

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ И СВОЙСТВА ВЫСОКОХРОМИСТЫХ ЧУГУНОВ**Волчок И. П., Нетребко В. В.**

Установлено, что твердость чугуна и распределение хрома, марганца и никеля между структурными составляющими зависят от общего содержания хрома в чугуне, вида термической обработки и количества легирующих элементов. Ликвационные процессы, связанные с выделением карбидов из твердого раствора, максимально проявляются в околокарбидных зонах, наиболее обедненных хромом. Термическая обработка чугунов, содержащих до 18 % Cr, в которых карбидная фаза была представлена карбидами Me_3C и Me_7C_3 , способствовала повышению содержания хрома в зонах около карбидов, за счет гомогенизации. В чугунах, с большим количеством хрома образовывались карбиды $Me_{23}C_6$, что приводило к снижению концентрации хрома в околокарбидных зонах. Максимальная твердость 63...64 HRC достигалась у чугунов, содержащих 0,77% Mn, 3,1 % C и 2,1 % Ni при 30,7 % Cr после нормализации от 1050 °C с выдержкой 4,5ч, а минимальная твердость 29...30 HRC была получена при 11,4 % Cr после отжига при 720 °C. В чугунах, содержащих 2,5% C, 1,7% Mn и 1,6% Ni, отжиг при 720 °C повышал твердость, при содержании хрома свыше 16%. Полученные результаты позволяют рекомендовать отжиг при 720 °C для чугунов, эксплуатируемых в условиях воздействия коррозионной среды. Нормализация от 1050 °C с выдержкой 4,5ч рекомендуется для высокохромистых чугунов, легированных Mn и Ni, эксплуатируемых в условиях абразивного изнашивания.

Встановлено, що твердість чавуну і розподіл хрому, марганцю та нікелю поміж структурними складовими залежать від загального вмісту хрому, типу термічної обробки та кількості легуючих елементів. Ліквацийні процеси, які обумовлені утворенням карбідів з твердого розчину, максимально виявляються в зонах біля карбідів, що найбільше збіднені хромом. Термічна обробка чавунів, які містили до 18% Cr, в яких карбідна фаза складалась з карбідів Me_3C та Me_7C_3 , підвищувала вміст хрому в зонах біля карбідів, за рахунок гомогенізації. В чавунах з більшим вмістом хрому утворювались карбіди $Me_{23}C_6$, що призводило до зниження концентрації хрому в зонах біля карбідів. Максимальна твердість 63...64 HRC була у чавунів, які містили 0,77% Mn, 3,1 % C и 2,1 % Ni при 30,7 % Cr після нормалізації від 1050 °C з витримкою 4,5г, а мінімальна 29...30 HRC була у чавунів з 11,4 % Cr після відпалу при 720 °C. В чавунах, які містили 2,5% C, 1,7% Mn и 1,4% Ni, відпал при 720 °C підвищував твердість при вмісту хрому до 16%. Отримані результати дозволяють рекомендувати відпал при 720 °C для чавунів, які будуть експлуатуватись в умовах впливу корозійного середовища. Нормалізація від 1050 °C з витримкою 4,5г рекомендована для високо хромистих чавунів, легованих Mn и Ni, які будуть використовуватись в умовах абразивного зношування.

It has been established that cast iron's hardness and distribution of chromium, manganese and nickel between structural components depend on the total chromium content in the cast iron, heat treatment type and amount of alloying elements. Segregation processes related to carbides' allocation from the solid solution are developed maximally in the near-carbide zones which are depleted mostly by chromium. Heat treatment of cast irons containing up to 18% Cr, in which the carbide phase had been represented by the carbides Me_3C and Me_7C_3 , promoted increasing of chromium content in the zones near carbides, due to homogenization. Carbides $Me_{23}C_6$ were formed in cast irons with high chromium content which lead to the chromium concentration decrease in the near-carbide zones. Maximum hardness 63...64 HRC was obtained for the cast irons containing 0.77% Mn, 3.1 % C и 2.1 % Ni at 30.7 % Cr after normalization from 1050 °C with holding time 4.5 hours; and the minimum hardness 29...30 HRC was obtained at 11.4 % Cr after annealing at 720 °C. Annealing at 720 °C increased the hardness when the chromium content was higher than 16% for the cast irons containing 2.5% C, 1.7% Mn and 1.6% Ni. The obtained results allow to recommend annealing at 720 °C for cast irons operating in conditions of corrosive medium environment. Normalization from 1050 °C with holding time 4.5 hours is recommended for high-chromium cast irons alloyed with Mn and Ni operating in conditions of abrasive wear.

