

**ЖАРО- И КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ОТЛИВОК ИЗ ЧУГУНОВ,
ЛЕГИРОВАННЫХ ХРОМОМ И ТИТАНОМ****Матвеева М. О.**

Представлены результаты исследований по оптимизации системы комплексного влияния легирования хромом и титаном на чугун для отливок, сочетающих определенный уровень коррозионной и жаростойкости. Оценка полученных эксплуатационных свойств экспериментальных отливок позволяет рекомендовать их для деталей пресс-форм стекловырабатывающих машин, элементов плунжерных пар машин для литья под давлением, деталей коксохимического оборудования и др. Также целесообразно использование опытных сплавов вместо чугунов ЧХ1, ЧХ2, ЧХ3 для отливок, которые работают в кислой среде при температурах 700–800 °С и умеренном износе.

Представлені результати досліджень по оптимізації системи комплексного впливу легування хромом і титаном на чавун для виливків, що поєднують певний рівень корозійної та жаростійкості. Оцінка отриманих експлуатаційних властивостей експериментальних виливків дозволяє рекомендувати їх для деталей прес-форм скловиробляючих машин, елементів плунжерних пар машин для лиття під тиском, деталей коксохімічного обладнання та інших. Також доцільно використання дослідних сплавів замість чавунів ЧХ1, ЧХ2, ЧХ3 для виливків, що працюють у кислому середовищі при температурі 700–800 °С та помірному зносі.

The results of investigation of the optimization of the system of complex influence of alloying with chromium and titanium on pig iron for casting, combining certain degree of corrosion and heat resistance are presented. The estimation of the operational properties of the experimental castings allows to recommend them for production of parts of compression moulds for glass making machines, components of plunger machines for die casting, parts of by-product coke equipment and etc. It is also expedient to use the experimental alloys instead of pig irons ЧХ1, ЧХ2, ЧХ3 for the castings which operate in the acid environment under the temperatures 700–800 °С and moderate wear.

Матвеева М. О.

канд. техн. наук, доц. НМетАУ
matveevamo@mail.ru

УДК621.74:669.131.2

Матвеева М. О.

ЖАРО- И КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ОТЛИВОК ИЗ ЧУГУНОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ХРОМОМ И ТИТАНОМ

Чугун продолжает оставаться одним из основных современных литейных материалов. Прогнозирование показывает, что эту роль он сохранит и в будущем. Помимо традиционного применения в металлургии и машиностроении (станины, изложницы, трубы и др.), чугун все шире используется для деталей, от которых требуется определенный уровень специальных свойств. Сочетание специальных свойств, таких как коррозионная и жаростойкость, в одном материале может определить развитие целых отраслей промышленности – химической, металлургической, энергетики. Отливки из чугуна, сочетающего такой комплекс эксплуатационных свойств, необходимы для деталей печного оборудования, колосников, бронеплит для печей отжига цементной промышленности, сероводородных реторт, деталей коксохимического оборудования и многих других. Решение подобной задачи сопряжено со значительными трудностями, так как повышение уровня одного из свойств влечет за собой снижение остальных или некоторых из них. Поэтому в каждом конкретном случае получение комплекса сочетаемых свойств материалов сводится к решению компромиссной задачи и является актуальным.

Для получения отливок с высокими эксплуатационными свойствами решается вопрос выбора легирующего комплекса. Хром является одним из наиболее распространенных легирующих элементов для чугунов [1, 2] и относится к числу импортируемых металлов, поэтому важно установить оптимальные количества Cr для повышения определенных функциональных свойств. Хром определяет количество графита [3], морфологию структуры перлита [4], строение и свойства ледебурита [5], физические и эксплуатационные характеристики отливок [6, 7, 8]. Один из компонентов, который практически всегда присутствует в чугуне – титан. Он находится в связанном состоянии в виде карбида TiC, карбонитрида Ti(C,N) или оксикарбонитрида Ti(C,N,O) и даже в небольших количествах оказывает влияние на структуру и свойства отливок [2, 9, 10].

Ранее установлено, что при совместном легировании чугуна комплексом хром + титан, последний нивелирует карбидообразующее воздействие хрома [11]. Нерешенной частью проблемы остается влияние такого легирования на коррозионную и жаростойкость отливок.

