

УДК 621.74:669.131.2:669.131.4

М.О. Матвеева, В.Н. Беспалько, Е.В. Жиленкова, Б.В. Климович

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ ТИТАНОМ НА ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПОЛОВИНЧАТЫХ ЛИТЕЙНЫХ ЧУГУНАХ

Методом дифференциально-термического анализа исследовали процессы, происходящие при нагреве в микролегированном титаном чугуна. Подтверждены данные по влиянию дисперсности металлической матрицы, формы и распределения графита на температуры фазовых переходов. Установлено, что титан в исследуемых пределах (0,017...0,044 %) сдвигал образование окисной пленки в область более низких температур. В опытных чугунах процессы интенсивного окисления начинались уже при температурах 460...500 °С. Поэтому примеси титана в исследуемом интервале концентраций могут отрицательно влиять на жаростойкость отливок.

Ключевые слова: ЧУГУН, ТИТАН, МИКРОЛЕГИРОВАНИЕ, ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, ЖАРОСТОЙКОСТЬ.

Методом диференційно-термічного аналізу досліджували процеси, що відбуваються при нагріванні у мікролегованому титаном чавуні. Знайшли підтвердження данні по впливу дисперсності металевої матриці, форми та розподілу вуглецю на температури фазових переходів. Встановлено, що титан у межах, що досліджуються (0,017...0,044 %) зсував утворення окисної плівки в область більш низьких температур. У дослідних чавунах процеси інтенсивного окислення починалися вже при температурах 460...500 °С. Саме тому домішки титану в інтервалі концентрацій, що досліджується може мати негативний вплив на жаростійкість виливків.

Ключові слова: ЧАВУН, ТИТАН, МІКРОЛЕГУВАННЯ, ДИФЕРЕНЦІЙНО-ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ, ЖАРОСТІЙКІСТЬ.

By differential thermal analysis processes occurring during heating in the microalloyed iron of titanium. Validated data on the influence of dispersion of the metal matrix, shape and distribution of graphite on the temperature phase transition. Found that the titanium in the range investigated (0.017...0.044%) shifts the formation of the oxide film in the region of lower temperatures. In experienced cast irons intensive oxidation processes started already at 460... 500°C. Therefore titanium impurities in the investigated range of concentrations can adversely affect the heat resistance of the castings.

Key words: CAST IRON, TITANIUM, MICRO-ALLOYING, DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS, HEAT RESISTANCE.

Исследования физической природы и механизма процессов формирования структур Fe-C сплавов имеют существенное значение для развития общей теории сплавов и для решения задач литейного производства, в частности производства отливок из чугунов. Титан всегда присутствует в чугунах, поскольку его содержат железные руды, кроме того он может попадать в расплав из шихтовых материалов (стальных и чугунных отходов). Примеси титана в шихтовых материалах не только усиливают энергетическую неравноценность различных межатомных

взаимодействий, но и приводят к заметным структурным особенностям в твердом состоянии чугуна.

Анализ состояния вопроса. Небольшое количество титана в жидком чугуне способствует его графитизации [1]. По данным работы [2] он несколько снижает прочность чугуна, так как нейтрализует (связывает) азот. Титан является раскислителем и модификатором, который способствует измельчению первичных зерен, повышает дисперсность структуры и антикоррозионные свойства [3, 4]. Титан в количествах 0,03 – 0,10 % вводят в специальные конструкционные серые чугуны для повышения их износостойкости, за счет образования карбидов или карбонитридов [5]. Также отмечается перспективность его использования как основного карбидообразующего элемента в белых износостойких чугунах [6].

Установлено, что практически отсутствуют данные о процессах фазовых переходов в чугунах с микродозами титана, происходящих в области низких температур, которые определяют начало газопоглощения, что важно при анализе жаростойкости отливок.

Целью настоящих исследований является изучение влияния примесей титана на фазовые переходы в половинчатых литейных чугунах, а также на эксплуатационные свойства отливок, сформированные в результате этих фазовых переходов.

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 2,20; Mn 0,61; Cr 0,20; 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.

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 [7].

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 дериватографа. Методика проведения экспериментов описана в работе [8].

