



УДК 669.15

Поступила 09.11.2016

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НА СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ ВЫСОКОХРОМИСТЫХ ЧУГУНОВ

THE INFLUENCE OF CHEMICAL COMPOSITION ON THE CORROSION RATE OF HIGH-CHROMIUM CAST IRON

*В. В. НЕТРЕБКО, И. П. ВОЛЧОК, Запорожский национальный технический университет,
г. Запорожье, Украина, ул. Жуковского, 64. E-mail: olgavvn@mail.ru*

*V. V. NETREBKO, I. P. VOLCHOK, Zaporozhskiy National Technical University, Zaporozhie city, Ukraine,
64, Zhukovskogo str. E-mail: olgavvn@mail.ru*

Исследовали влияние химического состава на скорость коррозии высокохромистого чугуна. В процессе охлаждения отливок в карбидах происходило замещение атомов никеля, железа и марганца атомами хрома, в результате этого возле карбидов образовывались зоны с пониженным содержанием хрома. При снижении содержания хрома в этих зонах менее 12% активизировались процессы коррозии. Методом математического планирования эксперимента установлена регрессионная зависимость между скоростью коррозии чугунов и содержанием в них С, Cr, Mn и Ni. Проведенные исследования показали, что минимальная скорость коррозии наблюдалась в чугуне состава: 1,09% С, 25,57% Cr, 0,6% Mn и 1,87% Ni. Полученные результаты позволяют прогнозировать скорость коррозии высокохромистых чугунов, легированных марганцем и никелем, и могут быть использованы при разработке новых составов износостойких материалов.

The influence of the chemical composition on the corrosion rate of high-chromium cast iron was researched. During the castings' cooling process the replacement of the atoms of nickel, iron and manganese by the atoms of chromium in the carbides took place. As a result, the areas with reduced chromium content were formed near carbides. After decreasing the chromium content in these areas below 12% the corrosion processes activated. Using the mathematical experimental design techniques the regression dependence between the corrosion rate of the cast irons and content of C, Cr, Mn and Ni in them was established. The conducted research showed that the minimum corrosion rate was observed in the cast iron containing: 1.09% C, 25.57% Cr, 0.6% Mn and 1.87% Ni. The obtained results allow predicting the corrosion rate of the high-chromium cast irons alloyed with Mn and Ni and may be used while establishing the new compositions of wear-resistant materials.

Ключевые слова. Чугун, хром, легирование, структура, коррозия.

Keywords. Cast iron, chromium, alloying, structure, corrosion.

Изделия из износостойких высокохромистых чугунов (ИЧХ) эксплуатируются в условиях гидроабразивного изнашивания в коррозионных средах с pH 3–12 (детали грунтовых и шламовых насосов, пульпопроводы и др.). Наиболее эффективным методом повышения сроков эксплуатации этих деталей является оптимизация их химического состава. Конкретные условия эксплуатации определяют структуру и свойства ИЧХ. Структура высокохромистых чугунов состоит из металлической основы и карбидов. При наличии агрессивной среды карбиды и металлическая основа должны обладать высокой коррозионной стойкостью.

Коррозионную стойкость чугунов обеспечивает наличие хрома в металлической основе, которое должно быть более 12%, что дает положительный электрохимический потенциал [1–3]. Следует отметить, что в системе Fe–Cr максимальная растворимость хрома в γ -Fe составляет около 12% [3–5]. Легирующие элементы, способствующие образованию областей γ -Fe, содержащих менее 12% хрома, приводят к ускорению коррозионных процессов.

В высокохромистых чугунах углерод в зависимости от образующихся карбидов связывает от 6 до 16% хрома [6]. Наименьшее количество хрома связывают карбиды Me_3C , в которых растворяется до 20% Cr [3, 7]. В карбидах $Cr_{23}C_6$ растворяется до 35% железа, а Cr_7C_3 – 30–50% [7]. Тип образующихся карбидов зависит от соотношения хрома и углерода.