Целью работы является оптимизация системы комплексного влияния легирования хромом и титаном на чугун для отливок, сочетающих определенный уровень жаро- и коррозионной стойкости.

Для изучения комплексного влияния хрома и титана на свойства отливок получены чугуны, химический состав которых приведен в табл. 1. Построение симплексной решетки по плану Шефе проводили по схеме, представленной на рис. 1. Коды исследуемых сплавов в соответствии со схемой, представленной на рис. 1, их химический состав приведены в табл. 2, 3.

Таблица 1

Химический состав экспериментальных слитков

№ № п/п	Содержание элементов, % (по массе)							
	C	Si	Mn	Cr	Ti	Fe	S	P
1	3,13	2,2	0,62	1,17	0,01	92,805	0,025	0,04
2	3,13	2,3	0,64	5,63	0,01	88,234	0,026	0,03
3	3,14	2,2	0,62	5,03	0,2	88,733	0,027	0,05
4	3,14	2,3	0,62	3,4	0,01	90,456	0,024	0,05
5	3,14	2,3	0,63	3,1	0,105	90,660	0,025	0,04
6	3,12	2,2	0,60	5,33	0,105	88,580	0,025	0,04
7	3,13	2,2	0,62	3,94	0,07	89,976	0,024	0,04

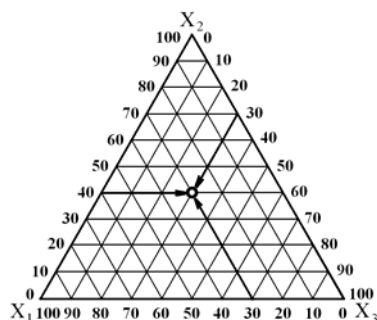


Рис. 1. Ключ симплексной решетки

По плану Шеффе возможно построение модели следующего вида:

$$Y = \beta_1 \cdot x_1 + \beta_2 \cdot x_2 + \beta_3 \cdot x_3 + \beta_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + \beta_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 + \beta_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 + \beta_{123} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3, \tag{1}$$

где Y – свойство материала; β – коэффициент регрессии; x – количество материала в сплаве.

Таблица 2

Кодовое обозначение сплавов

Номер сплава	Условное обозначение	Состав					
		в натуральном масштабе (% по массе)			в кодированном масштабе		
		Cr	Ti	Fe	X ₁	X ₂	X ₃
1	X ₁	100			1	0	0
2	X ₂		100		0	1	0
3	X ₃			100	0	0	1
4	X ₁₂	50	50		1/2	1/2	0
5	X ₁₃	50		50	1/2	0	1/2
6	X ₂₃		50	50	0	1/2	1/2
7	X ₁₂₃	33,333	33,333	33,333	1/3	1/3	1/3

Таблица 3

Химический состав сплавов

Номер сплава	Условное обозначение	Содержание материала в сплаве, % (по массе)		
		Cr	Ti	Fe
1	X ₁	1,17	0,01	92,805
2	X ₂	5,63	0,01	88,134
3	X ₃	5,03	0,2	88,723
4	X ₁₂	3,4	0,01	90,756
5	X ₁₃	3,1	0,105	90,66
6	X ₂₃	5,33	0,105	88,58
7	X ₁₂₃	3,94	0,07	89,996

Коэффициенты регрессии определяли по формулам:

$$\beta_1 = \xi_1, \tag{2}$$

$$\beta_{ij} = 4 \cdot \xi_{ij} - 2 \cdot \xi_i - 2 \cdot \xi_j, \tag{3}$$

$$\beta_{123} = 27 \cdot \xi_{123} - 12 \cdot (\xi_{12} + \xi_{13} + \xi_{23}) + 3 \cdot (\xi_1 + \xi_2 + \xi_3), \tag{4}$$

где ξ_i , ξ_j , ξ_{123} – результаты опытов в точках симплексных решёток.

Функциями отклика являлись максимальная плотность тока в активной области растворения (i_{\max} , А/м²) и жаростойкость при разных температурах испытаний (G , г/м² час).

