

УДК 538.91, 538.95
PACS 64.75.Nx

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

Калориметрия эвтектоидного превращения в системе Fe–C

Л. В. Спивак, Е. О. Трушникова

Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, Пермь, ул. Букирева, 15
email: lspivak2@mail.ru; trushnikova.elizaveta@yandex.ru

В данной статье приведены данные по калориметрическим эффектам при структурно-фазовых превращениях в железе и эвтектоиде в системе Fe–C.

Ключевые слова: термический анализ; сталь; аустенит; перлит; феррит; цементит; энергия активации

Поступила в редакцию 21.11.2018; принята к опубликованию 01.03.2019

Calorimetry of eutectoid transformation in the Fe–C system

L. V. Spivak, E. O. Trushnikova

^aPerm State University, Bukireva St. 15, 614990, Perm
email: lspivak2@mail.ru; trushnikova.elizaveta@yandex.ru

This article presents data on the calorimetric effects of structural phase transformations in iron and eutecticide in the Fe–C system.

Keywords: thermal analysis; steel; austenite; perlite; ferrite; cementite; activation energy

Received 21.11.2018; accepted 01.03.2019

doi: 10.17072/1994-3598-2019-1-05-08

1. Введение

Сложившиеся представления о структурно-фазовых превращениях на стальной части диаграммы состояния Fe–C относительно недавно [1] были дополнены исследованиями по изучению намагниченности до- и заэвтектоидных углеродистых сталей в межкритическом (МКТИ), между линиями A_1 и A_3 (A_m), интервале температур. В частности, было показано, что при охлаждении

заэвтектоидных сталей в интервале температур $A_{m1}-A_{r1}$ в определенных условиях наблюдается выделение феррита, что, согласно диаграмме состояния (ДС) Fe–C, в принципе не должно происходить для сплавов такого состава. Отмечено расхождение между данными магнитометрических измерений и дифференциальной сканирующей калориметрии при термоциклировании в МКТИ углеродистой заэвтектоидной стали. К сожалению, по ряду объективных причин такие исследования не были продолжены.

Широко распространенными методами исследования структурно-фазовых превращений в различных сплавах, в том числе и сплавах системы Fe–C, являются термический анализ, dilatометрия и, в некоторых случаях, магнитометрия. Однако использование этих методов не дает какой-либо информации о процессах, происходящих непосредственно в МКТИ, и позволяет лишь определять точки (линии) фазовых равновесий на ДС.

Распространение с начала 2000-х гг. методов дифференциальной сканирующей калориметрии высокого разрешения (DSC) привело к получению нетривиальной информации о процессах, протекающих в широком интервале температур как при охлаждении из жидкого состояния [2-4], так и при распаде пересыщенных твердых растворов во многих двухкомпонентных сплавах [5]. В частности, были обнаружены неизвестные ранее калориметрические эффекты, связанные с аномально высокой скоростью выделения (поглощения) тепла при переходе линии ликвидус, температурно-концентрационных границ существования твердых растворов и т.п. В связи с этим принципиально важно провести калориметрические исследования в сплавах, при нагреве и охлаждении которых наблюдается неинвариантное равновесие. К таким сплавам на диаграмме состояния Fe–C относятся чистое железо и эвтектид (перлит), содержащий 0.8 вес. % С.

2. Методика проведения исследований

Объектом исследования служили сплавы системы Fe–C, представленные железом зонной очистки (RRR = 5700), железом Армко (вес. %: 0.02 С; 0.22 Si; 0.21 Mn; 0.11 Ni; 0.02 S; 0.02 P; 0.12 Cr; 0.17 Cu) и сталью У8 (вес. %: 0.81 С; 0.28 Si; 0.31 Mn; 0.22 Ni; 0.03 S; 0.03 P; 0.17 Cr; 0.22 Cu).

Данные по дифференциальной сканирующей калориметрии были получены с помощью прибора STA «Jupiter» 449 фирмы Netzsch. Нагрев и охлаждение производили со скоростью 5, 10, 20 и 40 К/мин в атмосфере аргона (99.999% Ar). Скорость потока газа составляет 25–30 мл/мин.

Масса исследуемых образцов лежит в пределах 180–210 мг. Обработка экспериментальных данных по DSC реализована с использованием программного обеспечения «Proteus Analyses» и пакета «Fitak».

