

Интернет-журнал «Наукоедение» ISSN 2223-5167 <https://naukovedenie.ru/>

Том 9, №6 (2017) <https://naukovedenie.ru/vol9-6.php>

URL статьи: <https://naukovedenie.ru/PDF/111TVN617.pdf>

Статья опубликована 15.01.2018

**Ссылка для цитирования этой статьи:**

Габельченко Н.И., Хантимирова С.Б., Мишустин О.А. Применение дифференциально-термического анализа для выявления основных отличий первичной кристаллизации сталей и чугунов // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ» Том 9, №6 (2017) <https://naukovedenie.ru/PDF/111TVN617.pdf> (доступ свободный). Загл. с экрана. Яз. рус., англ.

**УДК 669.017**

**Габельченко Наталья Ильинична**

ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», Россия, Волгоград<sup>1</sup>

Кандидат технических наук, доцент

E-mail: mitlp@vstu.ru

РИНЦ: [https://elibrary.ru/author\\_profile.asp?id=547301](https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=547301)

**Хантимирова София Борисовна<sup>2</sup>**

ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», Россия, Волгоград

Студент

Магистрант

E-mail: krobotechvlg@gmail.com

**Мишустин Олег Алексеевич<sup>3</sup>**

ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», Россия, Волгоград

Студент

Магистрант

E-mail: krobotechvlg@gmail.com

**Применение дифференциально-термического  
анализа для выявления основных отличий первичной  
кристаллизации сталей и чугунов**

**Аннотация.** В работе исследованы локальные интервалы кристаллизации сталей и чугунов методом дифференциального термического анализа (ДТА) с использованием программно-аппаратного комплекса «Кристаллдиграф». Выявлена природа тепловых эффектов процесса кристаллизации железоуглеродистых сплавов. Показано, что в процессе кристаллизации высокоуглеродистых сплавов – чугунов фиксируется два тепловых эффекта, которые характеризуют соответственно два локальных интервала первичной кристаллизации – дендритный рост кристаллов аустенита и эвтектическую кристаллизацию. При кристаллизации низкоуглеродистых сплавов – сталей выявлены три тепловых эффекта, фиксирующие соответственно три локальных интервала первичной кристаллизации – дендритная кристаллизация, процесс огрубления дендритных ветвей и затвердевание междендритной жидкости. В статье представлены результаты анализа изменения температурно-временных

<sup>1</sup> 400005, Россия, Волгоградская область, город Волгоград, проспект им. Ленина, 28

<sup>2</sup> <https://vk.com/sofiyakh>

<sup>3</sup> <https://vk.com/id84506790>

параметров локальных интервалов первичной кристаллизации при модифицировании чугуна графитизирующими и стабилизирующими добавками. Установлено, что графитизирующее модифицирование снижает температуру эвтектического превращения и расширяет этот интервал, что приводит к формированию карбидной эвтектики и получению серого чугуна. Стабилизирующее модифицирование приводит к уменьшению длительности локального интервала формирования эвтектики с формированием в ней цементитной составляющей, что приводит к формированию белого чугуна. Показано, что увеличение содержания углерода в углеродистых сталях расширяет температурный интервал ликвидус – солидус за счет увеличения локального интервала затвердевания междендритной жидкости.

**Вклад авторов.** Габельченко Н. И. – автор подготовил теоретическую базу для проведения исследований; оказывал помощь в поиске информации и осуществлял руководство ходом эксперимента; оказывал помощь в работе с программно-аппаратным комплексом «Кристаллдиграф»; внес существенный вклад в написание статьи «Применение дифференциально-термического анализа для выявления основных отличий первичной кристаллизации сталей и чугунов»; одобрил окончательную версию статьи перед её подачей для публикации. Хантимирова С. Б. – автор осуществил подробный анализ отечественных и зарубежных литературных источников; провел подробное исследование кривых, полученных ДТА на базе программно-аппаратного комплекса «Кристаллдиграф»; осуществил написание статьи. Мишустин О. А. – автор оказывал участие в проведении эксперимента по выплавке сталей и чугунов, настройке программно-аппаратного комплекса «Кристаллдиграф»; внес существенный вклад в написание статьи «Применение дифференциально-термического анализа для выявления основных отличий первичной кристаллизации сталей и чугунов».

