

Валерій НЕТРЕБКО, Іван ВОЛЧОК

ПІДВИЩЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ ТРИВКОСТІ ВИСОКОХРОМИСТИХ ЧАВУНІВ

*Національний університет «Запорізька політехніка»
вул. Жуковського, 64, 69063, Запоріжжя, Україна. E-mail: olgavvn@ukr.net*

Valeriy NETREBKO, Ivan VOLCHOK

IMPROVING THE CORROSION RESISTANCE OF THE HIGH-CHROMIUM CAST IRONS

*National University "Zaporizhzhia Polytechnic"
64, Zhukovsky St., 69063, Zaporizhzhia, Ukraine. E-mail: olgavvn@ukr.net*

ABSTRACT

It is established that the low corrosion resistance of high-chromium wear resistant cast irons is due to the uneven distribution of chromium in the metal base, which occurs during the cooling of the castings in the foundry form due to the redistribution of chromium between the carbides and the metal base. It is shown, that increasing the corrosion resistance of high-chromium cast irons is possible by optimizing their chemical composition. Using the methods of mathematical statistics, the regression dependences of chromium content in the zones near the carbides and inside the grains were obtained. It allows optimize the chemical composition of the cast irons, which are exploiting in different environments. It is necessary to check the chromium content in the middle of the grains and the zones near carbides to prevent the formation of micro-galvanic couples during operation. The wear-resistant cast iron with high corrosion resistance has been invented.

KEY WORDS: *high-chromium cast iron, corrosion, structure, carbides, chromium distribution.*

ВСТУП

Високохромисті чавуни використовуються у багатьох галузях для виготовлення різних деталей та механізмів, що експлуатуються в умовах інтенсивного одночасного впливу абразивного та корозійного середовища із рН 3...12 [1, 2]. Швидкість зношування та руйнування виробів із високохромистих чавунів визначається структурою цих матеріалів та типом і кількістю карбідів [3, 4]. Активация поверхні внаслідок різання абразивними частинками сприяє виникненню мікротомних явищ та пришвидшує корозійні процеси [5, 6]. Маючи високі зносостійкі властивості у нейтральному та лужному абразивному середовищі, ці матеріали мають недостатню корозійну стійкість у середовищах із рН3, що містять Cl. За даними [7], в зонах руйнування рН середовища може суттєво знижуватися, що пришвидшує корозійний процес. Рівень корозійної стійкості чавунів визначається вмістом хрому у металевій основі. За концентрації хрому понад 12 % чавуни набувають достатнього рівня корозійної стійкості [8]. Проблема забезпечення потрібної концентрації хрому в металевій основі чавунів полягає у тому, що він розподіляється між карбідами, що забезпечують рівень зносостійкості та металевою основою, що міцно утримує ці карбіди. Кількість хрому в карбідах визначається їх типом. Карбіди цементитного типу – M_3C містять до 20 % хрому, у всіх інших карбідах вміст хрому більший. Тип карбіду визначається хімічним складом чавуну, а саме відношенням хрому до вуглецю, а також умовами кристалізації та термічною обробкою. У процесі кристалізації чавуну утворюються фази із хімічною неоднорідністю по хрому, що може призвести до появи зон із різними потенціалами: анодних, що містять менше 12 % хрому та катодних із вмістом хрому понад 12 % [9], що сприяє виникненню електрохімічної корозії [8]. Збільшення кількості хрому в чавуні не завжди запобігає появі зон в металевій основі із вмістом хрому менше 12 %. Внаслідок цього за охолодження вилівка у формі відбувається перерозподіл хрому між

карбідами та основою, що призводить до зростання його концентрації в карбідах та утворенням біля карбідів збіднених хромом зон [9, 10]. Як показали наші дослідження [11], легування чавуну марганцем з метою підвищення зносостійких властивостей сприяє збільшенню хімічної неоднорідності металевої основи по хрому та пришвидшує корозійний процес [10].