Волчок И. П.

д-р техн. наук, проф. ЗНТУ
tmzntu@gmail.com

Нетребко В. В.

канд. техн. наук, доц. ЗНТУ
olgavn@mail.ru

ЗНТУ – Запорожский национальный технический университет, г. Запорожье.

УДК.669.15

Волчок И. П., Нетребко В. В.**ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ
И СВОЙСТВА ВЫСОКОХРОМИСТЫХ ЧУГУНОВ**

Белые Cr-Mn-Ni чугуны применяются для деталей, работающих в условиях абразивного изнашивания и изнашивания в коррозионных средах. Чугуны для деталей, эксплуатируемых в условиях гидроабразивного изнашивания в коррозионной среде, должны обладать одновременно как износостойкими, так и антикоррозионными свойствами. Для обеспечения коррозионной стойкости содержание хрома в металлической основе должно быть не менее 12,5 % [1, 2]. Хром, содержащийся в чугуне, распределяется между структурными составляющими (карбидами и металлической основой). Хром образует высокохромистые карбиды, обладающие высокой твердостью, при этом его содержание в металлической основе снижается, что ухудшает коррозионную стойкость чугуна. 1 % С может связывать от 6 до 16% хрома в зависимости от типа образующихся карбидов [3]. Содержание карбидов в этих чугунах находится в пределах от 10 до 50 % [3–6].

В зависимости от содержания хрома и углерода в белых чугунах образуются карбиды Me_3C , Me_7C_3 и $Me_{23}C_6$. Количество и тип карбида определяют износостойкие свойства чугунов. Легирование цементита хромом повышает его микротвердость, однако она значительно ниже, чем у карбидов хрома [4, 6]. Поэтому, в износостойких чугунах должны преобладать карбиды $(Cr,Fe)_7C_3$ или $(Cr,Fe)_{23}C_6$. Образование высокохромистых карбидов снижает содержание хрома в металлической основе и отрицательно сказывается на коррозионной стойкости сплава. Хром, связанный в карбиды, не участвует в легировании металлической основы. Увеличение растворимости углерода в металлической основе вызывает растворение карбидов и соответственно повышает концентрацию хрома в основе.

Металлическая основа может состоять из феррита, мартенсита, аустенита или их сочетаний в различных соотношениях. Основное назначение металлической основы состоит в надежном закреплении карбидов, сопротивлении абразивному изнашиванию, а также к воздействию коррозионной среды. Легирование высокохромистых чугунов марганцем и никелем для повышения эксплуатационных свойств оказывает влияние на металлическую основу и растворимость в ней углерода. Никель является аустенитообразующим элементом, повышающим вязкость разрушения и коррозионную стойкость. Марганец – как карбидообразующим, так и аустенитообразующим элементом, стабилизирующим аустенит. Марганец, связанный в карбиды, не влияет на свойства металлической основы.

В процессе кристаллизации и охлаждения отливки в литейной форме образуются неравновесные структуры. При термической обработке литья происходит перераспределение элементов, атомы хрома замещают атомы марганца и железа в карбидах [7–9], при этом концентрация марганца в металлической основе повышается, что изменяет температуру γ - α превращения. Данный процесс увеличивает неравномерность распределения хрома и марганца в металлической основе. В зонах около карбидов концентрация хрома понижается, а марганца и железа повышается. Понижение содержания хрома менее 12% вызывает появление питтинговой или межкристаллитной коррозии. Таким образом, термическая обработка для придания необходимых эксплуатационных и технологических свойств высокохромистым чугунам может существенно понизить содержание хрома в основе, что негативно повлияет на коррозионные свойства сплава.

ГОСТ 7769-82 [10] рекомендует следующие виды термической обработки:

- нормализация для повышения твердости: нагрев 1050–1100 °С, выдержка – 1–2ч, охлаждение на воздухе (высокохромистые износостойкие чугуны);

- гомогенизирующая выдержка с нормализацией для снижения магнитной проницаемости, твердости, а также повышения пластичности и прочности: нагрев 980–1040 °С, выдержка – 4–6 ч, охлаждение на воздухе (высоколегированные чугуны марганцовистые и никелевые исключая марки ЧН4Х2 и ЧГ7Х4);

- отжиг и высокий отпуск для снижения твердости и улучшения обрабатываемости: нагрев 690–750 °С, выдержка – 6–12 ч, охлаждение с печью (высоколегированные чугуны).