Результаты экспериментальных исследований приведены в табл. 4. Результаты расчёта коэффициентов регрессии приведены в табл. 5. В реализованных симплексных решётках поля нежелательных значений параметров – затемнены.

Таблица 4

Результаты экспериментальных исследований

Номер сплава	Функция отклика					
	Y ₁	Y ₂				
	i _{max} , А/М ²	G, г/М ² час при температуре испытаний, °С				
		500	600	700	800	900
1	553	0,32	0,68	1,90	3,80	15,0
2	528	0,19	0,49	1,15	1,20	10,0
3	376	0,08	0,30	0,45	0,50	8,50
4	557	0,30	0,59	1,75	3,60	13,0
5	414	0,12	0,44	0,91	0,95	9,80
6	403	0,10	0,38	0,50	0,65	9,30
7	490	0,12	0,40	0,50	0,63	9,50

Таблица 5

Коэффициенты регрессии

β	Параметр					
	i _{max} , А/М ²	G, г/М ² час при температуре испытаний, °С				
		500	600	700	800	900
β ₁	553	0,32	0,68	1,9	3,8	15,0
β ₂	528	0,19	0,49	1,15	1,2	10,0
β ₃	376	0,08	0,30	0,45	0,5	8,5
β ₁₂	66	0,18	0,02	0,9	4,4	2,0
β ₁₃	-202	-0,32	0	-1,06	-4,8	-7,8
β ₂₃	-196	-0,14	0,06	-1,2	-0,8	0,2
β ₁₂₃	1113	-1,23	-2,31	-13,92	-28,89	-28,2

Коррозионную стойкость экспериментальных чугунов исследовали по их электрохимическому поведению потенциодинамическим методом в среде 5 %-го раствора серной кислоты. Полученные поляризационные кривые для чугунов с возрастающим количеством хрома и 0,01 %, 0,2 % титана приведены на рис. 2 и 3 (соответственно). Анализ полученных результатов показал, что с увеличением количества титана токи в активной области растворения уменьшаются. Так, при 0,01 % титана и 5,63 % хрома ток составляет 528 А/м², а при 0,2 % титана и 5,03 % хрома – 376 А/м². В сплавах с большим содержанием титана ток в активной области уменьшается, соответственно они будут иметь лучшую коррозионную стойкость. Снижение тока в активной области с увеличением содержания хрома и титана подтверждают результаты, показанные на рис. 4.

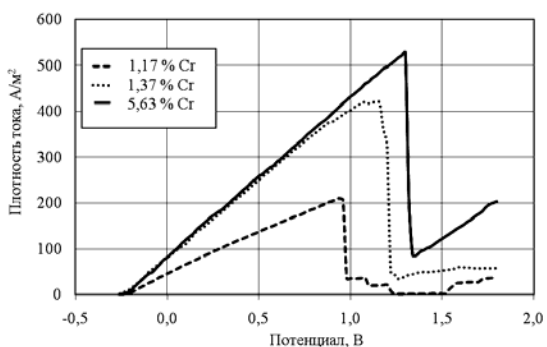


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые чугунов с возрастающим количеством хрома и 0,01 % титана в 1н Н₂SO₄

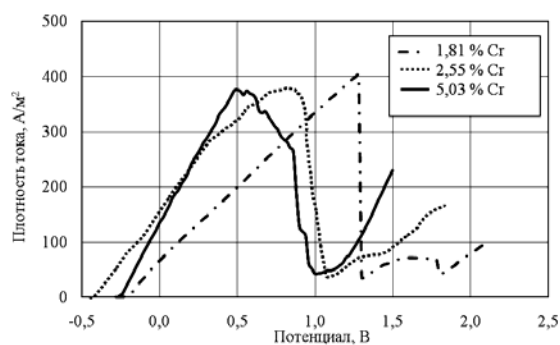


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые чугунов с возрастающим количеством хрома и 0,2 % титана в 1н Н₂SO₄

