



УДК 669.154

Поступила 21.01.2015

## НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЧУГУНА

## NANOSTRUCTURAL PROCESSES OF MELTING AND 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 расплав чугуна эвтектического состава состоит из нанокристаллов аустенита, графита, цементита и атомов железа. Процесс плавления и кристаллизации чугуна является сложным физико-химическим нанопроцессом. Термодинамически установлено, что этот процесс в основном определяется интенсивностью диффузии атомов углерода и скоростью затвердевания чугуна.*

*It is shown that melt of cast iron of the eutectic structure consist of austenite nanocrystals, graphite, acementite and atoms of iron. Process of melting and crystallization of cast iron is difficult physical and chemical nanoprocess. Thermodynamic it is established that this process generally is defined by intensity of diffusion of atoms of carbon and speed of hardening of cast iron.*

**Ключевые слова.** *Наноструктура, нанокристаллы, плавление, кристаллизация, чугун, аустенит, графит, цементит, диффузия.*

**Keywords.** *Nanostructure, nanocrystals, melting, crystallization, cast iron, austenite, graphite, cementite, diffusion.*

Процессы плавления и кристаллизации металлов и сплавов тесно связаны со структурой расплавов. В настоящее время она является спорной. Большинство исследователей считают, что расплав состоит из кристаллоподобных скоплений атомов – кластеров и разупорядоченной зоны, которые постоянно обмениваются атомами друг с другом. Размер кластеров составляет 2–5 нм, а их время жизни –  $10^{-8}$ – $10^{-7}$  с. Данная модель расплава предполагает, что металлы при плавлении полностью атомизируются, а потом из них статически, флуктуационным путем возникают и распадаются кластеры, имеющие структуры кристаллизующихся фаз. Главным недостатком кластерной теории является то, что в жидких металлах существует относительно малое количество атомов, поскольку удельная теплота плавления литейных металлов в среднем составляет 3% от удельной теплоты их атомизации. Следует полагать, что расплав является наноструктурной системой, состоящей на 97% из нанокристаллов и на 3% из атомизированной разупорядоченной зоны [1]. При плавлении ионы металла частично атомизируются, что уменьшает концентрацию коллективизированных электронов. Это приводит к тому, что в кристаллической решетке начинают преобладать силы отталкивания. В результате металл распадается на нанокристаллы. Их устойчивость в расплавах объясняется сферической формой и очень низкой (близкой к нулю) межфазной поверхностной энергией [2]. При плавлении металлов структура их нанокристаллов не изменяется, о чем свидетельствуют относительно низкие значения энтропий процесса, которые в среднем составляют  $9 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  [1]. Наноструктура расплава делает его гомогенным, поскольку удельная межфазная поверхностная энергия на границе нанокристалл – атомизированная разупорядоченная зона близка к нулю [2].

Наноструктурные представления о расплавах позволяют исследовать процессы плавления и кристаллизации чугуна. Для этого необходимо использовать следующие экспериментальные данные.

1. При повышении скорости затвердевания, снижении коэффициента диффузии углерода в расплаве чугун кристаллизуется по метастабильной диаграмме состояния железо-углерод с образованием аустенитно-цементной эвтектики (АЦЭ). В противном случае процесс происходит по стабильной диаграмме состояния железо-углерод с образованием аустенитно-графитной эвтектики (АГЭ) [3]. Определяющая

роль углерода противоречит современным представлениям о кристаллизации чугуна, поскольку коэффициент диффузии атомов углерода значительно выше аналогичного для атомов железа.

2. При закалке жидких капель чугуна ( $C > 2\%$ ) в воде в них выявляется относительно небольшое количество высокодисперсного графита (не более 0,1–0,3%) [4, 5], что также противоречит представлениям о расплаве чугуна как атомизированной системе.

3. Рентгенодифракционным методом было установлено, что расплав чугуна состоит из двух областей. Первая – со строением аустенита, а вторая – со структурой цементита [6].

4. Энтропии кристаллизации насыщенного аустенита, графита и цементита составляют соответственно 5,5, 58, 49 Дж моль<sup>-1</sup>К<sup>-1</sup> [7]. Это свидетельствует о том, что структуры графита и цементита в отличие от аустенита претерпевают существенные изменения в процессах плавления и затвердевания чугуна.

Исходя из изложенного выше, исследуем наноструктурные процессы плавления и кристаллизации чугуна эвтектического состава, который чаще всего используется в литейном производстве. Рассмотрим процесс плавления АГЭ. Сначала кристаллы насыщенного аустенита ( $A_k^H$ ) распадутся на его нанокристаллы ( $A_n^H$ ) и атомы железа (Fe). Для этого затрачивается теплота плавления насыщенного аустенита ( $Q_1$ ). Процесс плавления  $A_k^H$  можно представить в виде уравнения:



После расплавления насыщенного аустенита начнут распадаться кристаллы графита ( $\Gamma_k$ ). Этот процесс можно выразить следующим уравнением:



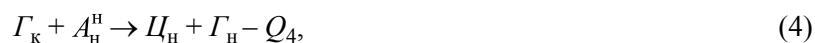
где  $\Gamma_n$  – нанокристаллы графита;  $C$  – атомы углерода;  $Q_2$  – теплота распада кристаллов графита.

