Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 6

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

М. А. КРИШТАЛ

О ПРИРОДЕ ПРОЦЕССА, ЛИМИТИРУЮЩЕГО СКОРОСТЬ ГРАФИТИЗАЦИИ ЧУГУНА

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 7 IX 1954)

По современным представлениям процесс графитизации белого чугуна связан с осуществлением ряда звеньев, из которых наиболее существенное значение имеют следующие: растворение карбидов, зарождение графита, диффузия углерода от карбидов через аустенит к графиту и удаление атомов железа с фронта роста графитного включения. Последнее необходимо для освобождения пространства в плотной аустенитной матрице для размещения атомов углерода.

Существует мнение ([1], [2]), что графитизация лимитируется диффузией углерода от карбида к включениям графита. Однако это представление не позволяет понять ряд экспериментальных данных, касающихся кинетики процесса графитизации. Например, остается непонятным влияние на графитизацию предварительной закалки белого чугуна, а также влияние таких добавок, как хром, вольфрам, ванадий кремний и др.

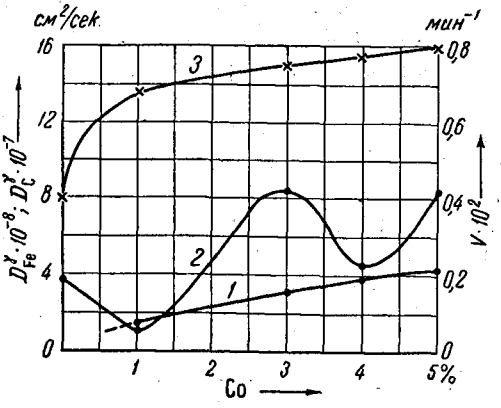


Рис. 1. Изотермы скорости графитизации D_C^γ и D_{Fe}^γ для чугунов, легированных Co. *1* — D_{Fe}^γ, 990°; *2* — D_C^γ, 990°; *3* — V, 990°

Согласно другой точке зрения, скорость процесса графитизации лимитируется скоростью отвода атомов железа в чугуне от растущих включений графита ([3],[4]). Эта теория дает удовлетворительное объяснение всем перечисленным выше фактам и полнее объясняет явления, встречающиеся при графитизации чугуна.

Несмотря на то, что второй теории графитизации следует отдать предпочтение по сравнению с первой, она в настоящее время еще нуждается в более полном экспериментальном обосновании.

С этой целью мы провели параллельное исследование зависимости скорости процесса графитизации V и зависимости коэффициентов диффузии углерода D_C^γ и самодиффузии железа D_{Fe}^γ от содержания легирующих добавок. При наличии корреляции между зависимостями

V и D_C^γ или V и D_{Fe}^γ появляется возможность однозначного выбора между указанными теориями.

Действительно, скорость графитизации определяется количеством вещества, диффундирующего в единицу времени, т. е.

$$\frac{dQ}{d\tau} = D\frac{dc}{dx}, \qquad (1)$$

где dc/dx — градиент концентрации.

Пользуясь уравнением Томсона ([5]), можно показать, что в ходе процесса графитизации величина dc/dx остается практически постоянной, поэтому величина $dQ/d\tau$, а следовательно, и скорость графитизации будут изменяться в соответствии с изменениями величины D.

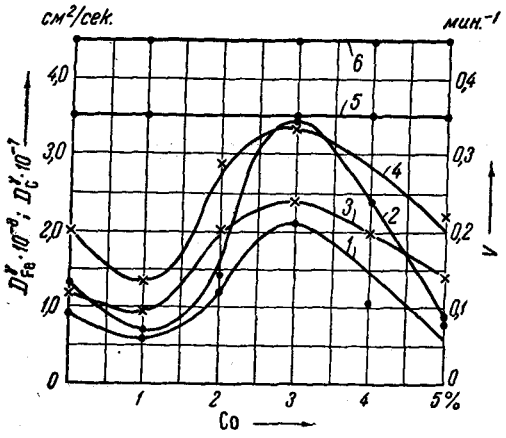


Рис. 2. Изотермы скорости графитизации, D_C^γ и D_{Fe}^γ для чугунов, легированных Co и Si. *1* — D_{Fe}^γ, 950°; *2* — D_{Fe}^γ, 990°; *3* — V, 950; *4* — V, 990°; *5* — D_C^γ, 950°; *6* — D_C^γ, 990°

Для исследования выплавлялся ряд чугунов, легированных W + Si, Co + Si и Co. Первые две группы использованных для исследования чугунов содержали ~4% C и 1,2% Si и различное количество W и Co каждая, а именно, 0,2; 4; 0,6% W и 1; 2; 3; 4; 5% Co; последняя группа чугунов содержала то же количество C и 1; 3; 4 и 5% Co. Исследовались образцы в виде тонких пластинок (~0,5 мм), полученных жидкой прокаткой чугуна. Металлографический анализ показал, что пластинки имели структуру эвтектического белого чугуна. Экспериментально определялось влияние добавок W и Co на скорость графитизации, за которую принималась пропорциональная ей величина, равная обратной величине полного времени графитизации. Полное время графитизации определялось путем металлографического анализа образцов, извлеченных из печи с заданной температурой. Затем на образцах того же состава определялась зависимость коэффициента диффузии углерода и коэффициента самодиффузии железа в аустените от тех же добавок при тех же температурах.

