

О.М. Шаповалова, М.О. Матвеева, В.Н. Беспалько

ВЛИЯНИЕ ХРОМА НА ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЧУГУНАХ

Методом дифференциально-термического анализа исследовали процессы происходящие при нагреве в легированном хромом чугуна. Получены зависимости влияния 0,2...5,3 % хрома на температуру начала газонасыщения и фазовые превращения в металле экспериментальных плавок. Установлено, что начиная с содержания 1,17% хром обеспечивает достаточно высокий комплекс эксплуатационных свойств.

Методом диференційно-термічного аналізу досліджували процеси, що відбуваються при нагріванні у легованому хромом чавуні. Отримані залежності впливу 0,2...5,3 % хрому на температуру початку газопоглинання та фазові перетворення у металі експериментальних плавок. Встановлено, що починаючи з вмісту 1,17% хром забезпечує достатньо високий комплекс експлуатаційних властивостей.

The method of the differential thermal analysis investigates the processes occurring at heating in alloyed lame pig-iron. Dependences of influence of 0,2-5,3 % Cr on temperature gassing and phase transformations into metal of experimental swimming trunks are received. It is established, that since the contents of 1,17 % provides high enough complex operational properties.

Система железо-углерод является основой большинства сталей и многих сплавов – как наиболее распространенных в промышленности, так и обладающих уникальными физическими, механическими и химическими свойствами. Знание закономерностей формирования фазового состава и зеренного строения Fe-C-сплавов необходимо для установления характера влияния легирования, раскисления, модифицирования, термической, деформационной и других видов обработки на структуру и свойства сталей, чугунов и других сплавов на основе железа. Полиморфизм железа, склонность к возникновению метастабильных состояний с разными компонентами, широкое разнообразие фазовых переходов в сплавах Fe-C позволяет считать их универсальной модельной системой. Поэтому выяснение физической природы и механизма процессов формирования структур Fe-C сплавов имеет существенное значение для развития общей теории сплавов и для решения задач литейного производства, в частности производства отливок из чугунов.

Анализ состояния вопроса. Фазовая диаграмма или диаграмма равновесия, указывает фазовый состав сплава в определенные моменты охлаждения в условиях равновесия. По ней можно определить относительное количество фаз, возникающих в отдельных температурных интервалах, на отдельных этапах нагрева или охлаждения, процентное содержание компонентов в этих фазах. Но диаграмма состояния не дает представления о формировании структур, так как они связаны с кинетикой и механизмом кристаллизации, превращения в твердом состоянии и

зависят от процессов диффузии, зарождения центров кристаллизации, скорости их роста и других факторов. Так, например, в условиях относительно быстрого охлаждения (метастабильная система) в доэвтектических сплавах цементит образуется в виде эвтектического, вторичного и эвтектоидного. Однако в структуре реальных чугунов не всегда одновременно наблюдаются все разновидности цементита.

В практических условиях охлаждения, в результате отклонений от равновесных условий изменяются как состав фаз, так и концентрация углерода в них. В связи с этим, для выявления фактической картины процесса затвердевания и формирующихся при этом фазах и структурах необходимо пользоваться как диаграммой равновесного состояния, так и кинетическими и термокинетическими диаграммами. В работе [1] подчеркивается, что только изучение статики совместно с кинетикой позволяет правильно оценить явления, протекающие в чугуне в процессе его охлаждения. В литейном производстве особое место занимает применение хрома, одного из основных легирующих элементов в конструкционных чугунах. Хром широко используют также в качестве регулятора отбеливаемости и стабилизатора карбидной фазы; он увеличивает твердость и износостойкость инструментальных отливок [2,3], придает чугуну специфические свойства, высокую окалиностойкость, жаростойкость и теплоустойчивость [4].

Целью настоящих исследований является изучение влияния экономного легирования хромом на фазовые переходы в белых и половинчатых литейных чугунах, а также на эксплуатационные свойства отливок сформированные в результате этих фазовых переходов.

Известные данные [1] по сопоставлению кинетических диаграмм кристаллизации хромистых чугунов вблизи эвтектического состава (рис.1) показывают, что увеличение содержания хрома не оказывает заметного влияния на относительное положение линии появления аустенита БЗ, следовательно, хром незначительно влияет на степень эвтектичности чугуна. Температурный интервал выделения графита уменьшается и при концентрациях $>1,92\%$ Cr - графит из расплава не выделяется. Сдвиг линии ОФ вправо свидетельствует о том, что с ростом содержания хрома выделение графита затрудняется.

