

## **МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА РАЗГАРА ПОВЕРХНОСТИ ЧУГУННЫХ ИЗДЕЛИЙ**

*Изучен процесс разгара поверхности чугуновых деталей. Показана роль окисления металла в образовании сетки разгара. По данным дериватографических исследований проанализированы кинетические параметры окисления компонентов чугуна*

При эксплуатации большого количества теплонапряженных конструкций и изделий в металлургии, энергетике, машиностроении нередко наблюдается растрескивание поверхностного слоя деталей и его последующее выкрашивание. В некоторых случаях такой механизм разрушения – образование сеток трещин (сеток разгара) лимитирует долговечность конструкций, механизмов и машин. Появление сеток разгара в результате периодических нагревов и охлаждений характерно для рабочих поверхностей сталеразливочных поддонов и изложниц, прокатных валков, роликов МНЛЗ, деталей печной арматуры, выпускных клапанов двигателей внутреннего сгорания и т.д.

Нет единого мнения о причинах образования сетки разгара. Первые систематические исследования явления разгара металла под действием периодических нагревов и охлаждений провел Д.К. Чернов [1]. Он изучал образование разгара в канале стального орудия при сгорании пороха во время стрельбы и показал, что тонкий поверхностный слой стали при горении пороха нагревается и расширяется в направлении радиуса ствола орудия. Слои металла оказывают влияние друг на друга, поэтому при расширении они пластически деформируются и уплотняются. После выстрела массивная часть пушки за счет теплопроводности охлаждает нагретый слой внутреннего канала ствола. Так как расширение металла происходило не свободно, а с уплотняющей деформацией, то при усадке сталь не может вернуться к первоначальному объему и между отдельными слоями ее происходят надрывы. Эти надрывы при очередных теплосменах расширяются, пока не образуют замкнутых петель сетки разгара. Таким образом, Д. К. Чернов развил механическую теорию образования сетки разгара в различных металлах.

В работе [2] автор считает, что образование сетки разгара на поверхности чугуновой изложницы связано, в первую очередь, с ростом чугуна, а также с внутренними напряжениями в металле. Напряжения в чугуне возникают из-за периодических нагревов и охлаждений во время заполнения изложницы сталью, затвердевания слитка и охлаждения изложницы после извлечения из нее слитка. В работе [3] главной причиной возникновения сетки разгара автор считает не рост чугуна, а напряжения в металле из-за возникающих значительных градиентов температуры во время ее эксплуатации.

Вместе с тем механическая теория образования сетки разгара не учитывает химическое воздействие среды на металл, сопровождающее периодические нагревы и охлаждения изделий.

Целью настоящей работы было дальнейшее развитие представлений о разгаре поверхности металлических изделий при периодических нагревах и охлаждениях.

В процессе исследований изучали совместное воздействие температуры и окислительной атмосферы на металл подовых балок камерной термической печи с выдвижным подом. Подовые балки представляют собой Т-образные конструкции, отливаемые из серого чугуна и предназначенные для размещения на них садки металла. Рабочий цикл печи состоял из периодических нагревов от комнатной температуры до 900 – 950 °С, выдержке при этой температуре и охлаждениях подовых балок вместе с садкой на воздухе. При этом на каждом из этапов нагревов - охлаждений температура балок была практически одинаковой во всем их объеме.

---

<sup>1</sup>ПГТУ, канд. техн. наук, доц.

<sup>2</sup>ПГТУ, д-р техн. наук, проф.

После длительного периода эксплуатации были отобраны пробы металла из различных участков деталей, подготовлены микрошлифы и с помощью металлографического микроскопа МИМ-7 изучена микроструктура чугуна.

Параллельно для выяснения механизма взаимодействия поверхностных слоев чугуна с окружающей атмосферой провели исследование порошкообразных образцов серого чугуна на дериватографе. Методика проведения эксперимента описана в работах [4 – 7].



Рис. 1 – Поверхность детали после длительной эксплуатации

На рис. 1 показан фрагмент рабочей поверхности исследовавшейся детали после примерно 1 года эксплуатации.

Отчетливо видна сетка разгара, а также выкрашивание отдельных участков металла под действием механических нагрузок, вызванное замыканием петель сетки в объеме.

Микроструктура металла в исходном состоянии представлена на рис. 2а. Химический состав чугуна, % масс.: С – 3,83; Si – 0,76; Mn – 1,41; S – 0,08; P – 0,044. После длительной эксплуатации детали структура приобрела вид, показанный на рис. 2б – в непосредственной близости от рабочей поверхности; в – на расстоянии ~ 25 мм от нее.