Для исключения возможности появления при исследовании сплавов артефактов, обусловленных особенностями эксперимента, проводили сглаживание экспериментальных данных полиномом 6-й степени. Приведенные иллюстрации представляют собой результат второго термоцикла «нагрев–охлаждение» со скоростью 5 К/мин.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Типичное изменение сигнала DSC при нагреве и охлаждении образцов железа представлено на рис. 1. В районе 780 °С при нагреве армко-железа наблюдаются на кривых DSC особенности, связанные с прохождением температуры Кюри (точка A_2). Фиксируется гистерезис между эндотермическим процессом при нагреве ($\alpha \rightarrow \gamma$ превращение) и экзотермическим пиком при охлаждении ($\gamma \rightarrow \alpha$ превращение). Для скорости термоциклирования 10 К/мин он составляет 15–17 °С. Температура полиморфного превращения – 910 °С. Во всех случаях тепловой эффект $\alpha \leftrightarrow \gamma$ превращения при нагреве несколько меньше, чем при охлаждении. Для данного случая он соответственно равен 4.6 Дж/г и 5.5 Дж/г. Среднее значение энтальпии этого фазового превращения в этом случае $\Delta H = 280 \pm 25$ Дж/моль и энтропия $\Delta S = 0.24 \pm 0.02$ Дж/моль К.

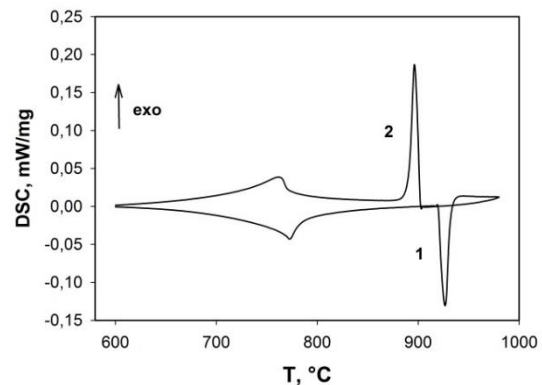


Рис. 1. Изменение сигнала DSC для железа Армко: 1 – нагрев; 2 – охлаждение

Столь низкие значения теплового эффекта $\alpha \leftrightarrow \gamma$ превращения могут служить, как мы полагаем, одним из косвенных доказательств в пользу предположения, что это превращение имеет бездиффузионный характер.

Методом Киссинджера [6] определена энергия активации $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения. Она оказалась равной 230 ± 15 кДж/моль.

На рис. 2 показано изменение сигнала DSC при нагреве и охлаждении стали У8. При нагреве эндотермический пик начинается при 741 °С и исчезает при 767 °С ($\Delta T = 26$ °С). Тепловой эффект превращения перлита в аустенит равен 39.2 Дж/г, т.е. приблизительно на порядок больше, чем для превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ в железе.

При охлаждении эвтектическое превращение (экзотермический процесс) начинается при 688 °С и завершается при 665 °С ($\Delta T = 23$ °С). Тепловой эффект такого перехода равен 50.8 Дж/г. Интервал температур эвтектического превращения при нагреве и охлаждении составляет 23–26 °С. Энер-

гия активации превращения перлита в аустенит оценена как 500 ± 170 кДж/моль.

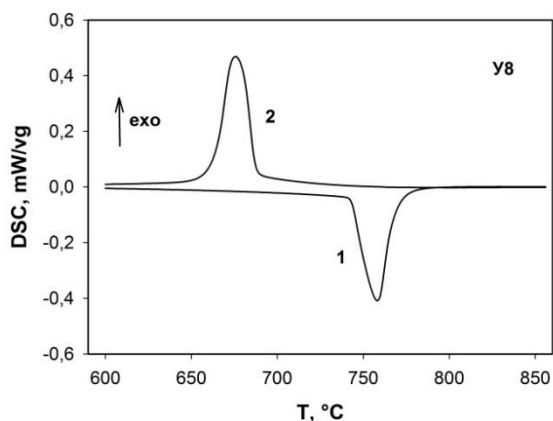


Рис. 2. Изменение сигнала DSC для стали У8: 1 – нагрев; 2 – охлаждение

Исследование влияния скорости нагрева или охлаждения на параметры превращения показало, что с увеличением скорости нагрева тепловой эффект превращения уменьшается. При увеличении скорости охлаждения тепловой эффект превращения демонстрирует тенденцию к его увеличению в железе.

