

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

УДК 669.15

В. В. НЕТРЕБКО^{1*}

^{1*}Каф. «Оборудование и технология сварочного производства», Запорожский национальный технический университет, ул. Жуковского, 64, Запорожье, Украина, 69063, тел. +38 (050) 486 27 40, эл. почта olgavvn@mail.ru, ORCID 0000-0003-3283-0116

К ВОПРОСУ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБИДОВ Fe_3C И Fe_7C_3 В ВЫСОКОХРОМИСТЫХ ЧУГУНАХ

Цель. В исследовании должен быть проведен анализ условий формирования, трансформации и систематизации карбидных фаз, образующихся в системе Fe – C – Cr. **Методика.** Пересчет содержания элементов из массовых процентов в атомарные проценты и наоборот осуществлялся по стандартной методике. Для выявления структурных составляющих и травления карбидов применяли травитель Марбле. Исследовали чугун 300X28H2 в литом состоянии без термической обработки и после изотермической выдержки при 1 050 °C в течение 4,5 часов с последующей нормализацией. **Результаты.** Изотермические диаграммы состояния системы Fe – C – Cr не предусматривают существования карбида Fe_7C_3 , легированного хромом, однако имеются данные о существовании хромистых карбидов, содержащих 24–37,6 % Cr, что превышает его максимальную растворимость в цементите, но недостаточно для формирования Cr_7C_3 . Анализ содержания хрома и углерода в карбидных фазах, образующихся в высокохромистых чугунах, позволил обосновать образование карбида Fe_7C_3 , стабилизированного хромом. Оценка карбидной фазы по химическому составу в массовых процентах не позволяет достаточно точно определить основной карбидообразующий элемент. Показано, что по мере увеличения концентрации хрома в карбидах, массовое содержание углерода увеличивается. Определены области существования карбидов различного типа в зависимости от содержания в них углерода и хрома. Максимальное содержание хрома в карбиде $(Fe, Cr)_7C_3$ составляет 44,0 %. Выделение легированного цементита происходит на имеющихся карбидах Me_7C_3 или границах зерен, а при повышении скорости охлаждения – в объеме зерна. Этот процесс является термодинамически неизбежным, что связано со снижением растворимости углерода в феррите или аустените при температурах, когда диффузия хрома затруднена, а возможна только диффузия углерода. При больших концентрациях хрома формируется карбид Fe_7C_3 , который по мере диффузии хрома трансформируется в карбид Cr_7C_3 . **Научная новизна.** Автором построена модель слоистого строения карбидов, формирующихся из жидкой фазы в системе Fe – C – Cr. Предложена идентификация карбидной фазы, исходя из концентрации элементов в атомарных процентах. Построена модель изменения содержания углерода в карбидах различного типа в зависимости от концентрации хрома. **Практическая значимость.** Предложенная система классификации карбидов и модель их строения позволят оптимизировать составы чугунов и режимы термической обработки для разных условий эксплуатации.

Ключевые слова: чугун; легирование; карбиды железа; хромистые карбиды; структура; систематизация

Введение

Процессы образования карбидов в высокохромистых чугунах оказывают большое влияние на их износостойкость [3, 21, 23], а также на обрабатываемость резанием [13]. Тип и со-

став карбидов зависит от общего содержания хрома в чугуне, а так же от количества других карбидообразующих элементов [12, 22]. Влияние хрома на процессы образования карбидов железа изучены недостаточно.

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

Принято считать, что в высокохромистых чугунах, в зависимости от соотношения хрома и углерода, формируется карбиды Cr_{23}C_6 и Cr_7C_3 , а также цементит Fe_3C .

В настоящее время отсутствует единое мнение о растворимости хрома в цементите. Растворимость хрома в цементите, по мнению [5, 18] достигает 20 масс. %. Авторами [8] отмечается, что в цементите может растворяться до 18 % (ат.) Cr, что соответствует 21,18 масс. %.

В то же время в работе [2] отмечается, что при общем содержании хрома в чугуне до 9,5 % карбидная фаза представлена цементитом. При увеличении содержания хрома от 9,5 до 12,5 % ледебурит постепенно замещается аустенито-хромисто-карбидной эвтектикой, состоящей из карбидов $(\text{Cr},\text{Fe})_7\text{C}_3$. При 12 % Cr в чугуне его содержание в аустените составляло около 7 %, в цементите – 18 %, а в хромистых карбидах – около 24 %. При увеличении общего содержания хрома до 29 % его содержание в карбидах увеличилось до 52 %.

Таким образом, возникает вопрос о том, что представляет собой фаза – «хромистые карбиды», содержащая 24 % хрома, находящаяся в фазовом равновесии с цементитом, содержащим 18 % хрома.

Многими исследователями [3–5, 19, 20, 23] принято, что в карбиде Cr_7C_3 растворяется 30–50 % Fe, а в Cr_{23}C_6 – до 35 % Fe, а факт существования карбида Fe_7C_3 , легированного хромом в системе Fe – C – Cr, не отмечается.

В работах [6, 8] отмечается факт практического и теоретического существования карбида Fe_7C_3 в системе Fe – C.

Учитывая то, что Fe и Cr образуют непрерывные ряды твердых растворов, утверждение о том, что в карбиде Cr_7C_3 растворяется 30–50 % Fe, вызывает сомнения. По данным [10, 11], максимальная растворимость железа в карбиде $(\text{Cr},\text{Fe})_7\text{C}_3$ составляет 55 %.

