



УДК 669.15

Поступила 22.07.2015

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБИДОВ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ Cr, Mn И Ni В БЕЛЫХ ЧУГУНАХ

PECULIARITIES OF PROCESSES OF CARBIDE FORMATION AND DISTRIBUTION OF Cr, Mn AND Ni IN WHITE CAST IRONS

В. В. НЕТРЕБКО, Запорожский национальный технический университет, г. Запорожье, Украина

V. V. NETREBKO, Zaporozhskiy National Technical University, Zaporozhie city, Ukraine

При кристаллизации отливок из белого чугуна в зависимости от содержания хрома и углерода образовывались карбиды Me_3C , Me_7C_3 , $Me_{23}C_6$. Затрудненная диффузия хрома вызвала образование термодинамически неустойчивых и неравновесных фаз (карбидов). В процессе термической обработки образовывались устойчивые равновесные фазы путем перестройки кристаллической решетки карбидов, замещением атомами хрома атомов железа, марганца, никеля и кремния. Выделившиеся атомы концентрировались, образуя включения аустенита внутри карбидов. Выдержка в течение 9 ч при 720 °С и отжиг уменьшили неравномерность распределения хрома в металлической основе чугуна, содержащего 11,5% Cr, а в чугуне с 21,5% Cr увеличила. Выдержка в течение 4,5 ч при 1050 °С и нормализация уменьшила неравномерность распределения хрома в металлической основе чугуна с 21,5% Cr, а в чугуне с 11,5% Cr увеличила.

During crystallization of castings from white cast iron, carbides Me_3C , Me_7C_3 , $Me_{23}C_6$ were formed depending on chromium and carbon content. Impeded chromium diffusion caused formation of thermodynamically unstable and non-uniform phases (carbides). During heat treatment process stable equilibrium phases were formed as a result of rearrangement of the carbides' crystal lattice, replacement of iron, manganese, nickel and silicon atoms by chromium atoms. The allocated atoms concentrated, forming inclusions of austenite inside the carbides. Holding during 9 hours at 720 °C and annealing decreased the non-uniformity of chromium distribution in the metallic base of cast iron containing 11,5 % Cr, and increased it in the cast iron containing 21,5 % Cr. Holding during 4.5 hours at 1050 °C and normalization decreased the non-uniformity of chromium distribution in the metallic base of cast iron containing 21,5 % Cr, and increased it in cast iron containing 11,5 % Cr.

Ключевые слова. Чугун, карбид, хром, распределение, термическая обработка.

Keywords. Cast iron, carbide, chromium, distribution, heat treatment.

Применение белых высокохромистых чугунов обусловлено разнообразием их структур и широким диапазоном физических, химических и механических свойств [1–7]. Основным элементом, определяющим свойства этих чугунов, является хром. В зависимости от соотношения Cr/C образуются карбиды Me_3C , Me_7C_3 и $Me_{23}C_6$ с различной твердостью. Количество хрома в металлической основе чугунов определяет износостойкие и коррозионные свойства [3]. Изменение распределения хрома между структурными составляющими имеет большое значение при получении чугунов с заданными структурой и свойствами.

По данным [1,8], в цементите могут растворяться до 20% Cr, а также марганец, никель и кремний. Наличие хрома повышает стабильность цементита. В системе Fe-C при давлении 80 кбар образуется эвтектика $Fe_3C-Fe_7C_3$, при этом карбид Fe_7C_3 имеет кристаллическую решетку, близкую к решетке стабильного карбида Cr_7C_3 [9]. Соответственно можно предположить существование карбида Fe_7C_3 при нормальном давлении, стабилизированного хромом. В тригональном карбиде Cr_7C_3 растворяется от 30 до 50 % Fe, а в кубическом карбиде $Cr_{23}C_6$ до 35 % Fe. Интенсивность замещения атомов железа в карбидах атомами хрома и марганца возрастает с увеличением содержания марганца в чугуне [10, 11]. По данным [2, 7, 12], карбиды растворяют разные, в том числе некарбидообразующие металлы, а также растворяются друг в друге по принципу замещения. Процесс карбидообразования зависит от скорости охлаждения. Так, 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 коорди-

нации, существующей у карбида Cr_7C_3 , чем у $Cr_{23}C_6$ [13]. В работе [14] отмечается, что в чугунах 28X32H3Ф распад остаточного аустенита происходит с образованием феррита, карбида Cr_7C_3 и цемента Fe_3C .