Таким чином, дослідження процесів структуроутворення, які впливають на розподіл та перерозподіл хрому між фазами, розширюють можливості підвищення корозійної стійкості чавунів. Мета роботи полягала у оптимізації хімічного складу чавунів з високою корозійною стійкістю при збереженні високої зносостійкості.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Досліджували чавуни, що містили 1,09...3,91 % С, 11,43...25,57 % Cr, 0,6...5,4 % Mn, 0,19...3,0 % Ni та 0,8...1,3 % Si. Чавун розливали за температури 1390...1410 С у попередньо висушені форми та отримували стрижні діаметром 30 mm і довжиною 350 mm для виготовлення зразків діаметром 25 mm і висотою 10 mm для металографічних і корозійних досліджень відповідно до стандартних методик. Дослідження мікроструктури виконували на мікроскопах «SigetaMM-700», «Neophot-21» за збільшення $\times 100...1000$, а також на мікроскопі РЕМ 106М, оснащеному системою рентгеноспектрального енергодисперсійного мікроаналізу. Оцінку загальної корозійної стійкості чавунів визначали у водному розчині HCl (кислотне середовище) із рН 2,5...3,0 за температури 18...21 °С. Зразки (усі одночасно) знаходились у підвищеному стані в розчині кислоти. Контроль рН середовища відбувався через 2-3 дні з оцінюванням змін у середовищі та коригуванням кислотності до рівня рН 2,5. Оцінку загальної корозії обраховували за втратою маси з одиниці площі поверхні зразків за певний час ($\text{g/m}^2\text{h}$). Час витримки становив 480 h. За еталон при порівнянні результатів випробувань було обрано чавун 300X28H2. Дослідження виконували із використанням методів математичної статистики й активного планування експерименту. Матрицю дробового планування факторного експерименту 2^{4-1} наведено у табл. 1.

Таблиця 1. Матриця дробового планування факторного експерименту 2^{4-1}
Table 1. Matrix of fractional factorial experiment planning 2^{4-1}

Рівні варіювання факторів		Змінні фактори, mass. %			
		С (X_1)	Cr (X_2)	Mn (X_3)	Ni (X_4)
Базовий	0	2,5	18,5	3,0	1,6
Інтервал	Δ	1,0	5,0	1,7	1,0
Зоряне плече	1,414 Δ	1,41	7,07	2,4	1,41
Верхні рівні	+1	3,5	23,5	4,7	2,6
	+1,414	3,91	25,57	5,4	3,01
Нижні рівні	-1	1,5	13,5	1,3	0,6
	-1,414	1,09	11,43	0,6	0,19

Хімічний склад металевої основи та карбідів визначали в локальних точках на мікроскопі РЕМ 106И. Вміст хрому в металевій основі вимірювали на відстані 1,5...20 μm від карбідів. Дисперсійний аналіз отриманої регресійної залежності вмісту хрому в металевій основі біля карбідів від кількості в чавуні С, Cr, Mn та Ni було проведено у відповідності до стандартних методик з використанням критеріїв Фішера, Стьюдента та Кохрена.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Аналіз корозійних випробувань показав, що у зразках із високохромистих чавунів у системі Fe-C-Cr-Mn-Ni мали місце як місцева корозія (рис. 1 а, 1 б), так і загальна (рис. 1 с). Місцева корозія мала ознаки електрохімічних процесів. Відповідно до цього для підвищення експлуатаційної стійкості чавунів потрібно усунути причини виникнення мікрогальванічних елементів. За нашими даними [10], мінімальні втрати маси – 0,19 $\text{g/m}^2\text{h}$ – мав сплав, що містив 1,09 % С, 25,5 % Cr, 0,6 % Mn та 1,87 % Ni. Такий чавун через низький вміст вуглецю мав твердість 35...37 HRC і відповідно низькі показники зносостійкості. В чавунах із більшим вмістом С корозійний процес відбувався на межі розділу фаз карбід – основа (див. рис. 1 б). Порівняльний аналіз вмісту хрому в центрі зерен та металевій основі біля карбідів виявив, що

корозія на межі розділу фаз відбувалася при зниженні концентрації хрому у зонах біля карбідів нижче 12 % при кількості хрому у центрі зерен понад 13 %. У деяких чавунах різниця у концентрації хрому в центрі зерен та біля карбідів становила понад 4 % Cr.

Відповідно до цього потрібно визначати вміст хрому не тільки в середині зерен, а й в зонах біля карбідів. Тільки порівняння цих концентрацій хрому в металевій основі дозволить запобігти виникненню електрохімічної корозії. Вміст хрому в середині зерен та в зонах біля карбідів повинен бути одночасно, або більше 12 %, або менше, тільки за такої умови виникнення мікрогальванічних пар буде неможливим.

