



УДК 669.154

Поступила 21.01.2015

ДЕНДРИТНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЧУГУНА DENDRITIC CRYSTALLIZATION OF CAST IRON

В. Ю. СТЕЦЕНКО, ГНУ «Институт технологии металлов НАН Беларуси», г. Могилев, Беларусь

V. STETSENKO, SSI «Institute of Technology of Metals of NAS of Belarus», Mogilev, Belarus

Показано, что кристаллизация основных фаз в чугунах происходит по дендритному механизму. Основными фазами при затвердевании чугуна являются дендриты аустенита, графита и цементита. Термодинамически установлено, что шаровидный графит представляет собой сильно разветвленный компактный дендрит со секторально-слоистым строением.

It is shown that crystallization of the main phases in cast iron happens on the dendritic mechanism. The main phases when hardening cast iron are dendrites of austenite, graphite and a cementite. Thermodynamic it is established that spherical graphite represents strongly branched compact dendrite with a sectorial and layered structure.

Ключевые слова. Дендрит, кристаллизация, чугун, аустенит, графит, цементит, нанокристаллы.

Keywords. Dendrite, crystallization, cast iron, austenite, graphite, cementite, nanocrystals.

При кристаллизации чугуна происходят сложные явления, связанные со структурной перестройкой фаз, переносами масс и энергии. В результате образуются кристаллы аустенита, графита и цементита. Термодинамически процесс кристаллизации для каждой фазы чугуна можно описать известным уравнением:

$$G = -Vg + S\sigma, \quad (1)$$

где G и g – соответственно полная и удельная объемные энергии Гиббса при кристаллизации фазы; V – объем фазы; S – площадь поверхности твердой фазы; σ – удельная межфазная поверхностная энергия. Величина g определяется по уравнению:

$$g = \frac{L\Delta T\rho}{TM}, \quad (2)$$

где L – молярная теплота кристаллизации фазы; ρ и M – соответственно плотность и молярная масса фазы; T – температура плавления чугуна; ΔT – уменьшение равновесной температуры (переохлаждение) при затвердевании чугуна [1]. Подставляя (2) в (1), получаем:

$$G = -\frac{VL\Delta T\rho}{TM} + S\sigma. \quad (3)$$

Термодинамически доказано, что процесс кристаллизации фаз при литье заготовок в основном является равновесным [1]. Снижение равновесной температуры на величину ΔT относительно температуры плавления происходит вследствие высокой дисперсности кристаллизующихся фаз, поскольку расплав является наноструктурной системой [2]. При эвтектическом превращении в чугунах величина переохлаждения процесса определяется как разность температуры плавления эвтектики и средней температуры ее затвердевания. Обычно при литье заготовок из чугуна это «площадки» на температурно-временной кривой охлаждения расплава. Неравновесность при литье заготовки малой массы может проявляться только кратковременно, в начальный момент процесса затвердевания, в виде пикового провала площадки на графике «температура-время». При равновесной кристаллизации фазы $G = 0$. Тогда из уравнения (3) получим:

$$\frac{S}{V} = \frac{L\Delta T\rho}{TM\sigma} \quad (4)$$

Величина S/V является коэффициентом формы (k) кристалла фазы. Считается, что центром кристаллизации (ЦК) служит сферический кристалл. Для него коэффициент формы (k_c) можно рассчитать по уравнению:

$$k_c = \frac{6}{d_c}, \quad (5)$$

где d_c – диаметр сферического кристалла. Причем k_c не зависит от количества кристаллов, а определяется только значением d_c . По нему можно судить о кристаллизационной обстановке в сплаве в начальной стадии его затвердевания. Коэффициент формы пластинчатого кристалла k_{Π} определяется по уравнению:

$$k_{\Pi} = \frac{2}{d_{\Pi}}, \quad (6)$$

где d_{Π} – толщина пластинчатого кристалла. Величина k_{Π} также не зависит от количества пластин в сплаве. Поэтому по толщине пластины можно по формуле (4), зная ΔT , определить σ и прогнозировать кристаллизационную обстановку в сплаве при его затвердевании. Коэффициент формы цилиндрического кристалла ($k_{\text{Ц}}$) рассчитываем по уравнению:

$$k_{\text{Ц}} = \frac{4}{d_{\text{Ц}}}, \quad (7)$$

где $d_{\text{Ц}}$ – диаметр цилиндрического кристалла. Причем $k_{\text{Ц}}$ не зависит от количества кристаллов, а определяется только значением $d_{\text{Ц}}$. Поэтому в соответствии с формулой (4) можно определить σ и прогнозировать кристаллизационную обстановку в сплаве в зависимости от величины ΔT .

Если $k > k_c$, то кристалл увеличивает межфазную поверхность, т. е. разветвляется. В результате образуется дендритный кристалл (дендрит). Разветвление сферического кристалла может происходить цилиндрами (ветвями), пластинами (лепестками) и смешанными (комбинированными) формами (отростками). Если $k_{\Pi} > k_{\text{Ц}}$, то наиболее сильное разветвление дендрита осуществляется лепестками.

Формулы (4) – (7) позволяют исследовать процесс кристаллизации графита при эвтектическом превращении в чугуна. Для этого используем следующие исходные литературные данные: $L = 71340$ Дж моль⁻¹; $M = 0,012$ кг; $\rho = 2200$ кг м⁻³; $T = 1426$ К; переохлаждение при кристаллизации пластинчатого графита (ПГ) $\Delta T_{\text{ПГ}} = 16,5$ К; переохлаждение при кристаллизации шаровидного графита (ШГ) $\Delta T_{\text{ШГ}} = 46,5$ К; удельная межфазная поверхностная энергия системы «расплав– ПГ» $\sigma_{\text{ПГ}} = 1,0$ Дж·м⁻²; удельная межфазная поверхностная энергия системы «расплав – ШГ» $\sigma_{\text{ШГ}} = 1,6$ Дж·м⁻²; средний размер (диаметр) ЦК ПГ в отливке чугуна – $12 \cdot 10^{-6}$ м; средний размер (диаметр) ЦК ШГ в отливке чугуна – $6 \cdot 10^{-6}$ м [3–5]. Подставляя исходные данные в формулу (4), получаем: коэффициент формы для кристалла ПГ $k_{\text{ПГ}} = 1,5 \cdot 10^8$ м⁻¹; коэффициент формы для кристалла ШГ $k_{\text{ШГ}} = 2,7 \cdot 10^8$ м⁻¹. По формуле (5) определим диаметры ЦК ПГ ($d_{\text{ПГ}}$) и ЦК ШГ ($d_{\text{ШГ}}$): $d_{\text{ПГ}} = 4,0 \cdot 10^{-8} = 40$ нм; $d_{\text{ШГ}} = 2,2 \cdot 10^{-8} = 22$ нм. Но реальные ЦК ПГ и ЦК ШГ имеют диаметры соответственно 12 000 и 6000 нм. Это свидетельствует о том, что удельная межфазная поверхностная энергия при образовании ЦК графита из графитных нанокристаллов значительно меньше аналогичной для макрокристаллов графита. Именно эти значения приводятся в литературных источниках. Реально мелкие нанокристаллы графита в расплаве чугуна имеют удельную межфазную поверхностную энергию, близкую к нулю, что обеспечивает им стабильность выше температуры ликвидус [1]. Из формулы (5) следует, что коэффициент формы для ЦК ПГ составляет $5 \cdot 10^5$ м⁻¹, а коэффициент формы для ЦК ШГ – $1 \cdot 10^6$ м⁻¹. Эти значения соответственно в 300 и 270 раз меньше, чем $k_{\text{ПГ}}$ и $k_{\text{ШГ}}$. Поэтому ЦК ПГ и ЦК ШГ при кристаллизации чугуна разветвляются преимущественно лепестками, формируя графитные дендриты. Поскольку $k_{\text{ПГ}} > k_{\text{ШГ}}$, то дендрит ШГ сильнее разветвлен и имеет более тонкое строение, чем дендрит ПГ. Из приведенных выше значений $k_{\text{ПГ}}$ и $k_{\text{ШГ}}$ и формулы (6) находим, что средние толщины графитных лепестков ПГ и ШГ составляют соответственно 13,3 и 7,4 нм. Это свидетельствует о том, что величины $\sigma_{\text{ПГ}}$ и $\sigma_{\text{ШГ}}$ для нанокристаллов будут значительно меньше, чем для макрокристаллов, и определяться радиусами кривизны торцов графитных пластин [1]. Из ЦК ШГ отростки первого порядка растут в радиальном направлении, а отростки второго порядка –