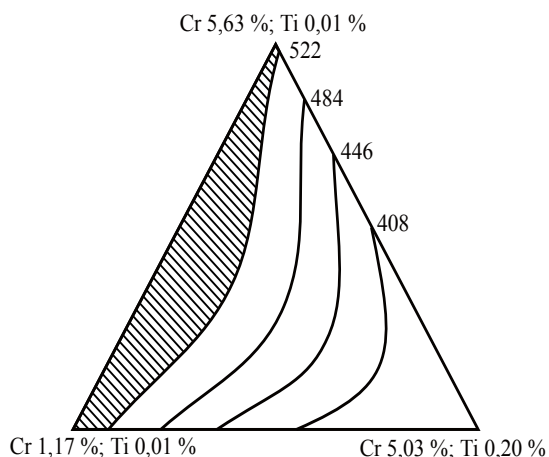


Рис. 4. Максимальная плотность анодного тока растворения чугуна в активной области (1н H₂SO₄), А/м²

Известно, что коррозионная стойкость сплава лучше при максимально длинной пассивной области [12]. В большинстве экспериментальных чугунов пассивная область отсутствует, за исключением образцов с минимальным содержанием хрома 1,48–1,81 %, при содержаниях титана в исследованных интервалах. С увеличением содержания хрома пассивная область становится менее выраженной.

В образцах с содержанием титана 0,01 % при увеличении количества хрома максимальный ток растворения в анодной области увеличивается, а пик сдвигается к более положительным потенциалам, что свидетельствует о склонности к позднему пассивному состоянию. Сдвиг потенциала полной пассивации с увеличением количества хрома от 1,17 до 5,63 % возрастает на 0,36 В.

Также необходимо отметить, что в образце с максимальным содержанием хрома в области пассивации установлены явления, связанные с образованием дополнительных промежуточных соединений, различающихся по стехиометрическому составу (рис. 3). Аналогичная картина выявлена и в сплавах, полученных при индивидуальном легировании хромом и идентичном его количестве.

В образцах с содержанием титана на порядок выше (0,2 %) общий уровень коррозионной стойкости несколько лучше. При этом увеличение количества хрома (в исследуемых пределах) ухудшает уровень стойкости не столь выражено. Об этом свидетельствует присутствие, хоть и не широких, но областей, приближающихся по уровню токов растворения к пассивному состоянию, и также более раннее наступление пассивности при большем содержании хрома (потенциал начала пассивации при 5,03 % хрома составляет +0,5 В, а при 1,81 % хрома он еще положительнее и составляет +1,3 В).

Анализ коэффициентов торможения (γ) и отрицательного массового показателя (K_m^-), рассчитанных для максимального тока растворения в анодной области, при 0,01% титана показывает, что с увеличением содержания хрома скорость анодной реакции коррозии увеличивается (табл. 6). Но при 0,2 % титана характер зависимости с возрастанием хрома изменяется – скорость реакции коррозии уменьшается. Это еще раз подтверждает, что при большем содержании титана сплав более коррозионностойкий.

Таблица 6

Показатели коррозионной стойкости экспериментальных сплавов

Содержание легирующих элементов, % по массе		Показатели коррозионной стойкости	
Ti	Cr	коэффициент торможения	отрицательный массовый показатель, г/м ² ч
0,01	1,17	9,10	219
	1,37	4,04	440
	5,63	3,22	552
0,2	1,81	4,22	421
	2,55	4,36	419
	5,03	4,52	393

При сравнении полученных результатов с исследованиями индивидуального влияния компонентов установлено следующее. Если при индивидуальном влиянии хрома и титана

имеются выраженные области активного растворения, пассивации и перепассивации, то при их комплексном влиянии пассивная область, кроме чугунов с минимальным содержанием хрома, почти не выражена.

Максимальная плотность тока в активной области растворения при легировании хромом находится в пределах 1700–2450 А/м²; аналогичный интервал для титана 1000–1500 А/м²; а при их совместном вводе он снижается в 3–4 раза и составляет 210–540 А/м² (0,01 % титана) и 370–410 А/м² (0,2 % титана).

Пассивная область для сплавов легированных отдельно хромом и титаном начинается с ~ +0,6...+0,7В; при легирующем комплексе Cr + Ti значительно смещается в положительную сторону +0,98...+1,35 (0,01 % титана) и +1,0...+1,3 (0,2 % титана).