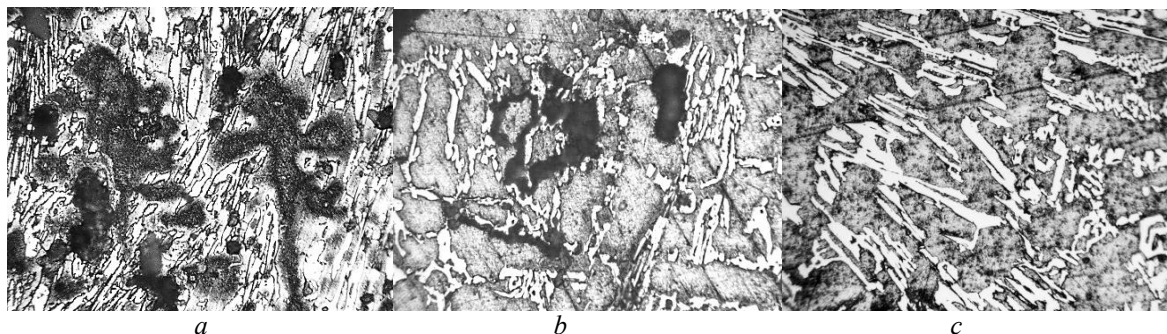


Рис.1 Різновиди корозійних процесів у досліджуваних чавунах, x400: *a* – корозія металевої основи в центрі зерен; *b* – корозія металевої основи в зонах біля карбідів; *c* – загальна корозія металевої основи.
Fig.1 Types of corrosion processes in the cast iron, x400: *a* –corrosion of the metal base in the center of the grains; *b* –corrosion of the metal base in the zones near the carbides; *c* –general corrosion of the metal base.

За результатами математичної обробки експериментальних даних були отримані регресійні залежності вмісту хрому у металевій основі в центрі зерен – Cr₀[12] та в зонах біля карбідів – Cr₁ (рис. 2) від хімічного складу чавуну:

$$Cr_0 = 3,711 - 0,806C + 0,313Cr + 0,009Cr^2 - 0,054Ni^2 - 0,082CMn - 0,139CNi + 0,011MnCr + 0,028CrNi, \text{ mass.}\% \quad (1)$$

$$Cr_1 = 4,896 - 8,669C + 2,018Cr + 2,196C^2 - 0,406CCr + 0,206CNi - 0,0148MnCr - 0,915(Cr/C), \text{ mass.}\% \quad (2)$$

Ці залежності є математично вірогідними у відповідності до критеріїв Стьюдента, Кохрена та Фішера. Регресійний аналіз показав, що мінімальний вміст хрому в зонах біля карбідів становив 3,37 % Cr за вмісту в чавуні 2,69 % C, 11,43 %Cr, 5,4 %Mn та 0,19 %Ni, а максимальний – 18,08 % при 1,38 %C, 25,57 %Cr, 0,6 % Mn та 3,01 % Ni.

Специфічний вплив вуглецю визначається поступовими змінами типу карбідів (з різним вмістом хрому) та їх кількості. За вмісту вуглецю до 2,5 %, у переважній більшості, утворюються карбіди M₇C₃ із значним вмістом хрому, що зменшує його концентрацію в основі. Збільшення кількості вуглецю сприяє утворенню карбідів цементитного типу, що призводить до зростання хрому в основі. Але через велику кількість карбідної фази суттєвого підвищення не відбувається.

Особливість впливу марганцю полягає у тому, що за первинної кристалізації він входить до складу карбідів і під час охолодження вилітка у формі відбувається перерозподіл хрому та марганцю між фазами. Концентрація хрому в карбідах збільшується, а в зонах біля карбідів зменшується за підвищення вмісту марганцю. Збільшення в чавуні марганцю посилює процеси перерозподілу хрому та призводить до значного зниження його концентрації у зонах біля карбідів.

Нікель впливає на тип металевої основи і розчинність у ній вуглецю, що змінює загальний вміст хрому в основі (див. рис. 2). Особливість впливу нікелю полягає у збільшенні розчинності хрому в γ-Fe, що позитивно впливає на корозійну стійкість.