Постановка задачи исследования. В исследованиях, проведенных авторами настоящей работы для чугунов содержащих 3,13...3,15% углерода получено, что графитизация прекращалась уже при содержании хрома 1,17% [5]. Практически отсутствуют данные о процессах происходящих в области низких температур, которые определяют начало газопоглощения, что существенно для анализа жаро- и коррозионной стойкости.

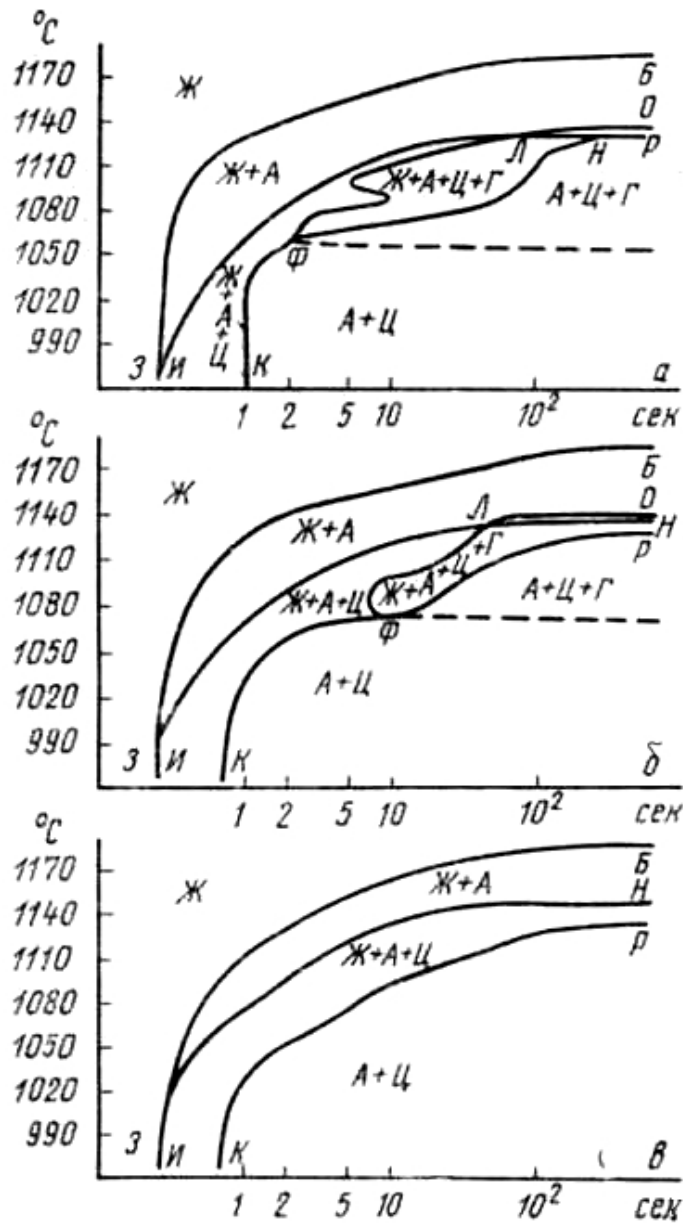


Рисунок 1 - Влияние содержания хрома на кинетику кристаллизации чугуна:

- а - 4,24% углерода, 0,48% хрома;
- б - 4,23% углерода, 0,94% хрома;
- в - 4,20% углерода, 1,92% хрома [1]

Методы исследования. Опытные плавки проведены на высокочастотной установке ВЧИ10-10/0,44. Масса единовременной загрузки $0,2 \pm 0,01$ кг. Химический состав базового чугуна (% , по массе): С 3,14; Si 2,2; Mn 0,61; Cr 0,2; S 0,03; P 0,05. Время плавки в разогретом тигле 100 ± 10 с. Температуру металла в печи определяли термопарой Pt/Pt с записью на потенциометре КСП-4.

Известно, что любое изменение состояния металлов и сплавов (фазовое, внутрифазовое или структурное превращения) вызывает изменение энтальпии, а потому должно сопровождаться тепловым

эффектом – выделением или поглощением тепла. Для исследования химических реакций и превращений, происходящих под влиянием нагрева или охлаждения сплавов, применяется метод дифференциального термического анализа, позволяющий измерять незначительные тепловые эффекты, и метод термогравиметрии, с большой точностью, определяющий изменение массы исследуемого образца в процессе превращения.

