

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

УДК 620.22

В. В. Аулін, д.т.н.
В. М. Кропівний, к.т.н.
О. В. Кузик, к.т.н.
А. В. Кропівна, к.т.н.
М. В. Босий, ст. викл.

РОЛЬ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ВИСОКОМІЦНИХ ЧАВУНІВ

Центральноукраїнський національний технічний університет м. Кропивницький, Україна
e-mail: AulinVV@gmail.com

В статті наведено розрахунок теплових ефектів за теплою утворення реагентів в чавуні та встановлено їх залежність від температурного фактору. Обґрунтовано роль теплофізичних процесів у формуванні включень вермикулярного та кулястого графіту, із забезпеченням їх росту за рахунок дифузії вуглецю з розплаву через аустенітну оболонку.

Ключові слова: чавун, кулястий та вермикулярний графіт, формоутворення при кристалізації, тепловий ефект реакції

Вступ

Науково-технічний прогрес у машинобудуванні нерозривно пов'язаний зі створенням нових та удосконаленням відомих матеріалів. Насьогодні серед конструкційних матеріалів, незважаючи на інтенсивний розвиток різноманітних композиційних матеріалів, основна частина належить – сталям та чавунам. Чавун продовжує зберігати провідне положення серед ливарних конструкційних матеріалів за рахунок зростання виробництва виробів з модифікованих високоміцних чавунів. Світове виробництво литва з високоміцного чавуну у 2015 році складало понад 25 млн. тонн на рік та прогнозується щорічне збільшення обсягів його випуску [1].

Серед проблем, які стримують розширення об'ємів виробництва литва з високоміцних чавунів залишаються: дефіцит ефективних модифікаторів, їх висока вартість, необхідність застосування рафінованих шихтових матеріалів, технологічна нестабільність результатів модифікування. В якості результату модифікування є наявність у структурі високоміцного чавуну включень вермикулярного графіту. Чавун з вермикулярним графітом, у ряді випадків, є бажаним результатом модифікування розплаву. В зв'язку з цим гостро стоїть проблема розвитку матеріалознавчих та технологічних основ стабільного отримання високоміцних чавунів з вермикулярною формою графіту.

Механізм формування кулястого графіту в чавунах протягом останніх 70 років залишається дискусійним питанням матеріалознавства. Поєднання кількох десятків різнобічних гіпотез утворення кулястого графіту та сучасні можливості комп'ютерного моделювання на сьогодні не привели до загальноприйнятого теоретичного пояснення протікаючих явищ. Розкриття механізму утворення кулястого графіту сприятиме відкриттю широких можливостей для управління його структурою і властивостями, дозволить розробляти ефективні технологічні процеси для отримання литих виробів різного призначення з високоміцного чавуну. Вклад у пояснення механізму графітизації може дати порівняльне співставлення процесів формування вермикулярного і кулястого графіту у модифікованому магнієм чавуні. Вермикулярний графіт, на відміну від кулястого, має розгалужену просторову будову, але у них є багато спільних закономірностей:

- обидві форми графітних включень утворюються у результаті модифікуючої обробки розплаву магнієм або рідкоземельними металами;
- у структурі високоміцних чавунів можуть бути одночасно присутніми включення як кулястого, так і вермикулярного графіту;
- утворення цих двох форм графіту пов'язане з підвищеними значеннями переохолодження розплаву;
- у структурі чавуну кулястий і вермикулярний графіт знаходяться в оточенні феритних ділянок з підвищеним вмістом кремнію та пониженим – марганцю (рис.1).

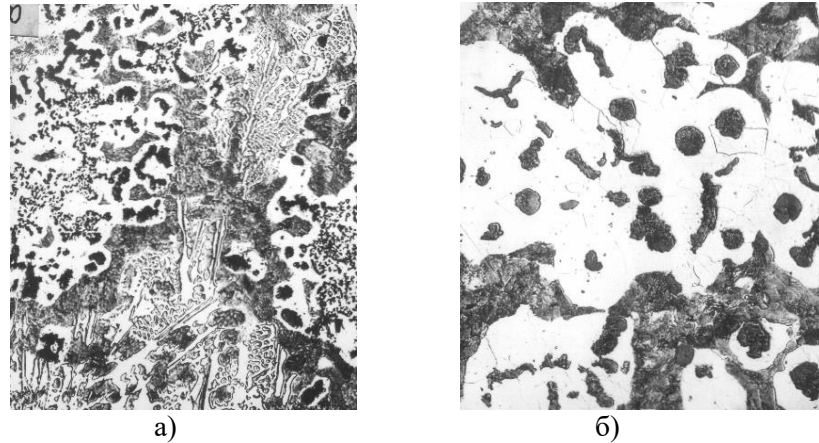


Рис.1. Мікроструктура модифікованого магнієм чавуну ($Mg_{\text{залишок}} = 0,035\%$): а) переріз виливка товщиною 5 мм; б) переріз товщиною 35 мм, х 200.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Поява нових сучасних методів досліджень, розширення можливостей дослідного устаткування і комп'ютерного моделювання створюють нові можливості для підтвердження або спростування справедливості існування тієї чи іншої гіпотези механізму утворення кулястого та вермикулярного графіту у високоміцному чавуні [3-6].

