KAZIMIERZ SĘKOWSKI

MIKROSEGREGACJA KRZEMU I MANGANU W ŻELIWIE SFEROIDALNYM

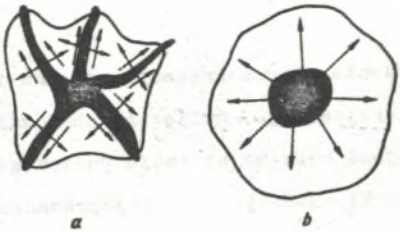
Streszczenie

Przeprowadzono badania mikrosegregacji manganu i krzemu w komórkach eutektycznych żeliwa sferoidalnego. Obliczono charakterystyczne funkcje mikrosegregacji, obrazujące rozkład stężenia poszczególnych pierwiastków w otoczce metalowej komórki eutektycznej. Przeprowadzono interpretację wyników. nawiązującą do przebiegu krzepnięcia i tworzenia się mikrosegregacji.

1. Wprowadzenie

Pojęciem mikrosegregacji określa się zazwyczaj niejednorodność stężenia poszczególnych pierwiastków w mikroobjętościach stopu. Jest ona związana z mechanizmem krzepnięcia. W zależności od wybranego kierunku badań mikrosegregacji konieczne jest stosowanie różnych miar. Przy rozpatrywaniu wpływu mikrosegregacji na własności mechaniczne stopu oraz na warunki obróbki cieplnej mikrosegregacja powinna być określona takim wskaźnikiem, który będzie ją charakteryzował w obszarze makro na przykład na całym przekroju próbki. Nieco inaczej przedstawia się sprawa przy rozpa-

trywaniu mikrosegregacji pod kątem uzyskania informacji o mechaniźmie krzepnięcia. W tym przypadku rozpatrywany obszar stopu można zawęzić do pojedynczych komórek eutektycznych. Komórkę eutektyczną można zdefiniować jako mikroobjętość stopu krzepnącą eutektycznie z jednego zarodka krystalizacji. Komórki eutektyczne żeliwa szarego charakteryzują się występowaniem w nich rozgałęzionego szkieletu grafitowego /rys. 1a/, natomiast komórki eutektyczne żeliwa sferoidalnego posiadają kształt zbliżony do kuli wewnątrz której umieszczony jest rdzeń grafitowy także zbliżony do kuli /rys. 1b/.



Rys. 1

Kierunki mikrosegregacji w komórce eutektycznej żeliwa szarego /a/ i sferoidalnego /b/

Pomimo względnie prostej budowy komórek eutektycznych żeliwo będąc stopem wieloskładnikowym krzepnącym eutektycznie przedstawia pod względem mikrosegregacji przypadek bardziej złożony aniżeli roztwory stałe. Dlatego też przyjęty w badaniach nad mikrosegregacją dendrytyczną klasyczny sposób postępowania jest mało skuteczny, ponieważ doprowadza do coraz to dłuższych i bardziej skomplikowanych wzorów, które i tak uwzględniają tylko niewielką część oddziaływujących czynników [1,2]. Poprzednie badania autora [3] wskazują jednak, że przy czysto doświadczalnym sposobie podejścia do zagadnienia mikrosegregacji można skutecznie stosować aparat ma-

tematyczny. Otrzymane wzory empiryczne opisują wystarczająco dokładnie badane zależności chociaż utrudniają nieco interpretację fizyczną.

2. Przebieg badań

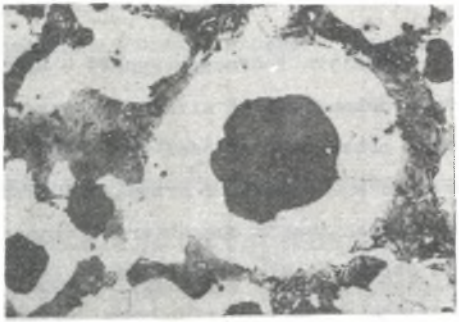
Badania mikrosegregacji przeprowadzono na próbkach pobranych z główek próbek na rozciąganie wyciętych ze specjalnie w tym celu odlanych tzw. klinów. Żeliwo pochodziło z żeliwiaka. Sferoidyzowanie przeprowadzono przy pomocy zaprawy krzemowo-magnezowej. Temperaturę zalewania starano się utrzymać zawsze na jednym poziomie. Skład chemiczny żeliwa podano w tablicy 1.

