

лесообразно повышать температуру нагрева расплава перед заливкой до 1450 – 1560 °С, т.е. применять гомогенизирующую термическую обработку металлической жидкости.

**Выводы.** Проведено вискозиметрическое исследование жидкой стали 100Г13Х2Л. Образцы отобраны от слитков, полученных методами окисления и переплава. По результатам измерений сделано заключение о влиянии метода получения на характер температурных и временных зависимостей кинематической вязкости жидкой стали.

Для всех исследованных образцов стали 100Г13Х2 зафиксировано расхождение политерма нагрева и охлаждения (гистерезис) –  $T_{\text{гом}} = 1435$  °С и повышенный (в пределах 10 %) разброс значений кинематической вязкости в режиме нагрева металла.

Авторы рекомендуют для стали 100Г13Х2Л повышать температуру нагрева расплава перед заливкой до 1450 – 1560 °С, т.е. применять гомогенизирующую термическую обработку металлической жидкости.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Р. Специальные стали. – М.: МИСИС, 1999. – 408 с.
2. Баум Б.А. Металлические жидкости. – М.: Наука, 1979. – 135 с.
3. Жидкая сталь / Б.А. Баум, Г.А. Хасин, Г.В. Тягунов и др. – М.: Металлургия, 1984. – 208 с.
4. Гельд П.В., Баум Б.А., Петрушевский М.С. Расплавы ферросплавного производства. – М.: Металлургия, 1973. – 288 с.
5. Тягунов Г.В., Цепелев В.С., Кушнир М.Н., Яковлев Г.Н. // Заводская лаборатория. 1980. № 10. С. 919 – 920.
6. Пат. 2386948 РФ. Способ бесконтактного измерения вязкости высокотемпературных металлических расплавов / А.М. Поводатор, В.В. Конашков, В.В. Вьюхин, В.С. Цепелев; опуб. 20.04.2010, бюл. № 11.
7. Пат. 104721 РФ. Устройство для исследования высокотемпературных металлических расплавов / А.М. Поводатор, В.В. Конашков, В.В. Вьюхин, В.С. Цепелев; опуб. 25.05.2011, бюл. № 14А.

© 2013 г. В.В. Конашков, В.С. Цепелев, О.А. Чикова, А.В. Белоносов

Поступила 22 июля 2013 г.

УДК 621.74:669.15-196

*Э.Б. Тен, Е.В. Рожкова, А.И. Конюхова*

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ЛЕГИРУЮЩЕГО ЭФФЕКТА ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ НИЗКОХРОМИСТОГО ЧУГУНА

**Аннотация.** Изучены термодинамические аспекты легирующего эффекта при модифицировании низкохромистого (3 – 5 % Cr) чугуна Fe–Si–Mg модификатором. Этот эффект проявляется в фазовой трансформации структуры чугуна. Вместо ледебуритной эвтектики с цементитными карбидами  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ , формируется эвтектика с карбидом  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ . Такой карбид обычно образуется при содержаниях хрома в чугуне не менее 8 – 9 %. Показано, что это обусловлено квазиравновесным состоянием чугуна при обработке его модификатором. С одной стороны, расплав является неравновесным, потому что в нем присутствует много микрозон с высоким содержанием кремния и магния. Но с другой стороны, состояние расплава внутри микрозон можно рассматривать как квазиравновесное. В этих микрозонах ввиду высокой активности углерода создаются условия для формирования карбида  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ . Такая возможность подтверждена термодинамическими расчетами. Применение выявленного эффекта позволяет без существенных затрат обеспечить заметное повышение свойств чугуна.

**Ключевые слова:** хромистый чугун, структура, карбидная фаза, модифицирование, трансформация карбидной фазы, термодинамика, легирующий эффект.