З моменту отримання, у результаті модифікування магній - вміщуючими молифікуючими добавками у високоміцному чавуні, кулястого графіту домінуючою була теорія «газових бульбашок», які формуються за рахунок парів магнію, водню або інших газів. Як відзначається в роботі [3], формування включень кулястого графіту пов'язується з його тотожністю формі газової бульбашки. З'являються спроби трансформувати бульбашкову теорію новими експериментальними даними, наприклад, відкриттям нової модифікації вуглецю - фулеренів і виявлення їх в залізобуглецевих сплавах [5,6]. Однак ця група теорій не надає пояснення механізму формування у модифікованому чавуні вермикулярного графіту.

На думку авторів роботи [7] утворення кулястої форми графіту в чавуні пов'язано з очищенням від поверхнево-активних елементів і їх нейтралізацією. В першу чергу від сірки, кисню та інших домішок. Як результат такого очищення може бути явище зміни співвідношень поверхневого натягу на поверхнях поділу базисної і призматичної площин графітних включень та розплаву. Ця теорія дозволяє пояснити явища формування як кулястого, так і вермикулярного графіту.

Ряд дослідників [8, 9] пов'язує утворення компактних форм графіту за рахунок їх формування в процесі евтектичної кристалізації включень графіту завдяки дифузії вуглецю через аустенітну оболонку. Розрахунки підтвердили достатність часу протікання евтектичної кристалізації модифікованого розплаву для дифузійного росту компактних включень [8, 9]. Зазначається, що значну роль в процесах формування графіту при кристалізації чавунів відіграють умови теплопередачі від поверхонь на фронтах кристалізації, на яких відбуваються екзотермічні реакції: кристалізація аустеніту та виділення графіту з рідкого чи твердого розчину вуглецю в залізі з виділенням тепла. Зазначимо, що це тепло може вносити значний вплив на розвиток дифузійних та ліквідаційних процесів.

Постановка завдання.

Метою даної роботи є уточнення ролі дифузійних процесів та врахування теплових ефектів процесів кристалізації аустеніту і формування компактних графітних включень у модифікованому високоміцному чавуні.

Вирішення поставленого завдання

Високоміцний чавун виплавляли в індукційній печі, хімічний склад якого відповідав марці ВЧ 500-2 (ДСТУ 3925-99). Розплав модифікували у ковші сендвіч-методом до вмісту $Mg_{\text{залишок}} = 0,035\%$ лігатуру VL 63 (O) з вмістом $Mg = 6,3\%$, $Ca = 1,8\%$, $Si = 46\%$, Fe – решта.

Шліфи готували за загальноприйнятою методикою. Металографічний аналіз проводили з використанням мікроскопу МІМ-7.

Модифікований чавун заливали у графітові тиглі ємністю 1 кг і 5 кг. Через проміжок часу після формування біля поверхні тигля кірки товщиною до 10 мм, незакристалізований у центрі тиглю рідкий залишок виливали і проводили наступне швидке охолодження закристалізованої кірки водному соляному розчині.

Дослідження мікроструктури показало, що розміщені включення кулястого графіту навіть безпосередньо біля внутрішньої поверхні кірки знаходяться в оточенні феритної оболонки. Включення вермикулярного графіту виходять на поверхню розділу виходять торцями і феритом вони оточені лише по бокам, а їх торці в окремі періоди процесу кристалізації мали контакт з розплавом. В той же час відзначається, що у загартованих зразках у зоні торців включення вермикулярного графіту мають малу товщину (до 3 мкм). Це свідчить про суттєву роль у подальшому формуванні дифузійного росту графіту через аустенітну оболонку. Таким чином, після формування зародка кулястого графіту відбувається повне оточення його аустенітною оболонкою, а при формуванні вермикулярного графіту лише часткове. Кількість евтектичних осередків у чавуні з пластинчатим графітом приблизно у 100 разів менша, у порівнянні з чавуном з кулястим графітом (до $5 \cdot 10^{13} \text{ м}^{-3}$).