в тангенциальном направлении. В результате *ШГ* имеет секторально-слоистое строение [3–5]. В отличие от *ПГ ШГ* ферромагнитен, поскольку содержит в 10 раз больше железа, которое располагается между слоями *ШГ*. Таким образом, *ШГ* представляет собой компактный сильно разветвленный дендритный кристалл. По сравнению с *ШГ* дендрит *ПГ* имеет более грубое строение, поскольку менее компактен и слабее разветвлен графитными лепестками. В *ПГ* они имеют большую толщину, чем в *ШГ*. При эвтектической кристаллизации чугуна каждый дендрит *ПГ* образует графитную колонию, растущую из одного *ЦК*. Количество дендритов *ПГ* значительно меньше, чем дендритов *ШГ*, поскольку образование последних происходит при относительно большом переохлаждении.

Формулы (4) – (7) позволяют исследовать процесс кристаллизации аустенита при эвтектическом превращении в чугуне. Для этого используем следующие исходные литературные данные: $L = 6730$ Дж·моль⁻¹; $M = 0,055$ кг; $\rho = 7740$ кг·м⁻³; $T = 1426$ К; $\Delta T = 16,5$ К; удельная межфазная поверхностная энергия системы «расплав-аустенит» $\sigma_A = 0,2$ Дж·м⁻² [3,6,7]. Подставляя исходные данные в формулу (4), получаем, что коэффициент формы для кристалла аустенита $k_A = 5,5 \cdot 10^7$ м⁻¹. Это достаточно большое значение, но при одинаковом переохлаждении k_A значительно больше $k_{ПГ}$ (в 2,7 раза). Поэтому кристаллы аустенита формируются в виде дендрита с цилиндрическими отростками (ветвями). Из приведенного выше значения k_A и формулы (7) находим, что средний диаметр цилиндрического отростка дендрита аустенита составляет 73 нм. Реально этот диаметр значительно больше. Это свидетельствует о том, что величина σ_A для нанокристаллов будет намного меньше, чем для макрокристаллов, и определяться радиусом кривизны торца цилиндрического отростка дендрита [1]. Мелкие нанокристаллы аустенита в расплаве имеют удельную межфазную поверхностную энергию, близкую к нулю, что обеспечивает им стабильность выше температуры ликвидус [1]. При повышении степени переохлаждения разветвленность дендрита аустенита увеличивается.

