni на количество карбидов при различных уровнях плана эксперимента представлены на рисунках 5–7.

При всех соотношениях легирующих элементов увеличение содержания углерода увеличивало количество карбидов. При этом интенсивность увеличения карбидов зависела от влияния легирующих элементов на растворимость углерода в металлической основе.

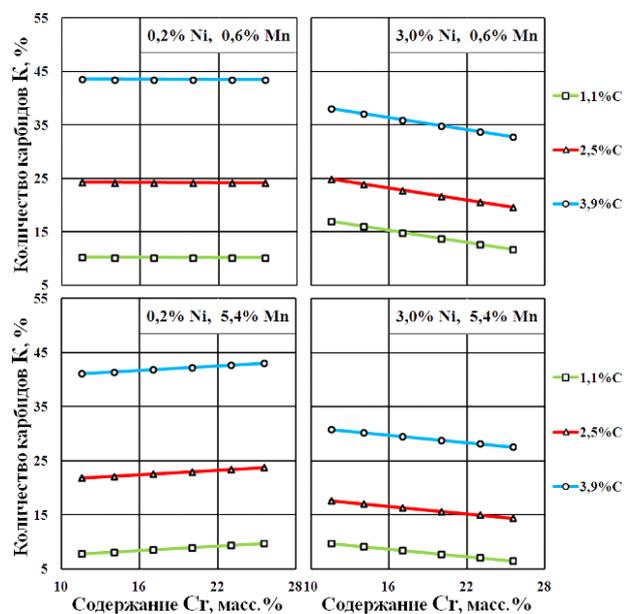


Рис. 5. Влияние Cr на количество карбидов в чугуна при различных уровнях С, Mn и Ni

Увеличение содержания хрома в чугуна при 3 % Ni способствовало образованию аустенита и уменьшало количество карбидов. При этом карбидная фаза состояла из высокохромистых карбидов  $Me_7C_3$  и  $Me_{23}C_6$ .

Увеличение содержания хрома в чугуна с минимальным количеством никеля при 0,6 % Mn не влияло на количество карбидов, а при 5,4 % Mn увеличивало. Такое влияние хрома связано с тем, что при 5,4 % Mn в аустените увеличилась растворимость углерода ( $C_p$ ), что уменьшило часть углерода, образующего карбиды ( $C_k$ ). Снижение  $C_k$  увеличило соотношение Cr/C и вызвало образование карбидов  $Me_{23}C_6$ , связывающих большое количество карбидообразующих атомов.

Увеличение содержания марганца в чугуна снижало количество карбидов. При этом увеличение содержания хрома в чугуна уменьшало интенсивность влияния марганца, что связано с ферритообразующими свойствами хрома. При 25,5 % Cr и 0,2 % Ni увеличение марганца в чугуна практически не уменьшало количество карбидов.

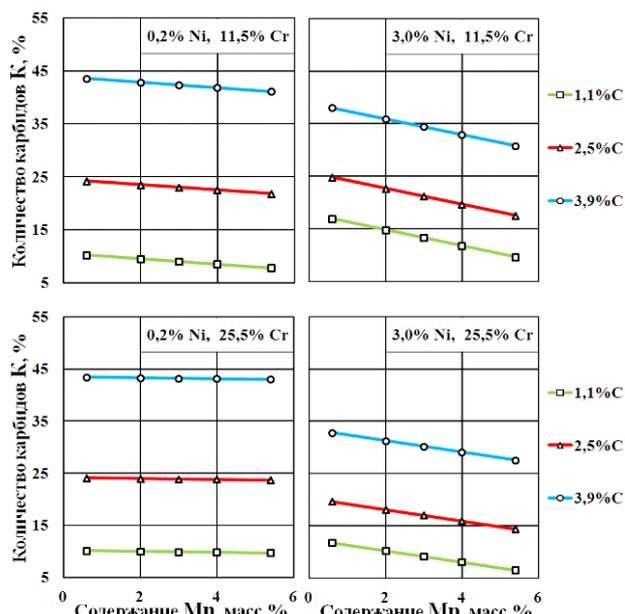


Рис. 6. Влияние Mn на количество карбидов в чугуна при различных уровнях С, Cr и Ni

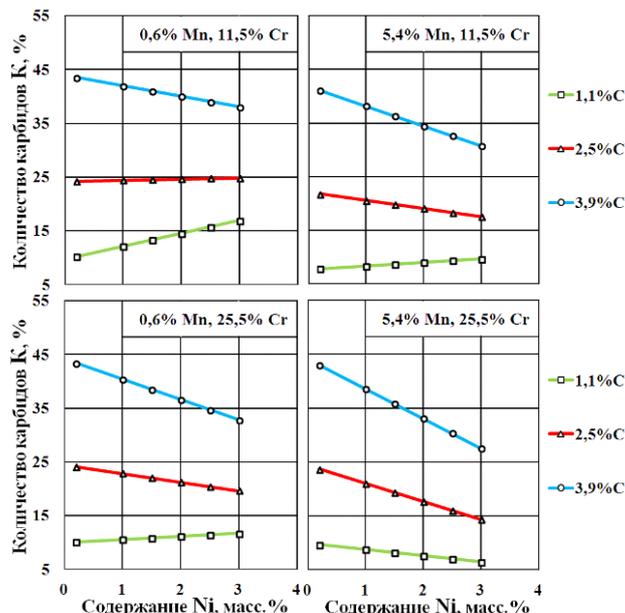


Рис. 7. Влияние Ni на количество карбидов в чугуна при различных уровнях С, Cr и Mn

Повышение содержания никеля не изменяло характер влияния марганца на процессы карбидообразования, но уменьшало их количество.

