

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ЛІКВАЦІЇ ТА ЇЇ НАСЛІДКИ У ВИЛИВКАХ З ВИСОКОМІЦНОГО ЧАВУНУ

**Кропівний В.М., к.т.н., професор, Босий М.В., ст. викл., Кузык О.В., к.т.н.,
доцент, Кропивна А.В., к.т.н., доцент, Молокост Л.А., ст. викл.
Центральноукраїнський національний технічний університет**

Анотація. В статті наведено розрахунок коефіцієнтів міжфазового розподілу кремнію та марганцю між аустенітом та рідкою фазою сплаву. Одержана залежність взаємозв'язку коефіцієнта розподілу третього елемента X_i зі зміною температури аустенітно-графітної евтектики для систем Fe-C- X_i ($X_i = \text{Mn}, \text{Si}$). Показано, що кремній концентрується в аустеніті та ліквує в центр дендриту, при цьому марганець концентрується в рідині та ліквує на периферію дендрита.

Ключові слова: високоміцний чавун, кулястий графіт, кристалізація, ліквація, фаза, розподіл

CHARACTERISTICS OF THE FORMATION OF THE TREATMENT AND ITS CONSEQUENCES IN CASTINGS MADE OF HIGH-MAGIC IRON

**Volodymyr Kropivnyi, Prof., PhD in tech. sci., Mykola Bosyi, Sen. Lect.,
Olexandr Kuzyk, Assoc. Prof., PhD in tech. sci., Alena Kropivna, Assoc. Prof.,
PhD in tech. sci., Lyudmila Molokost, Sen. Lect., Central Ukrainian National
Technical University**

Abstrac. The article presents the calculation of the interfacial distribution coefficients of silicon and manganese between austenite and the liquid phase of the alloy. The obtained dependence of the relationship between the distribution coefficient of the third element X_i and the temperature change of the austenitic-graphite eutectic for the systems Fe-C- X_i ($X_i = \text{Mn}, \text{Si}$). It is shown that silicon concentrates in austenite and liquor in the center of dendrites. In this case, manganese is concentrated in liquid and liquor to the periphery of the dendrite. The role of Gibbs energy change in the redistribution of silicon and manganese between a liquid and austenite is substantiated.

Key words: high-duty cast iron, spherical graphite, crystallization, segregation, phase, distribution

Вступ

Широке застосування високоміцних чавунів для деталей машин та механізмів обумовлено підвищеним комплексом властивостей, які формують за рахунок компактної форми графітних включень, легування та термічної обробки. Проте введення будь-якого легуючого елемента змінює термодинамічні умови кристалізації та створення фаз.

Складний комплекс фізико-хімічних процесів, які відбуваються при графітизації високоміцного чавуну, не дають дослідникам досягти єдиної точки зору щодо механізму формування включень кулястої та компактної форм графіту. Поєднання кількох десятків різнобічних гіпотез утворення кулястого графіту та сучасні можливості комп'ютерного моделювання не привели до загальноприйнятого теоретичного пояснення явищ, які протікають. Розкриття механізму процесів формування кулястого графіту сприятиме відкриттю широких можливостей управління структурою і властивостями високоміцного чавуну, що дозволить розробляти ефективні технологічні процеси для отримання литих виробів різного призначення.

Аналіз публікацій

Згідно робіт [1, 2], при кристалізації і затвердінні високоміцного чавуну, виникає хімічна неоднорідність сплаву – зональна та дендритна ліквіація, особливо таких елементів, як вуглець, кремній та марганець.

До цього часу у дослідників відсутня єдина точка зору на механізм формування включень кулястої та компактної форм графіту. У високоміцному чавуні розглядаються два можливі варіанти зростання включень: при збереженні контакту з розплавом у процесі твердіння чавуну, або за рахунок дифузії вуглецю через аустенітну оболонку. На думку авторів робіт [3, 4] формування включень компактної форми графіту в процесі евтектичної кристалізації відбувається завдяки дифузії вуглецю через аустенітну оболонку. Зазначається, що провідну роль в процесах формування графіту при кристалізації чавунів відіграють умови теплопередачі від поверхонь на фронтах кристалізації, на яких відбуваються екзотермічні реакції з кристалізації аустеніту та виділенні графіту з рідкого чи твердого розчину вуглецю в залізі. Тому, уточнення ролі врахування енергії Гіббса при кристалізації і формуванні ліквіації у модифікованому високоміцному чавуні.