Авторами [11] отмечается, что в системе Fe – C – Cr присутствовали карбиды $(\text{Cr},\text{Fe})_7\text{C}_3$, в которых в равновесии с α - твердым раствором с 6,5 % Cr два атома хрома были замещены двумя атомами железа, а в равновесии с α - твердым раствором с 0,75 % Cr замещались четыре атома хрома. Карбидная фаза $\text{Cr}_5\text{Fe}_2\text{C}_3$ содержала 63,8 % Cr, 27,3 % Fe и 8,9 % C, а $\text{Cr}_3\text{Fe}_4\text{C}_3$ – 37,6 % Cr, 53,8 % Fe и 8,8 % C.

Таким образом, имеется противоречие, заключающееся в том, как идентифицировать фазу $\text{Cr}_3\text{Fe}_4\text{C}_3$. Исходя из содержания железа и хрома это карбид железа Fe_7C_3 , легированный хромом.

Авторами [8] была рассмотрена орторомбическая структура карбидов Fe_7C_3 и Cr_7C_3 , с элементарной ячейкой из 40 атомов, получившая экспериментальное подтверждение. Параметры решетки карбида Fe_7C_3 составили: a – 0,454; b – 0,689; c – 1,191 Å. Для карбида Cr_7C_3 : a – 0,453; b – 0,701; c – 1,214 Å. Установлено, что энергия образования Fe_7C_3 (+ 0,058 эВ/атом) является положительной величиной, незначительно меньшей, чем у Fe_3C (+ 0,07 эВ/атом). Для карбида Cr_7C_3 со структурой цементита энергия образования равна – 0,07 эВ/атом. Проведенные расчеты показали, что образование карбидов Cr_3C_2 , Cr_7C_3 и Cr_{23}C_6 (их энергии образования получены в пределах от –0,12 до –0,23 эВ/атом) являются более предпочтительными по сравнению с метастабильным Cr_3C . Таким образом, замещение атомов железа на атомы хрома снижает энергию образования карбидов железа до отрицательных величин, при этом образование $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ является энергетически более выгодным при высоком содержании хрома, что объясняет трансформацию $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C} \rightarrow (\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3$.

В связи с тем, что в работе [14] отмечается образование карбидных фаз, содержащих 31,3–36,9 % и 35,3–48,5 % Cr в чугунах без термической обработки с общим содержанием 11,5 % и 21,7 % Cr соответственно, трансформация карбидной фазы, рассмотренная авторами [8], не полностью характеризует этот процесс.

На основании вышеизложенного можно сделать заключение о том, что карбид Fe_7C_3 , легированный хромом, имеющий отрицательную энергию образования, находится в ряду трансформаций между $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ и $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$. Полная трансформация карбидной фазы имеет вид $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C} \rightarrow (\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3 \rightarrow (\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3$.

Массовые отношения элементов в карбидах не позволяют однозначно идентифицировать карбидные фазы. Поэтому идентификацию карбидов необходимо производить исходя из того, какого элемента содержится более 50 ат. % от общего количества карбидообразующих металлов.

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

До настоящего времени отсутствует полная систематизация карбидных фаз, формирующихся в системе Fe – C – Cr.

Цель

Цель работы заключалась в анализе условий формирования, трансформации и систематизации карбидных фаз, образующихся в системе Fe – C – Cr.

Методика

Исследовали карбиды, образующиеся в чугуне 300X28H2 в литом состоянии без термической обработки и после изотермической выдержки при 1 050 °C в течение 4,5 часов и последующей нормализации. Для выявления структурных составляющих и травления карбидов применяли травитель Марбле. Химический состав карбидов и металлической основы определяли на микроскопе РЕМ 106И в локальных точках.

Пересчет содержания элементов из масс. % в ат. % и наоборот осуществлялся по стандартной методике. Погрешность вычислений, за счет округлений атомных масс элементов, не превышала 0,3 %.

Количество атомов в элементарной решетке было принято по данным [1, 2, 7, 15, 17] и составило для карбидов Me_3C – 16, Me_7C_3 – 40, $Me_{23}C_6$ – 116 и Me_3C_2 – 20 атомов.

Результаты

Образование карбидной фазы в высокохромистых чугунах происходит в результате снижения растворимости углерода как в жидком, так и твердом состоянии. Углерод является регулятором количества карбидов, а содержание хрома (карбидообразующих элементов) определяет тип карбида и его морфологию. В системе Fe – C – Cr выделение карбидов из жидкой фазы наблюдается как в заэвтектических, так и доэвтектических чугунах. В этой системе происходят перитектические невариантные превращения: три в жидком состоянии и два в твердом.

При рассмотрении процессов формирования карбидов следует учитывать концентрацию элементов и диффузионные возможности атомов углерода и хрома при соответствующих

температурах; количество атомов, образующих элементарную кристаллическую решетку карбидов; а также переменную растворимости железа в карбидах хрома, зависящую от температуры [17].

Составы карбидов в ат. % и соответствующих масс. %, не содержащих растворенных металлов, а также при концентрации Cr 50 ат. % и максимальной растворимости Cr и Fe, с указанием количества атомов, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Составы карбидов в ат. % и масс. % с разной концентрацией хрома и железа

Table 1

Composition of carbides in at. % and mass % with different concentrations of chromium and iron