Кривая термогравиметрического анализа (ТГ) позволяет следить за превращениями исследуемого металла и произвести расчеты с определенным количеством продуктов реакции. Трудности оценки кривой ТГ привели к созданию дифференциальной термографии. Кривая скорости изменения массы образца во времени (ДТГ) дает достаточно надежные данные о превращениях в исследуемом металле. Одновременное определение изменения массы и энтальпии позволяет полнее анализировать происходящие превращения. Совместные термический и термогравиметрический анализы осуществляются с помощью дериватографов.

Принципиальная схема дериватографа приведена на рис.2 [6]. Исследуемый образец и эталонный металл помещаются в тигли 2 и 3 печи 1. Массу исследуемого металла определяют на весах 7, на коромысло которых опирается тигель. Оптическая щель 6 на стрелке весов размещена так, что при смещении стрелки световой луч от осветителя 8 запишет на светочувствительной бумаге 12 барабана 13 изменение массы исследуемого образца. Скорость изменения массы измеряется с помощью катушки 10, подвешенной к коромыслу весов и находящейся в поле постоянного магнита 9. Магнитное поле индуцирует в движущейся катушке ток, сила которого пропорциональна скорости движения коромысла, а следовательно, и скорости изменения массы исследуемого образца. Световой гальванометр 11а записывает на светочувствительной бумаге кривую ДТГ. Тигли 2 и 3 выполнены таким образом, что спаи 4 термопар 5 размещены внутри образцов. Кривая дифференциально-термического анализа описывается показаниями дифференциальной термопары, измеряющей разность температур эталонного и исследуемых образцов; через гальванометр 11в луч осветителя 8 записывает показания термопары на светочувствительную бумагу 12. Температура печи записывается с помощью гальванометра 11б.

Экспериментальные исследования и обсуждение результатов. Исследовали образцы с содержанием хрома (% , по массе): 0,20; 0,48; 0,97; 5,30; скорость нагрева 100 град/мин, навеска ~ 0,55 г.

Для всех образцов с изменяющейся концентрацией хрома установлены низкотемпературные превращения в интервале 40-60⁰С – это процессы удаления влаги и адсорбированных газов.

В чугунах с 0,2% хрома при температуре 280⁰С начинается процесс газонасыщения, а при содержании 0,48% хрома температура начала газонасыщения 285⁰С. Таким образом наблюдается последовательное повышение температуры начала газопоглощения (рис.3):

280⁰C → 285⁰C → 310⁰C → 330⁰C → 510⁰C
 0,2% Cr 0,48% Cr 0,97% Cr 1,17% Cr 5,3% Cr.

Из рис.3 следует, что хром значительно повышает температуру начала газопоглощения от 280 до 510⁰C. Следовательно, жаростойкость чугунов существенно возрастает при увеличении концентрации хрома (примерно в 1,8 раза).

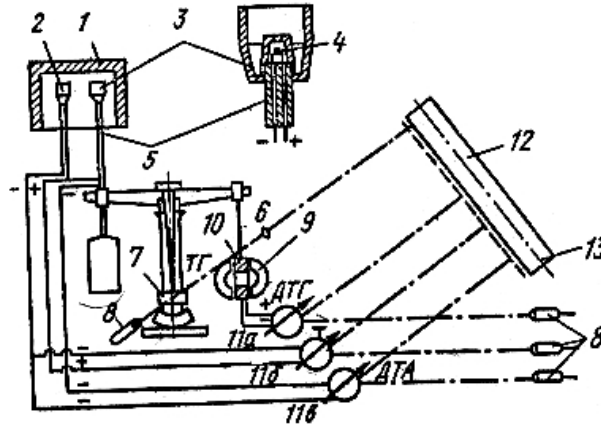


Рисунок 2 - Принципиальная схема дериватографа [6]

Можно предположить, что процессы газопоглощения обусловлены следующими факторами. Увеличением растворимости водорода с повышением температуры по закону Сиверта [7], изменение коэффициента диффузии с повышением температуры приведено в табл.1 и на рис.4.