Згідно з методикою розрахунку теплових ефектів реакцій за теплою утворення реагентів в чавуні, на основі вихідних даних табл. 1 [10], було проведено термодинамічний розрахунок теплових ефектів реакцій: $\text{Fe}_p \rightarrow \text{Fe}_{\text{тв}}$; $[\text{C}]_{\text{Fe}} \rightarrow \text{C}_{\text{гр}}$; $[\text{C}]_{\text{Fe}} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$.

Вихідні дані для виконання розрахунків наведені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Термодинамічні дані для розрахунку теплових ефектів наведених реакцій чавуні

Реагенти	$\Delta H_{\text{утв}}^0, 298$, кДж/моль	T, К	$\Delta H_{\text{пр}}$, кДж/моль	Коефіцієнти рівняння $C_p = a + b \cdot 10^{-3}T + c \cdot 10^5 T^{-2}$ Дж/моль · К		
				a	b	c
C _{гр}	-	4020	138,16	16,75	4,27	-8,37
Fe _{тв}	-	1033	1,71	14,11	29,27	1,80
[C] _{Fe}		1674	22,626	-	-	-
Fe _p	-	3043	354,28	41,78	-	-
Fe ₃ C	22,61	463	0,75	82,23	83,73	-

Знаходимо ΔH_{298}^0 :

для реакції $\text{Fe}_p \rightarrow \text{Fe}_{\text{тв}}$: $\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{\text{Fe}_{\text{тв}}}^0 - 3\Delta H_{\text{Fe}_p}^0 = 0$;

для реакції $[\text{C}]_{\text{Fe}} \rightarrow \text{C}_{\text{гр}}$: $\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{\text{C}_{\text{гр}}}^0 - \Delta H_{[\text{C}]_{\text{Fe}}}^0 = 0$;

для реакції $[\text{C}]_{\text{Fe}} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$: $\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{\text{Fe}_3\text{C}}^0 - \Delta H_{[\text{C}]_{\text{Fe}}}^0 = 22,61$ кДж/моль.

Коефіцієнти температурної залежності зміни теплоємності при протіканні реакції $\text{Fe}_p \rightarrow \text{Fe}_{\text{тв}}$ дорівнюють: $\Delta a = 14,11 - 41,87 = -27,76$; $\Delta b = 29,27 - 0 = 29,27$; $\Delta c = 1,80 - 0 = 1,80$.

При цьому зміна теплоємності ΔC_p системи, внаслідок протікання реакції $\text{Fe}_p \rightarrow \text{Fe}_{\text{тв}}$ становить:

$$\Delta C_p = -27,76 + 29,27 \cdot 10^{-3}T + 1,80 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Коефіцієнти температурної залежності зміни теплоємності при протіканні реакції $[\text{C}]_{\text{Fe}} \rightarrow \text{C}_{\text{гр}}$ дорівнюють: $\Delta a = 16,75 - 0 = 16,75$; $\Delta b = 4,27 - 0 = 4,27$; $\Delta c = -8,37 - 0 = -8,37$.

Зміна теплоємності ΔC_p системи, внаслідок протікання реакції $[\text{C}]_{\text{Fe}} \rightarrow \text{C}_{\text{гр}}$ становить:

$$\Delta C_p = 16,75 + 4,27 \cdot 10^{-3}T + (-8,37) \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Для реакції $[\text{C}]_{\text{Fe}} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$ також розраховуємо коефіцієнти температурної залежності зміни теплоємності: $\Delta a = 82,23 - 0 = 82,23$; $\Delta b = 83,73 - 0 = 83,73$; $\Delta c = 0 - 0 = 0$.