Атомы углерода диффундируют в нанокристаллы насыщенного аустенита и образуют относительно прочные связи с ионами железа. При этом кристаллическая решетка  $A_n^H$  преобразуется в цементную. Этот процесс можно представить следующим уравнением:



где  $C_n$  – нанокристаллы цементита;  $Q_3$  – теплота образования нанокристаллов цементита.

Сложив уравнения (2) и (3), получим:



где  $Q_4 = Q_2 - Q_3$ .

В общем процесс плавления АГЭ можно выразить уравнениями (1) и (4).

Рассмотрим процесс кристаллизации АГЭ из расплава, содержащего  $A_n^H$ , Fe,  $\Gamma_n$ ,  $C_n$ . Образование кристаллов насыщенного аустенита можно представить следующим уравнением:



где  $Q_5$  – теплота кристаллизации насыщенного аустенита, равная  $Q_1$ . Кристаллы графита образуются в две стадии. На первой происходит распад нанокристаллов цементита по уравнению:



где  $Q_6$  – теплота распада нанокристаллов цементита. Вторую стадию процесса можно выразить следующим уравнением:



где  $Q_7$  – теплота образования кристаллов графита из атомов углерода на центрах кристаллизации из  $\Gamma_n$ .

Сложив уравнения (6) и (7), получим:



где  $Q_8 = Q_7 - Q_6$ .

Нанокристаллы насыщенного аустенита из уравнения (6) вступают в реакцию с атомами железа и образуют  $A_k^H$  согласно уравнению (5).

Процесс кристаллизации АГЭ можно выразить уравнениями (5) и (8).

Из (6) и (7) следует, что графитообразование при эвтектическом превращении существенно зависит от интенсивности диффузии атомов углерода и скорости затвердевания чугуна. Если скорость затвердевания чугуна относительно велика или в нем присутствуют элементы, значительно понижающие коэффициент диффузии атомов углерода, то это приведет к существенному снижению интенсивности реакций (6) и (7). В этом случае будет происходить образование кристаллов цементита ( $Ц_k$ ) по следующему уравнению:

$$Ц_n + Fe = Ц_k + Q_9, \quad (9)$$

где  $Q_9$  – теплота образования кристаллов цементита. В этом случае по реакциям (6) и (7) будет выделяться очень малое количество графита. Образование кристаллов насыщенного аустенита будет происходить по уравнению (5). Процесс кристаллизации АЦЭ можно выразить уравнениями (5) и (9). Количество графита будет зависеть от интенсивностей процессов (9) и (8). Если они сопоставимы, то кристаллизуется половинчатый чугун.

Таким образом, плавление и кристаллизация чугуна является сложным физико-химическим нанопроцессом, который определяется в основном интенсивностью диффузии атомов углерода и скоростью затвердевания чугуна.

### Литература

1. Стеценко В. Ю. Металлические расплавы – наноструктурные системы // *Литье и металлургия*. 2014. № 1. С. 48–49.
2. Стеценко В. Ю. Механизмы процесса кристаллизации металлов и сплавов // *Литье и металлургия*. 2013. № 1. С. 48–54.
3. Козлов Л. Я., Воробьев А. П. Механизмы сфероидизации графита // *Литейное производство*. 1991. № 2. С. 3–5.
4. Бунин К. П., Малиночка Я. Н., Таран Ю. Н. Основы металлографии чугуна. М.: Металлургия, 1969.
5. Залкин В. М. О строении жидких чугунов // *Литейное производство*. 1984. № 8. С. 5–7.
6. Залкин В. М. О состоянии углерода в жидком чугуне // *Литейное производство*. 2002. № 3. С. 2–5.
7. Захарченко Э. В., Левченко Ю. Н., Горенко В. Г., Вареник П. А. Отливки из чугуна с шаровидным и вермикулярным графитом. Киев: Наукова думка, 1986.

### References

1. Stetsenko V. Ju. Metallicheskie rasplavy – nanostrukturnye sistemy [Metal melts – nanostructured systems] *Lit'e i metallurgija* [Foundry and metallurgy]. 2014. no 1. pp. 48–49.
2. Stetsenko V. Ju. Mehanizmy processa kristallizacii metallov i splavov [Mechanisms of the process of solidification of metals and alloys] *Lit'e i metallurgija* [Foundry and metallurgy]. 2013. no 1. pp. 48–54.
3. Kozlov L. Ja., Vorob'ev A. P. Mehanizmy sferoidizacii grafitu [Mechanisms nodularity] *Litejnoe proizvodstvo* [Foundry]. 1991. no 2. pp. 3–5.
4. Bunin K. P., Malinocka Ja. N., Taran Ju. N. *Osnovy metallografii chuguna* [Fundamentals of iron metallography]. Moscow, Metallurgija Publ., 1969.
5. Zalkin V. M. O stroenii z hidkih chugunov [The structure of liquid iron] *Litejnoe proizvodstvo* [Foundry]. 1984. no 8. pp. 5–7.
6. Zalkin V. M. O sostojanii ugleroda v zhidkom chugune [On the state of carbon in the molten iron] *Litejnoe proizvodstvo* [Foundry]. 2002. no 3. pp. 2–5.
7. Zaharchenko Je. V., Levchenko Ju. N., Gorenko V. G., Varenik P. A. *Otlivki iz chuguna s sharovidnym i vermi-kuljarnym grafitom* [Cast iron with nodular and compacted graphite]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1986.

### 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