При нагреве наблюдается растворение карбидов в металлической основе, а затем их выделение в процессе охлаждения. При этом выделяющиеся карбиды могут существенно отличаться от первоначально растворенных карбидов.

Содержание хрома в металлической основе зависит от общего его содержания в сплаве, распределения между структурными составляющими, типа кристаллической решетки железа, количества карбидов и их типа, а также количества других легирующих элементов [8, 15, 16].

Закономерности структурообразования в белых высокохромистых чугунах определяются ликвационными процессами, которые изучены недостаточно.

Литературные данные о закономерностях структурообразования и перераспределение легирующих элементов между структурными составляющими в процессе термической обработки не позволяют объективно оценить остаточное содержание хрома в твердом растворе.

Цель работы заключалась в определении особенностей процесса образования карбидов и влияния термической обработки на распределение Cr, Mn и Ni.

Материал и методики исследований. Исследовали высокохромистые чугуны, легированные марганцем и никелем, двух составов (табл. 1).

Таблица 1. Составы исследуемых чугунов

Состав	C, %	Cr, %	Mn, %	Ni, %	Si, %
1	2,32	11,48	3,45	2,41	1,02
2	3,28	21,76	5,26	2,84	0,88

Для обнаружения карбидов, сформировавшихся в жидком металле и не изменявших химический состав при охлаждении из-за отсутствия полного контакта с металлической основой, исследовали усадочные поры. Схема замеров химического состава карбидов и металлической основы приведена на рис. 1.

Изменение состава фаз чугунов исследовали после отжига (выдержка в течение 9 ч при 720 °С с последующим охлаждением с печью) и нормализации (выдержка в течение 4,5 ч при 1050 °С с охлаждением на воздухе).

Для выявления структурных составляющих применяли травитель Марбле. Анализ структуры выполняли на оптических микроскопах МИМ-8, Sigeta MM-700 и микроскопе РЕМ 106И.

Анализ полученных результатов. Структура исследуемых чугунов состояла из аустенитной металлической основы и карбидов (рис. 2, 3). Карбидная фаза была представлена в основном карбидами Me_7C_3 .

Марганец распределялся между металлической основой и карбидной фазой в отношении 1,0:1,4 (для состава 1) и 1,0:1,2 (для состава 2).

Карбиды, образующиеся в процессе кристаллизации, содержали до 0,3 % Ni и 0,8 % Si. Никель распределялся в соотношении 1:10, а кремний 1:1,5.

Анализ карбидов, образующихся в чугуне состава 1 (табл. 2), показал, что из жидкого состояния кристаллизировались карбиды, содержащие 31,3–36,9% Cr (см. табл. 1, в поре). В процессе охлаждения отливки в форме происходило перераспределение элементов. Содержание хрома в карбидах возрастало до 36–46,9% (см. табл. 1, эвтектика), а содержание железа уменьшалось. Содержание марганца понизилось незначительно, никеля до 0% и кремния до 0,5%.

В процессе термической обработки содержание хрома в карбидах увеличивалось (табл. 2).

Таблица 2. Содержание хрома в карбидах

Состав	Содержание Cr в карбидах, мас. %			
	без ТО		отжиг 720 °С	нормализация 1050 °С
	в поре	эвтектика		
1	31,3–36,9	36,0–46,9	47,5–50,5	53,5–59,0
2	35,3–48,5	46,4–56,8	50,5–58,0	53,0–56,0