Тип карбида	Элемент / кол. атомов	Содержание	
		ат. %	масс. %
Fe_3C	C / 4a	25	6,69
	Fe / 12a	75	93,31
$(Fe,Cr)_3C$ Cr–18 ат. %	C / 4a	25	6,79
	Cr	18	21,18
	Fe	57	72,03
Cr_3C	C / 4a	25	7,15
	Cr / 12a	75	92,85
Cr_7C_3	C / 12a	30	9,01
	Cr / 28a	70	90,99
Fe_7C_3	C / 3a	30	8,44
	Fe / 7a	70	91,56
$(Cr,Fe)_7C_3$ Fe–30 масс. %	C / 12a	30	8,82
	Cr / 19a	47,5	60,44
	Fe / 9a	22,5	30,75
$(Cr,Fe)_7C_3$ Fe–50 масс. %	C / 12a	30	8,71
	Cr / 14a	35	44,01
	Fe / 14a	35	47,27
$(Cr,Fe)_7C_3$ Fe–55 масс. %	C / 12a	30	8,69
	Cr / 13a	32,5	40,77
	Fe / 15a	37,5	50,53

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

Окончание табл. 1

End of table 1

Тип карбида	Элемент / кол. атомов	Содержание	
		ат. %	масс. %
Cr_{23}C_6	C / 24a	20,68	5,68
	Cr / 92a	79,32	94,32
$(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$ Fe–35 масс. %	C / 24a	20,68	5,55
	Cr / 60a	51,74	60,07
	Fe / 32a	27,58	34,39
Cr_3C_2	C / 8a	40	13,34
	Cr / 12a	60	86,66
$(\text{Cr,Fe})_3\text{C}_2$ Fe–15 масс. %	C / 8a	40	13,20
	Cr / 10a	50	71,45
	Fe / 2a	10	15,35

Анализ табл. 1 показывает, что замещение атомов основного карбидообразующего элемента атомами других металлов изменяет их массовое соотношение, что связано с различием в атомных весах этих элементов. При одинаковом количестве атомов железа и хрома (равноатомная концентрация) в карбиде Me_7C_3 содержание хрома меньше чем железа и составляет 44,01 и 47,27 мас. % соответственно. Следовательно, карбиды Me_7C_3 , содержащие до 44,0 масс. % Cr, идентифицируются как карбиды железа $(\text{Fe, Cr})_7\text{C}_3$, а содержащие хром свыше этого количества – как $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$.

Учитывая то, что карбидные фазы Cr_{23}C_6 – Mn_{23}C_6 и Cr_7C_3 – Mn_7C_3 изоморфны и образуют непрерывные ряды твердых растворов [17], а также близость параметров решеток карбидов Cr_7C_3 и Fe_7C_3 и свойства твердых растворов в системе Fe – Cr, можно предположить существование непрерывного ряда твердых растворов карбидов Fe_7C_3 – Cr_7C_3 с орторомбической решеткой.

При растворении железа в карбидах хрома содержание углерода в них снижается. Так, в карбиде Cr_7C_3 содержание углерода снижается с 9,01 масс. % до 8,44 при полном замещении хрома, а в карбиде Cr_{23}C_6 – с 5,68 масс. % до 5,55 при растворимости железа 35 масс. %. Таким образом, для образования карбидов, содержащих большое количество железа, требуются меньшие флуктуации углерода, что имеет большое значение при быстром охлаждении.

Быстрое охлаждение способствует формированию метастабильных структур, в том числе карбидов, которые при последующей термической обработке трансформируются в карбиды, обладающие меньшим уровнем свободной энергии.

Карбид Cr_{23}C_6 отличается низкой способностью к кристаллизации, поэтому при быстром охлаждении образуется карбид Cr_7C_3 [7]. Автором [1, 9] отмечается, что при быстром охлаждении образуется метастабильный карбид Cr_7C_3 , а при медленном – Cr_{23}C_6 , это свидетельствует о том, что координация атомов хрома и углерода в расплаве ближе к координации, существующей у карбида Cr_7C_3 , чем у Cr_{23}C_6 . С этим утверждением трудно согласиться, потому что для образования карбида Cr_7C_3 требуется соотношение Cr/C равное 2,33, а для Cr_{23}C_6 – 3,83. Таким образом, для образования Cr_7C_3 требуется меньшая флуктуация хрома, а учитывая тот факт, что карбид Cr_7C_3 может растворять железо в количествах больших, чем Cr_{23}C_6 образование карбида $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$, с учетом термокинетических факторов более вероятно и совсем не связано с координацией атомов в расплаве. Флуктуация углерода в данном случае не является определяющим фактором, потому что в жидком расплаве возможно образование свободного углерода.

По соотношению углерода к хрому карбиды располагаются в следующей последовательности: Me_7C_3 , Me_3C , и Me_{23}C_6 . В простых цифрах этот ряд составляет 2 – 3 – 4. Соответственно для образования Me_7C_3 требуется меньшая флуктуация карбидообразующего элемента, а для Me_{23}C_6 – максимальная.

Авторами [8] отмечается, что методами быстрой закалки получен метастабильный карбид Cr_3C со структурой цементита.

Химический состав и тип карбидов характерен для конкретного состава чугуна и зависит от многих факторов. Образование карбидов носит диффузионный характер. Поэтому химический состав и тип карбидов зависит от влияния термокинетических (скорость диффузии, степень структурной и химической близости исходной и образующейся фаз) и термодинамических факторов (отклонение от равновесия), на которые оказывают влияние легирующие элементы.

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

Изменение содержание углерода в карбидах в зависимости от содержания хрома представлено на рис. 1.