Рекомендации стандарта являются общими и не учитывают специфику систем легирования чугунов и условия их эксплуатации. При выборе режимов термической обработки чугунов следует учитывать влияние легирующих элементов на положение точек S и E диаграммы Fe-C как по шкале температуры так и по шкале концентрации углерода. В процессе термической обработки чугунов основное воздействие оказывается на металлическую основу, поэтому следует учитывать факторы: наличие фазовых превращений и характер их протекания; смещение критических температур; количество легирующих элементов, связанных в карбиды; изменение растворимости углерода в основе и др. Исследования [11–14] носят рекомендации для конкретных сплавов.

В целом, литературные данные не позволяют объективно оценить влияние легирующих элементов и термической обработки на процессы распределения хрома и марганца при термической обработке, а так же свойства белых Cr-Mn-Ni чугунов.

Целью работы является изучение влияния термической обработки на распределение легирующих элементов между структурными составляющими (карбидами и основой) и твердость высокохромистого чугуна.

Материал и методики исследований. Исследовались высокохромистые чугуны, легированные марганцем и никелем (табл.1).

Таблица 1

Химический состав чугунов (масс. %)

Составы	Содержание элементов в сплавах, масс. %				
	C	Cr	Mn	Ni	Si
Состав 1	3,08	11,43...30,68	0,77	2,11	1,07
Состав 2	2,51	11,17...25,62	1,74	1,38	0,98

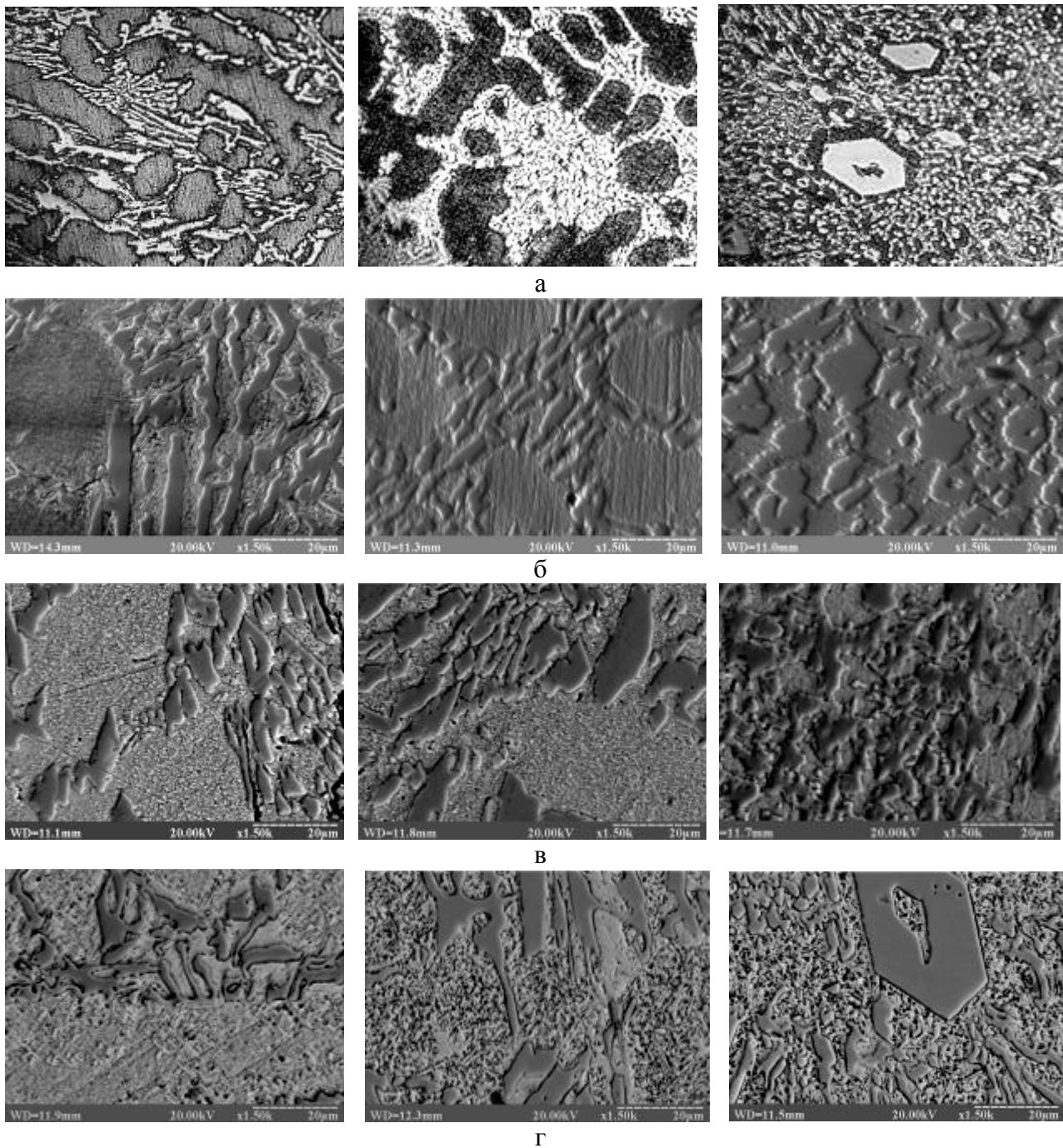
Литые образцы (состояние 1) подвергались термической обработке:

- нагрев 720 °С, выдержка – 9ч, охлаждение с печью (состояние 2);
- нагрев 1050 °С, выдержка – 1,5ч, охлаждение на воздухе (состояние 3);
- нагрев 1050 °С, выдержка – 4,5ч, охлаждение на воздухе (состояние 4).

Для выявления структурных составляющих применяли травитель Марбле. После травления α - фаза имела черный цвет, а γ - фаза – светлый. Анализ структуры исследуемых сплавов выполняли на оптических микроскопах МИМ-8 и Sigeta MM-700 при увеличении 100...400. Химический состав фаз определяли на микроскопе РЕМ 106И. Состав основы определяли в локальных точках на расстоянии 1,5...20мкм от карбидов. Неравномерность содержания хрома определяли как разность максимальной и минимальной концентрации по формуле: $\Delta Cr, \% = Cr_{max} - Cr_{min}$

Анализ полученных результатов. Структура исследуемых чугунов состояла из легированной металлической основы и карбидов. Металлическая основа, в зависимости от количества Cr, Mn, Ni изменялась от ферритной до аустенитной. В зависимости от содержания углерода и хрома в чугунах наблюдались карбиды $(Fe, Cr, Mn)_3C$, $(Cr, Fe, Mn)_7C_3$, $(Cr, Fe, Mn)_{23}C_6$. Повышение содержания хрома или снижение содержания углерода в чугуне приводило к трансформации карбидов в ряду $Me_3C \rightarrow Me_7C_3 \rightarrow Me_{23}C_6$.

В процессе кристаллизации формировались неравновесные фазы. По мере увеличения количества углерода или хрома увеличивалось количество карбидов (рис.1, рис.2). Увеличение количества карбидов связано с замещением карбидов $(Cr, Fe, Mn)_7C_3$ карбидами $(Fe, Cr, Mn)_3C$ или $(Cr, Fe, Mn)_{23}C_6$.



15,07% Cr

23,12% Cr

30,68% Cr

Рис. 1 Структуры чугунов, содержащие 3,08% C; 0,77% Mn; 2,11% Ni (состав 1):