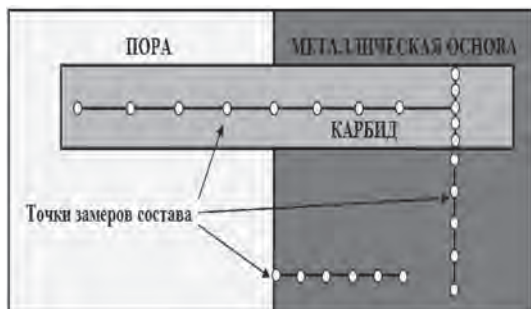


Рис. 1. Схема замеров химического состава карбидов и металлической основы

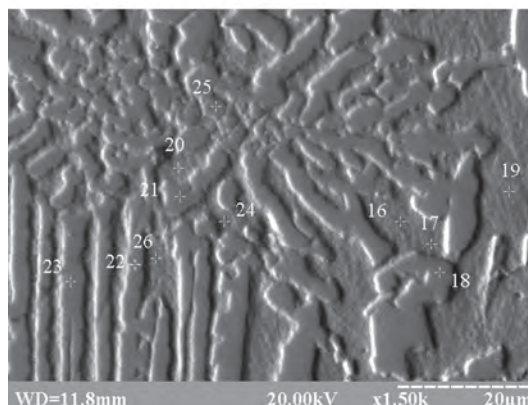
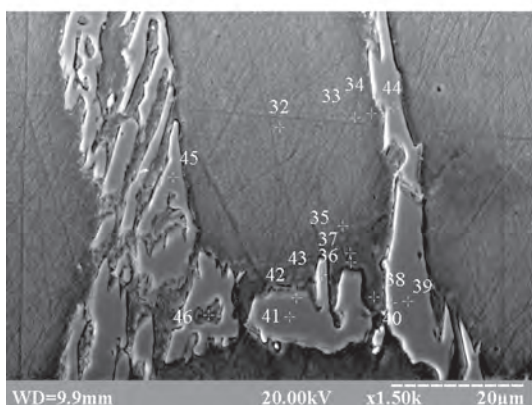
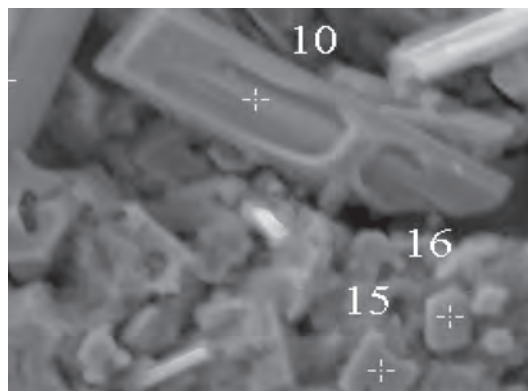
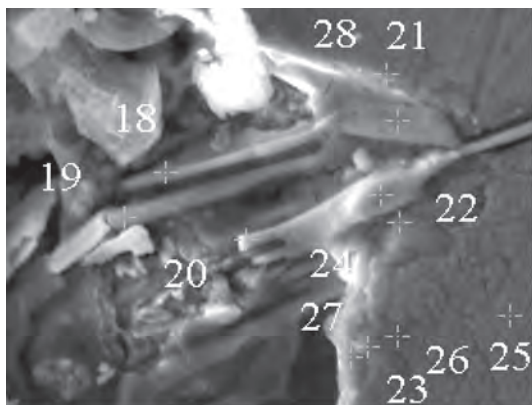


Рис. 2. Микроструктура чугуна состава 1 и места замеров химического состава

Рис. 3. Микроструктура чугуна состава 2 и места замеров химического состава

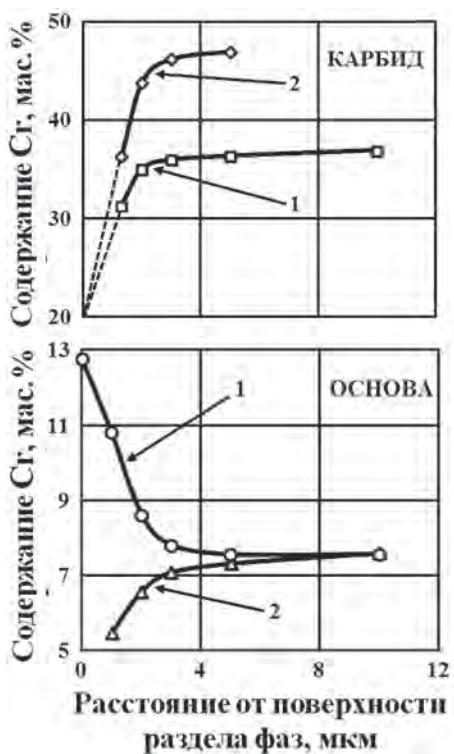


Рис. 4. Изменение содержания Cr в карбидах и металлической основе от поверхности раздела фаз в чугуне состава 1: 1 – содержание хрома от края поры; 2 – содержание хрома от поверхности раздела карбид-основа