**Ключевые слова:** сталь; чугун; температурно-временной период кристаллизации; тепловой эффект; температура ликвидус; температура солидус; междендритная жидкость; модификатор

Исследование процессов, протекающих при кристаллизации, является основополагающим для понимания особенностей формирования структуры, а, следовательно, механических и эксплуатационных характеристик металлов и сплавов [1, 2].

Известно, что процесс кристаллизации не является однородным, например углеродистые стали начинают затвердевание под действием механизма дендритного роста твердой фазы, затем оставшаяся междендритная жидкость затвердевает по механизму послыонного роста с принципиально иными качественными характеристиками переохлаждения, скорости роста, микроликвации, структурообразования и т. д. Кристаллизация чугунов отличается, главным образом, наличием эвтектического превращения, кроме того чугуны в отличие от сталей кристаллизующихся всегда по метастабильной диаграмме, могут кристаллизоваться и по стабильной фазовой диаграмме равновесия и даже одновременно по обеим диаграммам [3, 4]. Стали же затвердевают исключительно по метастабильной фазовой диаграмме. В процессе кристаллизации твердой фазы сталей и сплавов можно выделить локальные интервалы, в которых реализуется определенный процесс – формирование твердой фазы [5].

Целью данной работы являлось выявление таких периодов формирования твердой фазы, отличных друг от друга с помощью дифференциально – термического анализа на основе программно-аппаратного комплекса «Кристаллдиграф» [6]. Так как, дифференциально-термический анализ (ДТА) «Кристаллдиграф» был создан только для исследования кристаллизации чугуна, то при записи кривых кристаллизации сталей, последующую расшифровку приходилось выполнять вручную, дополняя ДТА результатами химического

анализа. При этом в реальном времени на экране компьютера получали изображение кривой охлаждения  $T(\tau)$  и кривую первой производной от нее, так называемую кривую кристаллизации  $dT/d\tau(\tau)$ , которую программа «Кристаллдиграф» формировала практически одновременно с кривой охлаждения [7]. Используя только кривую  $T(\tau)$  сложно выявить температурно-временные параметры локальных интервалов (так как кривая охлаждения не имеет экстремальных значений, перегибов, остановок, всплесков на протяжении всего интервала ликвидус – солидус). Кривая же первой производной от нее  $dT/d\tau(\tau)$  отличается наличием ярко выраженных экстремальных значений в каждом локальном интервале и для точного определения температуры и времени протекания того или иного периода кристаллизации, достаточно спроецировать точки перегибов кривой первой производной на кривую охлаждения и по координатным осям найти искомые значения. Физически кривая первой производной  $dT/d\tau(\tau)$  показывает выделение системой теплоты кристаллизации при формировании твердой фазы в том или ином локальном интервале кристаллизации.

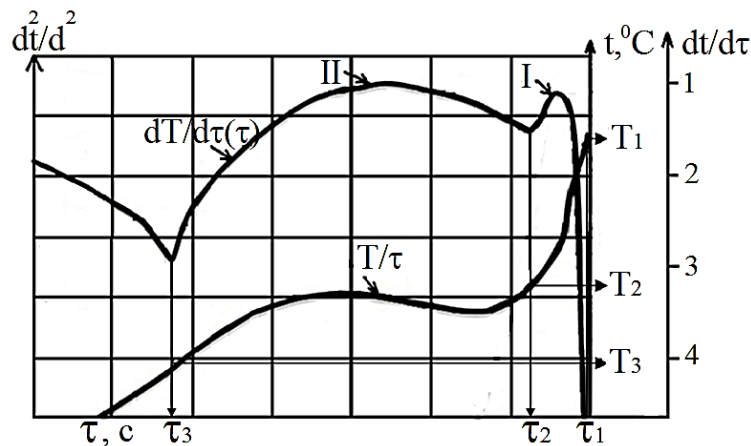
Учитывая нестабильность хода кривой  $dT/d\tau(\tau)$  характеризующуюся большим количеством мелких всплесков, приходилось внимательно анализировать кривые, полученные ДТА, повторяя анализ конкретного сплава не менее 3-х раз. При этом проводилась статистическая обработка полученных данных: выявлялись случайные всплески на кривой, определялась последовательность и интенсивность положительных экстремумов. Наличие таких экстремальных значений соответствовало тепловым эффектам выделяемых системой [8].