T a b l i c a 1

Skład chemiczny próbek

Nr próbki	Zawartość pierwiastków w %						S_c
	C_c	Si	Mn	P	S	Mg	
1	3,52	3,86	0,36	0,15	0,05	0,03	1,18
2	3,48	3,85	0,32	0,12	0,03	0,04	1,16
3	3,45	3,81	0,34	0,13	0,04	0,03	1,14

Żeliwo posiadało strukturę ferrytyczno-perlityczną oraz grafit kulkowy, a częściowo grafit zwarty /rys. 2/. Na granicy komórek eutektycz-

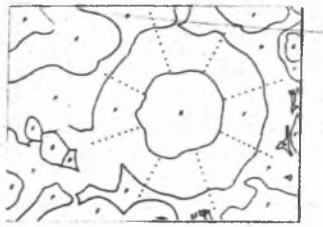


Rys. 2

Struktura żeliwa przeznaczonego do badań. Zgład trawiony azotalem. Powiększenie 200x. Próbka 1, obszar pomiaru 2

nych w obszarach perlitycznych występowały sporadycznie niewielkie wydzielenia eutektyki fosforowej.

Stężenie krzemu i manganu w wybranych miejscach komórki eutektycznej określano punktową metodą mikroanalizy rentgenowskiej. Próbki przeznaczone do oznaczeń poddano wstępnym obserwacjom mikroskopowym, w czasie których wybrano i zaznaczono komórki przeznaczone do mikroanalizy po dwie z każdej próbki. Pomiary zostały przeprowadzone przy użyciu mikrosondy Cameca, znajdującej się w Zakładzie Badań Strukturalnych Instytutu Metalurgii AGH. Stosowano następujące warunki pracy aparatu: napięcie przyspieszające 20 kV, prąd 175 μA, średnica wiązki elektronów 1,0 μm. Na rysunku 3 podano przykład usytuowania miejsc pomiarów. Odległość pomiędzy poszczególnymi punktami pomiaru wzdłuż prostej wynosiła 5 μm.

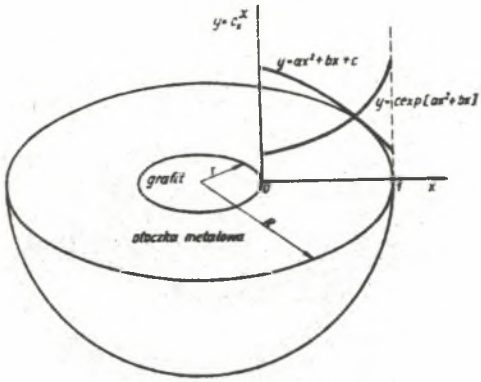


Rys. 3

Usytuowanie miejsc pomiarów stężenia krzemu i manganu; G - grafit, F - ferryt, P - perlit, W - eutektyka fosforowa. Punkty - miejsca pomiaru. Próbka 1

W każdym punkcie dokonano pięć zliczeń impulsów, obliczono wartość średnią $\bar{x}$ oraz granice przedziału ufności $\bar{x} - t\sigma_{\bar{x}}$ i $\bar{x} + t\sigma_{\bar{x}}$ na poziomie prawdopodobieństwa $1 - \alpha = 0,95$. W przypadku krzemu uwzględniono poprawkę na absorpcję promieniowania charakterystycznego. Stężenie pierwiastka w danym punkcie obliczono dla wartości średniej oraz dla dolnej i górnej granicy przedziału ufności. Stwierdzono, że przedział ufności wartości średniej dla pojedynczego punktu pomiaru wynosił w przypadku krzemu