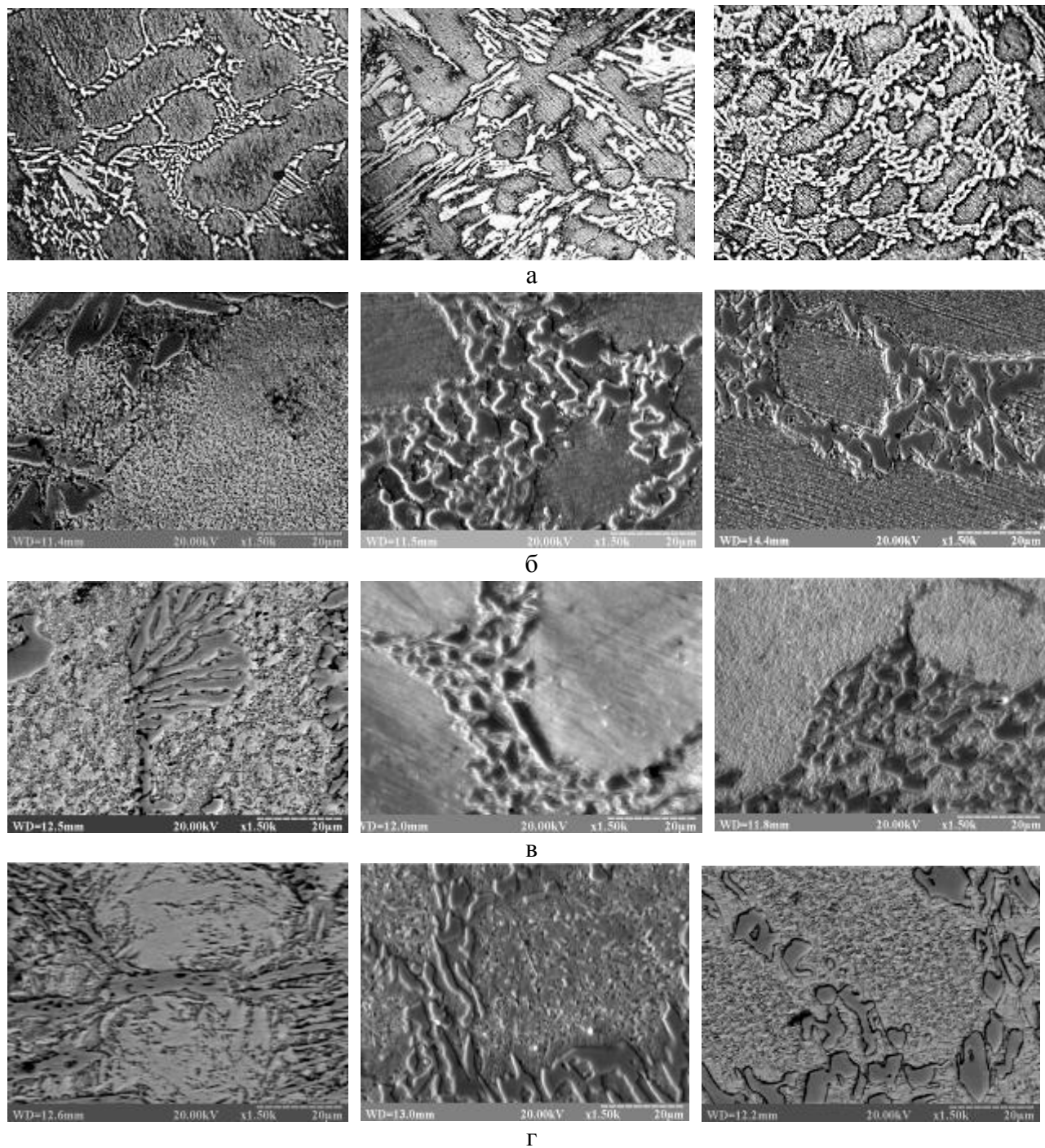
а – в литом состоянии, x400; б – в литом состоянии, x1500; в – отжиг 720 °С, x1500; г – нормализация от 1050 °С при выдержке 4,5ч, x1500

Увеличение содержания углерода до 3,08% и хрома до 30,68% вызывало появление эвтектических карбидов $(Cr,Fe,Mn)_7C_3$ (рис.1). Образовавшиеся структуры имели неравновесный химический состав, что связано со спецификой кристаллизации и охлаждения отливки в форме. В составе эвтектических карбидов присутствовали кремний до 0,5% и никель до 0,2%.

В процессе остывания в аустените снижалась растворимость углерода. Это вызывало образование карбидов в твердом растворе. Большое количество легирующих атомов затрудняло протекание диффузионных процессов в металлической основе, при постоянно снижающейся температуре. Это способствовало образованию карбидов с неравновесным химическим составом с металлической основой, а также к образованию околокарбидных зон, обед-

ненных хромом. Концентрация хрома в центре зерна была больше, чем внутри эвтектических колоний и околокарбидных зонах. Кроме этого затруднялось замещение атомов никеля, кремния и железа, входящих в карбиды, на атомы хрома и марганца, имеющих большее химическое сродство к углероду.

В чугунах, содержащих 2,51 % С и 11,2...18 % хрома, наблюдались карбиды Me_3C и Me_7C_3 . При увеличении содержания хрома более 18 %, образовывались только карбиды $(Cr,Fe,Mn)_7C_3$ (рис. 2 а, б).



11,17% Cr

18,31% Cr

25,62% Cr

Рис.2 Структура чугунов состава: 2,51% С; 1,74% Mn; 1,38% Ni (состав 2):

а – в литом состоянии, x400; б – в литом состоянии, x1500; в – отжиг 720 °С x1500;
г – нормализация от 1050 °С при выдержке 4,5ч, x1500

В процессе термической обработки, в результате диффузионных процессов, происходило образование равновесных химических составов карбидов с металлической основы. Содержание хрома в карбидах увеличивалось по мере повышения температуры обработки, а также при увеличении содержания хрома в чугунах (рис. 3).