Это можно объяснить исходя из следующего. В чугунах с 0,01 % титана электродный потенциал цементита при легировании хромом сдвигается в положительную сторону, расширяет интервал с анодной фазой и ЭДС (электродвижущая сила) гальванического элемента увеличивается, ток растворения (коррозионный) растет, что отрицательно сказывается на коррозионной стойкости сплава.

При 0,2 % титана образуется большее количество упрочняющих фаз, которые равномерно распределены в матрице, что приводит к облагораживанию электродного потенциала (сдвигу в положительную сторону) металлической матрицы. Это, в свою очередь, уменьшает разность потенциалов между анодной и катодной составляющей сплавов и, как следствие, коррозионный ток падает, а стойкость повышается.

Можно предположить, что снижение уровня токов в активной области обусловлено количеством и морфологией эвтектики. Она состоит из двух фаз и увеличивает количество гальванических пар. Поэтому увеличение ее количества отрицательно сказывается на коррозионной стойкости. Так при легировании хромом и титаном количество ледебурита в чугуне экспериментальных отливок было 15...30 %, а при использовании только хрома 6...9 %. Это и объясняет снижение максимального тока в активной области.

Получено еще одно подтверждение того, что наличие титана на уровне примеси отрицательно сказывается на свойствах чугуна.

Результаты испытаний жаростойкости приведены в табл. 4. Согласно ГОСТ достаточной считается жаростойкость при приросте массы не более 0,5 г/(м² час) при определенной температуре испытаний в течение 150 часов. При температуре испытаний 500 °С все экспериментальные сплавы имели достаточную жаростойкость 0,10–0,32 г/(м² час). С повышением температуры до 600 °С жаростойкость отливок с содержанием 0,01 % титана становилась неудовлетворительной 0,59–0,68 г/(м² час). В предыдущих исследованиях установлено, что титан в таком количестве отрицательно влиял на окислительную стойкость чугунов и его содержание на уровне примеси оказывает отрицательное влияние и в данном случае. Удовлетворительную жаростойкость при 700 °С 0,45–0,50 г/(м² час) имели отливки с возрастающим содержанием хрома и титана. Лучшим был сплав с 5,03 % хрома и 0,2 % титана, он же сохранил достаточную жаростойкость и при температуре испытаний 800 °С. При температуре 900 °С все сплавы потеряли жаростойкость. Результаты анализа жаростойкости при всех температурах испытаний показаны на рис. 5.

Выделение на симплексных решётках полей с недопустимым уровнем свойств, с последующим наложением полученных изображений на одну решётку, позволило определить поле оптимальных содержаний элементов в разрабатываемом составе чугуна.

Результат совмещения симплексных решеток представлен на рис. 6, где поле оптимальных содержаний осталось незатемненным. Опытные сплавы сочетают: микротвердость цементита и перлита выше 10320 МПа и 4360 МПа соответственно, твердость не менее 51,0 HRC, плотность отливок не ниже 7352 кг/м³ и максимальную плотность тока в активной области при коррозионных испытаниях в серной кислоте менее 522 А/м².