Экспериментальные исследования и обсуждение результатов. В серии плавок по исследованию влияния титана на фазовые переходы в навеску исходного чугуна помещали его возрастающее количество, далее металл расплавляли в печи, выдерживали температуру перегрева 1390 – 1410 °С. Результаты химического анализа чугуна опытных плавок приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав металла опытных плавок

№№ п/п	Элемент, % по массе (Fe остальное)					
	C	Si	Mn	S	P	Ti
Исх. чугун	3,75-3,80	2,00-2,10	0,61-0,65	0,03-0,04	0,04-0,05	-
1	3,73-3,77	1,79-1,86	0,61-0,65	0,02-0,03	0,04-0,05	0,017-0,019
2	3,60-3,68	2,00-2,15	0,61-0,68	0,03-0,04	0,04-0,05	0,022-0,024
3	3,75-3,80	1,80-1,86	0,60-0,68	0,02-0,03	0,04-0,05	0,030-0,032
4	3,51-3,60	1,72-1,78	0,60-0,68	0,02-0,03	0,04-0,05	0,041-0,044

Анализ термогравиметрических кривых (ТГ) показал, что с повышением содержания титана в опытном чугуне, температуры начала приращения массы образца и ее интенсивного прироста снижались (табл. 2). В образце исходного чугуна аналогичные процессы происходили при более высоких температурах. Установлено, что титан сдвигает образование окисной пленки в область более низких температур.

Таблица 2

Результаты анализа кривых термогравиметрического анализа

Параметр	Температура, °С				
	исх.чуг.	T1	T2	T3	T4
Начало приращения массы	460	450	410	390	370
Интенсивный рост массы	750	500	485	480	460

В результате изучения кривых изменение величины теплового эффекта процесса (ДТА) установлены следующие закономерности (рис. 1):

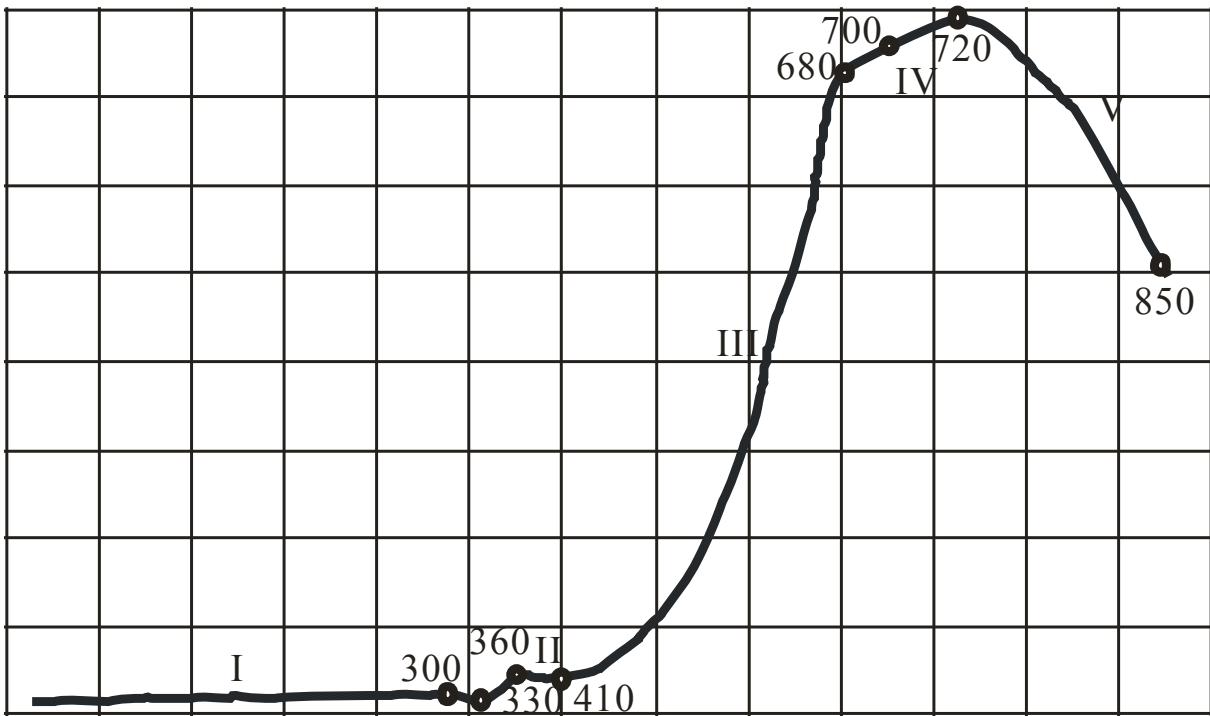
- на экспериментальных кривых всех образцов выделены пять температурных интервалов, которые характеризовали различные процессы, происходящие в чугуне при нагреве – I, II, III, IVиV (табл. 3);