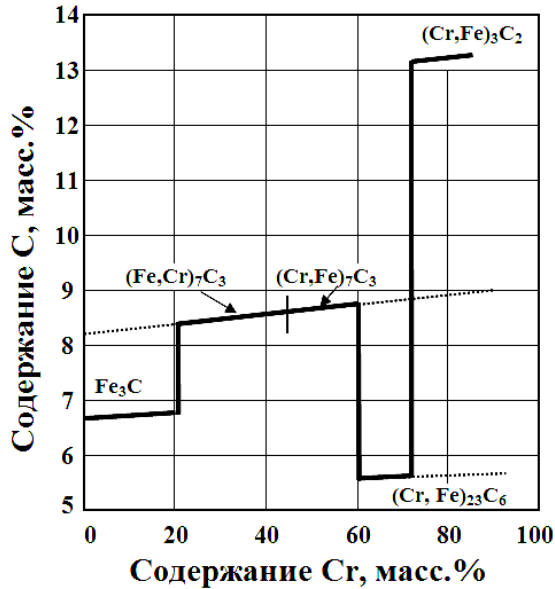


Рис. 1. Содержание углерода в карбидах в зависимости от типа карбида и концентрации хрома

Fig. 1. Carbon content in carbides depending on the carbide type and chromium concentration

На основании литературных данных и значений табл. 1 построены области существования карбидов, образующихся в высокохромистых чугунах (рис. 2).

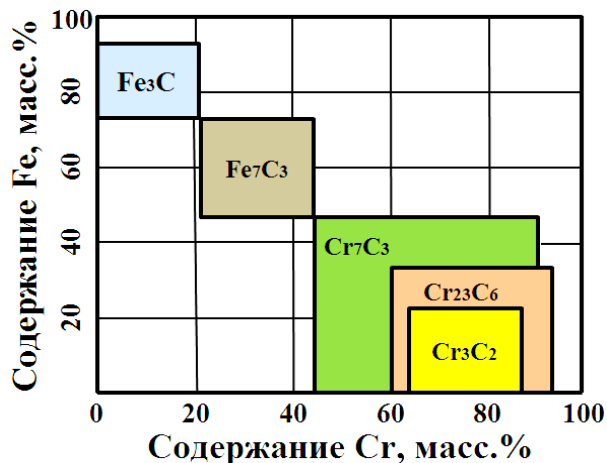


Рис. 2. Области существования карбидов в зависимости от содержания в них С, Fe и Cr

Fig. 2. Areas of carbide existence depending on C, Fe and Cr content in them

Для образования карбида $Me_{23}C_6$ требуется минимальная концентрация углерода, а для Me_3C_2 – максимальная. Поэтому карбид $Me_{23}C_6$ образуется в сплавах с низким содержанием углерода и большим содержанием хрома. Карбиды хрома имеют разную температуру растворения в твердом растворе. Автором [5] отмечается, что при нагреве на $1\ 100\ ^\circ C$ карбид $Cr_{23}C_6$ полностью растворяется, тогда как Cr_7C_3 сохраняется и является единственным нерастворимым карбидом. Карбиды Me_3C растворяются при нагреве выше температуры $\alpha - \gamma$ превращения или при повышении растворимости углерода в α - фазе.

В сплавах Fe – C – Cr [11], содержащих до 1 % C, из жидкой фазы преимущественно выделяются карбиды $Me_{23}C_6$, а выделение карбидов Me_7C_3 и Me_3C наблюдается из твердого раствора в процессе охлаждения. В сплаве с 1 % C выделение карбидов Me_7C_3 из расплава наблюдается при содержании хрома 10–20 % и более 30 %. В интервале концентраций хрома 20–25 % из расплава выделяются карбиды $Cr_{23}C_6$, а при 25–30 % – кристаллы γ – и α – фазы. В сплавах, содержащих 2–4 % C и 13–25 % Cr, из жидкого расплава выделяются карбиды Cr_7C_3 , а при охлаждении из твердого раствора выделяются карбиды $Me_{23}C_6$, Me_7C_3 и Me_3C . Следует отметить, что при содержании в чугуне 25 % Cr первоначально в расплаве формируются карбиды $Cr_{23}C_6$, которые при охлаждении расплава трансформируются в карбиды Me_7C_3 по механизму перитектического превращения. При дальнейшем охлаждении из твердого раствора выделяются карбиды $Me_{23}C_6$.

Это связано с тем, что при формировании карбида Me_7C_3 происходит значительное обеднение металлической основы углеродом и соотношение Cr/C повышается, что способствует формированию карбидов $Cr_{23}C_6$.

По данным [9], образование Cr_3C_2 начинается при температурах $1\ 150$ – $1\ 200\ ^\circ C$ и идет через образование низших карбидов, при этом однофазный карбид образуется при $1\ 500$ – $1\ 600\ ^\circ C$. Таким образом, для образования Cr_3C_2 требуется большая флуктуация углерода и хрома, поэтому его образование возможно только в процессе изотермической выдержки при температурах, обеспечивающих большую диффузионную способность хрома.

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

При рассмотрении процессов выделения и формирования карбидной фазы следует учитывать, что в процессе кристаллизации и охлаждения чугунов, карбидная фаза является ведущей, а металлическая основа формируется в зависимости от типа и количества образовавшихся карбидов, что связано со снижением свободной энергии системы. При этом температура и концентрация карбидообразующих элементов в металлической основе, из которой выделяются карбиды, так же определяет их тип и состав. То есть, в процессе образования карбидной фазы в первоначальный момент формируется один тип карбида, а затем вследствие обеднения металлической основы происходит образование карбидов другого химического состава и даже типа. Модель слоистых карбидов представлена на рис. 3.