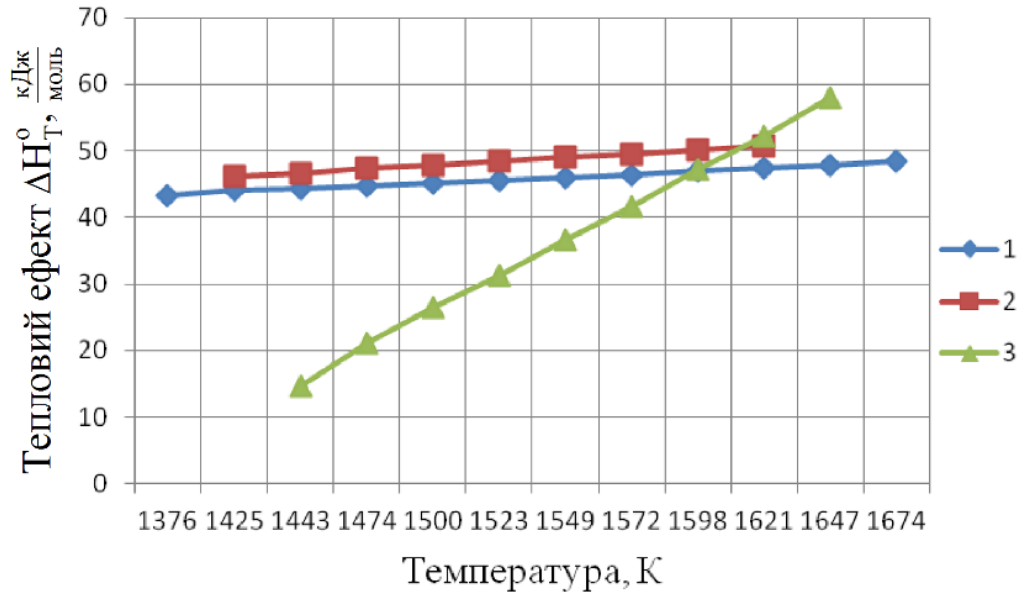
Зміна теплоємності ΔC_p системи реакції $[\text{C}]_{\text{Fe}} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$:

$$\Delta C_p = 82,23 + 83,73 \cdot 10^{-3} T + 0 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/моль}\cdot\text{К.}$$

Розраховуємо тепловий ефект ΔH_T^0 реакції $\text{Fe}_p \rightarrow \text{Fe}_{тв}$ для різних температур заданого температурного інтервалу: (1376...1674) К або (1103...1401) °С –

$$\Delta H_{1376(1103\text{ }^\circ\text{C})}^0 = 43368,938 \text{ Дж/моль} = 43,368 \text{ кДж/моль}$$

Аналогічно визначаємо теплові ефекти для реакції $[\text{C}]_{\text{Fe}} \rightarrow \text{C}_{\text{гр}}$ в інтервалі температур 1425...1621 К (1152...1348) °С та для реакції $[\text{C}]_{\text{Fe}} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$ в інтервалі температур 1443...1647 К (1170...1374) °С. Результати оцінки теплових ефектів реакцій за різних діапазонів температур наведено на рис. 2.



1 – реакція $\text{Fe}_p \rightarrow \text{Fe}_{тв}$; 2 – реакція $[\text{C}]_{\text{Fe}} \rightarrow \text{C}_{\text{гр}}$; 3 – реакція $[\text{C}]_{\text{Fe}} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$
Рисунок 2 – Залежність теплових ефектів реакцій від температурного фактору

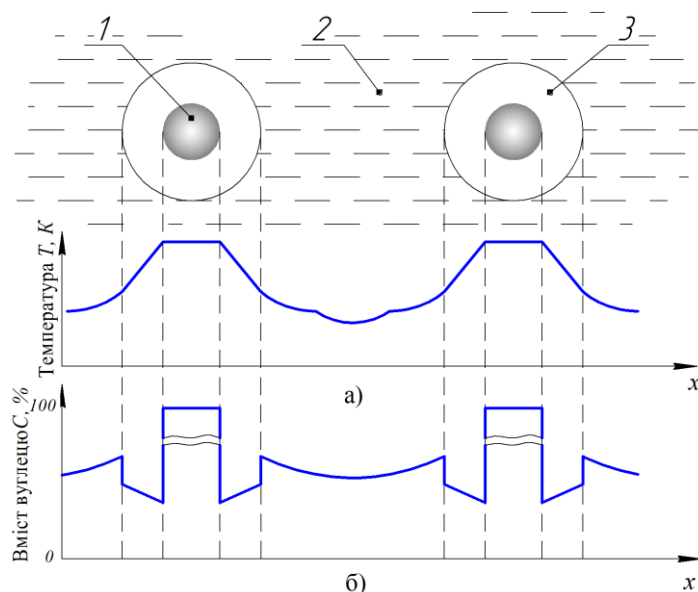
Мольні частки (вмісту) Fe і C в чавуні дорівнюють 96% і 4% відповідно:
 $m_{(\text{Fe})} = m(\text{чавуну}) \cdot m \text{ частку}(\text{Fe}) = 100 \cdot 0,96 = 96 \text{ г}$; $m_{(\text{C})} = m(\text{чавуну}) \cdot m \text{ частку}(\text{C}) = 100 \cdot 0,04 = 4 \text{ г}$
 Знаходимо молярні маси Fe і C: $M_{(\text{Fe})} = 56 \text{ г/моль}$; $M_{(\text{C})} = 12 \text{ г/моль}$.