- изменения на кривых ДТА для всех образцов при температурах ниже 300 °С близки по характеру;

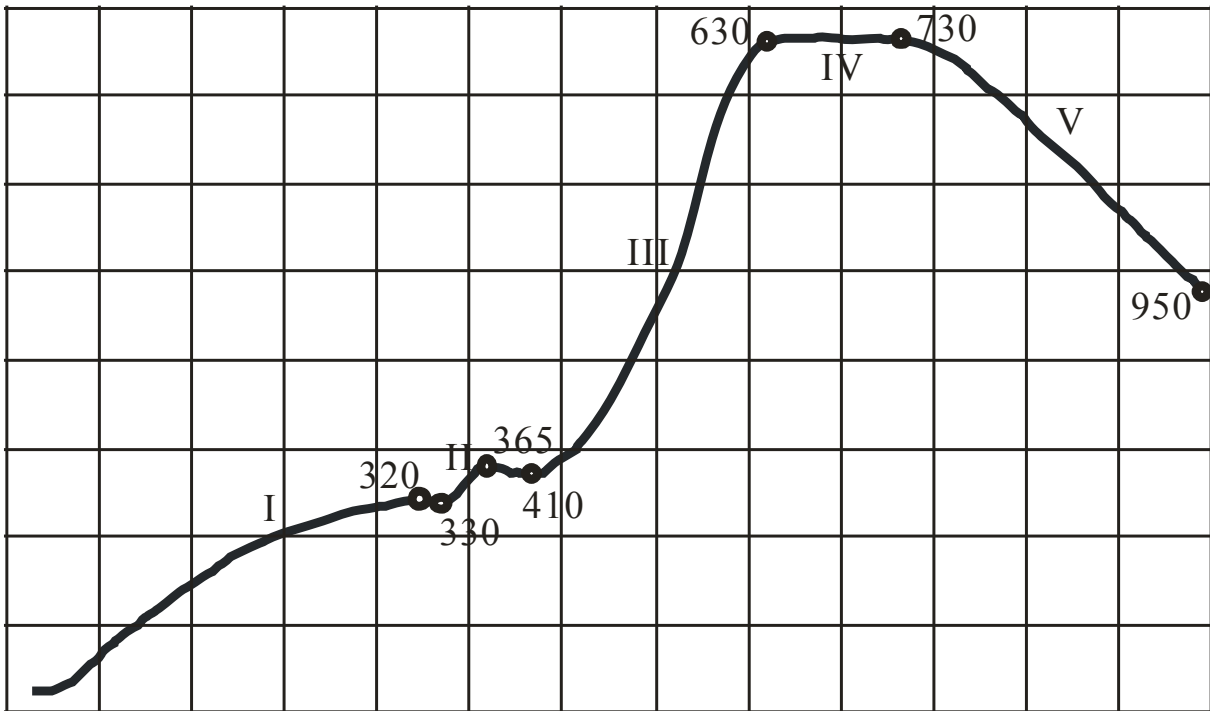
- характер изменения кривых T1 и T4 в интервале температур 300... 600°С аналогичен;

- ход кривой ДТА в интервале температур 600...800°С для образца исходного чугуна подобен кривой ДТА для образца T3;

- на кривых T2 и T3 имеются горизонтальные площадки, что свидетельствует о равенстве тепловых эффектов проходящих процессов.