Результати досліджень та їх обговорення

Відомо, що явища ліквіації при кристалізації Fe-C сплавів впливають на зміну концентраційно-температурних умов утворення надлишкових і евтектичних фаз і їх кількісні співвідношення. В процесі евтектичного перетворення здійснюється перехід від стабільного до метастабільного виникнення нерівноважних фаз і різних структурних модифікацій евтектики. Слід зазначити, що після затвердіння, хімічна неоднорідність відбивається на структурно-кінетичних особливостях розпаду переохолодженого аустеніту.

Кристалізація гілок дендритів аустеніту у доевтектичному чавуні формується з концентрацією вуглецю нижчою за його вміст у розплаві і, відтісняючи вуглець, вони пересичують цим елементом міждендритні зони. В залежності від хімічного складу розплаву та характеру його модифікування на цих ділянках

формуються графітні включення відповідної компактності. Мікрорентгено-спектральні дослідження свідчать, що для ділянок аустеніту, які затвердівали першими, характерним є підвищений вміст кремнію і формування при наступному евтектоїдному перетворенні зерен фериту [5].

Складний комплекс фізико-хімічних процесів, які відбуваються при графітизації високоміцного чавуну, припускає поєднання обох варіантів росту включень кулястого графіту. За рахунок виділення і росту графітного включення аустеніт, що оточує його, збіднюється вуглецем і збагачується, сформована на перших етапах кристалізації фаза, кремнієм. Аустеніт, що формується на міжзеренних ділянках, містить підвищений вміст вуглецю, марганцю і хрому та знижену кількість кремнію, у порівнянні з навколографітними ділянками. Це визначає формування у литому стані ферито - перлітну структуру металевої основи. Ферит переважно розташовується закономірно у вигляді оторочок навколо графітних включень, що формує навколо групи включень кулястого графіту феритні ділянки. За рахунок ліквідаційних процесів на збагачених вуглецем і марганцем границях евтектичних зерен формуються перлітні ділянки. Розподіл кремнію відповідає зворотній ліквідації зі збагаченням центральних частин евтектичного зерна навколо графітних включень.

При нерівноважній кристалізації виникає значна різниця по концентрації елементів в твердій фазі на початку і при завершенні її кристалізації, тобто розвивається ліквідаційна неоднорідність розподілу елемента в твердій фазі. При нерівноважній кристалізації первинного аустеніту спостерігається значна ліквідація розчинених в ньому елементів.

При дослідженні взаємозв'язку коефіцієнта розподілу малої кількості (1% ат.) третього елемента між аустенітом і рідиною $k_X^{\gamma/l}$ зі зміною температури аустенітно-графітної евтектики для двох потрійних систем Fe-C-Xi (Xi = Mn, Si) отримана залежність коефіцієнта розподілу елементів чавуну між аустенітом і рідиною з відносною зміною енергії Гіббса фаз (рис. 1) [6].

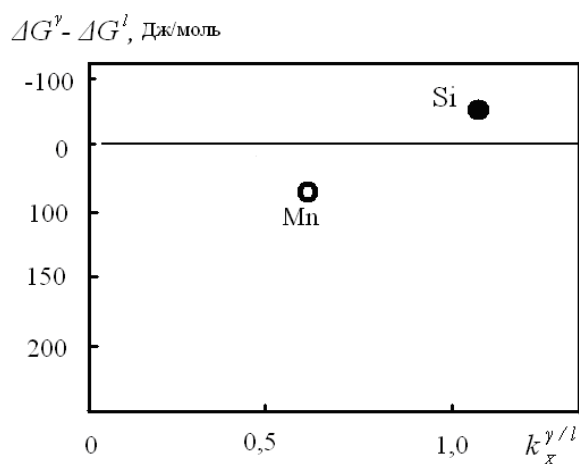


Рисунок 1 – Графічне відображення зв'язку коефіцієнта розподілу елементів чавуну між аустенітом і рідиною з відносною зміною енергії Гіббса фаз при наявності 1% ат. третього елемента у сплаві Fe-C