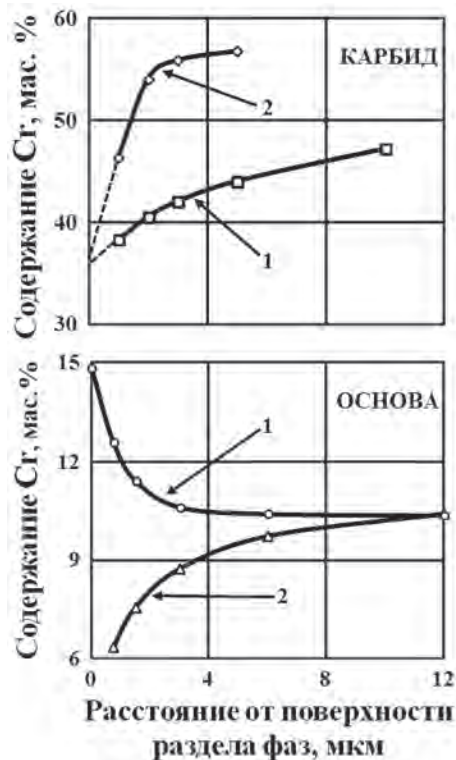


Рис. 5. Изменение содержания Cr в карбидах и металлической основе от поверхности раздела фаз в чугуне состава 2: 1 – содержание хрома от края поры; 2 – содержание хрома от поверхности раздела карбид-основа

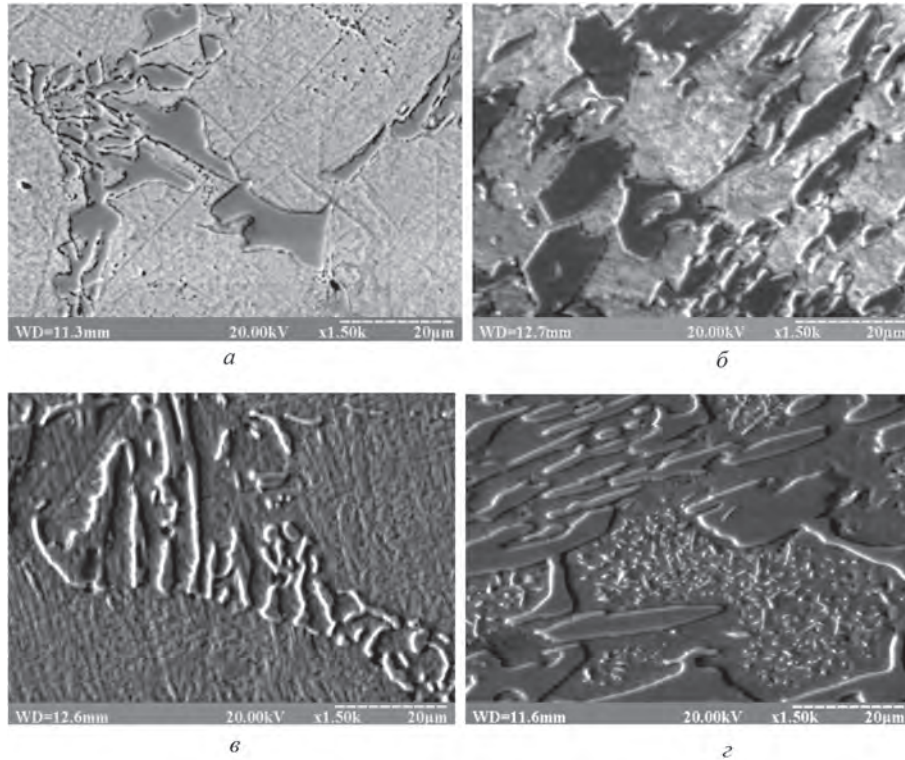


Рис. 6. Микроструктура чугунов: *а* – состав 1 – отжиг при 720 °С; *б* – состав 2 – отжиг при 720 °С; *в* – состав 1 – нормализации от 1050 °С; *г* – состав 2 – нормализации от 1050 °С