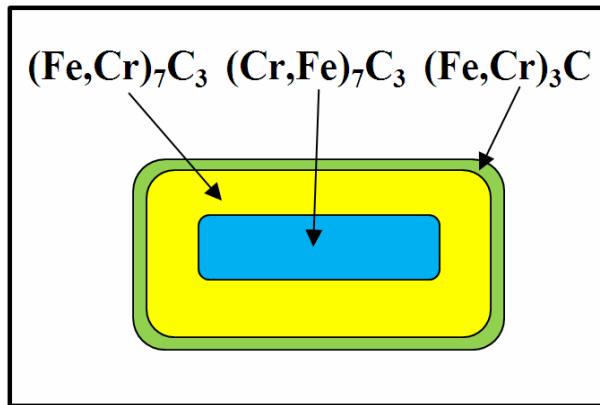
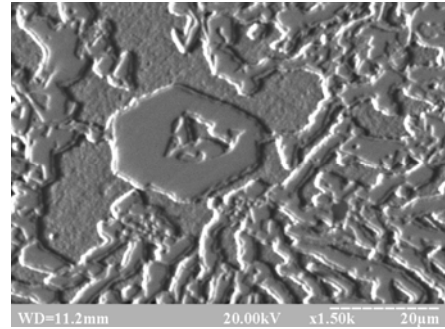


Рис. 3. Схема строения слоистого карбида

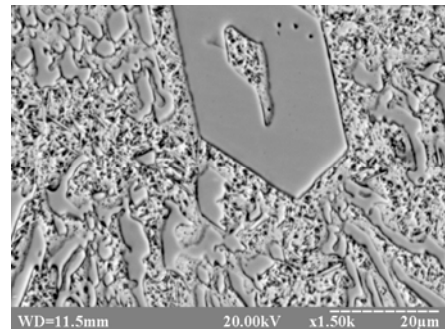
Fig. 3. Structural scheme of the laminated carbide

В чугунах, легированных Cr, Mn, Ni и Si, в процессе первичной кристаллизации образуются карбиды сложного состава, что связано с их формированием в жидкой фазе при высокой температуре и быстрым фронтом кристаллизации [2, 14]. В состав хромистых карбидов входят Mn, Ni и Si, которые в процессе охлаждения замещаются атомами хрома, обладающего большим сродством к углероду. Процесс замещения атомов металла в карбидах определяется не только сродством элемента к углероду, но и его концентрацией в сплаве [14]. В процессе изотермической выдержки при 1050 °С произошло образование равновесных фаз, что вызвало преобразование слоистых карбидов в монокарбиды (рис. 4).

a-a



b-b

Рис. 4. Трансформация слоистого карбида в монокарбид $(Cr, Fe)_7C_3$ в чугуне 300X28H2: а – слоистые карбиды; б – карбид $(Cr, Fe)_7C_3$ с участками аустенитаFig. 4. Transformation of the laminated carbide into the monocarbide $(Cr, Fe)_7C_3$ in the cast iron 300X28H2: а – laminated carbides; б – carbide $(Cr, Fe)_7C_3$ with austenite zones

В процессе травления поверхностные слои карбида с меньшим содержанием хрома растворялись (рис. 4, а). Это связано с тем, что карбид $(Fe, Cr)_3C$ не обладает достаточной химической стойкостью [15]. В процессе изотермической выдержки при 1050 °С в течение 4,5 часов и последующей нормализацией содержание хрома в поверхностных слоях карбида повысилось, что устранило травление карбида (рис. 4, б). Появление участков аустенита внутри карбида (рис. 4, б) подтверждает протекание трансформации карбида $(Fe, Cr)_7C_3$ в карбид $(Cr, Fe)_7C_3$ по механизму, описанному в [14]. Содержание хрома в центральных зонах карбида повысилось с 62,7 до 67,8 %. В матрице чугуна 300X28H2, в процессе нормализации наблюдалось выделение мелкодисперсных карбидов Fe_3C , содержащих 17,3–21,5 % Cr (рис. 4, б).

В процессе термической обработки система стремится к минимуму свободной энергии, что

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

вызывает замещение атомов слабых карбидообразующих элементов, на атомы элементов, обладающих большим сродством к углероду, что проявляется в изменении не только химического состава карбида, но и его типа.

Автором [2] отмечается, что цементит описывается как ромбически искаженный упорядоченный раствор углерода в γ -Fe, следовательно, для образования легированного цементита необходима только диффузия углерода. Поэтому при низких температурах, а также в условиях быстрого охлаждения, когда диффузионные процессы замедляются, и возможна только диффузия углерода, образуются карбиды Me_3C , содержащие атомы железа и других металлов в количествах, соответствующих их концентрации в металлической основе (аустените).

В чугунах 28X32H3Ф после аустенизации при 950 и 1050 °С и изотермической выдержки при 350 °С в течение 3 часов остаточный аустенит претерпевает распад на феррит, карбид хрома Cr_7C_3 и цементит Fe_3C [16].

Это подтверждает то, что в области температур, при которых происходит диффузия хрома, образуются карбиды хрома, а по мере снижения температуры, когда диффузия хрома затруднена или невозможна, образуются карбиды Fe_7C_3 или Fe_3C , легированные хромом.

Научная новизна и практическая значимость

Построена модель слоистого строения карбидов, формирующихся из жидкой фазы в системе Fe – C – Cr. Предложена идентификация карбидной фазы, исходя из концентрации элементов в атомарных процентах. Построена модель изменения содержания углерода в карбидах различного типа в зависимости от концентрации хрома.

Предложенная система классификации карбидов и модель их строения позволят оптимизировать составы чугунов и режимы термической обработки для разных условий эксплуатации.

Выводы

1. Идентификацию карбидов необходимо производить в атомарных процентах по содержанию основного карбидообразующего элемента.

2. В процессе первичного формирования карбидной фазы в системе Fe – C – Cr образуются слоистые карбиды, представляющие собой непрерывный ряд твердых растворов Fe_7C_3 – Cr_7C_3 .