В процессе охлаждения отливки или термической обработки образуются карбиды с повышенной концентрацией хрома. При этом возле карбидов образуются зоны с пониженным содержанием хрома. Легирование марганцем способствует повышению хрома в карбидах и понижает его содержание в околокарбидных зонах (ОКЗ) [8, 9]. Возникновение в металлической основе участков, содержащих менее 12% Cr (отрицательный потенциал), и участков с концентрацией хрома более 13% (положительный потенциал) приводит к появлению электрохимической коррозии в среде электролита [2].

В работе [10], в которой исследовалось совместное влияние углерода и хрома на скорость коррозии ИЧХ, показано, что углерод увеличивает, а хром уменьшает этот показатель. Авторами отмечается, что диаграмма совместного влияния углерода и хрома на скорость коррозии практически идентична диаграмме зависимости концентрации хрома в основе от содержания этих элементов в сплаве.

Влияние марганца на коррозионную стойкость чугунов имеет противоречивый характер. С одной стороны, он способствует образованию высокохромистых карбидов и ускоряет коррозию, с другой – повышает растворимость углерода в основе, что замедляет коррозию.

Влияние никеля тоже имеет противоречивый характер. С одной стороны, введение никеля замедляет коррозию, с другой – снижает растворимость углерода в аустените, что содействует ускорению коррозии.

Применение марганца и никеля для повышения твердости и износостойкости высокохромистых чугунов [12] требует проведения дополнительных исследований этих материалов в условиях воздействия коррозионной среды.

Литературные данные не позволяют в полной мере оценить комплексное влияние легирующих элементов на процессы структурообразования и коррозионные свойства белых чугунов в системе Fe-C-Cr-Mn-Ni.

Цель работы заключалась в получении регрессионных зависимостей скорости коррозии от химического состава износостойких чугунов, легированных Mn и Ni.

Материал и методики исследований. Чугуны состава 1,09–3,91% C, 11,43–25,57% Cr, 0,6–5,4% Mn и 0,19–3,01% Ni выплавляли в индукционной печи с основной футеровкой. Образцы для коррозионных испытаний не подвергали термической обработке. Анализ структуры выполняли на оптических микроскопах Sigeta MM-700 и МИМ-8. Химический состав металлической основы и карбидов определяли в локальных точках на микроскопе РЕМ 106И. Замеры выполняли в центре карбидов и на расстоянии 1,5–20 мкм от них. Коррозионные испытания чугунов проводили в среде HCl с pH 2,5. Для построения математической модели влияния C, Cr, Mn и Ni на скорость коррозии использовали метод активного планирования эксперимента с матрицей планирования дробного факторного эксперимента 2^{4-1} .

Анализ полученных результатов. В исследуемых чугунах наблюдали различные виды коррозионного разрушения. Общая коррозия (рис. 1, а) имела место в чугунах с ферритной и аустенитной металлической основой. Коррозия ОКЗ, содержащих менее 12% хрома (рис. 1, б), постепенно трансформировалась в язвенную по мере снижения содержания хрома и увеличения количества углерода в чугуне (рис. 1, в).

Исследования химического состава в локальных точках (рис. 2) металлической основы и карбидов в чугунах 220X25Г2Н2 (см. рис. 1, а) и 300X20Г2Н (см. рис. 1, в) показали, что развитие коррозионного процесса обусловлено снижением содержания хрома в зонах возле карбидов (рис. 3). В сплаве 300X20Г2Н содержание хрома в ОКЗ составило 11,3%, а в центральных зонах – более 13%, что явилось причиной интенсивного коррозионного процесса. Скорость коррозии составила 1,19 г/(м²·ч). В чугуне 220X25Г2Н2 содержание хрома в ОКЗ было более 15%, что снизило скорость коррозии до 0,62 г/(м²·ч).

Анализ распределения марганца показал, что он преимущественно концентрировался в металлической основе, особенно в ОКЗ. Повышение содержания хрома в чугуне при снижении количества углерода способствовало образованию первичных карбидов, содержащих более 60% Cr, что уменьшило процесс замещения атомов железа и марганца на атомы хрома при охлаждении и уменьшило химическую неоднородность хрома и марганца в металлической основе и ОКЗ.