Содержание хрома в центре карбидов было выше чем, в зонах, контактирующих с металлической основой (рис. 4), а железа наоборот. При этом содержание железа увеличивалось до максимальной растворимости и в данном типе карбида выше. Такое изменение содержания хрома и железа в карбидах

можно объяснить, если в процессе охлаждения изменился тип выделяющегося карбида, т. е. из жидкого состояния вначале кристаллизовался карбид Me_7C_3 , а затем вследствие снижения содержания хрома в металлической основе, особенно в околокарбидных зонах, из-за торможения диффузионных процессов стало возможным выделение только карбидов Me_3C . Интерполирование кривой изменения содержания Cr в карбидах от поверхности раздела фаз (рис. 4) подтверждает образование карбида Fe_3C , содержащего 20% Cr, что соответствует максимальной растворимости хрома в цементите.

В чугуне состава 2 протекали аналогичные процессы. Из жидкой фазы кристаллизовались карбиды $Me_{23}C_6$ и Me_7C_3 , а из твердого раствора выделялись только карбиды Me_7C_3 на уже имеющихся первичных карбидах (рис. 5).

Интерполирование кривой изменения содержания Cr в карбидах от поверхности раздела фаз подтверждает образование карбида Me_7C_3 , содержащего около 35–36% Cr.

Отжиг при 720 °С не вызывал $\alpha \leftrightarrow \gamma$ Fe-превращений в металлической основе чугунов (рис. 6, *а*, *б*). После нормализации от 1050 °С в структуре чугуна состава 1 видимых изменений не наблюдалось (рис. 6, *в*). В структуре чугуна, содержащего большее количество хрома (состав 2), наблюдались мелкодисперсные выделения карбидов (рис. 6, *г*).

Анализ состава карбидов и металлической основы показал, что в процессе термической обработки происходило перераспределение легирующих элементов между фазами чугу-

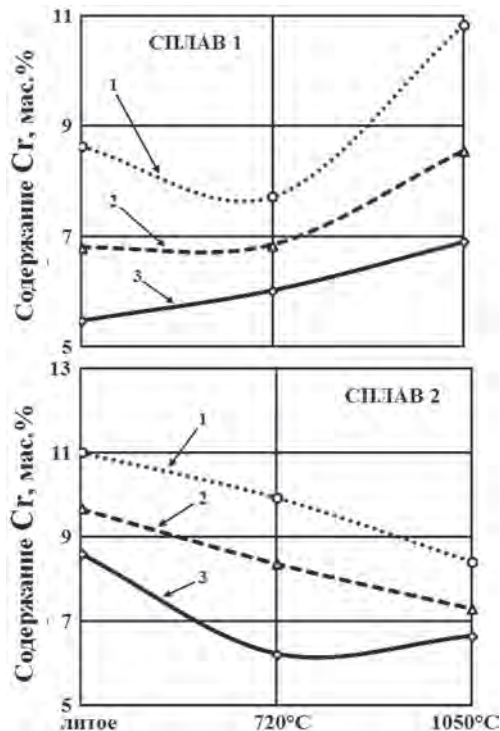


Рис. 7. Содержание хрома в металлической основе сплавов 1 и 2 в литом, отожженном и нормализованном состоянии: 1 – максимальное; 2 – среднее; 3 – минимальное

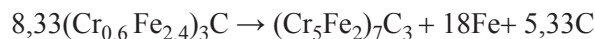
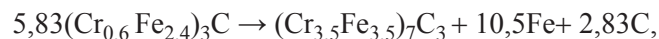
нов (рис. 7). В карбидной фазе возросло содержание Cr. Концентрация Mn в фазах стала практически одинаковой, при этом его количество в металлической основе увеличилось, что оказало влияние на температуру $\alpha \leftrightarrow \gamma$ Fe. В составе карбидов отсутствовали Ni и Si.