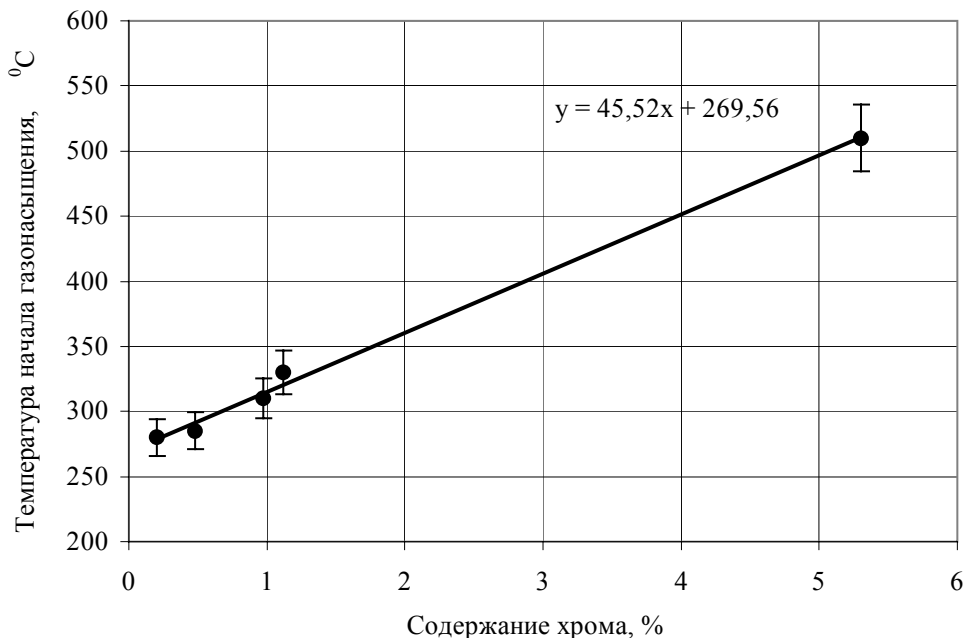


Рисунок 3 - Влияние содержания хрома на газонасыщение чугунов

Таблица 1

Изменение коэффициента диффузии водорода в зависимости от температуры

t^0, C	20	100	200	300	400	500	600	700	800
$D \times 10^5 \text{ см}^3/\text{с}$	1,5	3,5	6,7	10,0	13,8	17,0	20,4	23,4	26,9

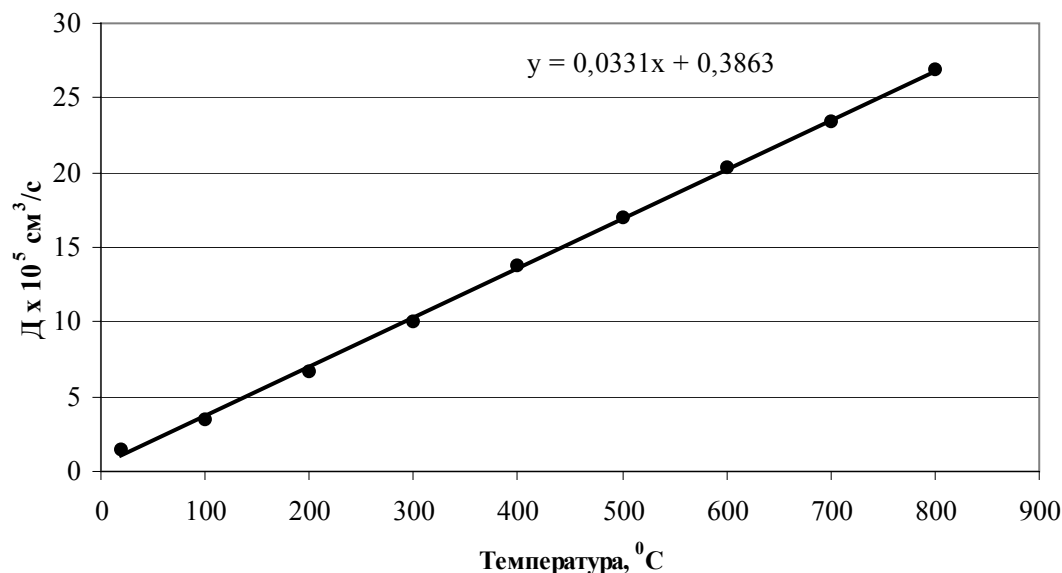


Рисунок 4 - Изменение коэффициентов диффузии водорода в α -Fe при повышении температур от 20 до 800 $^{\circ}$ C и нормальном давлении

Из анализа графика рис.4 следует: с повышением температуры коэффициент диффузии водорода в α -Fe повышается в ~18 раз в указанном интервале температур.

Хотя растворимость азота в твердом железе очень невелика, но в температурном интервале от 200 до 590 $^{\circ}$ C она возрастает с ~ 0,004% до 0,10% [8]. Растворимость кислорода в рассматриваемом температурном интервале практически отсутствует, но окисление включает несколько последовательно идущих этапов. Первым из них является адсорбция молекул кислорода из воздуха поверхностными атомами металла.