В чугунах 300X20Г2Н и 220X25Г2Н2 никель отсутствовал в составе карбидов, что повышало его концентрацию в металлической основе. В чугуне 300X20Г2Н повышение содержания никеля в ОКЗ свидетельствует о том, что при первичном образовании карбидов никель входил в их состав, а затем был замещен атомами хрома при охлаждении.

В результате математической обработки экспериментальных данных получена регрессионная зависимость скорости коррозии I_k от содержания C, Cr, Mn и Ni:

$$I_k = 0,6882C - 0,6509Cr - 1,3049Ni + 0,0276Mn^2 + 0,0126Cr^2 + 0,349Ni^2 - 0,1849CMn + 0,0185MnCr + 8,93 \text{ г/(м}^2\cdot\text{ч)}.$$

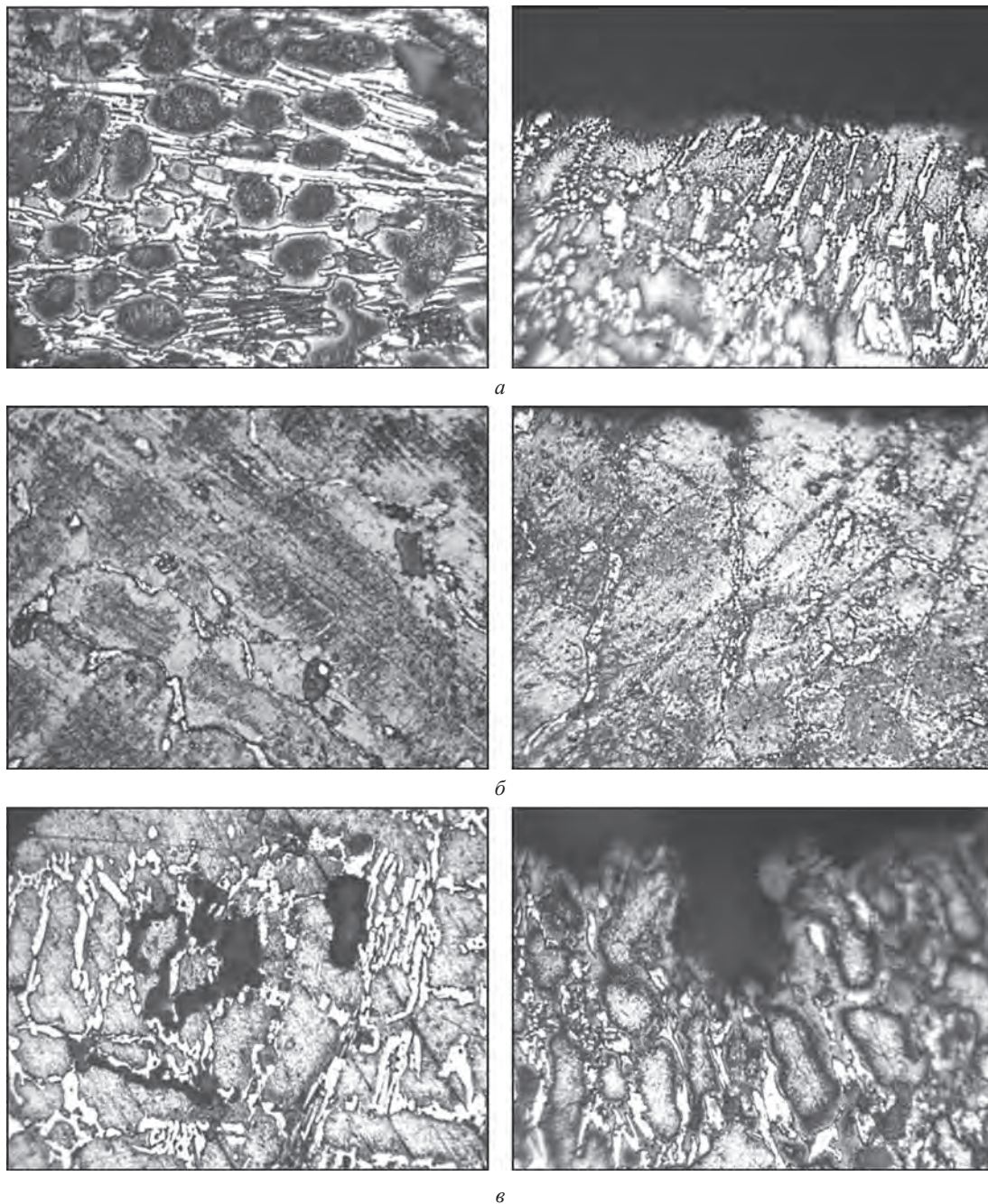


Рис 1. Основные виды коррозии высокохромистых чугунов: *а* – общая коррозия; *б* – коррозия ОКЗ; *в* – язвенная коррозия. $\times 400$

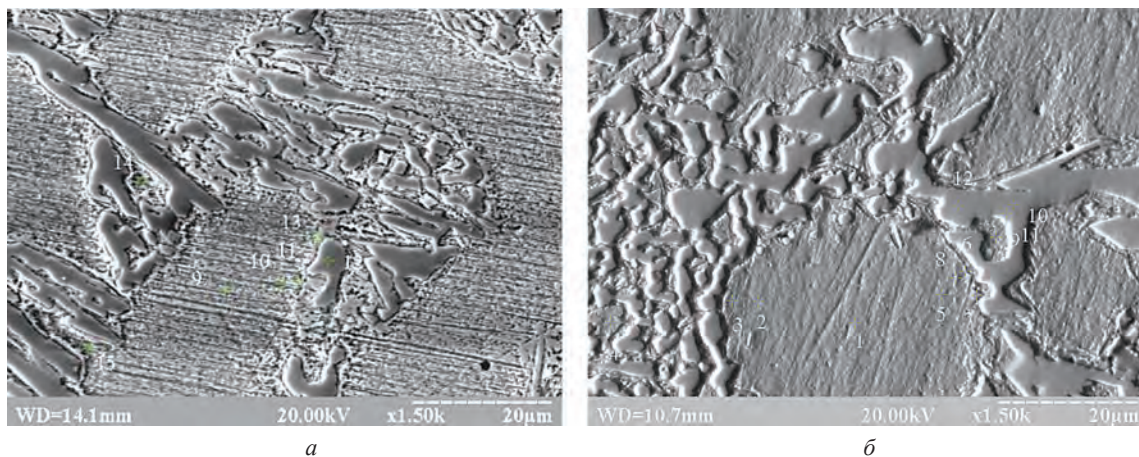


Рис. 2. Точки замеров химического состава: *а* – чугун 300Х20Г2Н; *б* – чугун 220Х25Г2Н2

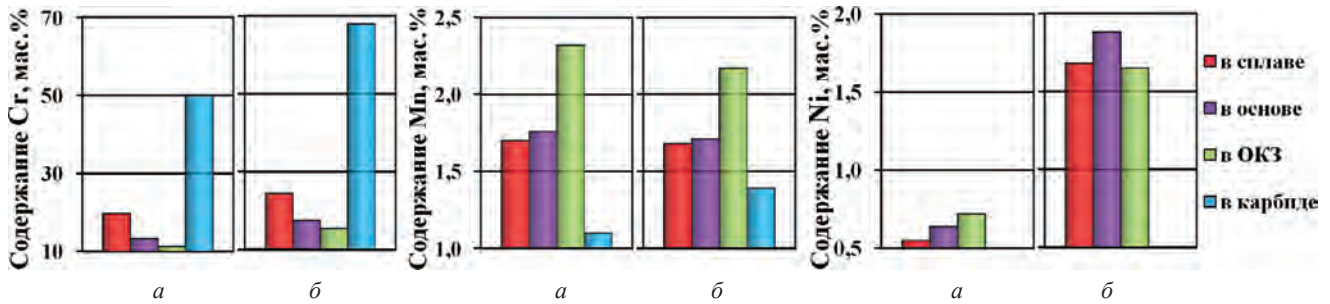


Рис. 3. Содержание Cr, Mn и Ni в различных структурных компонентах чугуна: а – чугун 300Х20Г2Н; б – чугун 220Х25Г2Н2