3. Выделение легированного цементита происходит на имеющихся карбидах Me_7C_3 или границах зерен, а при повышении скорости охлаждения – в объеме зерна.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Влияние хрома на электронную структуру и магнитные свойства цементита / Н. И. Медведева, И. Р. Шеин, М. А. Коняева, А. Л. Ивановский // Физика металлов и металловедение. – 2008. – Т. 105, № 6. – С. 602–607.
2. Бунин, К. П. Основы металлографии чугуна / К. П. Бунин, Я. Н. Малиночка, Ю. Н. Таран. – Москва : Металлургия, 1969. – 416 с.
3. Воронков, Б. В. Комплексно-легированные белые износостойкие чугуны / Б. В. Воронков, В. М. Колокольцев, Е. В. Петроченко. – Челябинск : РЕКПОЛ, 2005. – 178 с.
4. Гарбер, М. Е. Износостойкие белые чугуны / М. Е. Гарбер. – Москва : Машиностроение, 2010. – 280 с.
5. Гудремон, Э. Специальные стали / Э. Гудремон. – Москва : Металлургия, 1966. – Т. 1. – 736 с.
6. Жуков, А. А. Псевдогексагональный карбид Fe_7C_3 и эвтектика Fe_3C - Fe_7C_3 в системе Fe-C / А. А. Жуков // Изв. Акад. наук СССР. Металлы. – 1973. – № 1. – С. 181–183.
7. Киффер, Р. Твердые материалы : [пер. с нем.] / Р. Киффер, Ф. Бенезовский. – Москва : Металлургия, 1968. – 384 с.
8. Коняева, М. А. Электронная структура, магнитные свойства и стабильность бинарных и тройных карбидов $(Fe,Cr)_3C$ и $(Fe,Cr)_7C_3$ / М. А. Коняева, Н. И. Медведева // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, вып. 10. – С. 1965–1969.
9. Косолапова, Т. Я. Карбиды / Т. Я. Косолапова. – Москва : Металлургия, 1968. – 300 с.
10. Лахтин, Ю. М. Металловедение и термическая обработка металлов / Ю. М. Лахтин. – Москва : Металлургия, 1983. – 360 с.
11. Металловедение и термическая обработка стали : справочник / Под ред. М. Л. Бернштейна, А. Г. Рахштадта. – Москва : Металлургиздат, 1961. – Т. 1. – 747 с.
12. Нетребко, В. В. Влияние марганца на структуру высокохромистых чугунов / В. В. Нетребко

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

- // Вісн. Дніпропетр. нац. ун-ту залізн. трансп. ім. акад. В. Лазаряна. – Дніпропетровськ, 2012. – Вип. 42. – С. 167–169.
13. Нетребко, В. В. Влияние химического состава высокохромистых чугунов на обрабатываемость резанием / В. В. Нетребко // Наука та прогрес транспорту. – 2016. – № 1 (61). – С. 122–130. doi: 10.15802/stp2016/61015.
 14. 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.
 15. Самсонов, Г. В. Твердые соединения тугоплавких металлов / Г. В. Самсонов. – Москва : Металлургиздат, 1957. – 388 с.
 16. Триботехнические свойства высокохромистых сплавов в литом и термообработанном состоянии / М. В. Киндрачук, В. З. Куцова, М. А. Ковзель [и др.] // Проблеми трибології. – 2012. – № 2. – С. 58–63.
 17. Холлек, Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов : справочник / Х. Холлек. – Москва : Металлургия, 1988. – 319 с.
 18. Циммерман, Р. Металлургия и материаловедение : справочник / Р. Циммерман, К. Гюнтер. – Москва : Металлургия, 1982. – 480 с.
 19. Цыпин, И. И. Белые износостойкие чугуны. Структура и свойства / И. И. Цыпин. – Москва : Металлургия, 1983. – 176 с.
 20. Чейлях, А. П. Экономнолегированные метастабильные сплавы и упрочняющие технологии / А. П. Чейлях. – Харьков : ННЦ ХФТИ, 2003. – 212 с.
 21. Analysis of the Structure and Abrasive Wear Resistance of White Cast Iron With Precipitates of Carbides / D. Kopyciński, M. Kawalec, A. Szczęśny [et al.] // Archives of Metallurgy and Materials. – 2013. – Vol. 58. – Iss. 3. – P. 973–976. doi: 10.2478/amm-2013-0113.
 22. Belikov, S. Manganese influence on chromium distribution in high-chromium cast iron / S. Belikov, I. Volchok, V. Netrebko // Archives of Metallurgy and Materials. – 2013. – Vol. 58. – Iss. 3. – P. 895–897. doi: 10.2478/amm-2013-0095.
 23. Gierek, A. Zeliwo stopowe jako tworzywo konstrukcyjne / A. Gierek, L. Bajka. – Katowice : Slask, 1976. – 230 p.