При содержании 1,1 % С увеличение никеля снижало количество карбидов, а при 3,9 % С увеличивало. Однако в чугуна, содержащем 3,9 % С, 5,4 % Mn и 25,5 % Cr, увеличение никеля снижало количество карбидов.

Анализ производства высокохромистых чугунов, легированных марганцем и никелем в литейном цехе ООО «Запорожский титано-магний комбинат», позволил разработать и внедрить в производство оптими-

зированный состав чугуна ИЧХ28Н2 и полностью исключить его термическую обработку. Дифференцированный подход к термической обработке чугунов 250Х12Г5Т и ИЧХ12Г3 позволил снизить затраты на производство. Суммарная экономическая эффективность разработанных мероприятий составила более 1680 тыс. грн.

### Выводы

1. Увеличение до 25,5 % Cr в чугуне, содержащем 3,9 % C, при минимальных концентрациях Mn и Ni практически не изменяет количество карбидов, а вызывает появление крупных заэвтектических карбидов  $Me_7C_3$ .

2. Нормализация высокохромистых чугунов, легированных Mn и Ni, вызывает образование большого количества мелкодисперсных карбидов, что может ухудшить износостойкие свойства.

3. Для высокохромистых чугунов, легированных Mn и Ni, целесообразно проведение термической обработки, исключающей  $\alpha$  –  $\gamma$  превращения.

### Список литературы

1. Гарбер М. Е. Износостойкие белые чугуны / М. Е. Гарбер. – М. : Машиностроение. – 2010. – 280 с.
2. Цыпин И. И. Белые износостойкие чугуны. Структура и свойства / И. И. Цыпин. – М. : Металлургия. – 1983 – 176 с.
3. Gierek A. Zeliwo stopowe jako tworzywo konstrukcyjne / A. Gierek, L. Wajka. – Katowice : Slask, 1976. – 230 p.
4. Структурно и неструктурно чувствительные свойства хромистых чугунов / А. А. Кириллов, В. Д. Белов, Е. В. Рожкова и др. // Черные металлы-2007. Сентябрь. – С. 7–1.

5. Гудремон Э. Специальные стали. / Э. Гудремон. – М. : Metallurgia. – 1966. – Т. 1. – 736 с.
6. Чейлях А. П. Экономнолегированные метастабильные сплавы и упрочняющие технологии / А. П. Чейлях. – Харьков : ННЦ ХФТИ – 2003 – 212 с.
7. Гиршович Н. Г. Кристаллизация и свойства чугуна в отливках / Н. Г. Гиршович. – М.-Л. : Машиностроение. – 1966. – 564 с.
8. Бунин К. П. Основы металлографии чугуна / К. П. Бунин, Я. Н. Малиночка, Ю. Н. Таран. – М. : Metallurgia. – 1969. – 416 с.
9. 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.
10. Волчок И. П. Влияние легирования и термической обработки на распределение элементов и свойства высокохромистых чугунов / И. П. Волчок, В. В. Нетребко // Научный вестник донецкой машиностроительной академии. – 2015. – № 3 (18Е). – С. 52–59.
11. 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.
12. Малахов А. И. Основы металловедения и теории коррозии / А. И. Малахов, А. П. Жуков. – М. : Высшая школа. – 1978. – 192 с.
13. Нетребко В. В. Особенности термической обработки высокохромистых чугунов легированных Mn и Ni / В. В. Нетребко, И. П. Волчок // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2016. – № 1. – С. 53–57.
14. Нетребко В.В. Влияние химического состава высокохромистых чугунов на обрабатываемость резанием / В. В. Нетребко // Наука та прогрес транспорту. – 2016. – № 1. (61). – С. 122–130.

Одержано 18.11.2016

### Нетребко В.В. Вплив Cr, Mn и Ni на утворення карбідів у високохромистих чавунах

*Метою роботи був аналіз процесів утворення карбідів та отримання залежності кількості карбідів від вмісту в чавуні C, Cr, Mn и Ni. Застосування методів математичної статистики та активного планування експерименту дозволило отримати залежність кількості карбідів від вмісту в чавуні C, Cr, Mn и Ni. Мінімальна кількість карбідів (6,4 %) утворюється, коли чавун містить 1,1 % C, 25,6 % Cr, 5,4 % Mn та 3,0 % Ni, а максимальна (43,7 %) при 3,9 % C, 11,4 % Cr, 0,6 % Mn и 0,2 % Ni.*

**Ключові слова:** чавун, легування, термооброблення, структура, карбіди.

### Netrebko V. Influence of Cr, Mn and Ni on the formation of carbides in high-chromium cast irons

*The purpose of the work was to analyze the carbide forming processes and to obtain the dependency of the carbide amount on the C, Cr, Mn and Ni content in the cast iron. The application of mathematical statistics and active experiment planning methods allowed obtaining the dependency of carbide amount on the C, Cr, Mn and Ni content in the cast iron. The minimum amount of carbides (6.4 %) is formed when the cast iron contains 1.1 % C, 25.6 % Cr, 5.4 % Mn and 3.0 % Ni, and maximum (43.7 %) – when it contains 3.9 % C, 11.4 % Cr, 0.6 % Mn and 0.2 % Ni.*

**Key words:** cast iron, alloying, heat treatment, structure, carbides.