Звідси кількість Fe і C в (100 г) чавуні, тобто їх мольні частки дорівнюють:

$$n_{(\text{Fe})} = \frac{m_{\text{Fe}}}{M_{(\text{Fe})}} = \frac{96 \text{ г}}{56 \text{ г/моль}} = 1,714 \text{ моль};$$

$$n_{(\text{C})} = \frac{m_{\text{C}}}{M_{(\text{C})}} = \frac{4 \text{ г}}{12 \text{ г/моль}} = 0,333 \text{ моль}.$$

При цьому кількість теплоти, яка виділяється при кристалізації аустенітної фази по межі поділу "розплав – аустеніт" становить 76,69 кДж на 1 кг розплаву. Відповідно, кількість тепла, яке виділяється на межі "аустеніт - компакне графітне включення" складає 15,39 кДж на 1 кг розплаву. Такий характер розподілу ділянок виділення тепла визначає, що оточуюча включення компактного графіту тверда аустенітна фаза буде мати суттєво вищу температуру ніж у розплаву (рис.3).



1 – графіт; 2 – розплав; 3 – аустенітна оболонка

Рис. 3 Розподіл температур а) та вмісту вуглецю б) в евтектичній оболонці, ростучого компактного включення графіту

Існування суцільної перегрітої аустенітної оболонки можливе за рахунок зниженого вмісту в ній вуглецю і відповідно підвищення температури солідусу. В свою чергу це створює умови для інтенсивної дифузії вуглецю через аустеніт з розплаву евтектичного складу до поверхні графітних включень. Особливі теплофізичні умови формування аустенітних оболонок приводить до підвищеного вмісту у них кремнію та пониженого марганцю, наслідком чого є формування феритних оболонок навколо включень компактного графіту.

Висновки

1. Проведено розрахунок теплових ефектів за теплою утворення реагентів в чавуні та встановлено їх залежність від температурного фактору.
2. Експериментально та теоретично обґрунтовано роль теплофізичних процесів у формуванні включень вермикулярного та кулястого графіту, із забезпеченням їх росту за рахунок дифузії вуглецю з розплаву через аустенітну оболонку.

Список літературних джерел

1. Гнатуш В.А. Состояние и перспективы развития мирового рынка литья из чугуна с шаровидным графитом / В.А. Гнатуш, В.С. Дорошенко – Литье Украины, №2 (198) 2017, С. 24-33.
2. Савуляк В. І. Економічні технології високоміцних графітизованих сплавів заліза: монографія / В.І. Савуляк, О.Б. Янченко. – Вінниця: ВНТУ. 2014. 160 с.
3. Рипозан І. Центры кристаллизации графита в серых чугунах / И. Рипоза, М. Чизамера, Т. Скаланд, М. И. Онсойен // Elkem ASA, Foundry Products. – 2006. – С. 24-37.
4. Корович В.А. Комплексная обработка расплава стали и чугуна: монографія / В.А. Коровин, Р. Н. Палавин. – Нижний Новгород.: Нижегород. Гос. техн. ун-т им. Р. Е. Алексеева. – 2009. – 101с.
5. Кульбовский, И.К. Получение чугуна с шаровидным и вермикулярным графитом без применения магнийсодержащих модификаторов / И. К. Кульбовский, А. Н. Поддубный, Р. А. Богданов // Литейное производство. – 2007. № 2. – С. 7-9.
6. Аулін, В. В. З'ясування природи процесів структурних та фазових перетворень в залізобуглецевих сплавах на основі утворення молекулярної форми вуглецю / В. В. Аулін, В. М. Кропівний, О. В. Кузик // Зб. наук. праць КНТУ. Техніка в сільськогосподарському виробництві, галузеве машинобудування, автоматизація. / вип. 29. – Кіровоград 2016 р.
7. Мильман Б.С. Основные факторы образования шаровидного графита в чугуне / Б.С. Мильман, Н.Г. Осада, Л.В. Ильичева // Основы образования литейных сплавов. М.:Наука, 1970.
8. Комаров О.С. Формирование структуры чугуновых отливок. Мн.:Наука и техника, 1977, 224 с.
9. Toshiro Owadano, Koji Yamada, Kiyoshi Torogoe / Quantitative Metallographic Study of the Solidification of Spheroidal Graphite Cast Iron / Trans. JIM. Vol.18, 1977, p.871-877.
10. Сабірзянов Т.Г. Теплотехніка ливарних процесів / Т.Г. Сабірзянов, В.М. Кропівний – Кіровоград: КНТУ, 2005. – 403 с.