Установлено, что хром сдвигает образование окисной пленки в область более высоких температур. Температура с которой начинается резкий прирост массы возрастает с увеличением содержания в чугуна хрома следующим образом (рис.5):

750 $^{\circ}$ C \rightarrow 770 $^{\circ}$ C \rightarrow 780 $^{\circ}$ C \rightarrow 850 $^{\circ}$ C \rightarrow 880 $^{\circ}$ C
 0,2% Cr 0,48% Cr 0,97% Cr 1,17% Cr 5,3% Cr.

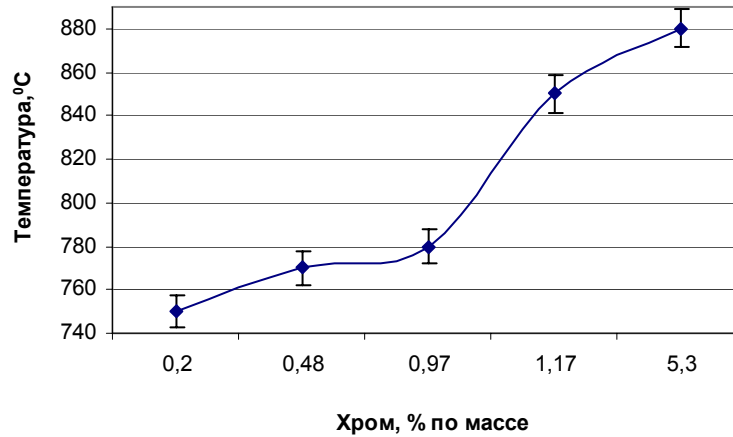


Рисунок 5 - Влияние хрома на процесс образования окисной пленки

При небольшом количестве хром не участвует в образовании защитных окисных плен в чугунах. Структура окалина при содержании хрома в чугунах 0,2 - 1,17 %, так же как и в сером чугунах, является трехслойной и состоит из окислов железа. Это FeO (закись железа), которая образуется в случае окисления железа на воздухе при 700 и 800⁰; пленка Fe₃O₄ - образуется при нагревании железа, окисленного с поверхности в результате взаимодействия металла и кислорода воздуха при комнатной температуре; окись железа Fe₂O₃ - является одним из наиболее стойких соединений железа с кислородом, эта пленка также образуется при окислении на воздухе при температурах 600-900⁰C. Однако во всех случаях под наружной тонкой пленкой Fe₂O₃ образуются также пленки Fe₃O₄ и FeO. При охлаждении до комнатной температуры все три окисла остаются неизменными. Образование окиси железа из элементов происходит с выделением тепла 196,25 ккал/моль.

Оксиды металлов представляют собой промежуточные фазы с ионным типом связи. По сравнению со стехиометрическим составом, который отражает химическая формула, в решетке оксидов может быть избыток ионов металла или кислорода. Избыток создают либо ионы металла, расположенные в межузельных порах, либо вакансии в узлах решетки вследствие недостатка ионов металла или кислорода. Таким образом, кристаллическая решетка оксидов переменного состава дефектна: чем больше вакансий или межузельных ионов, тем больше дефектность и хуже защитные свойства оксидов. В таких рыхлых оксидах, к которым относятся и оксиды железа, перемещение ионов кислорода к поверхности металла облегчено, поэтому скорость окисления велика.

Исключением является оксид Cr₂O₃, который практически бездефектен, и поэтому обладает хорошими защитными свойствами. При содержании в сплаве 5,3% хрома это устойчивое соединение образуется в опытном чугунах, если исходить из термодинамических данных (рис.6) Cr₂O₃ имеет высокую энтальпию (- ΔH 1140,6 кДж/моль) и небольшое

значение энтропии (S^0 81,2 кДж/град). Оксид Cr_2O_3 является плотным, перемещение ионов (обычно это атомы металла) затруднено и в зависимости от температуры окисления обеспечивается различными физическими процессами. При невысоких температурах ионы перемещаются в результате миграции под влиянием электрического поля, возникшего из-за перемещения электронов от внутренней поверхности оксида к внешней. При повышенных температурах перемещение ионов обеспечивает диффузия вследствие разницы в концентрации ионов металла на внутренней и внешней поверхности. Скорость окисления в этом случае несколько больше, чем при миграции, но также невелика по сравнению со скоростью окисления рыхлых оксидов.

Анализ кривых ДТА металла опытных плавок в области высоких температур (рис.7) показывает следующее.