0,2 %, a dla manganu 0,08 %. Na podstawie otrzymanych wyników obliczono paraboliczną funkcję mikrosegregacji krzemu $C_x^{Si} = ax^2 + bx + c$ oraz wykładniczo-paraboliczną funkcję mikrosegregacji manganu $C_x^{Mn} = c \exp[ax^2 + bx]$ gdzie C_x^{Si} i C_x^{Mn} - stężenie krzemu oraz manganu w określonym punkcie otoczki metalowej komórki eutektycznej, x - odległość miejsca pomiaru od powierzchni grafit/otoczka metalowa wyrażona w jednostkach względnych $x = \frac{\varrho}{R-r}$; gdzie ϱ - bezwzględna odległość od powierzchni grafit/otoczka metalowa. Przy układzie współrzędnych przyjętym jak na rysunku 4 współczynnik c wymienionych funkcji określa stężenie pierwiastka przy powierzchni grafit/otoczka, natomiast wartość funkcji dla x = 1 charakteryzuje stężenie pierwiastka przy granicy komórki eutektycznej.



Rys. 4

Usytuowanie krzywych mikrosegregacji krzemu i manganu

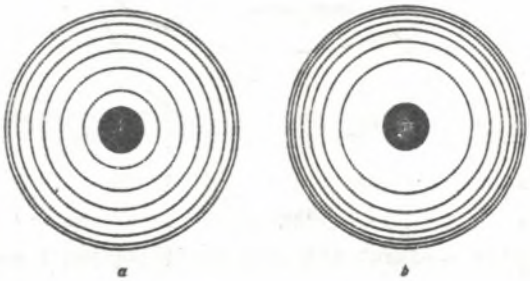
Jak wykazały poprzednie badania autora [3] funkcje powyższe dobrze reprezentują zmianę stężenia krzemu i manganu w otoczce metalowej komórki eutektycznej. Szczegółowe równania tych funkcji podano w tablicy 2. Funkcje mikrosegregacji charakteryzowały rozkład stężenia krzemu i manganu w ko-

T a b l i c a 2

Funkcje mikrosegregacji krzemu i manganu

Nr próbki	Nr komórki	Funkcja mikrosegregacji krzemu	Funkcja mikrosegregacji manganu
1	1	$y = 0,38x^2 - 1,30x + 4,78$	$y = 0,23 \exp[0,90x^2 - 0,19x]$
1	2	$y = -1,30x^2 + 0,51x + 3,10$	$y = 0,21 \exp[0,90x^2 - 0,18x]$
2	1	$y = -1,53x^2 + 0,42x + 5,09$	$y = 0,26 \exp[0,02x^2 + 0,38x]$
2	2	$y = -2,73x^2 + 0,70x + 4,29$	$y = 0,22 \exp[0,56x^2 + 0,39x]$
3	1	$y = 1,42x^2 - 2,47x + 4,54$	$y = 0,17 \exp[-0,75x^2 + 1,47x]$
3	2	$y = -2,65x^2 + 0,94x + 4,05$	$y = 0,19 \exp[1,44x^2 - 0,27x]$

mórkach, w których dokonano pomiaru. Pozwoliło to na zbudowanie modeli stężeniowych pojedynczej komórki eutektycznej w zakresie stężeniach tych pierwiastków, których szybkość dyfuzji jest niewielka. Modele takie przedstawiono na rysunku 5, uwzględniając skutek dyfuzji tych pierwiastków w stanie stałym.