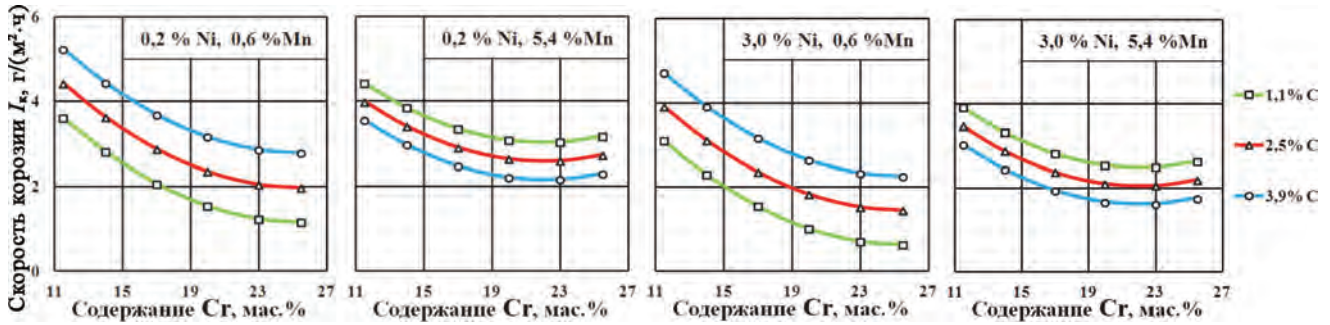


Рис. 4. Влияние Cr на скорость коррозии чугуна при различных уровнях C, Mn и Ni

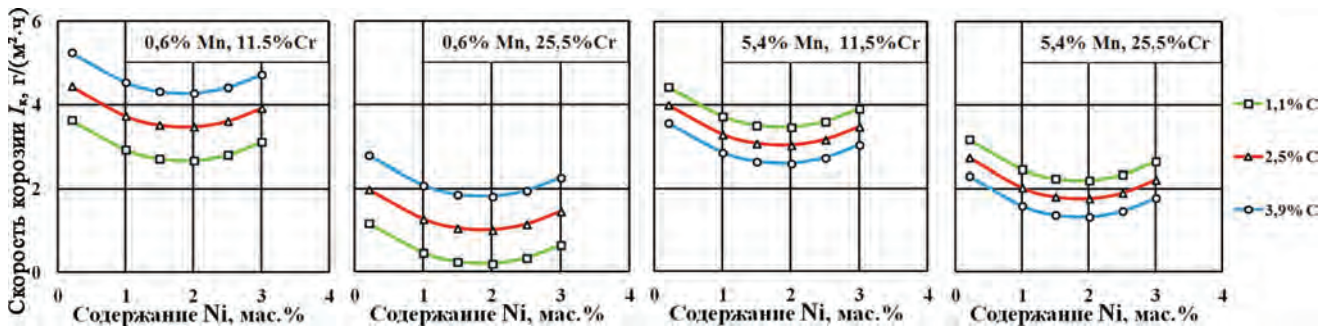


Рис. 5. Влияние Ni на скорость коррозии чугуна при различных уровнях C, Cr и Mn

Это уравнение является математически вероятностным в соответствии с критериями Стьюдента, Фишера и Кохрена.

Анализ уравнения показал, что максимальная скорость коррозии 5,29 г/(м²·ч) наблюдается в чугуне с максимальным количеством карбидов при содержании 3,91% C, 11,43% Cr, 0,6% Mn и 0,19% Ni (см. таблицу). Коррозия с минимальной скоростью 0,19 г/(м²·ч) протекает в чугуне состава: 1,09% C, 25,57% Cr, 0,6% Mn и 1,87% Ni.