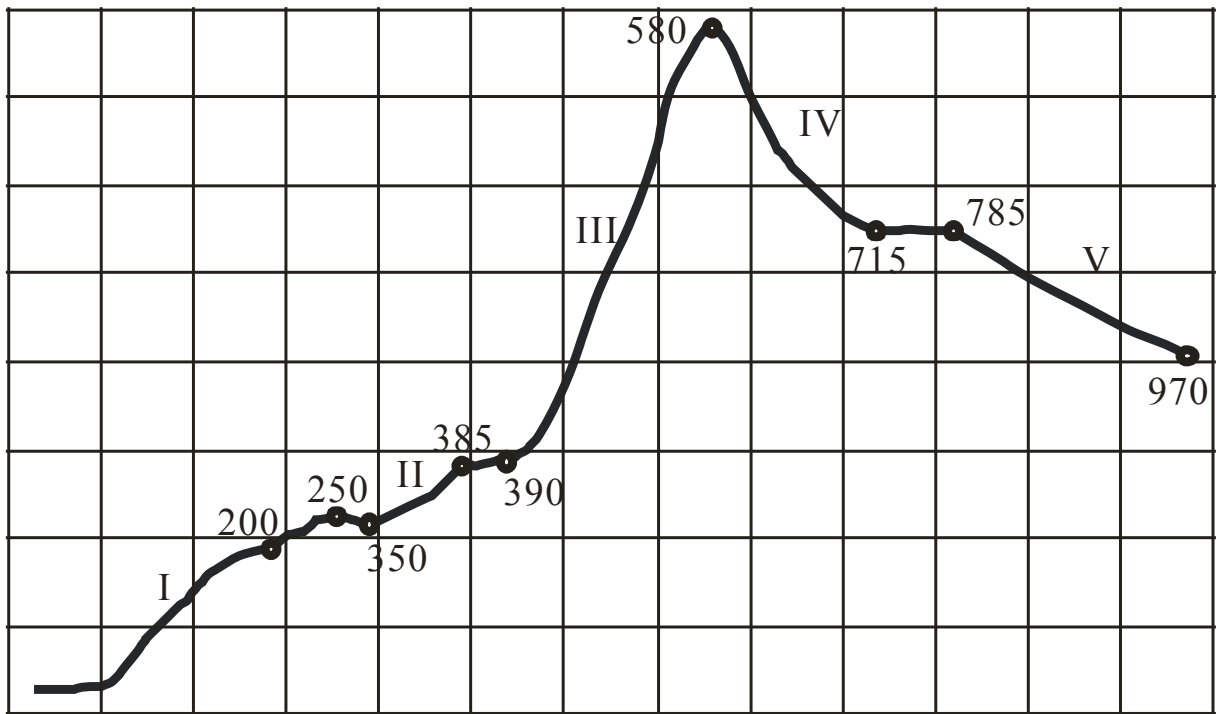


a

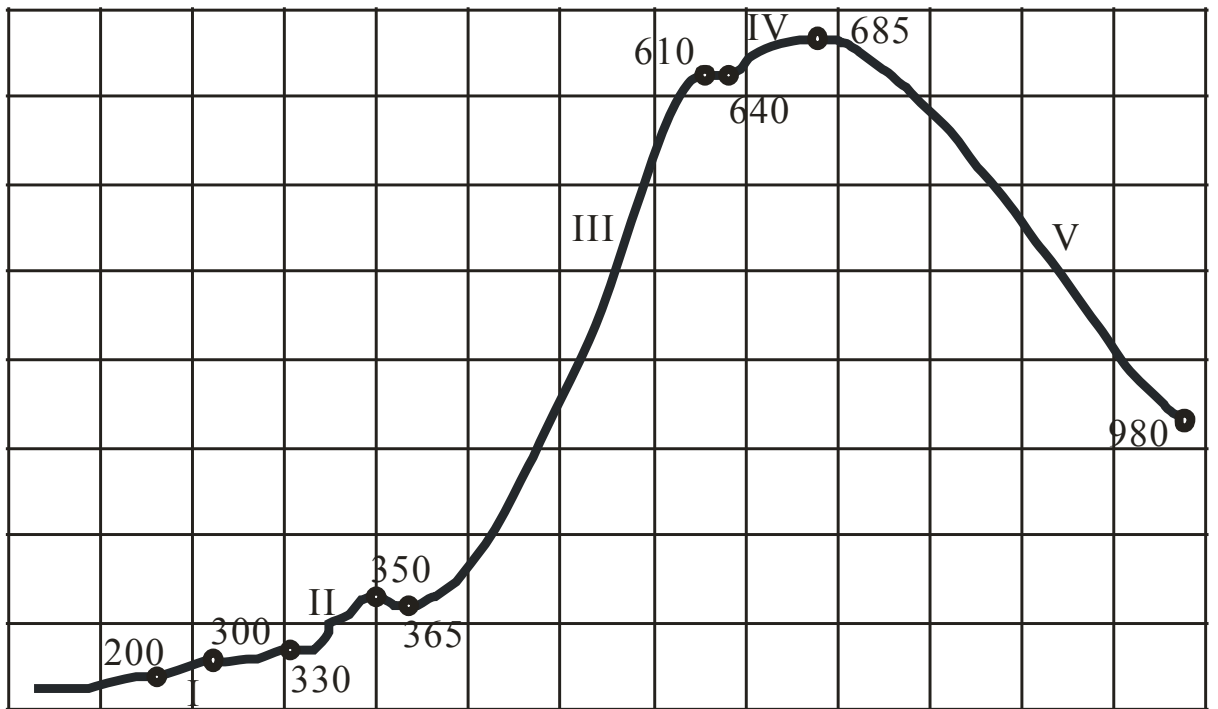


б

Рисунок – 1. Кривые ДТА металла опытных плавов:
а – 0,017...0,019 % Ti;
б – 0,022...0,024 % Ti



В



Г

Рисунок – 1. Кривые ДТА металла опытных плавов:
в – 0,030...0,032 % Ti;
г – 0,041...0,044 % Ti

Анализ кривых ДТА

№ образца	Интервал температур и Q* процесса				
	I	II	III	IV	V
Исх.обр.	0-40-60	60-130-340	340-610	610 - 710 - 820	820-900
	Q	+ Q	- Q	- Q	- Q
T1	0-(250)-300	300-360	410-680	680 - 700 - 720	720-850
	+ Q	- Q	- Q	+ Q	- Q
T2	0-320	320-355	355-630	630-730	730-950
	+ Q	- Q	- Q	Q	- Q
T3	0-200	250-350	350-580	580-715;715-785	785-970
	+ Q	- Q	- Q	+ Q - Q	- Q
T4	100-200-300	300-330	330-610	610-640; 640-685	685-980
	Q	Q	- Q	Q + Q	- Q

Примечание.

- Q - процесс идет с уменьшением температуры и поглощением тепла;
- Q - процесс идет с поглощением тепла при постоянной температуре;
- + Q - процесс идет с повышением температуры и выделением тепла.

Структура исходного образца – серый чугун с пластинчатым графитом и феррито-перлитной матрицей. Участок IV (см. рис. 1, а) на кривой ДТА для этого образца связан с процессами аустенитизации перлита. Аустенитизация в интервале температур эвтектоидного равновесия начинается, когда феррит пересыщается углеродом и термодинамически возможен переход $\alpha \rightarrow \gamma$. По мере $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения идет последовательное растворение цементита перлита. При дальнейшем нагреве (участок V) развиваются процессы растворения графита и полиморфное превращение $\alpha \rightarrow \gamma$, в котором