Согласно, общей методике работы основной объем исследований выполняли на металле, полученном посредством переплава шихты в индукционной печи ИСТ-6 промышленной частоты с кислой футеровкой. При выплавке чугуна температуру металла на выпуске поддерживали в пределах  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , при выплавке стали температуру поднимали до  $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

От каждой плавки чугуна и стали, заливались пробные стаканчики, представляющие собой полые цилиндры, материалом которых являлся кварцевый песок с жидкостекольным связующим и ступенчатые пробы. На дне стаканчика находилась платиново-платинородиевая термопара, для измерения температуры жидкого металла в определенном интервале времени и информации передавалась на компьютер программно-аппаратного комплекса «Кристаллдиграф», на экране компьютера отображались кривые охлаждения  $T(\tau)$  и кристаллизации  $dT/d\tau(\tau)$ .

Таким образом, полученные при исследовании кривые кристаллизации, отображающие тепловые эффекты системы в рассматриваемый температурно-временной период, показывали наличие различных по своим физико-химическим особенностям периодов формирования твердой фазы. То есть в ходе исследования экстремумы (пики) кривой кристаллизации однозначно свидетельствовали о наличии соответствующих им локальных интервалов кристаллизации в период затвердевания сплава ликвидус-солидус.

Так анализируя выплавленный чугун, химический состав которого был (Si 2,68 %, S 2,98 %, S 1,81 %, P 0,08 %, Mn 0,35 %, Cr 0,28 %, Ni 0,15 %, Mo 0,01 %, Ti 0,02 %, V 0,01 %, W 0,01 %), и сопоставляя его с диаграммой состояния Fe-C, идентифицировали локальные интервалы кристаллизации, представленные на схеме (рисунок 1). Затвердевание чугуна начинается выделением твердой фазы в виде кристаллов первичного аустенита, на схеме это соответствует температуре  $T_1$ - $T_2$  и времени  $\tau_1$ - $\tau_2$ . (I пик). Далее процесс затвердевания сплава происходит с образования эвтектики, и на кривой кристаллизации фиксируется второй тепловой эффект (II пик), в интервале температур  $T_2$ - $T_3$ , также фиксируется и время прохождения второго интервала кристаллизации  $\tau_2$ - $\tau_3$ , причем температуры  $T_1$  и  $T_3$  совпадают с температурами начала  $T_L$  (ликвидус) и окончания  $T_S$  (солидус) процесса кристаллизации (рисунок 1).



**Рисунок 1.** Схема кривых охлаждения  $T(\tau)$  и кристаллизации  $dT/d\tau(\tau)$  дифференциально-термического анализа чугуна [11]

Помимо исследования локальных интервалов кристаллизации выбранного чугуна, представляло интерес выявить изменение локальных интервалов кристаллизации под воздействием различных по своей природе модификаторов. В качестве графитизирующей добавки использовался модификатор ФС75, а в качестве стабилизирующего модификатора вводили ФМ85. Результаты исследования показаны в таблице 1.