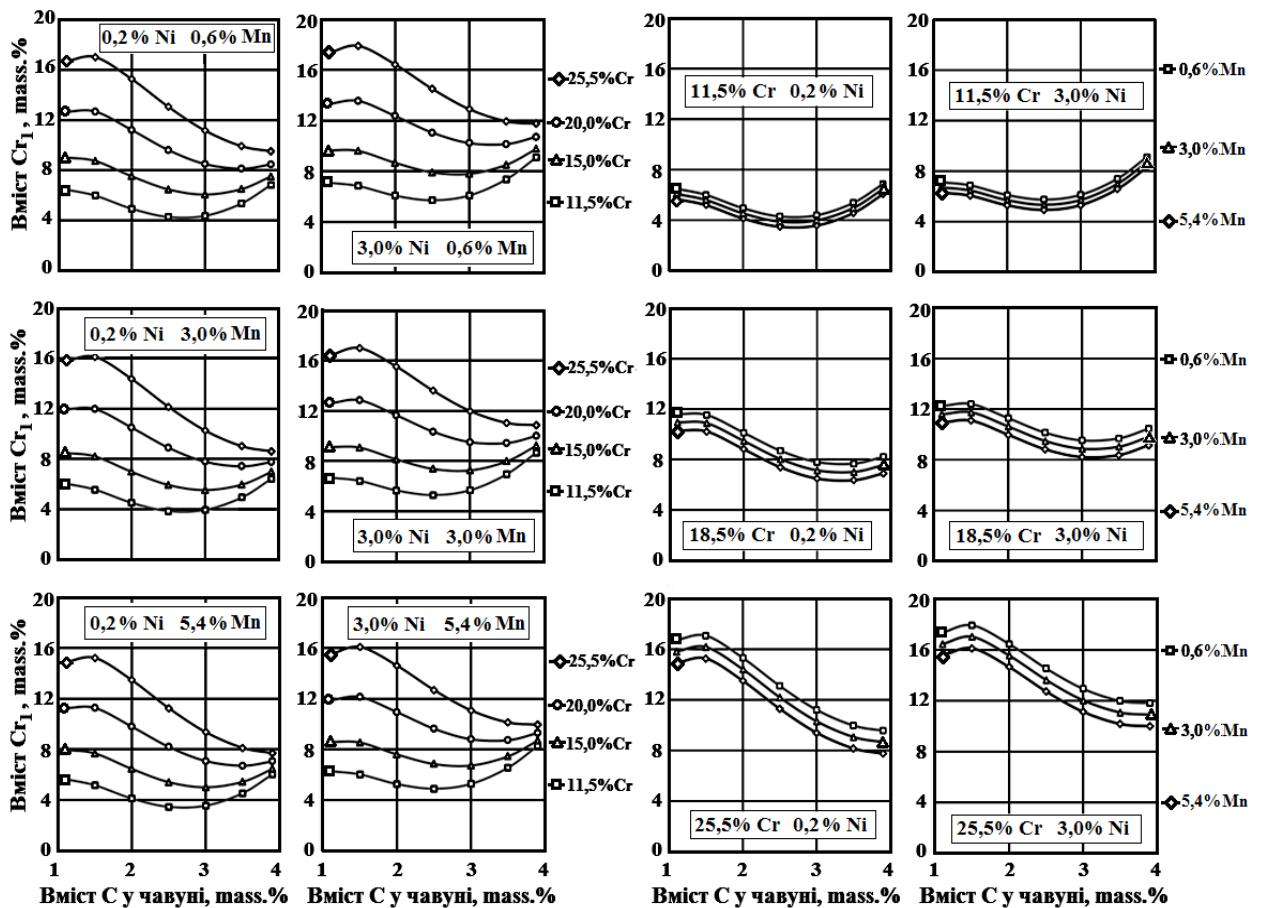


Рис.2. Вплив C, Cr, Mn та Ni на вміст хрому в основі біля карбідів (Cr_1).

Fig. 2. Influence of C, Cr, Mn and Ni on the chromium content in the base near the carbides (Cr_1).

Таким чином, характер впливу елементів на концентрацію хрому в зонах біля карбідів пов'язаний із їх властивостями та умовами виготовлення виливок, а саме:

- утворенням карбідів $M_{23}C_6$, M_3C та M_7C_3 із різною розчинністю хрому;
- трансформаціями карбідів у напрямку на збільшення в них вмісту Cr та C;
- подвійною природою Mn як аустенітоутворюючого елементу та карбідоутворюючого, що займає проміжне положення між Cr та Fe за спорідненістю до C;
- впливом Ni як аустенітоутворюючого елементу, що збільшує розчинність хрому в γ -Fe, а вуглецю зменшує;
- впливом Cr, Mn та Ni на положення критичних точок системи Fe-C;
- змінною розчинністю вуглецю в металевій основі у залежності від температур;
- особливістю кристалізації карбідної евтектики, що відбувається в інтервалі температур та призводить до утворення кристалів із хімічною неоднорідністю по хрому;
- охолодженням виливків у формі з 1250 °C до 600 °C протягом 0,5...3,0 h і більше, що подібно до термічної обробки відпалу.
- перерозподілом Cr та Mn між карбідами та основою на фоні утворення вторинних карбідів, а також γ - α перетворень при охолодженні;
- недостатньою швидкістю дифузії для гомогенізації металевієї основи.