Показано, що зміна енергії Гіббса аустеніту і рідини для кремнію та марганцю дорівнює $\Delta G_{\gamma-\Delta G_l} = -50$ Дж/моль та $\Delta G_{\gamma-\Delta G_l} = 70$ Дж/моль відповідно. Слід зазначити, що більш відносна зміна енергії Гіббса аустеніту і рідини призводить до більшої відмінності концентрації в них третього елемента, тобто збільшенню різниці $|kX - 1|$.

Згідно з методикою розрахунку нерівномірності міжфазового розподілу кремнію та марганцю між аустенітом та рідиною [7], проведені оцінки відповідних коефіцієнтів розподілу. Одержано залежність взаємозв'язку коефіцієнта розподілу третього елемента між аустенітом і рідиною $k_X^{\gamma/l}$ зі зміною температури аустенітно-графітної евтектики для потрійних систем Fe-C-Xi (Xi = Mn, Si).

Коефіцієнт розподілу Si між аустенітом та рідиною дорівнює:

$$k_{Si}^{\gamma/l} = \frac{X_{Si(A)}}{X_{Si(Ч)}} = \frac{1,39}{1,27} = 1,10, \quad (1)$$

де $X_{Si(A)} = 1,39$ – концентрація Si в аустеніті; $X_{Si(Ч)} = 1,27$ – середня концентрація Si в чавуні.

Коефіцієнт розподілу Mn між аустенітом та рідиною дорівнює:

$$k_{Mn}^{\gamma/l} = \frac{X_{Mn(A)}}{X_{Mn(Ч)}} = \frac{0,75}{1,07} = 0,70, \quad (2)$$

де $X_{Mn(A)} = 0,75$ – концентрація Mn в аустеніті; $X_{Mn(Ч)} = 1,07$ – середня концентрація Mn в чавуні.

Коефіцієнт ліквідації оцінює степінь внутрішньо-кристалічної ліквідації кремнію і марганцю в аустеніті.

Коефіцієнт ліквідації Si в аустеніті дорівнює:

$$k_{Si}^{\gamma} = \frac{X_{Si(A)}^0}{X_{Si(A)}^n} = \frac{1,39}{1,21} = 1,15, \quad (3)$$

де $X_{Si(A)}^0 = 1,39$ – концентрація Si в дендритних гілках; $X_{Si(A)}^n = 1,21$ – концентрація Si в периферійних ділянках.

Коефіцієнт ліквідації Mn в аустеніті дорівнює:

$$k_{Mn}^{\gamma} = \frac{X_{Mn(A)}^0}{X_{Mn(A)}^n} = \frac{0,75}{1,00} = 0,75, \quad (4)$$

де $X_{Mn(A)}^0 = 0,75$ – концентрація Mn в дендритних гілках; $X_{Mn(A)}^n = 1,00$ – концентрація Mn в периферійних ділянках.

Показано, що кремній з коефіцієнтом розподілу між аустенітом та рідиною $k_{Si}^{\gamma/l} = 1,10$ концентрується в аустеніті, а коефіцієнт ліквіації його в аустеніті становить $k_{Si}^{\gamma} = 1,15$, тому Si ліквіує в центр дендриту. Марганець з коефіцієнтом розподілу між аустенітом та рідиною $k_{Mn}^{\gamma/l} = 0,70$ концентрується в рідині, при цьому коефіцієнт ліквіації його в аустеніті становить $k_{Mn}^{\gamma} = 0,75$ і Mn ліквіує на периферію дендрита.