участвует α твердый раствор матрицы чугуна, образованный при охлаждении по реакции $A \rightarrow \Phi + \Gamma$. Для начала этих превращений требуется большая степень перегрева, увеличение разности свободных энергий фаз, поэтому они реализуются при более высоких температурах, чем процесс аустенитизации перлита. Аустенитизация в участках с перлитной матрицей происходит значительно быстрее, чем в участках с ферритной матрицей [9]. 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.

Участки I на кривых ДТА могут быть связаны как с процессами газопоглощения, так и с релаксацией напряжений возле включений графита. Наиболее быстро релаксация пиковых напряжений осуществляется в чугуне с грубыми пластинами графита и медленнее в чугуне с графитом компактной формы [10]. При введении 0,041% Ті количество грубых пластин графита снижалось и в основном преобладал графитзавихренной формы смеждендритным распределением.

Возможность этого процесса подтверждает кривая ДТА на участке I в образце Т4 – она более пологая, что свидетельствует о снижении его интенсивности.

Участки II и III идентифицируются с процессами, происходящими при изменении дисперсности перлита, IV и V – с процессами аустенитизации перлита и растворением графита.

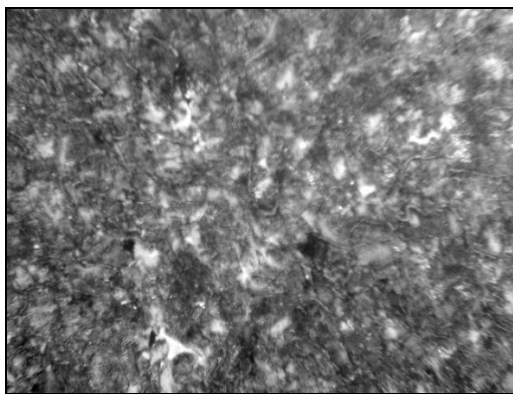
Согласно литературных данных [9] в стабильной системе титан влияет на положение критических точек C' , E', S' , они смещаются в сторону меньших концентраций углерода. Положительное влияние малых количеств титана (менее 0,1%) на графитизацию связано с тем, что карбид TiC служит подложкой для зародышей графита.