Составы ИЧХ с минимальным и максимальным значениями скорости коррозии

Состав, мас. %				I_k , г/(м ² ·ч)
C	Cr	Mn	Ni	
1,09	25,49	0,60	1,87	0,19
3,91	11,43	0,60	0,19	5,29

Увеличение содержания хрома в чугуне снижало скорость коррозии (рис. 4). В чугунах, содержащих 5,4% Mn, увеличение содержания хрома свыше 23% незначительно повышало скорость коррозии, что связано с образованием высокохромистых карбидов Me₂₃C₆, обедняющих металлическую основу.

Повышение содержания углерода при 5,4% марганца снижало скорость коррозии, что связано с образованием карбидов Me₃C, содержащих до 20% хрома.

Влияние Ni имеет выраженный экстремум снижения скорости коррозии при 1,9%, не зависящий от содержания углерода, хрома и марганца (рис. 5). Такое влияние никеля объясняется тем, что он имеет ограниченную растворимость в феррите и при дальнейшем его увеличении способствует образованию

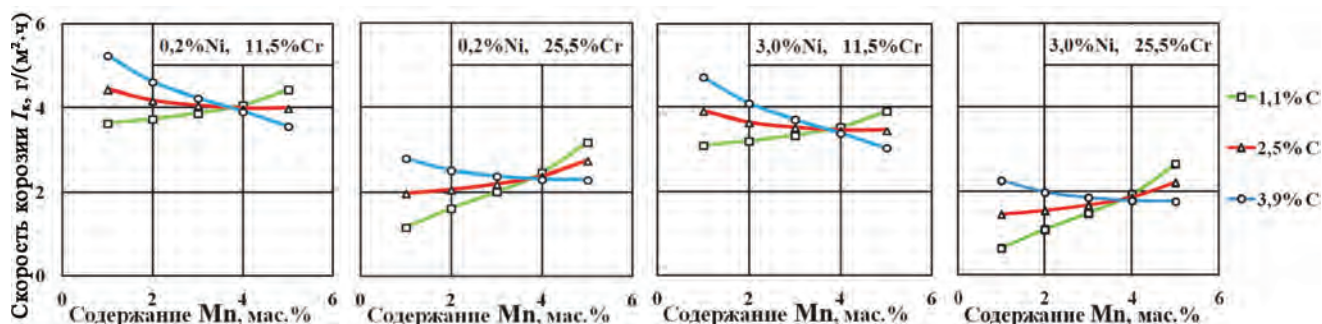


Рис. 6. Влияние Mn на скорость коррозии чугуна при различных уровнях C, Cr и Ni

аустенита, содержащего менее 12% хрома, а также его способностью снижать растворимость углерода в металлической основе, что приводит к увеличению количества карбидов и, как следствие, к росту скорости коррозии.

Влияние Mn на скорость коррозии было неоднозначным (рис. 6). При содержании 1,1% C марганец увеличивал скорость коррозии независимо от содержания других элементов. Это связано с тем, что он содействовал повышению концентрации хрома в карбидах. При 2,5% C марганец снижал скорость коррозии в чугунах, содержащих 11,5% Cr, а при 25,5% Cr увеличивал. При 3,9% C марганец снижал скорость коррозии чугуна, что объясняется его аустенитообразующим свойством и повышением растворимости углерода в аустените. Это уменьшило количество карбидов и повысило содержание хрома в металлической основе, что снизило скорость коррозии.

Такое влияние марганца связано с тем, что при максимальном содержании углерода и минимальном содержании хрома образовывались карбиды цементитного типа Me_3C с растворимостью хрома до 20%, а при минимальном содержании углерода и более высоких концентрациях хрома – высокохромистые карбиды Me_7C_3 и $Me_{23}C_6$. Легирование чугуна марганцем повышало содержание хрома в карбидах Me_7C_3 и $Me_{23}C_6$, что снижало его концентрацию в металлической основе.

Наблюдаемый характер коррозионных процессов при легировании чугуна C, Cr, Mn и Ni объясняется протеканием следующих процессов:

- изменением растворимости легирующих элементов в карбидах и металлической основе и их перераспределением между фазами при охлаждении литья;
- изменением типа карбидов при изменении химического состава чугуна.