Отжиг при 720 °C уменьшил неравномерность распределения хрома в металлической основе чугуна состава 1 при незначительном увеличении содержания хрома в карбидах. В чугуне состава 2 наблюдалось снижение содержания Cr в металлической основе, что связано с увеличением содержания хрома в карбидах (табл. 2).

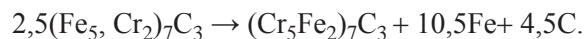
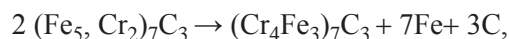
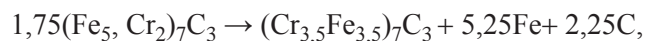
В процессе выдержки при 1050 °C и нормализации повысилось минимальное содержание хрома в металлической основе чугуна состава 1, что связано с растворением карбидов в аустените. В чугуне состава 2 произошла гомогенизация металлической основы, которая сопровождалась снижением общего содержания хрома в твердом растворе.

Во время выдержки при 1050 °C в чугуне состава 1 наблюдался процесс превращения термодинамически неустойчивой карбидной фазы ($Me_7C_3 - Me_3C$) на устойчивую равновесную фазу $(Cr, Fe)_7C_3$ и аустенит.

Процесс трансформации карбидов может быть описан уравнениями:
для $(Fe, Cr)_3C \rightarrow (Cr, Fe)_7C_3$:



для $(Fe, Cr)_7C \rightarrow (Cr, Fe)_7C_3$:



Стехиометрические коэффициенты были выбраны исходя из максимальной растворимости хрома в цементите и возможного соотношения атомов в решетке.

Образование высокохромистых карбидов Me_7C_3 протекало путем перестройки кристаллической решетки и замещением атомами хрома атомов железа и других элементов. Замещенные атомы железа, марганца, никеля, кремния и свободный углерод концентрировались, образуя твердый раствор в виде вкраплений аустенита внутри карбидов. Такая трансформация карбидной фазы подтверждается появлением областей аустенита внутри карбидов в виде вкраплений (рис. 8).

Анализ этих уравнений, исходя из стехиометрических соотношений Fe и Cr, показал, что концентрация хрома в карбидах повышается от 20–36 до 50% и более, что соответствует экспериментальным данным. Протекание конкретного механизма трансформации карбидов зависит от температуры, скорости диффузии, растворимости углерода в твердом растворе, концентрации хрома и других термодинамических факторов.

Выводы

1. При термической обработке высокохромистых чугунов, легированных Mn и Ni, происходит перераспределение хрома между карбидами и металлической основой. Содержание хрома в карбидах увеличивается, а в металлической основе уменьшается, особенно в околокарбидных зонах.

2. Отжиг при 720 °C в течение 9 ч уменьшал неравномерность распределения хрома в металлической основе чугуна, содержащего 11,5% Cr, а в чугуне с 21,8% Cr увеличил.

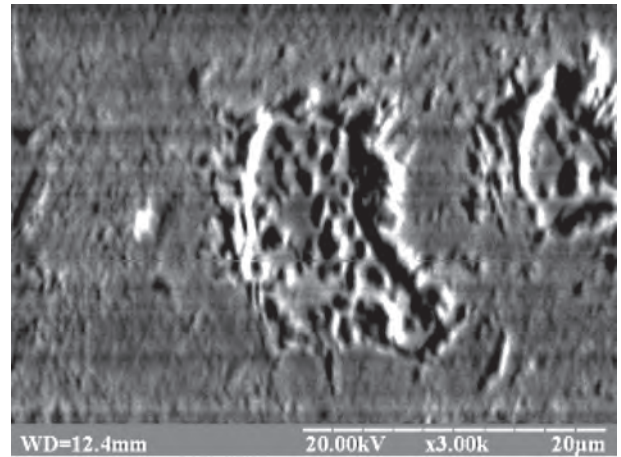


Рис. 8. Трансформация карбидной фазы в чугуне состава 1 с образованием вкраплений аустенита

3. В процессе выдержки в течение 4,5 ч при 1050 °С с последующей нормализацией в чугунах, содержащих 11,5% Cr, происходила трансформация термодинамически неустойчивых карбидных фаз Me_3C , Me_7C_3 в стабильный карбид $(Cr, Fe)_7C_3$ с выделением свободных атомов Fe, C, Mn, Ni и Si в виде включений аустенита внутри карбидов.