Результати досліджень показали, що при використанні різних марок високохромистих чавунів у системі Fe-C-Cr-Mn-Ni потрібно враховувати розподіл хрому у металевій основі із метою запобігання виникнення мікрогальванічних пар у середовищі електроліту. Для цього, за допомогою залежностей (1) і (2), потрібно визначити Cr_0 та Cr_1 на максимальних та мінімальних кількостях елементів відповідно до марки чавуну. Співставлення концентрації хрому у центрі зерен (Cr_0) [12] та в зонах біля карбідів (Cr_1) приведено на рис. 3.

Наприклад в чавуні, що містить 2,3 % вуглецю, 21,5 % хрому, 3,0 % марганцю та 1,6 % нікелю вміст хрому в центрі зерен становить 13,22 %, а в зонах біля карбідів 11,16 %

(див. рис. 3). Відповідно за таких концентрацій хрому у металевій основі в середовищі електроліту утворюються гальванічні пари, що призведе до електрохімічної корозії. За зменшення у цьому чавуні вмісту вуглецю до 1,9 % концентрація хрому в зонах біля карбідів становитиме 12,5 %, а у середині зерен 13,73 %, що унеможливило виникнення гальванічної пари.

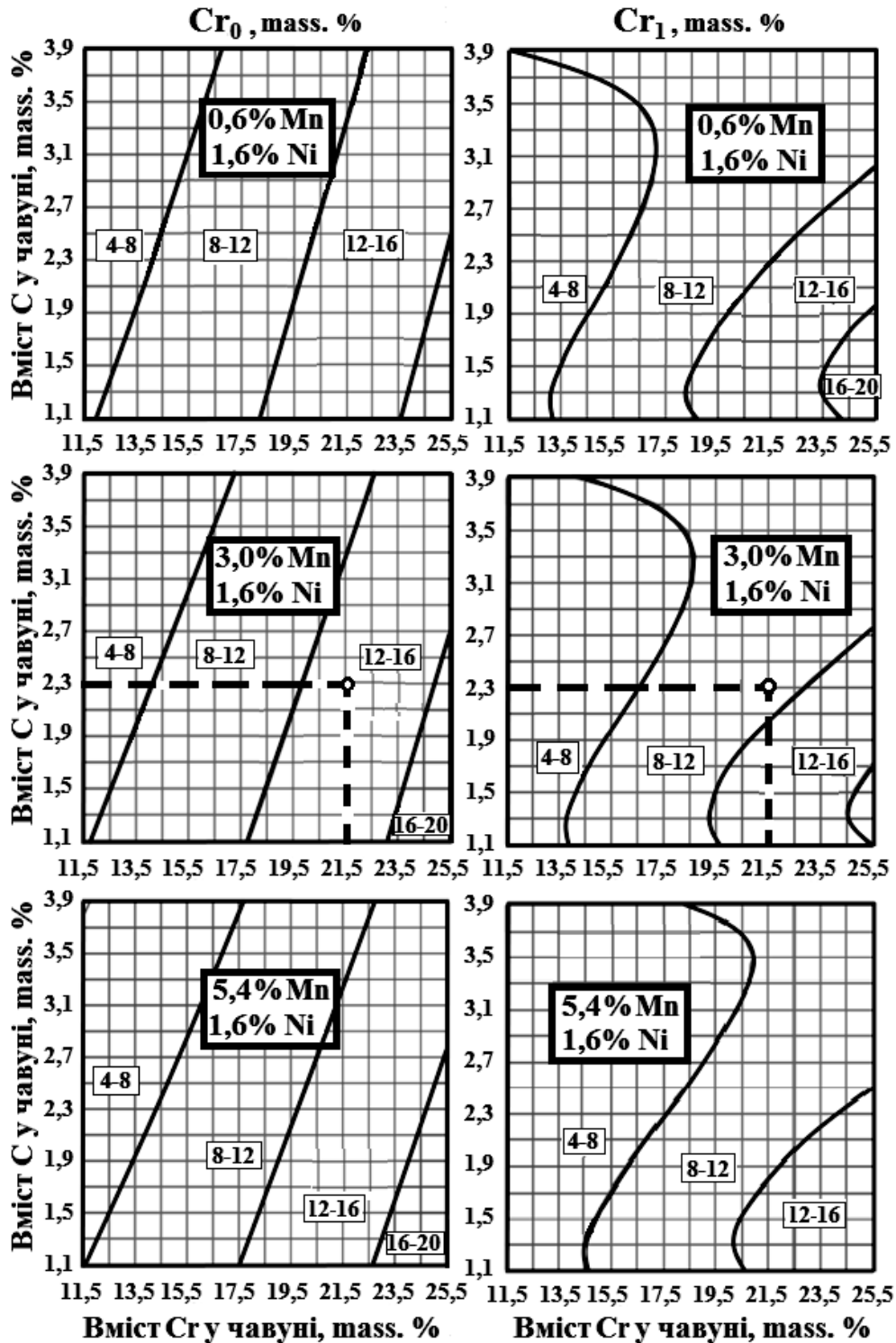


Рис. 3. Вміст хрому у центрі зерен – Cr_0 (зліва) [12] та в зонах біля карбідів – Cr_1 (справа).
 Fig. 3. The content of chromium in the center of the grains – Cr_0 (left) [12] and in the zones near the carbides – Cr_1 (right).

Отримані залежності були використані при розробці зносостійкого чавуну із підвищеною корозійною стійкістю хімічного складу: 1,7...2,1 %C, 22,0...24,5 %Cr; 1,1...2,0 %Mn; 1,1...1,5 % Ni, 0,8...1,3 %Si (Патент України № 119284). Цей чавун містить 13,7...14,5 % хрому у зонах біля карбідів та 14,1...15,8 % хрому у середині зерен.

ВИСНОВКИ

Головною причиною низької корозійної стійкості високохромистих чавунів є існування зон в металевій основі із різним електрохімічним потенціалом, що утворюються у процесі виготовлення виливків та визначаються хімічним складом чавуну та особливостями формування структури і фаз у цих матеріалах.