**Таблица 1**

**Температурно-временные параметры интервалов кристаллизации исследуемых чугунов [10]**

Сплав	Модификатор	Временной интервал, $\tau$ с			Температурный интервал, $T$ °C		
		Дендритный рост кристаллов аустенита	Образование эвтектики	Общий интервал	Дендритный рост кристаллов аустенита	Образование эвтектики	Общий интервал
Чугун	-	42	117	159	40	105	145
Чугун	ФС75	27	199	226	25	118	143
Чугун	ФМ85	25	216	241	35	90	125

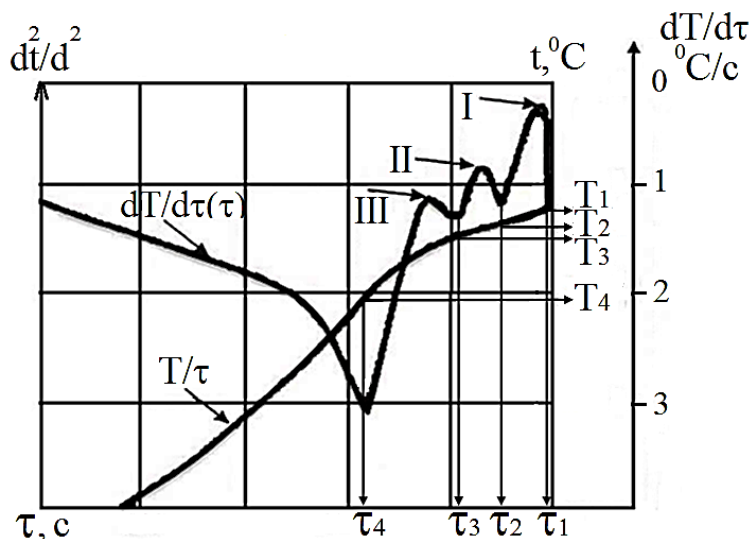
По данным таблицы, где представлены длительность протекания первого интервала кристаллизации – дендритного роста кристаллов аустенита и второго интервала – образование эвтектики, установлено изменение локальных интервалов кристаллизации под воздействием графитизирующего (FeSi) и стабилизирующего (FeMn) модификаторов. Влияние ферросилиция привело к снижению температуры эвтектического превращения и расширению этого интервала. Именно такое изменение процесса кристаллизации привело к преимущественному формированию карбидной эвтектики и получению полностью серого чугуна. Добавление же ферромарганца привело к сужению длительности локального интервала формирования эвтектики, и обеспечило в ней формирование цементитной составляющей.

Далее, методикой исследования предусматривалось изучение локальных интервалов кристаллизации сталей. Анализ характеристик полученных кривых – охлаждения  $T(\tau)$  и первой производной от кривых охлаждения – кривых кристаллизации  $dT/dx(\tau)$  проводился вручную, согласно представленной выше методике. Данный способ позволял определить локальные интервалы кристаллизации выплавленной углеродистой стали.

При анализе кривых первой производной исследуемых сталей, наблюдались три пика, три последовательных тепловых эффекта. Первый пик – это теплота кристаллизации дендритного роста, температуры которого  $T_1$ - $T_2$  за время  $\tau_1$ - $\tau_2$  (I пик). Второй пик – это теплота так называемого процесса огрубления дендритных ветвей, при котором проходит перераспределение твердой фазы путем диффузионного массопереноса от одних ветвей

дендрита к другим, после чего происходит укрупнение одних ветвей и исчезновение других [9]. В результате этого процесса одни ветви дендрита исчезают, а другие увеличивают свой диаметр, следовательно, структура укрупняется, становится более грубой (II пик) при температуре  $T_2$ - $T_3$  за время  $\tau_2$ - $\tau_3$ .

Именно наличие локального интервала, характеризующего процесс огрубления дендритных ветвей, является основным отличием процесса первичной кристаллизации высоко- и низко- железуглеродистых сплавов. Третий пик характеризует процесс затвердевания оставшейся в сплаве междендритной жидкости за время  $\tau_3$ - $\tau_4$ . При этом на кривой  $dT/d\tau(\tau)$  кристаллизации формируется III пик, соответствующий третьему локальному интервалу в температурном промежутке интервалах  $T_3$ - $T_4$ , где  $T_4$  – это температура окончания кристаллизации сплава  $T_S$  (солидус) (рисунок 2).