В. В. НЕТРЕБКО^{1*}

^{1*}Каф. «Обладнання та технологія зварювального виробництва», Запорізький національний технічний університет, вул. Жуковського, 64, Запоріжжя, Україна, 69063, тел. +38 (050) 486 27 40, ел. пошта olgavvn@mail.ru, ORCID 0000-0003-3283-0116

ДО ПИТАННЯ УТВОРЕННЯ КАРБІДІВ Fe_3C ТА Fe_7C_3 У ВИСОКОХРОМИСТИХ ЧАВУНАХ

Мета. У дослідженні повинен бути проведений аналіз умов формування, трансформації та систематизації карбідних фаз, що утворюються в системі Fe – C – Cr. **Методика.** Переведення вмісту елементів із масових відсотків у атомні відсотки та навпаки виконували за стандартною методикою. Для виявлення структурних складових та травлення карбідів застосовували розчин Марбле. Досліджували чавун 300X28H2 в стані литва без термічної обробки та після ізотермічної витримки при 1050 °C протягом 4,5 годин із наступною нормалізацією. **Результати.** Ізотермічні діаграми стану системи Fe – C – Cr не передбачають існування карбіду Fe_7C_3 , легованого хромом, але існують ствердження про існування хромистих карбідів, які містять 24...37,6 % хрому, що перевищує його максимальну розчинність у цементиті, але недостатньо для формування Cr_7C_3 . Аналіз вмісту хрому та вуглецю в карбідних фазах, які утворюються у високохромистих чавунах, дозволив довести утворення карбіду Fe_7C_3 , стабілізованого хромом. Оцінювання карбідної фази за хімічним складом у масових відсотках не дозволяє достатньо вірно визначити основний карбідоутворюючий елемент. Наведено, що при поступовому збільшенні концентрації хрому в карбідах масова частка вуглецю збільшується. Визначені межі існування карбідів різного типу в залежності від вмісту в них вуглецю та хрому. Максимальний вміст хрому в карбіді $(Fe, Cr)_7C_3$ складає 44,0 %. Утворення легованого цементиту відбувається на існуючих карбідах Me_7C_3 або межах зерен, а при збільшенні швидкості охолодження – в об'ємі зерен. Цей процес є термодинамічно невідворотним, що пов'язано зі зниженням розчинності вуглецю у фериті або аустеніті при температурі, коли можлива лише дифузія вуглецю, а дифузія хрому майже відсутня. При великих концентраціях хрому формується карбід Fe_7C_3 , який завдяки дифузії хрому трансформується у карбід Cr_7C_3 . **Наукова новизна.** Автором побудована модель пошарової структури карбідів, які утворюються з рідини в системі Fe – C – Cr. Запропонована ідентифікація карбідної фази, виходячи з концентрації елементів у атомних відсотках. Побудована модель

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

зміни вмісту вуглецю в карбідах різного типу в залежності від концентрації хрому. **Практична значимість.** Запропонована система класифікації карбідів та модель їх будови дозволить оптимізувати склад чавунів та режими термічної обробки для різних умов експлуатації.

Ключові слова: чавун; легування; карбіди заліза; хромисті карбіди; побудова; систематизація

V. V. NETREBKO^{1*}

^{1*}Dep. «Equipment and Technology of Welding Production», Zaporizhzhia National Technical University, Zhukovskiy St., 64, Zaporizhzhia, Ukraine, 69063, tel. +38 (050) 486 27 40, e-mail olgavn@mail.ru, ORCID 0000-0003-3283-0116

ABOUT THE ISSUE OF CARBIDES Fe_3C AND Fe_7C_3 FORMATION IN HIGH-CHROMIUM CAST IRONS

Purpose. This article analyzes the formation conditions, transformation and systematization of carbide phases formed in the system Fe – C – Cr. **Methodology.** Conversion of the elements' content from mass % into atomic % and vice versa was carried out using standard methods. In order to identify the structural components and etching of carbides the Marble etchant was applied. Cast iron 300X28H2 in cast state without heat treatment and after isothermal holding at 1050 °C during 4.5 hours with further normalization was studied. **Findings.** Isothermal state diagrams of the Fe–C–Cr system don't take into account the existence of Fe_7C_3 carbide alloyed with chromium. But there is evidence of the existence of chromic carbides containing 24...37.6 % of chromium, which exceeds its maximum solubility in cementite, but is not enough to form Cr_7C_3 . Analysis of chromium and carbon content in carbide phases which are formed in high-chromium cast irons allowed to substantiate the formation of Fe_7C_3 carbide, stabilized with chromium. Assessment of the carbide phase by chemical composition in mass percent doesn't allow determining the main carbide-forming element with sufficient accuracy. It is shown that with the increase of chromium concentration in carbides, mass content of carbon increases. Areas of existence of carbides of different types depending on carbon and chromium content in them were determined. Maximum content of chromium in the carbide $(Fe, Cr)_7C_3$ is 44.0 %. Allocation of alloyed cementite occurs on the present carbides Me_7C_3 or grain boundaries, and with the increase of cooling rate – in the grain volume. This process is thermodynamically inevitable due to the decrease of carbon solubility in ferrite or austenite at temperatures when chromium diffusion is impeded, and only carbon diffusion is possible. At high chromium concentrations carbide Fe_7C_3 is formed, which transforms into Cr_7C_3 carbide as chromium diffusion takes place. **Originality.** The model of laminated structure of carbides, formed out of the liquid phase in the system Fe–C–Cr was built. The identification of the carbide phase based on the elements' concentration in atomic percent was suggested. The model of the change of carbon content in carbides of different types depending on chromium concentration was built. **Practical value.** The suggested system of carbide classification and their structural model allows optimizing the cast irons' composition and heat treatment modes for different exploitation conditions.