Rys. 5

Model stężeniowy komórki eutektycznej; a - linie równego stężenia krzemu, b - linie równego stężenia manganu

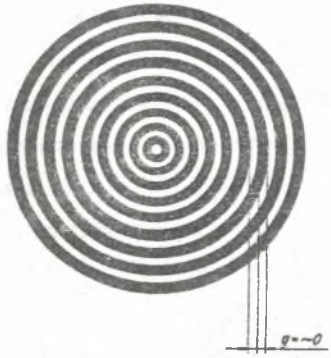
W celach interpretacyjnych powstawania komórki o takim modelu można roz-

patrywać w dwóch etapach:

a/ etap pierwszy - wzrost komórki przy założeniu braku dyfuzji w stanie stałym,

b/ etap drugi - dyfuzja węgla do ośrodka grafityzacji wewnątrz komórki i migracja atomów pozostałych pierwiastków w kierunku przeciwnym.

W rzeczywistości zjawiska te zachodzą równocześnie. W etapie pierwszym przy założeniu braku dyfuzji w stanie stałym oraz spełnienia podstawowego warunku krzepnięcia eutektycznego, a mianowicie dyfuzyjnego rozdziału cieczy przed frontem krystalizacji i zachowania eutektycznego składu cieczy, hipotetyczna komórka eutektyczna żeliwa sferoidalnego będzie zbudowana z szeregu nakładających się na przemian kulistych warstw grafitu oraz austenitu /rys. 6/.



Rys. 6

Hipotetyczna komórka eutektyczna żeliwa sferoidalnego

Można przyjąć, że warstwy grafitowe zawierać będą 100 % węgla. Skład chemiczny warstw austenitycznych będzie natomiast różnił się wraz z zależnością krystalizacji warstwy. Będzie to jednak austenit nasycony pierwiastkami substytucyjnymi. Zawartość węgla w kolejnych warstwach austeni-

tu będzie określana wzorem:

$$C_x^C = 2,01 + \sum m^n C_x^X$$

gdzie: C_x^C - stężenie węgla

m^n - współczynniki

C_x^X - stężenie pierwiastków X = Si, Mn, P itd.

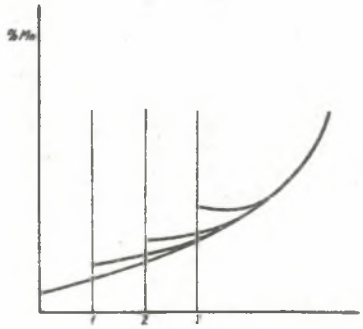
Uwzględniając pierwiastki występujące w niestopowym żeliwie sferoidalnym wzór powyższy można napisać:

$$C_x^C = 2,01 - 0,11\ C^{Si} - 0,37\ C^P + 0,044\ C^{Mn} - 0,08\ C^S$$

Składnik powyższej sumy dotyczący siarki można pominąć ze względu na minimalną jej zawartość oraz związanie jej przez dodatek sferoidyzujący. Z wzoru tego wynika, że o zawartości węgla w austenitycznych warstwach hipotetycznej komórki eutektycznej będzie decydował poziom stężenia krzemu, manganu i fosforu w fazie ciekłej, który jak wiadomo zmienia się w czasie krzepnięcia. Przyjmując, że grubość kulistych warstw jest bliska zeru skład chemiczny takiej komórki będzie zmieniał się w kierunku radialnym w sposób ciągły.

W etapie drugim następuje dyfuzja węgla do zarodka grafityzacji w wyniku czego otrzymuje się powszechnie obserwowaną budowę komórki. Dyfuzja węgla powoduje pewną niewielką zmianę kształtu krzywych mikrosegregacji co przedstawiono na rysunku 7 dla przypadku manganu. Zmiana ta jak widać wyraża się wzrostem stężenia pierwiastka w obszarze przy powierzchni grafit/otoczka metalowa.