## THERMODYNAMIC PRECONDITIONS OF ALLOYING EFFECT WHEN MODIFYING LOW-CHROMIC CAST IRON

**Abstract.** It is studied the thermodynamic aspects of alloying effects during the treatment the low chromium (3 – 5 % Cr) cast iron with Fe–Si–Mg inoculants. This effect is displayed at transformation of phase at cast iron structure. Instead ledeburite eutectic with cementite carbides  $\text{Fe}_3\text{C}$  and  $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$  the eutectic with carbide  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$  is formed. Such carbide usually is formed at Chromium content no less 8 – 9 %. It is showed, what it caused the quasi-equilibrium state of cast iron during of it treatment with inoculants. On one side, the melt is the non equilibrium, because of into it presence the many microzones with higher content of Si and Mg. But on the other side the melt state at the microzones can to consider as quasi-equilibrium. In that microzones because of high carbon activity are created the conditions for carbide  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$  forming. Such possibility it is confirmed by thermodynamic calculations. The application of the exposed effect is cause without the significantly expense to provide the substantial increasing of cast iron properties.

**Keywords:** chromium cast iron, structure, carbide phase, modifying, transformation carbide phase, thermodynamics, alloying effect.

Хромистые чугуны наиболее широко используются для изготовления литых изделий, работающих в условиях абразивного износа, воздействия повышенных

температур и коррозионно-активных сред. Варьированием содержания хрома можно в широких пределах изменять служебные характеристики чугунов примени-

тельно к тем или иным условиям эксплуатации литых изделий. Существенного повышения эксплуатационных характеристик хромистых чугунов можно достичь путем дополнительного легирования такими легирующими элементами как ванадий, молибден, вольфрам, марганец, никель и др. При легировании за счет изменения фазового строения чугуна удается достичь большего прироста показателей служебных свойств, но этот путь является и наиболее затратным.

При модифицировании чугуна прирост его свойств достигается за счет изменения формы, размеров и распределения структурных составляющих. Этот путь улучшения качества чугуна является менее затратным, но и возможности варьирования свойствами при этом ограничены.

Вместе с тем известно [1], что при определенных условиях удается методами модифицирования частично решать задачи легирования. Так, при модифицировании низкохромистого чугуна, % (по массе): 3,41 C; 1,80 Si; 4,38 Cr; 0,64 Mn; 0,035 P; 0,038 S лигатурой Fe-Si-Mg-PЗМ, % (по массе): 44 – 48 Si; 5,5 – 6,5 Mg; 0,4 – 0,6 PЗМ; 0,5 – 1,0 Al; ~ 1,0 Ca в количестве более 1,5 % наблюдается существенная трансформация структуры чугуна (рис. 1). Вместо ожидаемой ледебуритной эвтектики с нелегированным Fe<sub>3</sub>C и легированным (Fe, Cr)<sub>3</sub>C цементитом в чугуне формируется хромисто-карбидная эвтектика с высокохромистым карбидом (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, который обычно образуется при содержаниях хрома 8 – 9 %. Таким образом, фактически при модифицировании достигается эффект, эквивалентный эффекту легирования.

В то же время, при модифицировании чугуна химический состав в основном остается без изменения, за исключением кремния (возрастает с 1,8 до 3,6 %) и серы (уменьшается с 0,038 до 0,006 %). Такое изменение состава чугуна не может привести к изменению

его фазового строения. Наблюдаемая трансформация структуры низкохромистого чугуна при модифицировании не имеет адекватной трактовки в рамках равновесных диаграмм состояния систем Fe-C-Cr, Fe-C-Cr-Si и Fe-C-Cr-Si-Mn.

В связи с изложенным, в работе оценивали возможность образования карбидов хрома Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> в исходном низкохромистом чугуне, а также при обработке его Fe-Si-Mg-PЗМ модификатором. При этом исходили из того, что процесс модифицирования чугуна осуществляется путем обработки расплава дробленным (кусковым или порошкообразным) модификатором. В этом случае в объеме расплава чугуна формируется множество очагов усвоения модификатора. Вокруг частиц модификатора образуются микрозоны растворения с высокой концентрацией компонентов модификатора. Под действием сил конвективного перемешивания очаги растворения диспергируются на более мелкие зоны. Содержание компонентов модификатора в них постепенно убывает по затухающему режиму. Процессы растворения и диспергирования зон растворения завершаются, когда расплав чугуна станет однородным по химическому составу.