Key words: cast iron; alloying; carbides of iron; chromic carbides; structure; systematization

REFERENCES

1. Medvedeva N.I., Shein I.R., Konyayeva M.A., Ivanovskiy A.L. Vliyaniye khroma na elektronnyuyu strukturu i magnitnyye svoystva tsementita [Chromium influence on the electronic structure and magnetic properties of cementite]. *Fizika metallov i metallovedeniye – Physics of Metals and Metal Science*, 2008, vol. 105, no. 6, pp. 602-607.
2. Bunin K.P., Malinochka Ya.N., Taran Yu.N. *Osnovy metallografii chuguna* [Foundations of cast iron metallography]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1969. 416 p.
3. Voronkov B.V., Kolokoltsev V.M., Petrochenko Ye.V. *Kompleksno-legirovannyye belyye iznosostoykiye chuguny* [Complex-alloyed white wear resistant cast irons]. Chelyabinsk, REKPOL Publ., 2005. 178 p.
4. Garber M.Ye. *Iznosostoykiye belyye chuguny* [Wear resistant white cast irons]. Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 2010. 280 p.
5. Gudremon E. *Spetsialnyye stali. T. 1* [Special steels. Vol. 1]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1966. 736 p.
6. Zhukov A.A. Psevdoheksagonalnyy karbid Fe_7C_3 i evtetika Fe_3C - Fe_7C_3 v sisteme Fe-C [Pseudo hexagonal carbide and eutectic Fe_3C - Fe_7C_3 in the Fe-C system]. *Izvestiya Akademii nauk SSSR. Metally – Bulletin of the USSR Science Academy. Metals*, 1973, no. 1, pp. 181-183.
7. Kiffer R., Benzovskiy F. *Tverdyye materialy* [Solid materials]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1984. 384 p.

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

8. Konyaeva M.A., Medvedeva N.I. Elektronnaya struktura, magnitnyye svoystva i stabilnost binarnykh i troynnykh karbidov (Fe,Cr)₃C i (Fe,Cr)₇C₃ [Electronic structure, magnetic properties and the stability of binary and triple carbides]. *Fizika tverdogo tela – Physics of the Solid Body*, 2009, vol. 51, issue 10, pp. 1965-1969.
9. Kosolapova T.Ya. *Karbidy* [Carbides]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1968. 300 p.
10. Lakhtin Yu.M. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov* [Metal science and heat treatment of metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1983. 360 p.
11. Bernshteyn M.L., Rakhshadt A.G. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka stali. Spravochnik. T.1* [Metal science and heat treatment of steel. Reference book. Vol. 1]. Moscow, Metallurgizdat Publ., 1961. 747 p.
12. Netrebko V.V. Vliyaniye margantsa na strukturu vysokokhromistykh chugunov [The influence of manganese for structure of high-chromium white cast iron]. *Visnyk Dnipropetrovskoho natsionalnoho universytetu zaliznichnoho transportu imeni akademika V. Lazariana* [Bulletin of Dnipropetrovsk National University of Railway Transport named after Academician V. Lazaryan], 2012, issue 42, pp. 167-169.
13. Netrebko V.V. Vliyaniye khimicheskogo sostava vysokokhromistykh chugunov na obrabatyvayemost rezaniyem [The influence of chemical composition of high-chromium cast irons on the machinability]. *Nauka ta prohres transportu – Science and Transport Progress*, 2016, no. 1, pp. 122-130. doi: 10.15802/stp2016/61015.
14. Netrebko V.V. Osobennosti protsessov obrazovaniya karbidov i raspredeleniya Cr, Mn i Ni v belykh chugunakh [Peculiarities of carbide formation and distribution of Cr, Mn and Ni in white cast irons]. *Litye i metallurgiya – Foundry and Metallurgy*, 2015, no. 3, pp. 40-46.
15. Samsonov G.V. *Tverdyye soyedineniya tugoplavkikh metallov* [Solid compounds of infusible metals]. Moscow, Metallurgizdat Publ., 1957. 388 p.
16. Kindrachuk M.V., Kutsova V.Z., Kovzel M.A., Grebeneva A.V., Danilov A.P., Khlevna Yu.L. Tribotekhnicheskiye svoystva vysokokhromistykh splavov v litom i termoobrabotannom sostoyanii [Tribological properties of high-chromium alloys in cast and heat treated condition]. *Problemy trybolohii – Tribology Problems*, 2012, no. 2, pp. 58-63.
17. Khollek Kh. *Dvoynnye i troynnye karbidnyye i nitridnyye sistemy perekhodnykh metallov* [Double and triple carbide and nitride systems of transitive metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1988. 319 p.
18. Tsimmerman R., Gyunter K. *Metallurgiya i materialovedeniye* [Metallurgy and material science]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1982. 480 p.
19. Tsypin I.I. *Belyye iznosostoykiye chuguny. Struktura i svoystva* [White wear resistant cast irons. Structure and properties]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1983. 176 p.
20. Cheylyakh A.P. *Ekonomnolegirovannyye metastabilnyye splavy i uprochnyayushchiye tekhnologii* [Economically alloyed metastable alloys and reinforcement technologies]. Kharkov, Natsionalnyy nauchnyy tsentr. Kharkovskiy fiziko-tekhnicheskyy institut Publ., 2003. 212 p.
21. Kopyciński D., Kawalec M., Szczęśny A., Gilewski R., Piasny S. Analysis of the Structure and Abrasive Wear Resistance of White Cast Iron With Precipitates of Carbides. *Archives of Metallurgy and Materials*, 2013, vol. 58, issue 3, pp. 973-976. doi: 10.2478/amm-2013-0113.
22. Belikov S., Volchok I., Netrebko V. Manganese influence on chromium distribution in high-chromium cast iron. *Archives of Metallurgy and Materials*, 2013, vol. 58, issue 3, pp. 895-897. doi: 10.2478/amm-2013-0095.
23. Gierak A., Bajka L. *Zeliwo stopowe jako tworzywo konstrukcyjne* [Cast iron alloy as a structural material]. Katowice, Slask Publ., 1976. 230 p.

Статья рекомендована к публикации д.т.н., проф. А. А. Митяевым (Украина); д.т.н., проф. И. А. Вакуленко (Украина)

Поступила в редколлегию: 03.02.2016

Принята к печати: 28.05.2016