При введении титана в чугуны замедляется процесс перлитного превращения, увеличивая устойчивость переохлажденного аустенита. Природа увеличения устойчивости переохлажденного аустенита под влиянием легирующих элементов довольно сложная. Легирующие элементы могут замедлять перлитное превращение по нескольким причинам:

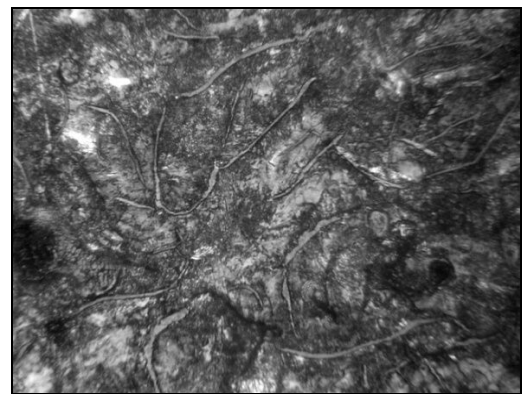
- в результате образования специальных карбидов, при этом в аустените необходимо диффузионное перераспределение легирующих элементов, атомы которых менее подвижны, чем атомы углерода;
- замедление диффузии углерода;
- уменьшения скорости полиморфного $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения.

По данным [11] титан укрупняет перлит при эвтектоидном превращении. В исследованиях [12] также установлено, что при содержании Ti 0,041...0,044% перлит стал однороднее.

Микроструктура экспериментальных чугунов состоит из графита, перлита и очень небольшого количества цементита (менее 0,5 %). Однако, количество, форма, распределение графита, а так же дисперсность и однородность перлита отличались. На рис. 2 показаны характерные структуры.



а



б

Рисунок – 2. Микроструктура металлической матрицы экспериментальных чугунов, Ч 300:

а – Ti 0,017...0,019 %; б – Ti 0,041...0,044 %

В экспериментальных чугунах графит формировался, как при кристаллизации (графит эвтектический и возможно в образцах Т1 и Т4 графит первичный), так и в твердом состоянии (графит вторичный, а в небольших объемах и эвтектоидный). Однако самостоятельных структурных составляющих графит вторичный и графит эвтектоидный не образуют, они наслаиваются на графит уже присутствующий в структуре.

Аустенитизация начинается при пересыщении феррита углеродом, когда становится термодинамически возможна переупаковка атомов железа (переход $\alpha \rightarrow \gamma$). Аустенит зарождается и растет в перлите, при этом аустенит сначала насыщается углеродом, который поступает в основном из растворяющегося цементита. По мере осуществления полиморфного превращения происходит растворение цементита, а затем и графита. При дальнейшем нагреве (участок V) происходит растворение графита вторичного.

Структурные изменения серого чугуна с перлитной матрицей в интервале температур эвтектоидного превращения связаны с аустенитизацией перлита и науглероживанием матрицы. Скорость этих процессов зависит от состава чугуна, структуры матрицы, количества и разветвленности графитных включений, степени микроликвации примесей. В работе [9] описано влияние формы графита на процессы аустенитизации чугуна. В чугунах с грубопластинчатым графитом его растворение затруднено из-за потери контакта с матрицей в результате превращения. В чугунах с сильно разветвленным графитом вероятность потери контакта меньше, степень ликвации примесей (кремния) меньше, центров $\alpha \rightarrow \gamma$ – превращения возникает больше, пути диффузии углерода меньше. Благодаря этому достигается большая скорость аустенитизации и науглероживания аустенита, а также сужение интервала этого процесса.

Изменение температур начала образования аустенита и начала растворения графита вторичного при повышении содержания титана приведено в табл. 4. Проведенный анализ свидетельствует, что увеличение содержания титана в чугуне до 0,032 % понижает температуру начала аустенитизации перлита и повышает температуру начала растворения вторичного графита, таким образом, расширяет интервал превращения перлита. Дальнейшее повышение содержания титана до 0,041...0,044 % приводит к сужению этого температурного интервала.