Эвтектоидные превращения, в частности переход перлита в аустенит, требуют реализации перемещения атомов компонентов на относительно большие расстояния по сравнению с теми, которые наблюдаются при бездиффузионных превращениях. Такие превращения, происходящие при охлаждении или нагреве, включают в себя диффузионные механизмы (растворения или выделения цементита) и поэтому характеризуются значительными энергетическими затратами на свою реализацию при образовании твердых растворов или выделением тепла при их распаде. Это подтверждается полученными результатами измерений.

Скорости нагрева и охлаждения относительно слабо влияют на температуру начала эвтектоидного превращения, но смещают температуру его завершения в область более низких температур при охлаждении и высоких – при нагреве. Величина теплового эффекта превращения при этом несколько возрастает.

При нагреве с увеличением скорости нагрева наблюдаются смещение в область более высоких температур начала и конца превращения, увеличение температурного интервала превращения и некоторое уменьшение теплового эффекта превращения при нагреве и его уменьшение при охлаждении.

Исследование структуры эндотермического пика при нагреве стали У8 и экзотермического пика при ее охлаждении показало, что их можно представить в форме суперпозиции двух подпиков, как показано на рис. 3 и 4. Как видно из представленных данных, один из подпиков реализуется при

начале превращения, другой описывает процесс, протекающий во всем температурном интервале превращения.

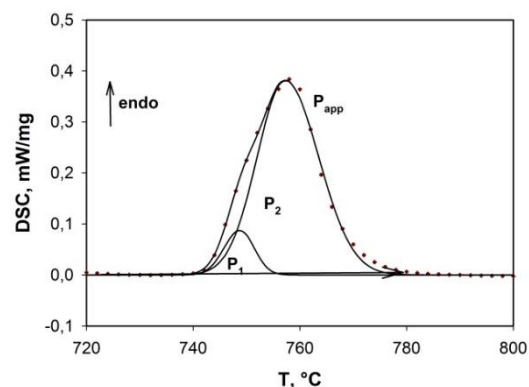


Рис. 3. Строение эндотермического пика при нагреве стали У8: точки – экспериментальные данные; P_{app} – результат аппроксимации; P_1 и P_2 – подпики

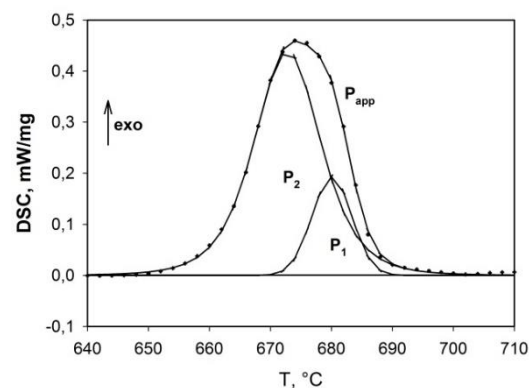


Рис. 4. Строение экзотермического пика при охлаждении стали У8: точки – экспериментальные данные; P_{app} – результат аппроксимации; P_1 и P_2 – подпики

При превращении перлита в аустенит согласно [7] $\alpha \rightarrow \gamma$ превращение осуществляется путем образования на первом этапе метастабильного аустенита с меньшей концентрацией углерода, чем должно быть по ДС. Второй этап трансформации связан с растворением карбидов и диффузионным насыщением образовавшегося участка γ фазы углеродом. С нашей точки зрения им соответственно отвечают подпики P_1 и P_2 на рис. 3.

Специфические механизмы образования аустенита при нагреве легированных сталей рассмотрены в [8, 9].

При охлаждении образование колоний перлита инициируется, как принято считать, сначала выделением карбидной фазы [2], а затем начинается образование ячеек перлита.

Малые пики P_1 (см. рис. 3, 4) отвечают, по-видимому, за начальные этапы структурно-фазовой перестройки при образовании аустенита при нагреве или перлита при охлаждении.

Экспериментально определенная в этой работе энергия активации перехода перлита в аустенит оказалась значительно больше, чем расчетные значения, приведенные в [7]. Это же относится и к величине теплоты такого перехода.

4. Выводы

Впервые экспериментально определены энергии активации полиморфного превращения при нагреве железа и эвтектоидной реакции при нагреве в системе Fe–C.