Рис. 2 – Микроструктура чугуна детали до эксплуатации (а) и после нее (б, в),  $\times 125$

На рис. 2б видно, что рабочий слой чугуна, общей глубиной ~ 10 мм, сильно окислен и обезуглерожен (содержание химических элементов в нем, % масс.: С – 0,05; Si – 0,75; Mn – 1,32; S – 0,03; P – 0,064). По местам выгоревших пластин графита образовались пустоты, которые с большой вероятностью могли стать зародышами отдельных трещин сетки разгара. Кроме того, вокруг образовавшихся пустот отчетливо видны области ферритной структуры, что свидетельствует об окислении не только свободного графита, но и об обезуглероживании перлитной матрицы чугуна.

Располагающиеся за первой областью слой чугуна (рис. 2в), менее окислены. Наряду с пустотами по местам выгоревшего графита заметны сохранившиеся отдельные его пластины. Металлическая матрица, состоящая из перлита, подверглась окислению незначительно.

В середине стенки детали (на глубине ~ 50 мм от рабочей поверхности) структура чугуна практически не отличалась от исходной.

Таким образом, анализ микроструктуры показал, что к моменту выхода детали из эксплуатации глубина сетки разгара на ее поверхности составила ~ 10 мм. В работе [4] показано, глубина сетки разгара пропорциональна корню квадратному из общего времени термического воздействия на металл. Учитывая суммарное время эксплуатации исследуемых деталей ~1000 часов ( $3,6 \cdot 10^6$  с), сопоставили полученные данные по глубине сетки разгара с имеющимися в литературе [4, 8, 9]. На рис. 3 приведена зависимость глубины сетки разгара  $h$  от корня квадратного из общего времени  $t_{\Sigma}$  образования сетки разгара на чугунных деталях (изложницы для разливки стали, шлаковые чаши, прокатные валки и др.).

Из рисунка видно, что полученные в настоящей работе данные хорошо согласуются с имеющимися в литературе.

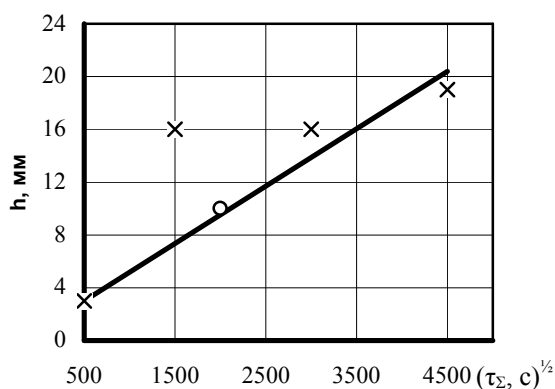


Рис. 3 – Зависимость глубины сетки разгара чугуна от корня квадратного времени ее образования: x – данные авторов [4]; o – данные настоящей работы

массы по ходу опыта, скорость изменения массы и выделение или поглощение тепла вследствие протекания химических реакций окисления-восстановления различных элементов.

Пример дериватограммы приведен на рис. 4. По оси абсцисс графика отложено время нагрева (от 0 до 120 мин). По оси ординат – температура (кривая T), изменение массы образца (кривая TG), скорость изменения массы образца (кривая DTG) и выделение или поглощение тепла в образце во время его нагрева (кривая DTA).

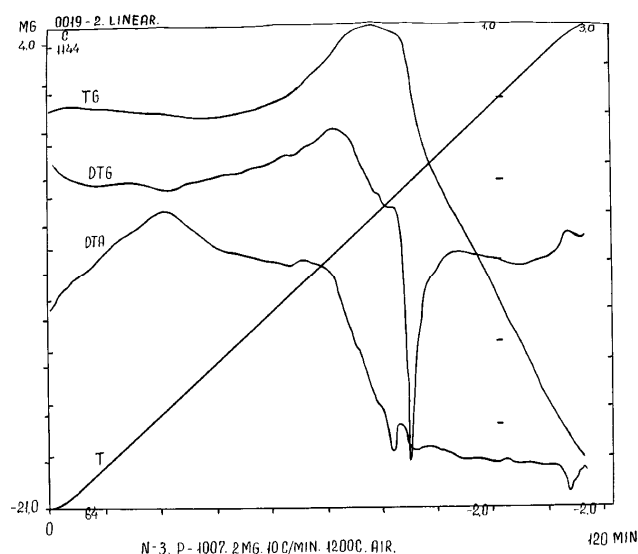


Рис. 4 – Пример дериватограммы

Окисление Fe до FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> протекало с выделением тепла. При переходе во время нагрева образцов через критические точки диаграммы железо – углерод регистрировали перегибы на кривой DTA не отражавшиеся на ходе кривой TG.