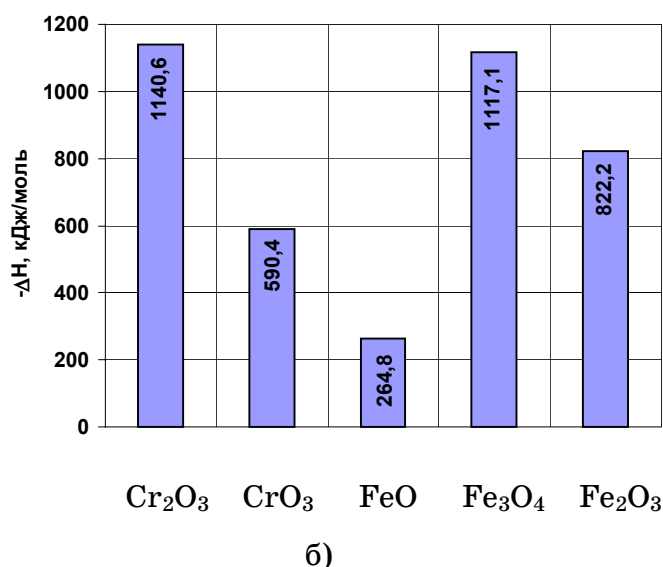
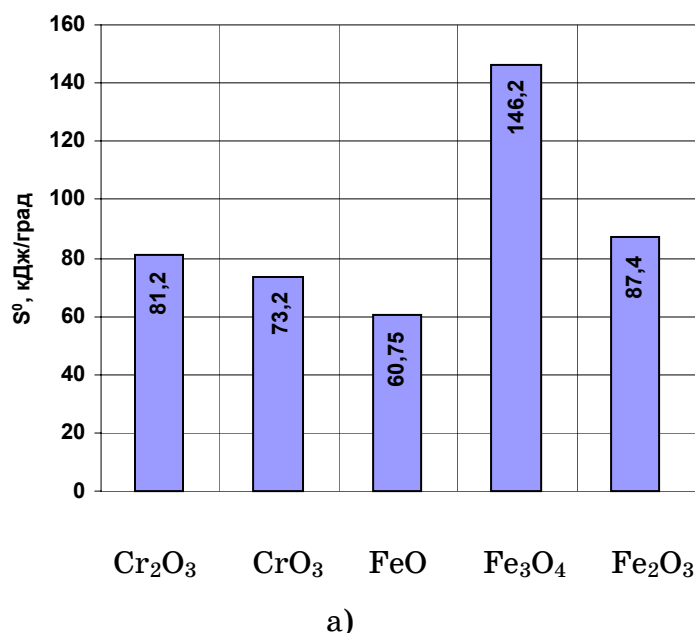


Рисунок 6 – Термодинамические характеристики оксидов хрома и железа

Образец с содержанием хрома 0,2% был взят для сравнения, шихта переплавлена без дополнительного легирования, его структура – серый чугун с пластинчатым графитом и феррито-перлитной матрицей. Участие в процессах хрома из-за его незначительного количества не обнаружено. Участок III (рис.7, а) на кривой ДТА для этого образца связан с процессами аустенитизации перлита. Аустенитизация в интервале температур эвтектоидного равновесия происходит по реакции П ($\Phi + \Pi$) \rightarrow А и начинается, когда феррит пересыщается углеродом и термодинамически возможен переход $\alpha \rightarrow \gamma$. Кристаллы аустенита зарождаются преимущественно на межфазных поверхностях феррит-цементит. Процесс может идти неравномерно, на него оказывает влияние ликвация хрома в различных участках дендритных ветвей. Первые кристаллы аустенита (γ – твердого раствора) образуются по бездиффузионному (сдвиговому) механизму [9], а потом по диффузионному. По мере $\alpha \rightarrow \gamma$ трансформации происходит последовательное растворение цементита перлита. При дальнейшем нагреве (участок IV) развиваются процессы растворения эвтектоидного графита и полиморфное превращение $\alpha \rightarrow \gamma$, в котором участвует α твердый раствор матрицы чугуна, образованный при охлаждении по реакции А \rightarrow $\Phi + \Gamma$. Для начала этих превращений требуется большая степень перегрева, увеличение разности свободных энергий фаз, поэтому они реализуются при более высоких температурах, чем процесс аустенитизации перлита. Выше эвтектоидного интервала (метастабильного и стабильного равновесия) перлит и феррит переходят в аустенит, который при дальнейшем нагреве обогащается углеродом (повышается растворимость углерода в аустените) в результате растворения.