Znając funkcję mikrosegregacji można obliczyć funkcję określającą zmianę stężenia danego pierwiastka w fazie ciekłej podczas krystalizacji posługując się współczynnikiem rozdziału $K = \frac{C_S}{C_L}$. W przypadku parabolicznej funkcji mikrosegregacji $y = ax^2 + bx + c$ zmiana stężenia pierwiastka w fazie ciekłej będzie określona wzorem $y = \frac{a}{K}x^2 + \frac{b}{K}x + \frac{c}{K}$. Funkcję eksponencjalno-paraboliczną charakterystyczną dla mikrosegregacji pierwiastków węglikotwórczych można dla uproszczenia, lecz nie popełniając większego



Rys. 7

Wzrost stężenia manganu przed frontem rozrastającego się grafitu: 1,2,3 - kolejne położenie granicy grafit/otoczka metalowa

błędu, zastąpić także funkcją paraboliczną. Wychodząc z założenia, że krzepnąca ciecz posiada skład eutektyczny, a więc spełnia równanie:

$$\frac{C_L^C}{4,26 + \sum m' C^X} = 1 \qquad /6/$$

czyli

$$C_L^C = 4,26 + \sum m' C^X \qquad /7/$$

oblicza się funkcję określającą zmianę stężenia węgla w fazie ciekłej podczas wzrostu komórki eutektycznej. Funkcja ta będzie posiadała postać:

$$C_L^C = 4,26 + m' \left(\frac{a}{K^X} x^2 + \frac{b}{K^X} x + \frac{c}{K^X} \right) \qquad /8/$$

gdzie: K^X - współczynnik rozdziału określonego pierwiastka X.

Opierając się na wyliczonych funkcjach mikrosegregacji zamieszczonych w tablicy 2 oraz na wzorze /8/ obliczono wartość stężenia krzemu, manganu i węgla w cieczy dla dwóch momentów rośnięcia kulistej komórki eutek-

tycznej. Założono przy tym, że wartość współczynnika rozdziału dla krzemu wynosi $K^{Si} = 1,5$, a dla manganu $K^{Mn} = 0,5$. Otrzymane wyniki podano w tablicy 3.

T a b l i c a 3

Stężenie krzemu, manganu i węgla w fazie stałej i ciekłej

Nr próbki	Nr komórki	x = 0					x = 1				
		Stężenie pierwiastków x/ w %									
		C_S^{Si}	C_L^{Si}	C_S^{Mn}	C_L^{Mn}	C_L^{C}	C_S^{Si}	C_L^{Si}	C_S^{Mn}	C_L^{Mn}	C_L^{C}
1	1	4,8 xx/	3,2 xx/	0,25 xxx/	0,45 xxx/	3,4 xx/	3,9 xx/	2,6 xx/	0,45 xxx/	0,95 xxx/	3,6 xx/
1	2	3,1	2,1	0,20	0,40	3,6	2,3	1,5	0,45	0,90	3,6
2	1	5,1	3,4	0,25	0,52	3,1	4,0	2,7	0,40	0,80	3,5
2	2	4,3	2,9	0,20	0,45	3,4	2,3	1,5	0,55	1,15	3,8
3	1	4,5	3,0	0,15	0,35	3,3	3,5	2,3	0,35	0,70	3,6
3	2	4,1	2,7	0,20	0,40	3,4	2,9	2,0	0,60	1,20	3,7
średnia		4,3	2,9	0,20	0,45	3,4	3,1	2,1	0,45	0,90	3,7

x/ C_S^{Si}, C_S^{Mn} - stężenie krzemu i manganu w fazie stałej
C_L^{Si}, C_L^{Mn}, C_L^{C} - stężenie krzemu, manganu i węgla w fazie ciekłej

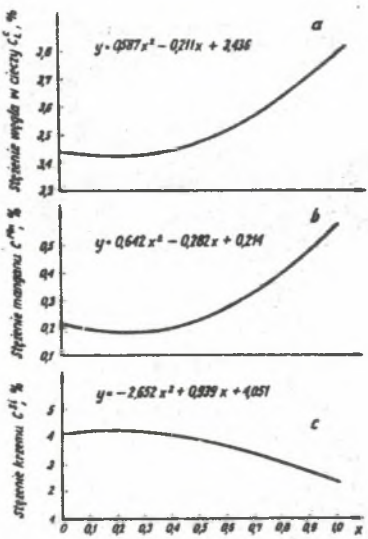
xx/ w zaokrągleniu do 0,1

xxx/ w zaokrągleniu do 0,05

Na rysunku 8 podano przykładowo zmiany stężenia węgla w fazie ciekłej podczas krzepnięcia komórki eutektycznej.