**Рисунок 2.** Схема кривых охлаждения  $T(\tau)$  и кристаллизации  $dT/d\tau(\tau)$  дифференциально-термического анализа углеродистой стали [11]

В следующей серии опытов исследовали изменение температурно-временных параметров кристаллизации углеродистых сталей с различным содержанием углерода. В таблице 2 приведены данные исследования локальных интервалов кристаллизации сталей содержанием углерода в пределах от 0,38 % до 0,64 %.

**Таблица 2**

**Температура и время кристаллизации выплавленных углеродистых сталей с разным количеством содержания углерода [10]**

Выплавленный металл	Углерод [C], %	Время, τ с				Температура, T °C			
		Рост кристаллов аустенита	Процесс огрубления дендритных ветвей	Кристаллизация междендритной жидкости	Полный интервал	Рост кристаллов аустенита	Процесс огрубления дендритных ветвей	Кристаллизация междендритной жидкости	Полный интервал
Сталь	0,38	6	37	13	56	11	21	44	76
Сталь	0,52	24	43	28	94	4	48	72	124
Сталь	0,64	4	22	46	72	7	23	217	247

Исследуя полученные дифференциально-термическим анализом (ДТА) кривые кристаллизации стали было установлено, что при увеличении содержания углерода увеличивается длительность интервала затвердевания междендритной жидкости и общий интервал кристаллизации, относительно же интервала дендритного роста и интервала огрубления дендритных ветвей четкой зависимости не наблюдалось [10, 11].

Таким образом, проведенные исследования с применением дифференциально-термического анализа показали характерные отличия процесса кристаллизации сталей и

чугунов. Для сталей характерным является наличие 3-х локальных интервалов кристаллизации с различными механизмами формирования твердой фазы. Это дендритный рост, огрубление дендритных ветвей и затвердевание междендритной жидкости. Для чугунов в период первичной кристаллизации обязательным является наличие 2-х локальных интервалов – дендритного роста и интервал эвтектической кристаллизации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Материаловедение и технология конструкционных материалов: учебник для студ. высш. учеб. заведений / В. Б. Арзамасов [и др.]; под ред. В. Б. Арзамасова, А. А. Черепяхина. – 3-е изд., стер. – Москва: Академия, 2011. – 448 с.
2. Mastai, Yitzhak *Advances in Crystallization Processes: textbook* / Yitzhak Mastai; Edited by Yitzhak Mastai: Publisher In Tech, 2012 – P. 668 – ISBN 978-953-51-0581-7.
3. Jones, A. G. *Crystallization process systems: textbook* / A. G. Jones; U. C. L. – London: p. h. Butterworth – Heinemann, 2002 – 340 P.
4. Флемингс, М. Процессы затвердевания: учебник / М. Флемингс. – Москва: Мир, 1977. – 423 с.
5. Хворинов, Н. И. Кристаллизация и неоднородность стали: учебник / Н. И. Хворинов. – Москва: Машгиз, 1958. – 392 с.
6. Особенности дендритной кристаллизации сплавов железа / В. А. Ильинский [и др.] // Сборник трудов 5-го Собрания металлургов России, Краснодар, 10-13 сен. 2001 г. / КубГТУ [и др.] – Краснодар, 2001. – С. 209-211.
7. Cybo, J. *Prognozowanie metoda ATD stopnia zanieczyszczenia odlewu staliwnego wraceniemi oraz sklonnoc do pekniec na goraco (cz. 2)* / J. Cybo, S. Jura, M. Wieczorek. – Krzepnieciemetalu i stopow, Gliwice, 1988. – P. 161-169.
8. Ильинский, В. А. Исследование роста и огрубления дендритных кристаллов в литых углеродистых сталях и чугуне / В. А. Ильинский, Л. В. Костылева, Е. А. Санталова // *Металлургия машиностроения*. – 2003. – № 1. – С. 35-39.
9. Габельченко, Н. И. Исследование влияния химического состава на дисперсность дендритной структуры литой нелегированной стали / Н. И. Габельченко, С. А. Неберикутя, А. В. Жильцов // *Известия Волгоградского государственного технического университета*. – 2012. – Т. 9, вып. 6. – С. 153-156.
10. Investigation of local interval of steels and cast irons primary crystallization using differential thermal analysis method = Исследование локальных интервалов первичной кристаллизации сталей и чугунов методом дифференциально-термического анализа / Н. И. Габельченко, С. Б. Хантимирова, О. А. Мишустин, А. И. Савченко // *Science, Education and Culture in Eurasia and Africa: The 7 International Academic Congress (France, Paris, 23-25 April 2017): Papers and Commentaries. Vol. VII: Proceedings* / Pantheon-Sorbonne University. – Paris: University Press, 2017. – P. 489-494.
11. Габельченко, Н. И. Исследование локальных интервалов процесса кристаллизации сталей и чугунов методом дифференциально-термического анализа / Н. И. Габельченко, С. Б. Хантимирова, Е. В. Штепина // *Известия ВолГТУ. Сер. Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении*. – Волгоград, 2016. – № 9 (188). – С. 113-116.