Заметное поглощение тепла, начинавшееся в системе выше 1000 °C (см. рис. 4), наиболее вероятно являлось следствием восстановления оксидов железа монооксидом углерода по схеме Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → FeO → Fe. При этом само окисление углерода, содержавшегося в чугуне, до CO также шло с выделением тепла. Одновременно в экспериментах отмечали продолжавшееся уменьшение массы образцов.

Полученные результаты показали, что при эксплуатации деталей в условиях циклических нагревов и охлаждений без градиента температуры в них, как и с градиентом температуры по сечению, одна из причин образования сетки разгара – механические напряжения, возникающие в рабочем слое металла.

При проведении исследований на дериватографе «Derivatograph-1500» в конические кварцевые тигли помещали навески порошка чугуна, отобранного из центральной области исследованных деталей (исходного состава) со средним размером зерен ~ 0,2 мм массой 1 г. Скорость нагрева образцов в воздушной среде была постоянной во всех опытах – 10 град/мин. Максимальная температура нагрева была 1200 °C.

В процессе нагрева образцов в дериватографе фиксировали изменение их

По ходу опытов (см. рис. 4) отмечали увеличение массы образцов после нагрева их до температур более 600 °C, а, начиная с температур более 800 °C, наблюдали резкое уменьшение массы.

Во всех опытах первый, небольшой по величине, пик эндоэффекта наблюдали при температурах около 300 °C. Он не сопровождался изменением массы образца. Наиболее вероятной его причиной могла стать релаксация напряжений, возникших при подготовке проб чугуна.

Изменение массы образцов и тепловой эффект протекавших в тигле дериватографа реакций является результатом реализации двух тенденций: окисления железа (увеличение массы) и восстановления образовавшихся оксидов, идущего параллельно с реакцией газификации углерода (убыль массы).

С.Т. Ростовцев [10] относит наблюдаемые при окислении процессы к топохимическим, т.е. идущим на границе раздела фаз. Топохимический подход предполагает двухстадийность процесса: взаимодействие газообразной и твердой фаз начинается с образования зародышей продукта на поверхности твердого реагента, их рост и слияние. На второй стадии происходит формирование сплошной тонкой оболочки продукта и продвижение фронта реакции вглубь твердого тела.

В работах [4, 5, 10] рассматриваемые процессы описывают уравнением:

$$\Delta P = K\sqrt{\tau},$$

где  $\Delta P$  – суммарное изменение массы образца к моменту времени  $\tau$ , мг;

$\tau$  – время от начала опыта, с;

$K$  – константа скорости реакции окисления (восстановления) проб.

Для проведенных опытов построили зависимости в координатах  $\Delta P - \sqrt{\tau}$  (рис. 5).

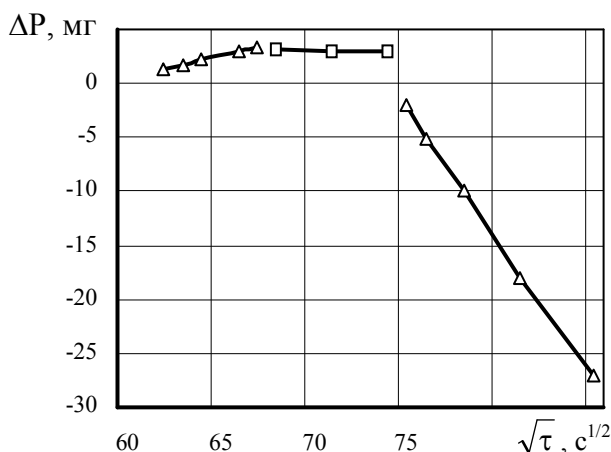


Рис. 5 – Изменение массы чугуна в дериватографе в зависимости от корня квадратного из времени

Как видно из рисунка все опытные точки ложились на три пересекающиеся прямые. По наклону этих прямых к осям координат нашли константы скорости химических реакций окисления ( $k_1$ ) и восстановления ( $k_2$ ):  $k_1 = 0,49$  мг/с<sup>1/2</sup>;  $k_2 = -2,14$  мг/с<sup>1/2</sup>. Знак «плюс» при величине  $k$  указывает на то, что при повышении температуры масса образца увеличивается, а «минус» – уменьшается.

Горизонтальный отрезок прямой свидетельствует о динамическом равновесии процессов окисления и восстановления, при котором масса образца остается практически неизменной (см. рис. 4).