При содержании хрома 0,48% получен половинчатый чугун (11% площади шлифа заняты графитом) [5]. Участок III на кривой ДТА (рис.7, б) для этого образца также связан с процессами аустенитизации перлита и происходит по той же реакции и механизму, что и в предыдущем образце. По мере $\alpha \rightarrow \gamma$ трансформации растворяется перлитный цементит, а при более высоких температурах и вторичный цементит. Выше эвтектоидного интервала перлит переходит в аустенит, который при дальнейшем нагреве обогащается углеродом в результате растворения вторичного графита (на кривой ДТА отмечается участок IV).

Кривые ДТА для образцов белого чугуна, содержащего 0,97% (рис.7, в), 1,17% (рис.7, г), 5,3% (рис.7, д) хрома, идентичны, но они отличаются от кривых для первых двух образцов тем, что на них отсутствует участок IV. Участок III на кривых ДТА в этих образцах также связан с процессами аустенитизации перлита. По мере $\alpha \rightarrow \gamma$ трансформации растворяется перлитный цементит, а выше эвтектоидного интервала, аустенит обогащается углеродом благодаря растворению вторичного цементита.

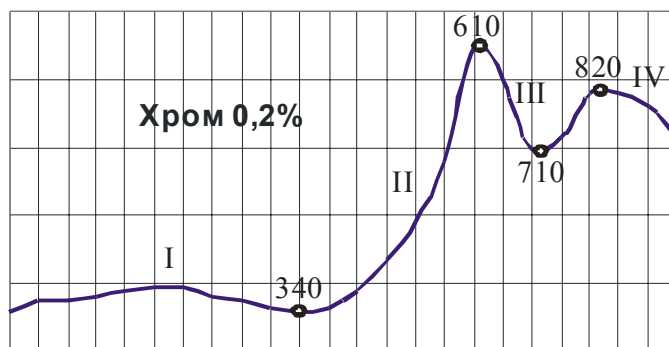
Могут также развиваться процессы выравнивания химического состава аустенита.

Приведенный анализ позволяет проследить изменение температуры начала образования аустенита (рис.8):

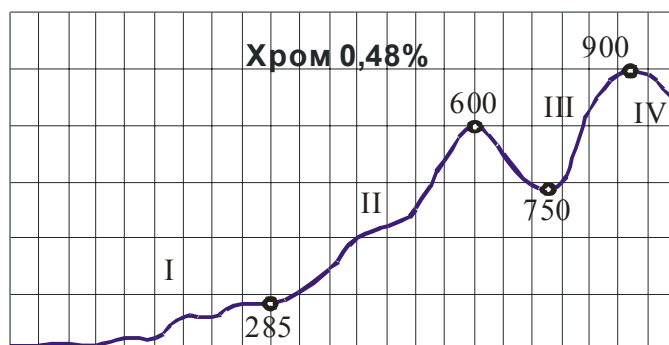
610⁰C → 600⁰C → 590⁰C → 600⁰C → 640⁰C

0,2% Cr 0,48% Cr 0,97% Cr 1,17% Cr 5,3% Cr.

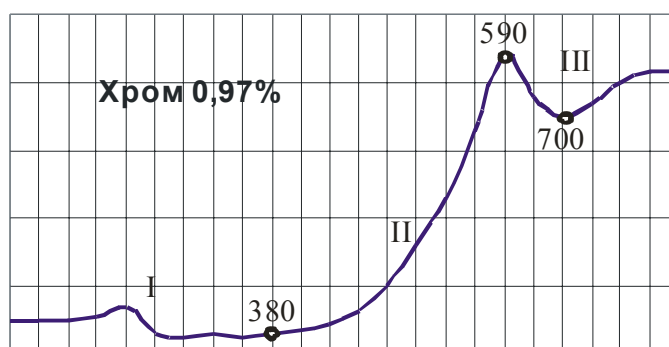
Из приведенных данных следует, что достаточно чугуны легировать 1,17% хрома, чтобы обеспечить его высокую жаропрочность, наряду с жаростойкостью.



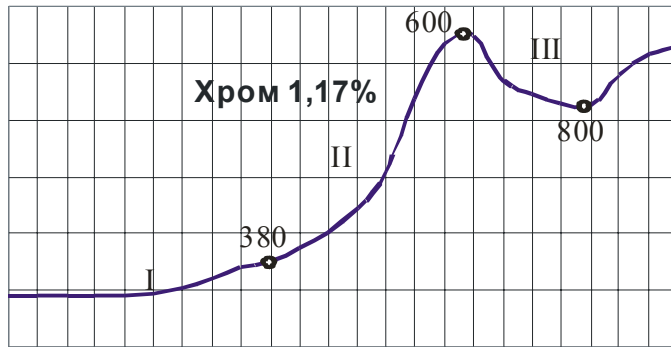
а)