**Gabelchenko Natalia Ilinichna**

Volgograd state technical university, Russia, Volgograd  
E-mail: mitlp@vstu.ru

**Khantimirova Sofia Borisovna**

Volgograd state technical university, Russia, Volgograd  
E-mail: sofiyahantemirova@yandex.ru

**Mishustin Oleg Alekseevich**

Volgograd state technical university, Russia, Volgograd  
E-mail: krobotechvlg@gmail.com

## **Application of differential thermal analysis to identify the main differences in the primary crystallization of steels and cast irons**

**Abstract.** In the work, local intervals for the crystallization of steels and cast irons by the differential thermal analysis (DTA) method using the «Kristalldigraf» hardware and software complex are investigated. The nature of the thermal effects of the crystallization process of iron-carbon alloys is revealed. It is shown that in the process of crystallization of high-carbon alloys-cast iron, two thermal effects are recorded that characterize respectively two local intervals of primary crystallization-the dendritic growth of austenite crystals and eutectic crystallization. During the crystallization of low-carbon alloys-steels, three thermal effects were detected, fixing respectively three local intervals of primary crystallization-dendritic crystallization, the coarsening of dendritic branches and the solidification of an interdendritic liquid. The article presents the results of the analysis of the change in the temperature-time parameters of the local intervals of primary crystallization during the modification of pig iron with graphitizing and stabilizing additives. It is established that graphitizing modification reduces the eutectic transformation temperature and expands this interval, which leads to the formation of a carbide eutectic and the production of gray iron. Stabilizing modification leads to a decrease in the duration of the local interval of eutectic formation with the formation of a cementite component in it, which leads to the formation of white iron. It is shown that an increase in the carbon content in carbon steels extends the liquidus – solidus temperature range due to an increase in the local hardening interval of the interdendritic liquid.

**Contribution of the authors.** Gabelchenko N. I. – the author has prepared a theoretical basis for conducting research; assisted in the search for information and supervised the progress of the experiment; assisted in working with the hardware and software complex «Kristalldigraf»; made a significant contribution to the writing of the article «Application of differential thermal analysis to identify the main differences in the primary crystallization of steels and cast irons»; approved the final version of the article before it was submitted for publication. Khantimirova S. B. – the author carried out a detailed analysis of domestic and foreign literary sources; conducted a detailed study of the curves obtained by DTA on the basis of the hardware and software complex «Kristalldigraf»; carried out the writing of the article. Mishustin O. A. – the author participated in the experiment on melting steels and cast iron, setting up the hardware and software complex "Kristalldigraf"; made a significant contribution to the writing of the article «Application of differential thermal analysis to identify the main differences in the primary crystallization of steels and cast irons».

**Keywords:** steel; cast iron; the temperature and time period of crystallization; a thermal effect; the temperature of the liquidus; the temperature of the solidus; interdendritic liquid; modifier