Відомо, що при евтектичній температурі в подвійній системі Fe-C в рівновазі знаходяться аустеніт, рідина і графіт, при цьому $\mu_{Fe}^{\gamma} = \mu_{Fe}^l$ та $\mu_C^{\gamma} = \mu_C^l = \mu_C^g$ [6, 8, 9].

Аналіз поведінки термодинамічних характеристик фаз при наявності у сплаві Fe-C третього елемента показав, що незмінна температура рівноваги призводить до зменшення енергії Гіббса аустеніту і рідини, враховуючи, що графіт не розчиняє домішок. Кремній у сплаві Fe-C сильніше зменшує енергію Гіббса аустеніту, а марганець сильніше зменшує енергію Гіббса рідини.

Такий характер зміни енергії Гіббса обумовлює направлення перерозподілу елемента між рідиною і аустенітом: елементом насичується та фаза, енергія Гіббса якої від домішки елемента зменшується сильніше, що призводить до зменшення енергії Гіббса всієї системи, та визначає величину коефіцієнта розподілу елемента між фазами ($k_X > 1$ або $k_X < 1$). Такі співвідношення у фазах диктують зміну температури евтектичного перетворення: при підвищенні температури енергія Гіббса знижується, при зниженні температури – збільшується.

Таким чином, згідно термодинаміки рівноваги фаз кремній сильніше зменшує енергію Гіббса аустеніту, а марганець – енергію Гіббса рідини. Характер зміни енергії Гіббса обумовлює направлення перерозподілу Si і Mn між рідиною і аустенітом, відповідно кремнієм або марганцем насичується та фаза, енергія Гіббса якої від одного з даних елементів зменшується сильніше. Співвідношення між хімічними потенціалами вуглецю у фазах диктують зміну температури евтектичного перетворення, а саме, для елементів з $k_X > 1$ температура евтектичного перетворення повинна підвищуватися, а з $k_X < 1$ – знижуватися, така зміна температури обумовлює зміну склад фаз, що призведе до виконання умов рівноваги фаз при наявності третього елемента.

Висновки

Виявлено, що характер зміни енергії Гіббса обумовлює направлення перерозподілу кремнію та марганцю між рідиною і аустенітом. Кремнієм або марганцем насичується та фаза, енергія Гіббса якої від одного з даних елементів зменшується сильніше. Показано, що кремній концентрується в аустеніті, та ліквіує в центр дендриту при цьому марганець концентрується в рідині, та ліквіує на периферію дендрита.

Література

1. Воздвиженский В. В., Грачов В.А., Спасский В.В. Литейные сплавы и технология их плавки в машиностроении : Учеб. пособие. Москва: Машиностроение. 1984. 432с.
2. Любченко А.П. Высокопрочные чугуны. Москва: Metallurgy. 1982. 120 с.
3. G. Alonso, D. M. Stefanescu, P. Larrañaga & R. Suarez Understanding compacted graphite iron solidification through interrupted solidification experiments //International Journal of Cast Metals Research Volume 29, 2016 - Issue 1-2 Pages 2-11.
4. Андреев В.В. Физико-химические основы формирования включений графита в высокопрочных чугунах. Вестник МГТУ им. Г. И. Носова. 2011. № 1. С.16-22.
5. Аулін В.В. Роль теплофізичних процесів формування структури високоміцних чавунів / В.В. Аулін, В.М. Кропівний, А.В. Кропівна, М.В. Босий, О.В. Кузик // Вісник інженерної академії України. 2017. №3. С.133-137.
6. Голод В.М., Савельев К.Д. Вычислительная термодинамика в материаловедении: учеб. пособие . СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. 2010. 217 с.
7. Бунин К.П., Таран Ю.Н. Строение чугуна. Серия «Успехи современного металловедения». Москва: Metallurgy. 1972. 160 с.
8. Баландин Г.Ф., Васильев В.А. Физико-химические основы литейного производства: учебное пособие для вузов. Москва: Машиностроение. 1971. 224 с.
9. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. Москва: Metallurgy. 1987. 688 с.