Формулы (4) – (7) позволяют исследовать процесс кристаллизации цементита при эвтектическом превращении в чугуне. Для этого используем следующие исходные литературные данные: $L = 60300$ Дж·моль⁻¹; $M = 180$ кг; $\rho = 7670$ кг·м⁻³; $T = 1420$ К; $\Delta T = 50$ К; средняя удельная межфазная поверхностная энергия системы «расплав-цементит» $\sigma_{ПЦ} = 0,9$ Дж·м⁻² [3–7]. Подставляя исходные данные в формулу (4), получаем, что коэффициент формы для пластинчатого кристалла цементита $k_{ПЦ} = 1 \cdot 10^8$ м⁻¹. Это достаточно большое значение, но $k_{ПЦ}$ немного меньше $k_{ПГ}$. Поэтому кристаллы цементита по сравнению с *ПГ* формируются в виде менее разветвленного дендрита с более грубыми пластинами. Из приведенного выше значения $k_{ПЦ}$ и формулы (6) находим, что средняя толщина цементитной пластины составляет 10 нм. Реально толщина пластины цементита значительно больше. Это свидетельствует о том, что величина $\sigma_{ПЦ}$ для нанокристаллов будет намного меньше, чем для макрокристаллов, и определяться радиусом кривизны торца пластины. Мелкие нанокристаллы цементита в расплаве имеют удельную межфазную поверхностную энергию, близкую к нулю, что обеспечивает им стабильность выше температуры ликвидус [1].

Таким образом, при затвердевании отливок из чугуна аустенитно-графитная эвтектика представляет собой смесь дендритов аустенита и графита, а аустенитно-цементитная эвтектика – смесь дендритов аустенита и цементита. Шаровидный графит является сильно разветвленным компактным дендритом со секторально-слоистым строением.

Литература

1. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Модифицирование сплавов. Минск: Беларуская навука, 2009.
2. Стеценко В. Ю. Металлические расплавы – наноструктурные системы // Литье и металлургия. 2014. № 1. С. 48–49.
3. Захарченко Э. В., Левченко Ю. Н., Горенко В. Г., Вареник П. А. Отливки из чугуна с шаровидным и вермикулярным графитом. Киев: Наукова думка, 1986.
4. Неижко И. Г. Графитизация свойства чугуна. Киев: Наукова думка, 1989.
5. Шебастинов М. П., Абраменко Ю. Е., Бех Н. И. Высокопрочный чугун в автомобилестроении. М.: Машиностроение, 1988.
6. Салли И. В. Кристаллизация стали. Киев: Наукова думка, 1974.
7. Самсонов Г. В., Виницкий И. М. Тугоплавкие соединения (справочник). М.: Металлургия, 1976.

References

1. Marukovich E. I., Stetsenko V. Ju. *Modificirovanie splavov* [Modification of alloys]. Minsk, Belaruskaj navuka Publ., 2009.
2. Stetsenko V. Ju. *Metallicheskie rasplavy – nanostrukturnye sistemy* [Metal melts – nanostructured systems] *Lit'e i metallurgija* [Foundry and metallurgy]. 2014. no 1. pp. 48–49.

3. Zaharchenko Je. V., Levchenko Ju. N., Gorenko V. G., Varenik P. A. *Otlivki iz chuguna s sharovidnym i vermikuljarnym grafitom* [Cast iron with nodular and vermicular graphite]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1986.
4. Neizhko I. G. *Grafitizacija i svojstvachuguna* [Graphitization and properties of cast iron]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1989.
5. Shebatinov M. P., Abramenko Ju. E., Beh N. I. *Vysokoprochnyj chugun v avtomobilestroenii* [Ductile iron in the automotive industry]. Moskov, Mashinostroenie Publ., 1988.
6. Salli I. V. *Kristallizacija stali* [Crystallization steel]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1974.
7. Samsonov G. V., Vinickij I. M. *Tugoplavkie soedinenija (spravochnik)* [Refractory compounds (reference)]. Moskov, Metallurgija Publ., 1976.

Сведения об авторе

Стеценко Владимир Юзефович, канд. техн. наук, ГНУ «Институт технологии металлов НАН Беларуси, Беларусь, г. Могилев, ул. Бялыницкого–Бирули, 11. Тел. (+375-17) 222-28-85-97. E-mail. lms@itm.by

Information about the authors

Stetsenko Vladimir, Candidate of Technical Sciences, SSI «Institute of Technology of Metals of NAS of Belarus», Mogilev, Bialynitskogo–Biruli, 11, Belarus. Tel. (+375-17) 222-28-85-97. E-mail. lms@itm.by