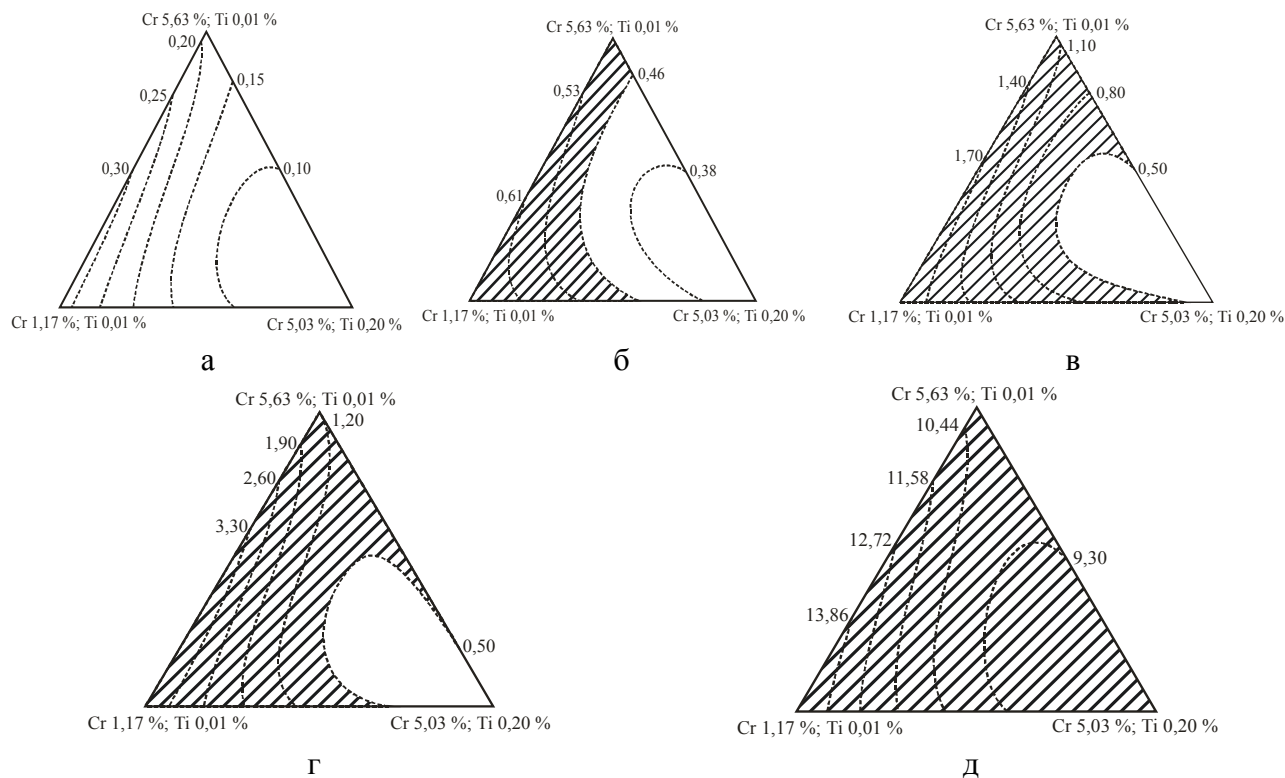


Рис. 5. Жаростойкость экспериментальных отливок при температурах 500 °С (а), 600 °С (б), 700 °С (в), 800 °С (г), 900 °С (д)

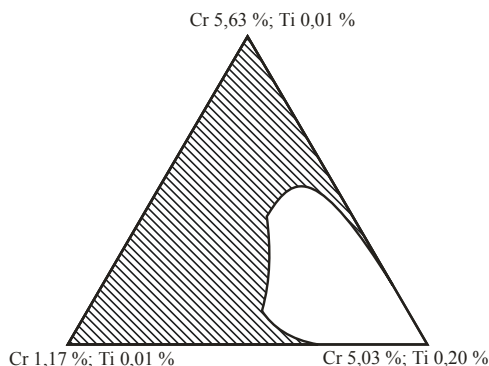


Рис. 6. Совмещенная симплексная решетка

Исходя из того, что с увеличением температуры испытаний на жаростойкость оптимальная область содержаний исследуемых элементов сужается и стремится к точке X₃, рационально принять следующее содержание хрома и титана (% по массе): 3,20–5,03 Cr; 0,014–0,20 Ti.

ВЫВОДЫ

По результатам проведенных исследований наиболее устойчивыми к коррозии были сплавы с большим содержанием титана, о чем свидетельствуют более низкие токи в активной области. При этом увеличение количества хрома (в исследуемых пределах) ухудшает уровень стойкости не столь выражено. Подтверждением этого является присутствие, хоть и не широких, но областей, приближающихся по уровню токов растворения к пассивному состоянию, и также более раннее наступление пассивности при большем содержании хрома (потенциал начала пассивации при 5,03 % хрома составляет +0,5 В, а при 1,48 % хрома он еще положительнее и составляет +1,3 В).

Анализ коэффициентов торможения (γ) и отрицательного массового показателя (K_m), рассчитанных для максимального тока растворения в анодной области при 0,01 % титана показал, что с увеличением содержания хрома скорость анодной реакции коррозии увеличивается. Но при 0,2 % титана характер зависимости с возрастанием хрома изменяется – скорость реакции коррозии уменьшается. Это еще раз подтверждает, что при большем содержании титана сплав более коррозионностойкий.