В период модифицирования от момента ввода модификатора и до его полного растворения в расплаве чугун находится в неоднородном и неравновесном состоянии. Неоднородность жидкого чугуна при модифицировании проявляется в том, что в его объеме присутствует множество локальных микрозон с повышенным содержанием компонентов модификатора. А неравновесность заключается в том, что непрерывно идет процесс растворения модификатора в расплаве, сопровождающийся изменением химического состава в микрозонах. Степень неоднородности и неравновесности максимальна в начале процесса модифицирования и минимальна на конечной его стадии. Зоны раст-

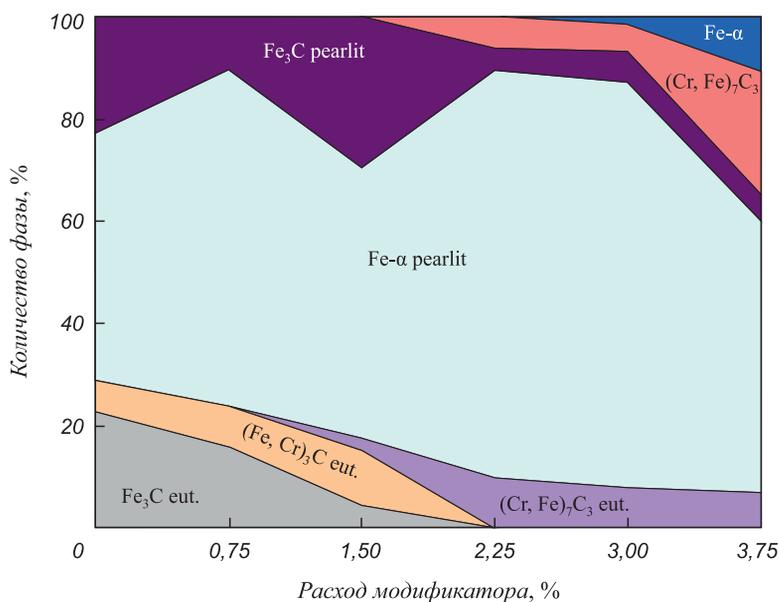


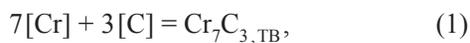
Рис. 1. Структурная диаграмма фазового состава низкохромистого чугуна, модифицированного Fe-Si-Mg-PЗМ лигатурой

ворения, которые образуются в жидком чугуне, можно рассматривать как зоны относительно стабильного существования мощной искусственной флуктуации элементов-модификаторов. Известно, что длительность модифицирующего эффекта составляет 10 – 15 мин, а затем он затухает и полностью исчезает по истечении 25 – 30 мин [2]. В период модифицирования, особенно на начальной стадии, когда в зонах растворения сохраняется достаточно высокое содержание модифицирующих элементов, возможно образование квазиравновесных фаз, которые будут неравновесными в целом для чугуна, но равновесными для локальной зоны растворения. Однажды выделившись из расплава, они могут потом стабильно существовать в нем по кинетическим факторам, например, из-за трудности обратного растворения в чугуне.

Трансформацию карбидной фазы при модифицировании низкохромистого чугуна изучали термодинамическим методом, рассматривая расплав во время его обработки модификатором, находящимся в квазиравновесном состоянии. Хотя содержание модифицирующих элементов в очагах растворения модификатора с течением времени снижается, но в пределах узкого интервала времени  $\Delta t_i$  можно считать содержание кремния и магния в них неизменными и равными  $Si_i$  и  $Mg_i$ . Ввиду этого, состояние расплава в микрозонах в пределах интервала времени  $\Delta t_i$  считали равновесным. В микрозонах из-за высокого содержания Si и Mg углерод проявляет повышенную активность. Поэтому в них в присутствии хрома могут создаваться благоприятные условия для формирования высокохромистого карбида  $Cr_7C_3$ .

При этом в расчетах не учитывали влияние РЗМ, алюминия и кальция ввиду того, что в модифицированном чугуне их остаточные содержания не значимы из-за их высокой химической активности к кислороду и сере. Поэтому в качестве модельного модификатора рассматривали лигатуру Fe–50Si–6Mg. Кроме этого, исходили из того, что наличие возможности образования карбида  $Cr_7C_3$  свидетельствует о том, что такая же возможность имеется и для карбида  $(Cr, Fe)_7C_3$ , поскольку смешанные соединения для своего образования требуют меньших энергетических затрат [3].