Полученные результаты как качественно, так и количественно соответствуют имеющимся в литературе [5] представлениям о природе происходящих процессов.

По зависимости  $\Delta P$  от обратной абсолютной температуры так же, как в работах [4, 5] вычислили энергию активации процессов окисления и восстановления проб чугуна при их нагреве в дериватографе. Рассчитанная величина кажущейся энергии активации для процесса окисления,  $E_1 \approx 19,3$  кДж/моль; для процесса восстановления,  $E_2 \approx 9,2$  кДж/моль. Порядок величин энергии активации процессов показывает, что они идут в диффузионном режиме, что соответствует данным, имеющимся в литературе [10].

Рассматривая процесс окисления, следует иметь в виду, что объем продуктов реакции – оксидов ( $V_{ок}$ ) отличается от объема атомов металла ( $V_{ме}$ ). При окислении железа до высшего оксида  $Fe_2O_3$   $V_{ок}$  превышает  $V_{ме}$  более, чем в два раза [10]. В слое окалины развиваются значительные механические напряжения, приводящие к ее растрескиванию.

На основании проведенных исследований можно предложить для замедления окисления и образования сетки разгара на поверхности металлических изделий насыщать эти объемы металла атомами элементов, которые бы при взаимодействии с кислородом образовывали плотные оксиды, препятствующие проникновению кислорода вглубь металла. Объем частиц оксидов должен быть близок к объему атомов самих элементов [11]. Например, для железа такими элементами могут стать Ca, Mg, Al. Данные предположения требуют проведения дальнейших исследований.

### Выводы

1. При работе чугуновых деталей в условиях периодических нагревов до высокой температуры и охлаждений в металле протекают связанные между собой процессы окисления и восстановления компонентов чугуна. В сочетании с механическими напряжениями, возникающими при этом, они вызывают образование сетки разгара.
2. По данным дериватографических исследований определены температурные интервалы процессов окисления железа и восстановления образовавшихся оксидов монооксидом углерода, образующимся при газификации углерода чугуна.
3. Рассчитаны константы скорости и кажущиеся энергии активации процессов окисления и восстановления в дериватографе образцов чугуна. Подтвержден их диффузионный режим.
4. На основании проведенных исследований предложена методика снижения интенсивности образования сетки разгара на поверхности металлических изделий.

### Перечень ссылок

1. *Чернов Д.К.* О выгорании каналов в стальных орудиях / *Д.К. Чернов* // Избранные труды по металлургии и металловедению. – М.: Наука, 1983. – С. 119 – 133.
2. *Николайчик Н.П.* Повышение стойкости чугуновых изложниц / *Н.П. Николайчик*. – М.: Металлургиздат, 1956. – 235 с.
3. *Блинов Н.И.* Производство и стойкость изложниц / *Н.И. Блинов* // Сталь. – 1949. – № 11. – С. 1021 – 1032.
4. Особенности механизма образования сетки разгара на стальных и чугуновых изделиях / *А.М. Скребцов, Б.А. Павлюк, М.Г. Крашенинников, Л.А. Дан* // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1990. – № 3. – С. 86 – 88.
5. Исследование свойств чугуна изложниц после их эксплуатации / *А.М. Скребцов, М.Г. Крашенинников и др.* // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1991. – № 3. – С. 94 – 97.
6. *Скребцов А.М.* Изменение свойств чугуна изложниц и поддонов для разливки стали во время их термоциклирования / *А.М. Скребцов, М.Г. Крашенинников, Ю.А. Демченко* // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1992. – № 5. – С. 93 – 94.
7. Изменение свойств чугуна изложниц и поддонов в начальный период термоциклической эксплуатации / *А.М. Скребцов, М.Г. Крашенинников, Б.А. Павлюк, Ю.А. Демченко* // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1994. – № 5. – С. 72 – 74.
8. *Ефимов В.А.* Стальной слиток / *В.А. Ефимов*. – М.: Металлургиздат, 1961. – 356 с.
9. *Горишков А.А.* Отливки для металлургического оборудования / *А.А. Горишков*. – Свердловск-М.: Машгиз, 1947. – 284 с.
10. *Ростовцев С.Т.* Теория металлургических процессов / *С.Т. Ростовцев*. – М.: Металлургиздат, 1956. – 516 с.
11. Роль термодиффузии элементов в чугуне при его термоциклировании с градиентом температуры в металле / *А.М. Скребцов, Л.А. Дан, Б.А. Павлюк, Ю.А. Демченко* // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1994. – № 12. – С. 24 – 26.

Рецензент: В.А. Маслов  
д-р техн. наук, проф., ПГТУ

Статья поступила 17.03.2008