Корозійна тривкість високохромистих чавунів визначається вмістом хрому в металевій основі у середині зерен та в зонах біля карбідів та можливістю виникнення мікрогальванічних пар у процесі експлуатації. За розробки зносостійких сплавів в системі Fe-C-Cr-Mn-Ni, що працюють у різних умовах слід перевіряти вміст хрому в середині зерен та зонах біля карбідів з метою запобігання виникнення мікрогальванічних пар у процесі експлуатації.

ЛІТЕРАТУРА

1. Gierek A., L. Bajka. Zeliwo stopowe jako tworzywo konstrukcyjne. Katowice: – Slask, 1976. – 230p.
2. Гарбер М.Е. Износостойкие белые чугуны. – Москва: Машиностроение, 2010. – 280 с.
3. Структурно и неструктурно чувствительные свойства хромистых чугунов / А.А. Кириллов, В.Д. Белов, Е.В. Рожкова А.Ю. Дядькова, И.Е. Зуев // Черные металлы.– 2007. – Сентябрь. – С.7–13.
4. Ефременко В.Г., Чабак Ю.Г. Материалы триботехнического назначения: учебное пособие. – Мариуполь: ПГТУ, 2015. – 245с.
5. Похмурський В. І. Розвиток досліджень корозії та корозійно-механічного руйнування металів і методів їх захисту (гляд) // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2018. – № 4. – С. 7–20.
6. Назарчук З.Т. Структурна та корозійна механіка руйнування як складові фізико-хімічної механіки матеріалів // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2018. – № 1. – С. 17–30.
7. Похмурский В. И. Коррозионная усталость металлов. – Москва: Металлургия, 1985. – 207с.
8. Основы электрохимической коррозии металлов и сплавов: учебное пособие / под общ.ред. Г.Ю. Тимофеевой. – Москва: МАДИ, 2016. – 148 с.
9. Нетребко В.В. Особливості структуроутворення високохромистих чавунів при виготовленні виливків // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2019. – № 2. – С. 19–23.
10. Нетребко В.В., Волчок И.П. Влияние химического состава на скорость коррозии высокохромистых чугунов // Литье и металлургия. – 2016. – №4. – С. 38–43.
11. Belikov S., Volchok I., Netrebko V. Manganese influence on chromium distribution in high-chromium cast iron // Archives of Metallurgy and Materials. – 2013. – Vol. 58.3. – P. 895–897.
12. Нетребко В. В. Особенности легирования белых коррозионностойких чугунов // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2014. – № 1. – С.109–112.