Предложен подход, позволяющий по величине теплового эффекта фазового превращения относительно механизм такого перехода к диффузионному или бездиффузионному.

Структуры эндотермического и экзотермического пиков на DSC кривых дают основание полагать, что эвтектоидное превращение в сплавах системы Fe–C протекает как минимум в два этапа.

Список литературы

1. Биронт В. С., Блохин И. В. Некоторые особенности фазовых превращений в системе железо-углерод // *Journal of Siberian Federal University. Engineering and Technologies*. 2009. Vol. 3. N. 2. P. 238–249.
2. Heusler L., Schneider W. Influence of alloying on the thermal analysis results of Al-Si cast alloys // *Journal of Light Metals*. 2002. N. 2. P. 17–26.
3. Piątkowski J., Gajdzik B. Testing phase changes in Al-Si alloys with application of thermal analysis and differential calorimetric analysis // *MetaBK*. 2013. V. 52. N. 4. P. 469–472.
4. Piątkowski J., Przeliorz V., Szymaszal V. The application of ATD and DSC methods to study of the EN AC-48000 alloy phase transformations // *Archives of foundry engineering*. 2017. Vol. 17. N. 2. P. 207–211.
5. Спивак Л. В., Щепина Н. Е. Калориметрические эффекты при фазовых превращениях в дюралюх // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2014. Т.11. № 3. С. 376–380.
6. Kissinger H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. // *Analytical Chemistry*. 1957. Vol. 29. P. 1702–1706.
7. Дьяченко С. С. Образование аустенита в железоуглеродистых сплавах. М.: Металлургия, 1982. 128 с.
8. Панов Д. О., Смирнов А. И. Особенности образования аустенита в низкоуглеродистой стали при нагреве в межкритическом интервале температур // *Физика металлов и металловедение*. 2017. Т. 118. № 11. С. 1138–1145.
9. Zel'dovich V. I. Three mechanisms of formation of austenite and inheritance of structure in iron alloys // *Metal Science and Heat Treatment*. 2008. Vol. 50. N. 9–10. P. 442–448.

References

1. Biront V. S., Blokhin I. V. Some features of phase transformations in the iron-carbon system. *Journal of Siberian Federal University. Engineering and Technologies*, 2009, vol. 3, no. 2, pp. 238–249 (In Russian).
2. Heusler L., Schneider W. Influence of alloying on the thermal analysis results of Al-Si cast alloys. *Journal of Light Metals*, 2002, no. 2, pp. 17–26.
3. Piątkowski J., Gajdzik B. Testing phase changes in Al-Si alloys with application of thermal analysis and differential calorimetric analysis. *MetaBK*, 2013, vol. 52, no. 4, pp. 469–472.
4. Piątkowski J., Przeliorz V., Szymaszal V. The application of ATD and DSC methods to study of the EN AC-48000 alloy phase transformations. *Archives of foundry engineering*, 2017, vol. 17, no. 2, pp. 207–211.
5. Spivak L. V., Shchepina N. E., Calorimetric effects during phase transformations in duralumin. *Fundamental Problems of Modern Materials Science*, 2014, vol. 11, no. 3, pp. 376–380 (In Russian).
6. Kissinger H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*, 1957, vol. 29, pp. 1702–1706.
7. Dyachenko S. S. *The formation of austenite in the jelly-carbon alloys*. M.: Metallurgy, 1982, 128 p. (In Russian).
8. Panov D. O., Smirnov A. I. Features of the formation of austenite in low-carbon steel when heated in the intercritical temperature range. *The Physics of Metals and Metallography*, 2017, vol. 118, no. 11, pp. 1081–1090.
9. Zel'dovich V. I. Three mechanisms of formation of austenite and inheritance of structure in iron alloys. *Metal Science and Heat Treatment*, 2008, vol. 50, no. 9–10, pp. 442–448.

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Спивак Л. В., Трушникова Е. О. Калориметрия эвтектоидного превращения в системе Fe–C // *Вестник Пермского университета. Физика*. 2019. № 1. С. 5–8. doi: 10.17072/1994-3598-2019-1-05-08

Please cite this article in English as:

Spivak L. V., Trushnikova E. O. Calorimetry of eutectoid transformation in the Fe–C. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2019, no. 1, pp. 5–8. doi: 10.17072/1994-3598-2019-1-05-08