Возможность образования карбида  $Cr_7C_3$  оценивали по изменению энергии Гиббса  $\Delta G_T$  для реакции



$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \left( \frac{a_{Cr_7C_3}}{(a_{Cr})^7 (a_C)^3} \right), \quad (2)$$

где  $\Delta G_T^\circ$  – изменение энергии Гиббса для стандартных условий, Дж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,31441$  Дж/(моль·К);  $T$  – температура, К.

Значение  $\Delta G_T^\circ$  находили по соотношению

$$\Delta G_T^\circ = \Delta \dot{G}_{I,T}^\circ - 3\Delta \dot{G}_{II,T}^\circ - 7\Delta \dot{G}_{III,T}^\circ, \quad (3)$$

где  $\Delta \dot{G}_{I,T}^\circ$ ,  $\Delta \dot{G}_{II,T}^\circ$  и  $\Delta \dot{G}_{III,T}^\circ$  – изменения энергии Гиббса, Дж/моль для стандартных условий реакций соответственно [1, 2]:

$$7Cr_{TB} + 3C_{TB} = Cr_7C_3,_{TB}, \quad \Delta \dot{G}_{I,T}^\circ = -188\,700 - 18,5T; \quad (4, a)$$

$$C_{TB} = [C], \quad \Delta \dot{G}_{II,T}^\circ = 22\,590 - 40,6T; \quad (4, б)$$

$$Cr_{TB} = [Cr], \quad \Delta \dot{G}_{III,T}^\circ = 19\,250 - 46,9T. \quad (4, в)$$

Из (3) и (4, а – в) получили:

$$\Delta G_T^\circ = -391\,220 + 431,6T. \quad (5)$$

В выражении (2) приняли активность  $a_{Cr_7C_3} = 1$ , а активности хрома и углерода находили по соотношениям:

$$a_{Cr} = f_{Cr} [\% Cr]; \quad (6)$$

$$a_C = f_C [\% C]. \quad (7)$$

При этом коэффициенты активности хрома  $f_{Cr}$  и углерода  $f_C$  определяли по значениям параметров взаимодействия первого и второго порядков [4 – 7]:

$$\lg f_{Cr,T} = \left( \frac{1873}{T} \right) \lg f_{Cr,1873K} = \left( \frac{1873}{T} \right) (\sum e_{Cr}^j [\% j]); \quad (8)$$

$$\lg f_{C,T} = \left( \frac{1873}{T} \right) \lg f_{C,1873K} = \left( \frac{1873}{T} \right) \times (\sum e_C^j [\% j] + \sum r_C^j [\% j]^2). \quad (9)$$

При расчете  $\Delta G_T$  реакции (1) приняли следующее содержание основных компонентов в чугуне ( $j$ ): C = 3 %; Si = 2 %; Mn = 1 %; Cr = 5 %.

Результаты расчета для немодифицированного чугуна приведены на рис. 2 (кривая 1). Для модифицированного чугуна расчеты выполняли для разных стадий

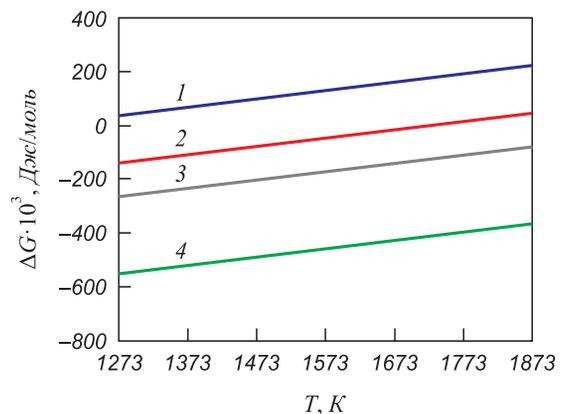


Рис. 2. Зависимости  $\Delta G_T$  от температуры для реакции образования карбида  $Cr_7C_3$  в немодифицированном (1) и модифицированном (2 – 4) чугуна при следующих содержаниях Si и Mg в микрозонах, % (по массе): 2 – 20 Si и 2,4 Mg; 3 – 30 Si и 3,6 Mg; 4 – 50 Si и 6 Mg

растворения модификатора: от начального состояния (50 % Si + 6 % Mg) до полного усвоения модификатора (3,6 % Si + менее 0,1 % Mg).