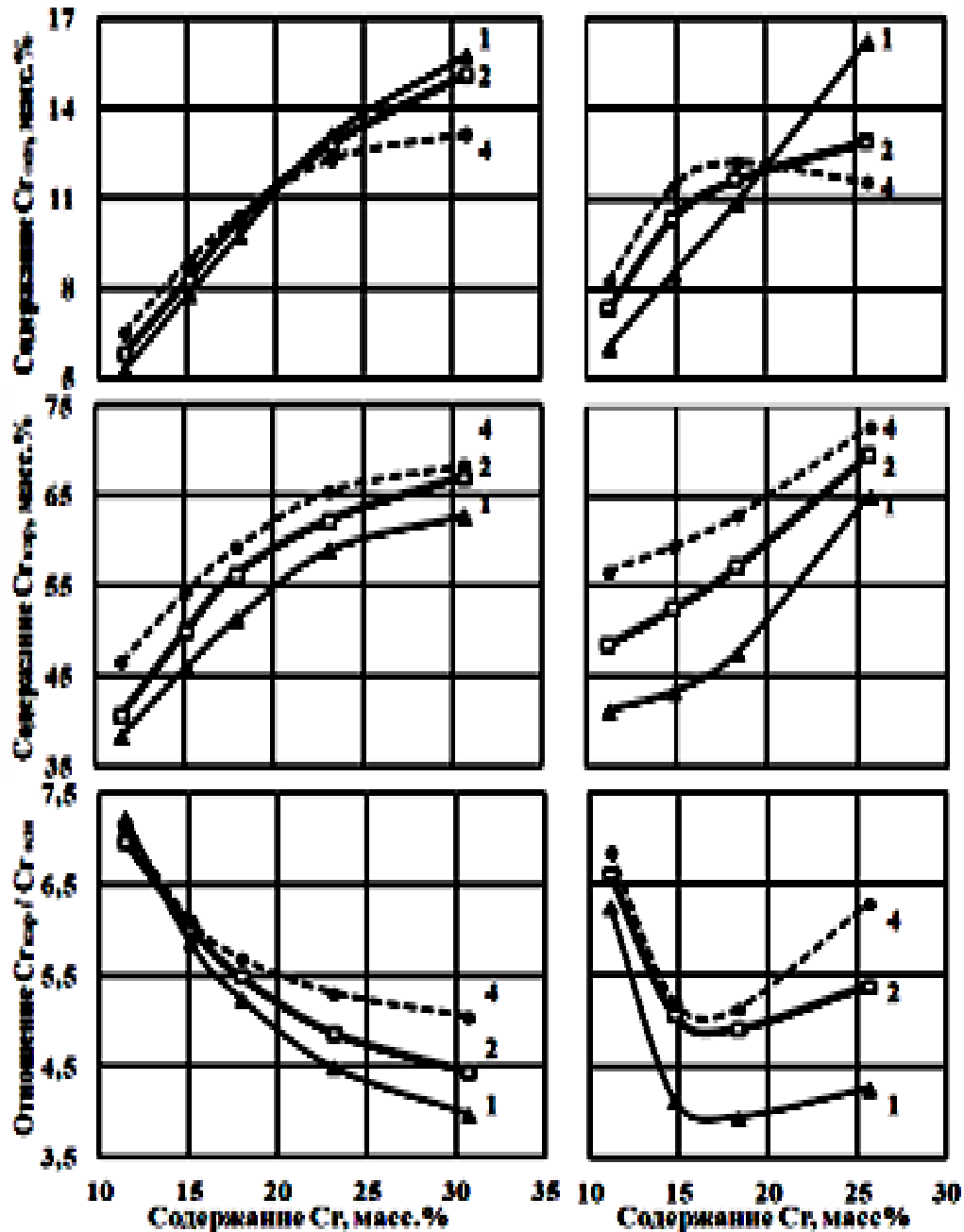


Рис. 3. Зависимость содержания $Cr_{осн}$, $Cr_{кар}$ и отношения $Cr_{кар}/Cr_{осн}$ от содержания хрома в чугунах и термической обработки:

а – 3,08 % С; 0,77 % Мп; 2,11 % Ni (состав 1); б – 2,51 % С; 1,74 % Мп; 1,38 % Ni (состав 2); 1 – литое состояние; 2 – отжиг при 720 °С, выдержка 9ч.; 4 – нормализация от 1050 °С, выдержка 4,5ч