В настоящей работе величины D_C^γ определялись по методу, описанному в ([6,7]). Для определения D_{Fe}^γ полученные образцы предварительно графитизировались и обезуглероживались в водороде при тех же температурах, при которых изучалась графитизация. Как было показано ([8]), при обезуглероживании атомы железа, диффундируя, заполняют графитные поры. Для заполнения графитных пор нет необходимости в диффузии атомов железа непосредственно с поверхности вглубь образца. Достаточным оказывается последовательное смещение ряда атомов на несколько междуатомных расстояний в сторону графитного включения. В противоположном направлении диффундируют вакансии.

Коэффициенты самодиффузии железа в этом случае рассчитывались по формуле:

$$D_{Fe}^\gamma = \frac{\rho_a \rho_ч}{\rho_{гр}} \frac{C_ч - C_н}{C_п \rho_a - C'_н \rho_ч} \frac{x^2}{2\tau}, \qquad (2)$$

где ρ_a, $\rho_ч$ и $\rho_{гр}$ — плотности аустенита, чугуна и графита; $C_ч$ — концентрация углерода и железа на поверхности графитных включений; $C_п$ — концентрация железа на поверхности образца — величина, как показали эксперименты ([9]), близкая к 100%; x — толщина слоя аустенита, свободного от графита, и τ — время обезуглероживания.

Для пользования формулой (2) требуется определить зависимость x от τ при заданной температуре, $C_ч$ — по химическому анализу и $C_и$ и $C'_н$ — по диаграмме состояний. Величина x довольно легко и точно определяется на микрошлифе обезуглероженного образца под микроскопом. Длительность опыта, потребного для определения D^{γ}_{Fe}, зависит от состава чугуна и температуры и колеблется от 5 до 40 мин. Необходимо отметить, что коэффициенты самодиффузии железа, рассчитанные по формуле (2), значительно превосходят по величине коэффициенты самодиффузии, определенные по методу радиоактивных изотопов ([10,11]). Последнее связано с тем, что метод радиоактивных изотопов фиксирует действительное продвижение радиоактивных атомов с поверхности образца на глубину порядка $10^6 — 10^7$ междуатомных расстояний. Такой вид самодиффузии при обезуглероживании и графитизации чугуна не может иметь существенного значения.

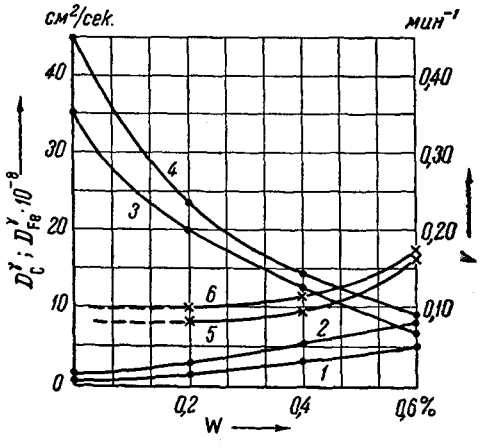


Рис. 3. Изотермы скорости графитизации, D^{γ}_C и D^{γ}_{Fe} для чугунов, легированных W и Si. *1* — D^{γ}_{Fe}, 950°; *2* — D^{γ}_{Fe}, 990°; *3* — D^{γ}_C, 950°; *4* — D^{γ}_C, 990°; *5* — V, 950°; *6* — V, 990°

Полученные результаты по определению величины V, D^{γ}_C и D^{γ}_{Fe} графически представлены на рис. 1, 2 и 3. По оси ординат отложены величины V, D^{γ}_C и D^{γ}_{Fe}, по оси абсцисс — содержание Co и W. Следует отметить, что данные о влиянии содержания Co на C^{γ}_C приведены в ([12]). Как показывают кривые рис. 1, 2 и 3, наблюдается полная корреляция кривых зависимости скорости графитизации и D^{γ}_{Fe} от содержания вольфрама и кобальта. Вместе с тем кривые скорости графитизации совершенно не похожи на кривые зависимости D^{γ}_C от содержания тех же добавок.

Анализ кривых рис. 1, 2 и 3 дает нам основания утверждать, что скорость графитизации обычных и малолегированных чугунов определяется величиной D^{γ}_{Fe} и что графитизация чугуна лимитируется передвижками атомов железа, а не диффузией углерода, что находится в соответствии с данными работ ([3,4]).

Выражаю благодарность К. П. Бунину и В. А. Юркову за ценную дискуссию.

Архангельский лесотехнический институт

Поступило 18 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Г. Гиршович, Чугунное литье, 1949. [2] Н. Г. Гиршович, Литейн. произв., № 1 (1951). [3] К. П. Бунин, М. А. Криштал, Докл. АН УССР, № 3 (1951). [4] К. П. Бунин, Р. И. Иванцов, Я. Н. Малиночка, Структура

чугуна, 1951. [5] И. В. Салли, Диссертация, Днепропетровск. гос. унив., 1950. [6] М. А. Криштал, ЖТФ, **23**, № 7, 1175 (1953). [7] М. А. Криштал, ДАН, **92**, № 5, 951 (1953). [8] М. А. Криштал, Литейн. произв., № 9 (1951). [9] М. А. Криштал, Диссертация, Днепропетровск. метал. инст., 1951. [10] П. Л. Грузин, Проблемы металловедения и физики металлов, 1952, стр. 201. [11] П. Л. Грузин, Ю. В. Корнев, Г. В. Курдюмов, там же, стр. 226. [12] В. А. Юрков, М. А. Криштал, ДАН, **92**, № 6, 1171 (1953).