На рис. 2 для примера приведены результаты оценки вероятности протекания реакции (1) в зонах с различным содержанием кремния и магния. Анализ полученных результатов показывает, что в исходном немодифицированном чугуна, содержащем 5 % хрома, образование карбида  $Cr_7C_3$  невозможно, поскольку во всем температурном интервале (1273 – 1873 К) величина  $\Delta G_T$  для реакции (1) имеет положительное значение.

В чугуна, обработанном модификатором ФС50Mг6, это возможно, но только при высоких содержаниях кремния и магния в микрозонах (см. рис. 2, кривые 2 – 4). В модифицированном чугуна в интервале температур от начала модифицирования (1723 К) до температуры кристаллизации чугуна (1523 К) карбид  $Cr_7C_3$  может образоваться, если в микрозонах содержание кремния и магния превышает 20 и 2,4 % соответственно (кривая 2). При больших концентрациях кремния и магния вероятность образования карбида  $Cr_7C_3$  возрастает (кривые 3 и 4).

Результаты исследования показывают, что при обработке низкохромистого (~ 5 % Cr) чугуна модификатором типа ФС50Mг6 происходит трансформация структуры, которая проявляется не только в изменении формы, размеров и распределения структурных составляющих, но также в изменении фазового состава. Если в немодифицированном чугуна возможна и фактически образуется только ледебуритная эвтектика, содержащая нелегированный  $Fe_3C$  и легированный  $(Fe, Cr)_3C$  цементит, то при модифицировании такого чугуна ферросиликомагнием ФС50Mг6 в микрозонах с повышенным содержанием кремния ( $\geq 20\%$ ) и магния ( $\geq 2,4\%$ ) при температурах 1250 – 1450 °С создаются достаточные термодинамические условия для образования хромистых карбидов  $Cr_7C_3$ . Фактически образуется карбид  $(Cr, Fe)_7C_3$ , поскольку это энергетически более выгодно.

**Выводы.** Дано термодинамическое обоснование легирующего эффекта при модифицировании низко-

хромистого чугуна (4 – 6 % Cr) Fe–Si–Mg–PЗМ лигатурой в количестве свыше 1,5 %, который проявляется в получении в структуре чугуна высокохромистых карбидов  $(Cr, Fe)_7C_3$ , которые обычно образуются в высокохромистых (8 – 9 % Cr) чугунах. Это является результатом перехода расплава чугуна в неравновесное состояние при обработке его модификатором вследствие образования в нем микрозон с высоким содержанием элементов (прежде всего Si и Mg), повышающих активность углерода, и формирования в этих зонах неравновесной фазы в виде высокохромистого карбида. Плохая растворимость последнего в жидком чугуна делает его устойчивым и он сохраняется затем в структуре чугуна как в литом состоянии, так и в условиях высокотемпературного нагрева под термическую обработку.

Очевидно, что возможность получения в низкохромистом чугуна структуры высокохромистого создает предпосылки для экономного легирования чугуна и существенного снижения затрат на легирующий компонент (хром).

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рожкова Е.В., Орехова А.И., Белов В.Д., Базлова Т.А. // Черные металлы. 2010. № 1. С. 10 – 12.
2. Чугун. Справочное изд. / Под ред. А.Д. Шермана и А.А. Жукова. – М.: Металлургия. 1991. – 576 с.
3. Михайлов Г.Г., Поволоцкий Д.Я. Термодинамика раскисления стали. – М.: Металлургия, 1993. – 144 с.
4. Люпис К. Химическая термодинамика материалов. – М.: Металлургия, 1989. – 503 с.
5. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1979. – 256 с.
6. Куликов И.С. Раскисление металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
7. Свидунович Н.А., Глыбин В.П., Свирко Л.К. Взаимодействие компонентов в сплавах. – М.: Металлургия, 1989. – 158 с.

© 2013 г. Э.Б. Тен, Е.В. Рожкова, А.И. Конохова  
Поступила 29 июля 2013 г.