Литература

1. Гарбер, М. Е. Износостойкие белые чугуны / М. Е. Гарбер. М.: Машиностроение, 2010. 280 с.
2. Гарост, А. И. Железоуглеродистые сплавы / А. И. Гарост. Минск: Беларуская навука, 2010. 252 с.
3. Кириллов, А. А. Структурно и неструктурно чувствительные свойства хромистых чугунов / А. А. Кириллов, В. Д. Белов, Е. В. Рожкова и др. // Черные металлы. 2007. № 9. С. 7–13.
4. Цыпин И. И. Белые износостойкие чугуны. Структура и свойства / И. И. Цыпин. М.: Металлургия, 1983. 176 с.
5. Чейлах А. П. Экономнолегированные метастабильные сплавы и упрочняющие технологии. Харьков: ННЦ ХФТИ. 2003. 212 с.
6. Analysis of the Structure and Abrasive Wear Resistance of White Cast Iron With Precipitates of Carbides / D. Kopyciński, M. Kawalec, A. Szczęśny, R. Gilewski, S. Piasny // Archives of Metallurgy and Materials. Institute of metallurgy and materials science of Polish academy of sciences. 2013. Vol. 58. Issue 3. P. 973–976.
7. Gierek A. Zeliwo stopowe jako tworzywo konstrukcyjne / A. Gierek, L. Bajka. Katowice: Slask, 1976. 230 p.
8. Гудремон Э. Специальные стали / Э. Гудремон. М.: Металлургия, 1966. Т. 1. 736 с.
9. Жуков А. А. Псевдогексагональный карбид Fe_7C_3 и эвтектика $Fe_3C-Fe_7C_3$ в системе Fe-C / А. А. Жуков // Изв. Академии наук СССР. Металлы. 1973. № 1. С. 181–183.
10. Волчок И. П. Особенности легирования марганцем износостойких высокохромистых чугунов / И. П. Волчок, В. В. Нетребко // Литье и металлургия. 2012. № 3. С. 162–165.
11. Belikov S. Manganese influence on chromium distribution in high-chromium cast iron / S. Belikov, I. Volchok, V. Netrebko // Archives of Metallurgy and Materials. Institute of metallurgy and materials science of Polish academy of sciences. 2013. Vol. 58. Iss. 3. P. 895–897.
12. Бунин К. П. Основы металлографии чугуна / К. П. Бунин, Я. Н. Малиночка, Ю. Н. Таран. М.: Металлургия, 1969. 416 с.
13. Косолапова Т. Я. Карбиды / Т. Я. Косолапова. М.: Металлургия, 1968. 300 с.
14. Куцова В. З. Вплив ізотермічного гартування на фазовий склад білого высокохромистого чавуну 28X32H3Ф / В. З. Куцова, М. А. Ковзель, А. В. Гребенёва, О. О. Величко // Строительство, материаловедение, машиностроение: сб. науч. тр. Днепропетровськ: ПГАСА. 2012. Вып. 64. С. 81–87.
15. Нетребко В. В., Волчок И. П. Особенности легирования хромом износостойких чугунов // Литье и металлургия. 2013. № 3. С. 75–78.
16. Нетребко В. В. Особенности распределения хрома в высокохромистых чугунах / В. В. Нетребко // Строительство, материаловедение, машиностроение: сб. науч. тр. Днепропетровськ: ПГАСА. 2013. Вып. 65. С. 346–349.