Выводы

1. Минимальную скорость коррозии в среде с pH 2,5 имели чугуны состава: 1,09% C, 25,57% Cr, 0,6% Mn и 1,87% Ni.
2. Оптимальное содержание никеля в чугуне составляет 1,9% независимо от других компонентов, что, вероятно, связано с его максимальной растворимостью в феррите.

Литература

1. Гуляев А. П. *Металловедение* / А. П. Гуляев. М.: Металлургия, 1978. 648 с.
2. Малахов А. И. *Основы металловедения и теории коррозии* / А. И. Малахов, А. П. Жуков. М.: Высш. шк., 1978. 192 с.
3. Гудремон Э. *Специальные стали* / Э. Гудремон. М.: Металлургия, 1966. Т. 1. 736 с.
4. Кубашевски О. *Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Справ.* / О. Кубашевски. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
5. *Металловедение и термическая обработка стали: Справ.* Т. 1 / Под ред. М. Л. Бернштейна, А. Г. Рахштадта. М.: Металлургия, 1961. 747 с.
6. Gierek A. *Zeliwo stopowe jako tworzywo konstrukcyjne* / A. Gierek, L. Bajka. Katowice: Slask, 1976. 230 p.
7. Гарбер М. Е. *Износостойкие белые чугуны*. М.: Машиностроение, 2010. 280 с.
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., Volchok I., Netrebko V. *Manganese influence on chromium distribution in high-chromium cast iron*. Archives of Metallurgy and Materials. 2013, Vol. 58, no. 3. P. 895–897.
10. *Структурно и неструктурно чувствительные свойства хромистых чугунов* / А. А. Кириллов, В. Д. Белов, Е. В. Рожкова и др. // *Черные металлы*. 2007. Сентябрь. С. 7–13.
11. Гиршович Н. Г. *Кристаллизация и свойства чугуна в отливках*. М.-Л.: Машиностроение, 1966. 564 с.
12. Чейлях А. П. *Экономнолегированные метастабильные сплавы и упрочняющие технологии*. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2003. 212 с.

References

1. **Gulyaev A. P.** *Metallovedenie* [Physical metallurgy]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978. 648 p.
2. **Malakhov A. I., Zhukov A. P.** *Osnovy metallovedeniya i teorii korrozii* [Basics of metal science and corrosion theoretics]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1978. 192 p.
3. **Gudremon E.** *Spetsialnye stali* [Special Steels]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1966. Vol. 1, 736 p.
4. **Kubashevski O.** *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh sistem na osnove zheleza. Spravochnik* [State diagrams of iron-based binary systems. Reference book]. Translated from English. Moscow, Metallurgiya Publ., 1985. 184 p.
5. **Metallovedenie i termicheskaya obrabotka stali. Spravochnik. T. 1** [Metal science and heat treatment of steel. Reference book. Vol. 1]. Edited by M. L. Bernshteyn, A. G. Rakhshadt. Moscow, Metallurgizdat Publ., 1961. 747 p.
6. **Gierek A., Bajka L.** *Zeliwo stopowe jako tworzywo konstrukcyjne* [Cast iron as a structural material for alloys]. Katowice, Slask Publ., 1976. 230.
7. **Garber M. Ye.** *Iznosostoykie belye chuguny* [Wear resistant white cast irons]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2010. 280 p.
8. **Volchok I. P., Netrebko V. V.** Osobennosti legirovaniya margantsem iznosostoykikh vysokokhromistykh chugunov [Peculiarities of alloying of high-chromium cast irons with manganese]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry Production and Metallurgy*, 2012, no. 3, pp. 162–165.
9. **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.
10. **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.
11. **Girshovich N. G.** *Kristallizatsiya i svoystva chuguna v otlivkakh* [Crystallization and cast iron's properties in the castings]. Moscow–Leningrad, Mashinostroenie Publ., 1966. 564 p.
12. **Cheylyakh A. P.** *Ekonomnolegirovannye metastabilnye splavy i uprochnyayushchie tekhnologii* [Sparingly alloyed metastable alloys and strengthening technologies]. Kharkov, NNTs KhFTI Publ., 2003. 212 p.