Температури начала образования аустенита и растворения графита вторичного

Температура, °С	Содержание титана, % (по массе)				
	исх. чугуи	0,017...0,019	0,022...0,024	0,030...0,032	0,041...0,044
Начало образования аустенита	610	680	630	580	610
Начало растворения графита вторичного	770	720	730	785	685

Различия в ходе кривых ДТА на участках IV и V можно объяснить различием формы и распределения графита, которые были отмечены в образцах с различным содержанием титана [3].

С увеличением дисперсности структуры, как графита, так и перлита время аустенитизации уменьшается. Скорость протекания этого процесса пропорциональна коэффициенту диффузии углерода и градиенту концентрации вблизи границ раздела фаз Ф/А и Ф/Ц, а также в участках с графитом. Поэтому повышение содержания титана до 0,041...0,044 % приводящее к увеличению доли графита в виде мелких завихрений псевдоэвтектического типа способствует аустенитизации и уменьшению разницы температур на участке IV. Трудности в разделении графита эвтектоидного и вторичного не позволяют рассчитать их объемную долю в структуре чугуна при различном содержании титана. Можно предположить, что различие в ходе кривых ДТА на участках IV и V связано с различием формы и распределения графита, влиянием этих параметров на кинетику процесса аустенитизации и растворения графита, что приводит к разной суммарной величине теплового эффекта при нагреве в интервале температур 680...980 °С.

Выводы

Проведенные исследования позволили установить, что экспериментальные концентрации титана не оказывали влияния на процессы газопоглощения и релаксацию напряжений возле включений графита в интервале температур до 300 °С.

Подтверждены данные по влиянию дисперсности металлической матрицы, формы и распределения графита на температуры фазовых переходов. Содержание титана до 0,032 % понижает температуру начала аустенитизации перлита и повышает температуру начала растворения вторичного графита, следовательно, расширяет интервал перлитного превращения. Дальнейшее повышение содержания титана до 0,041...0,044 % приводит к образованию измельченного междендритного

графита, огрублению перлита и соответственно к сужению этого температурного интервала.

Титан в исследуемых пределах (0,017...0,044 %) сдвигал образование окисной пленки в область более низких температур, в опытных чугунах процессы интенсивного окисления начинались уже при температурах 460...500 °С. Поэтому примеси титана в исследуемом интервале концентраций могут отрицательно влиять на жаростойкость отливок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник по чугуному литью / под ред. Н. Г. Гиршовича. - 3-е изд., перераб. и доп. - Л. : Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1978. - 758 с.: ил., табл., библиогр. - С. 741-753.
2. Чугун / [Шерман А. Д., Жуков А. А., Абдуллаев Е. В. и др.]; под ред. А.Д. Шермана и А. А. Жукова. -1-е изд. - М. : Металлургия, 1991. - 576 с.
3. Матвеева М. О. Влияние титана на формирование структуры чугуна / М. О. Матвеева, О. М. Шаповалова // Металознавство та термічна обробка металів. – 2008. – № 1. – С. 65–75.
4. Матвеева М. О. Исследования коррозионной стойкости чугунов экономнолегированных титаном / М. О. Матвеева, Е. Э. Чигиринец, А.А. Макарова // Вісник Донбаської Державної Машинобудівної Академії. – 2009. – № 1 (15). – С. 203–207.
5. Chapman J., Mannion G. Titanium Bearing Cast Irons for Automotive Bracing Application // Foundry Trade Journal 1982. February 25. P.232; 235-237; 239-242; 244-248.
6. Цыпин И. И. Белые износостойкие чугуны. Структура и свойства / И. И. Цыпин. - М. : Металлургия, 1983. - 176 с.
7. 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.: Металлургия, 1983. 352 с.
8. Шаповалова О. М. Влияние хрома на фазовые превращения в чугунах / О. М. Шаповалова, М. О. Матвеева, В. М. Беспалько // Современные проблемы металлургии. – 2006. – С. 15–26.
9. Бунин К. П. Основы металлографии чугуна / К. П. Бунин, Я. Н. Малиночка, Ю. Н. Таран. - М. : Металлургия, 1969. - 416 с.
10. Новиков И. И. Теория термической обработки металлов. - М. : Металлургия, 1986, 480 с.
11. Бунин К. П. Строение чугуна / К. П. Бунин, Ю. Н. Таран. - М. : Металлургия, 1972. - 160 с.
12. Матвеева М. О. Влияние титана на формирование структуры чугуна / М. О. Матвеева, О. М. Шаповалова // Металознавство та термічна обробка металів. – 2008. – № 1. – С. 65–75.