Сравнение полученных результатов с исследованиями индивидуального влияния компонентов позволило установить следующее:

- при индивидуальном влиянии хрома и титана имеются выраженные области активного растворения, пассивации и перепассивации, а при их комплексном влиянии пассивная область, кроме чугунов с минимальным содержанием хрома, почти не выражена;

- совместный ввод Cr + Ti снижает максимальную плотность тока в активной области растворения в 3–4 раза;

- пассивная область для сплавов, легированных отдельно хромом и титаном, начинается с +0,6...+0,7 В; при их легирующем комплексе значительно смещается в положительную сторону +0,98...+1,35 (0,01 % титана) и +1,0...+1,3 (0,2 % титана).

Жаростойкость экспериментальных чугунов тем лучше, чем выше в них содержание хрома и титана. С увеличением количества титана свыше 0,1 % он перестает отрицательно влиять на этот показатель.

Оценка полученных эксплуатационных свойств экспериментальных отливок позволяет рекомендовать их для деталей пресс-форм стекловырабатывающих машин, элементов плунжерных пар машин для литья под давлением, детали коксохимического оборудования и др. Так, изготовление поршней плунжерных пар машин литья под давлением вместо серого чугуна из экспериментального повысит срок их службы в 2,0–4,0 раза. Также целесообразно использование опытных сплавов вместо чугунов ЧХ1, ЧХ2, ЧХ3 для отливок, которые работают в кислой среде при температурах 700–800 °С и умеренном износе.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Справочник по чугунному литью / под ред. Н. Г. Гириновича. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л. : Машиностроение : Ленингр. отд-ние, 1978. – 758 с.: ил. табл., библиогр. – С. 741–753.*
2. *Чугун / [Шерман А. Д., Жуков А. А., Абдуллаев Е. В. и др.]; под ред. А. Д. Шермана и А. А. Жукова. – 1-изд. – М. : Металлургия, 1991. – 576 с.*
3. *Шаповалова О. М. Влияние хрома на формирование графита в чугуне / О. М. Шаповалова, М. О. Матвеева // Металознавство та термічна обробка металів. – 2004. – № 4. – С. 24–30.*
4. *Матвеева М. О. Влияние содержания хрома на морфологию структуры перлита / М. О. Матвеева, О. М. Шаповалова // Теория и практика металургії. – 2005. – № 3. – С. 52–58.*
5. *Матвеева М. О. Изменение структуры и свойств ледебурита под влиянием хрома / М. О. Матвеева, О. М. Шаповалова // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2005. – № 2. – С. 12–17.*
6. *Матвеева М. О. Влияние хрома на плотность белого и половинчатого чугуна / М. О. Матвеева, О. М. Шаповалова // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2006. – № 5. – С. 37–41.*
7. *Матвеева М. О. Разработка чугунов с повышенными эксплуатационными свойствами / М. О. Матвеева // Литейное производство. – 2007. – № 9. – С. 2–5.*
8. *Матвеева М. О. Исследование коррозионной стойкости чугунов экономнолегированных хромом / М. О. Матвеева, Е. Э. Чигиринец // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2007. – № 5. – С. 52.*
9. *Матвеева М. О. Влияние титана на формирование структуры чугуна / М. О. Матвеева, О. М. Шаповалова // Металознавство та термічна обробка металів. – 2008. – № 1. – С. 65–75.*
10. *Матвеева М. О. Исследование коррозионной стойкости чугунов экономнолегированных титаном / М. О. Матвеева, Е. Э. Чигиринец, А. А. Макарова // Вісник Донбаської Державної Машинобудівної Академії. – 2009. – № 1. – С. 203–207.*
11. *Матвеева М. О. Влияние хрома и титана на структуру и свойства белых чугунов / М. О. Матвеева // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2010. – № 1. – С. 54–57.*
12. *Томашов Н. Д. Теория коррозии и коррозионностойкие материалы / Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова. – М. : Металлургия, 1986. – 359 с.*