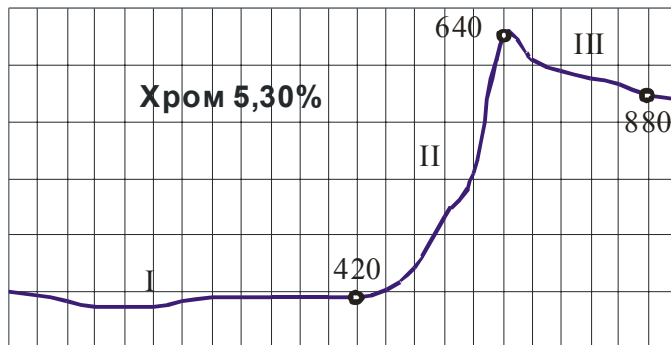
б)



в)



г)



д)

Рисунок 7 - Кривые ДТА металла опытных плавков

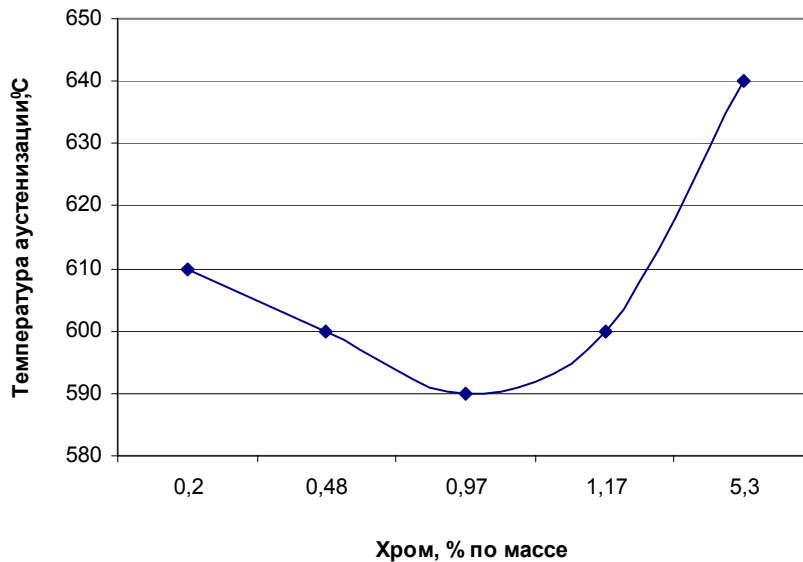


Рисунок 8 – Влияние хрома на температуру начала образования аустенита

Выводы

1. Увеличение концентрации хрома в чугунах существенно повышает температуру начала газонасыщения, от 2800С для 0,2% Cr до 5100С для 5,3% Cr – в 1,7 раза. Газопоглощение обусловлено водородом, кислородом и азотом воздуха.

2. Можно предположить, что каждый процент хрома повышает жаростойкость чугуна ~400С.
3. Хром в концентрационном интервале 0,48...5,3% повышает начало процесса образования аустенита до 6400С, что оказывает положительное влияние на жаропрочность.
4. Начиная с концентрации 1,17% хром обеспечивает достаточно высокий комплекс эксплуатационных свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. К.П.Бунин, Ю.Н.Таран. Строение чугуна. М., «Металлургия», 1972, 160 с.
2. Цыпин И.И. Белые износостойкие чугуны. Структура и свойства. М.: Metallurgy, 1983, 176 с.
3. Матвеева М.О., Шаповалова О.М. Влияние содержания хрома на структуру и свойства чугуна/ Ж. «Системные технологии». – 2005. - № 5 (40). – С.3-13.
4. Чугун: Справ. изд./ Под ред. А.Д.Шермана и А.А.Жукова. М.: Metallurgy, 1991, 576 с.
5. Шаповалова О.М., Матвеева М.О. Влияние хрома на формирование графита в чугунах/ Ж. «Металловедение и термическая обработка металлов». – 2004. - № 4.- С.24-30.
6. Металловедение и термическая обработка стали: Справ. изд. – 3-е изд., перераб. и доп. В 3-х т. Т1. Методы испытаний и исследования/ Под ред. Бернштейна М.Л., Рахштадта А.Г. М.: Metallurgy, 1983. 352 с.
7. Гельд П.В., Рябов Р.П. Водород в металлах и сплавах. М., Metallurgy, 1974, с.134.
8. Фромм Е., Гебхард Е. Газы и углерод в металлах. М.: Metallurgy, 1980, 711 с.
9. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. М.: Metallurgy, 1986, 480 с.