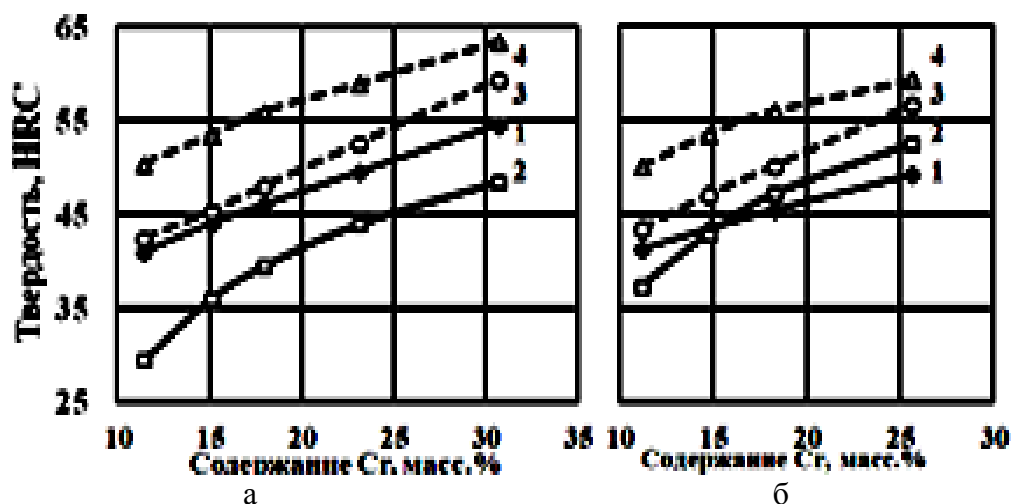


Рис. 4. Зависимость содержания $Cr_{осн}$, $Cr_{кар}$ и отношения $Cr_{кар}/Cr_{осн}$ от содержания хрома в чугунах и термической обработки:

а – 3,08 % С; 0,77 % Мп; 2,11 % Ni (состав 1); б – 2,51 % С; 1,74 % Мп; 1,38 % Ni (состав 2); 1 – Литое состояние; 2 – Отжиг при 720 °С выдержка 9ч.; 3 – Нормализация от 1050 °С, выдержка 1,5ч.; 4 – нормализация от 1050 °С, выдержка 4,5ч.

После термической обработки в составе карбидов отсутствовали кремний и никель.

После отжига при 720 °С в металлической основе чугунов практически отсутствовали выделения вторичных карбидов (рис. 2в, 3в). В процессе изотермической выдержки в течение 9 часов и охлаждения образцов с печью наблюдался процесс гомогенизации металлической основы внутри колоний эвтектических карбидов и зонах около карбидов. Выравнивание химического состава металлической основы уменьшило внутренние напряжения, что сопровождалось снижением твердости (рис. 4). Однако в чугунах, содержащих 2,51 % С при содержании хрома свыше 16 %, в процессе изотермической выдержки, карбиды $(Cr,Fe,Mn)_7C_3$ начинали частично трансформироваться в карбиды $(Cr,Fe,Mn)_{23}C_6$, что привело к увеличению количества карбидов и снижению содержания хрома в металлической основе. Данная трансформация подтверждается изменением соотношения $Cr_{кар}/Cr_{осн}$ (рис.3). Увеличение содержания карбидов вызвало возрастание твердости (рис. 4, а).

При нагреве до 1050 °С и выдержке в течение 4,5 часов в металлической основе чугунов наблюдалось $\alpha - \gamma$ превращение вызвавшее увеличение растворимости углерода в металлической основе, и соответственно частичное растворение карбидов. В карбидах протекали процессы замещения атомов железа и марганца атомами хрома. Содержание хрома в карбидах росло, а в металлической основе снижалось (рис. 3).

В процессе нормализации от 1050 °С произошло $\gamma - \alpha$ превращение. Снижение растворимости углерода в γ и $\alpha -$ фазе вызвало образование мелкодисперсных карбидов (рис. 1, г, рис. 2, г). Образование этих карбидов вызвало повышение твердости во всех составах исследуемых чугунов (рис. 4).

В чугунах содержащих 0,77 % Мп, в литом состоянии, коэффициент распределения марганца между карбидами и основой составлял 0,8...0,35 (по мере увеличения содержания хрома). Коэффициент распределения марганца после выдержки при 720 °С в течение 9ч составлял 0,43...0 (по мере увеличения содержания хрома). После нормализации с выдержкой 4,5ч коэффициент распределения марганца составил 0,36...0 (по мере увеличения содержания хрома).

В чугунах содержащих 1,74 % Мп, в литом состоянии, коэффициент распределения марганца составлял 1,65...0,6 (по мере увеличения содержания хрома). Коэффициент распределения марганца после выдержки при 720 °С в течение 9ч составлял 1,49...0,13 (по мере увеличения содержания хрома). После нормализации с выдержкой 4,5 ч коэффициент распределения составил 1,24...0,1 (по мере увеличения содержания хрома).