References

1. Garber M. Ye. *Iznosostoykie belye chuguny* [Wear resistant white cast irons]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2010. 280 p.
2. Garost A. I. *Zhelezouglerodistyie splavy* [Iron-carbon alloys]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2010. 252 p.
3. Kirillov A. A., Belov V. D., Rozhkova Ye. V. and oth. *Strukturno i nestrukturno chuvstvitelnye svoystva khromistykh chugunov* [Structurally and non-structurally susceptible properties of chromium cast irons]. *Chernye metally – Ferrous metals*, 2007, no. 9, pp. 7–13.
4. Tsypin I. I. *Belye iznosostoykie chuguny. Struktura i svoystva* [White wear resistant cast irons. Structure and properties]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1983. 176 p.
5. Cheylakh A. P. *Ekonomnolegirovannyye metastabilnyie splavy i uprochnyayushchie tekhnologii* [Sparingly alloyed metastable alloys and strengthening technologies]. Kharkov, NNTs KhFTI Publ., 2003. 212 p.
6. 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*. Institute of metallurgy and materials science of Polish academy of sciences, 2013, vol. 58, issue 3, pp. 973–976.
7. Gierek A., Bajka L. *Zeliwo stopowe jako tworzywo konstrukcyjne* [Cast iron as a structural material for alloys]. Katowice, Slask Publ., 1976. 230 p.
8. Gudremont E. *Spetsialnyie stali* [Special Steels]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1966. Vol. 1, 736 p.
9. Zhukov A. A. Pseudogeksagonalnyy karbid Fe_7C_3 i evtektika $Fe_3C-Fe_7C_3$ v sisteme Fe-C [Pseudo-hexagonal carbide Fe_7C_3 and eutectic $Fe_3C-Fe_7C_3$ in the Fe-C system]. *Izvestiya Akademii nauk SSSR. Metally – News of the USSR Science Academy. Metals*, 1973, no. 1, pp. 181–183.
10. Volchok I. P., Netrebko V. V. Osobennosti legirovaniya margants'em iznosostoykikh vysokokhromistykh chugunov [Peculiarities of alloying of high-chromium cast irons with manganese]. *Litye i metallurgiya – Foundry Production and metallurgy*, 2012, no. 3, pp. 162–165.
11. Belikov S., Volchok I., Netrebko V. Manganese influence on chromium distribution in high-chromium cast iron. *Archives of Metallurgy and Materials*. Institute of metallurgy and materials science of Polish academy of sciences, 2013, vol. 58, issue 3, pp. 895–897.
12. Bunin K. P., Malinochka Ya. N., Taran Yu. N. *Osnovy metallografii chuguna* [Metallography foundations]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1969. 416 p.
13. Kosołapova T. Ya. *Karbidy* [Carbides]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1968. 300 p.

14. Kutsova V. Z., Kovzel M. A., Hrebenieva A. V., Velychko O. O. Vplyv izotermichnoho hartuvannya na fazovyi sklad biloho vysokokhromystoho chavunu 28X32H3Ф [Influence of isothermal hardening on the phase composition of white high-chromium cast iron 28X32H3Ф]. Dnipropetrovsk, PSAES Publ., 2012, issue 64, pp. 81–87.
15. Netrebko V. V., Volchok I. P. Osobennosti legirovaniya chromium iznosostoykikh chugunov [Peculiarities of alloying of cast irons with chromium]. *Litye i metallurgiya – Foundry Production and metallurgy*, 2013, no. 3, pp. 75–78.
16. Netrebko V. V. Osobennosti raspredeleniya khroma v vysokokhromistykh chugunakh [Peculiarities of chromium distribution in high-chromium cast irons], Dnipropetrovsk, PSAES Publ., 2013, issue 65, pp. 346–349.

Сведения об авторе

Нетребко Валерий Владимирович, канд. техн. наук, доцент каф. «Оборудование и технология сварочного производства», Запорожский национальный технический университет, ул. Жуковского, 64, Запорожье, Украина, 69063, тел. +38 (050-486-27-40). E-mail: olgavvn@mail.ru, ORCID: 0000–0003–3283–0116.

Information about the authors

Netrebko Valeriy, Ph. D in Engineering, Associate Professor Dep. «Equipment and Technology of Welding Production», Zaporozhskiy National Technical University, 64, Zhukovsky str., Zaporozhie, 69063, Ukraine, tel. +38 (050-486-27-40). E-mail: olgavvn@mail.ru, ORCID: 0000–0003–3283–0116.