При низких содержаниях хрома в чугунах присутствуют карбиды $(\text{Fe,Cr,Mn})_3\text{C}$, в которых марганец в значительной степени замещает атомы железа. По мере увеличения содержания хрома, в литом состоянии образовывались карбиды $(\text{Cr,Fe,Mn})_7\text{C}_3$ и $(\text{Cr,Fe,Mn})_{23}\text{C}_6$ с меньшим содержанием железа и соответственно меньшим содержанием марганца замещающего железо.

Замещение хромом марганца в карбидах снижало содержание хрома в металлической основе и соответственно увеличивало содержание марганца в ней, что оказало влияние на температуру α - γ превращения.

Таким образом, в процессе термической обработки, за счет перераспределения элементов, происходило α - γ превращение железа и появление закалочных структур после охлаждения.

ВЫВОДЫ

1. В процессе термической обработки чугунов в системе легирования Cr-Mn-Ni, вследствие перераспределения элементов между карбидами и металлической основой, изменяется температура α - γ превращения, что приводит к появлению закалочных структур и образованию мелкодисперсных карбидов Me_3C .

2. Результаты исследований показали, что отжиг при 720 °С снижает твердость высокохромистых чугунов, содержащих 3,1% С, если отсутствуют процессы трансформации карбидов и α - γ превращения. Данный режим термической обработки рекомендуется для чугунов, эксплуатируемых в коррозионных средах.

3. Нормализация от 1050 °С повышает твердость высокохромистых чугунов, но снижает содержание хрома в металлической основе. Она может применяться для деталей, эксплуатируемых в условиях абразивного износа.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гудремон Э. Специальные стали. Т. 1. / Э. Гудремон. – М. : Металлургия, 1966. – 736 с.
2. Структурно и неструктурно чувствительные свойства хромистых чугунов / А. А. Кириллов [и др.] // Черные металлы. – 2007. – № 9 – С. 7–13.
3. Gierek A. Zeliwo stopowe jako tworzywo konstrukcyjne / A. Gierek, L. Bajka. – Katowice : Slask, 1976. – 230 p.
4. Гарбер М. Е. Износостойкие белые чугуны / М. Е. Гарбер. – М. : Машиностроение, 2010. – 280 с.
5. Цыпин И. И. Износостойкие белые чугуны / И. И. Цыпин. – М. : Металлургия, 1983. – 176 с.
6. Чейлях А. П. Экономнолегированные метастабильные сплавы и упрочняющие технологии / А. П. Чейлях. – Харьков : ННЦ ХФТИ, 2003. – 212 с.
7. Нетребко В. В. Влияние марганца на структуру высокохромистых чугунов / В. В. Нетребко // Вісник Дніпропетровського національного університету залізничного транспорту ім. акад. В. Лазаряна. – Д., 2012. – Вип. 42. – С. 167–169.
8. Волчок И. П. Особенности легирования марганцем износостойких высокохромистых чугунов / И. П. Волчок, В. В. Нетребко // Литье и металлургия. – 2012. – № 3. – С. 162–165.
9. Belikov S. Manganese influence on chromium distribution in high-chromium cast iron / S. Belikov, I. Volchok, V. Netrebko // Archives of Metallurgy and Materials. – 3/2013. – Vol. 58. – P. 895–897.
10. ГОСТ 7769–82 Чугун легированный для отливок со специальными свойствами. Марки. – Введ. 1983-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 1982. – 15 с.
11. Чабак Ю. Г. Структурные изменения в комплекснолегированном белом чугуне при дестабилизирующем нагреве / Ю. Г. Чабак, В. Г. Ефременко, Р. Р. Станишевский // Вестник ДНУЗТ им. В. Лазаряна : сб. науч. трудов. – 2011. – № 38. – С. 229–232.
12. Структурные изменения в литом чугуне 270X15Г2Н1МФТ при нагреве выше точки A_{c1} / Ю. Г. Чабак [и др.] // Тезисы международной научн.-практич. конф. «Университетская наука-2011». – Мариуполь : ГВУЗ «ПГТУ». – 2011. – С. 187.
13. Куцова В. З. Влияние температуры нагрева на формирование структуры, фазовый состав и свойства высокохромистых чугунов в исходном и термообработанном состоянии / В. З. Куцова, М. А. Ковзель, А. В. Кравченко // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2008. – №1. – С. 35–50.
14. Чабак Ю. Г. Влияние режима отжига на микроструктуру и твердость высокохромистых чугунов с повышенным содержанием аустенитообразующих элементов / Ю. Г. Чабак // Строительство, материаловедение, машиностроение : сб. науч. трудов. – Днепрпетровск : ПГАСиА, 2013. – Вып. 65. – С. 188–192.