Rozpatrując strukturę żeliwa sferoidalnego, jako zbiór komórek eutektycznych /rys. 9/ można zauważyć, że na mikrosegregację ma istotny wpływ odległość pomiędzy sąsiednimi zarodkami krystalizacji eutektycznej, a kolei uwarunkowane jest ilością powstających w fazie ciekłej zarodków w czasie krzepnięcia.

Wpływ odległości zarodków krystalizacji na intensywność mikrosegregacji podano na rysunku 10. Jest rzeczą oczywistą, że wszystkie zabiegi



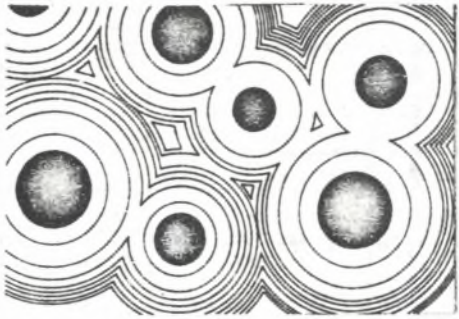
Rys. 8

krzywa charakteryzująca zmianę stężenia węgla w fazie ciekłej podczas wzrostu komórki /a/ wyliczona na podstawie funkcji mikrosegregacji manganu /b/ i krzemu /c/

technologiczne zmierzające do zwiększenia liczby zarodków będą zmniejszać intensywność mikrosegregacji.

3. Zakończenie

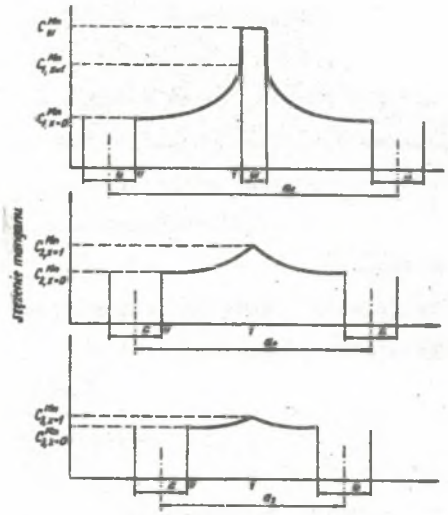
Przedstawione powyżej badania oraz interpretacja uzyskanych wyników są próbą nowego spojrzenia na mechanizm wzrostu komórki eutektycznej



Rys. 9

Model stężeniowy struktury żeliwa sferoidalnego. Stężenie manganu

żeliwa. Przyjęty w referowanej pracy uproszczony model komórki eutektycznej oparty jest na doświadczalnych podstawach i umożliwia wytłumaczenie pewnych podstawowych procesów zachodzących podczas krzepnięcia. Otrzymane wyniki wskazują na możliwość minimalizacji intensywności mikrosegregacji co ma duże praktyczne znaczenie.



Rys. 10

Wpływ odległości zarodków krystalizacji na intensywność mikrosegregacji: G-grafit, W-węgiel, a_1, a_2, a_3 - odległość zarodków krystalizacji $a_1 > a_2 > a_3$, C_W^{Mn} stężenie manganu w węgliku, $C^{Mn}_{1,x=0}$, $C^{Mn}_{2,x=0}$, $C^{Mn}_{3,x=0}$ - stężenie manganu przy granicy grafit/otoczka metalowa $C^{Mn}_{1,x=0} = C^{Mn}_{2,x=0} = C^{Mn}_{3,x=0}$; $C^{Mn}_{1,x=1}$, $C^{Mn}_{2,x=1}$, $C^{Mn}_{3,x=1}$ - stężenie manganu przy granicy komórki eutektycznej $C^{Mn}_{1,x=1} > C^{Mn}_{2,x=1} > C^{Mn}_{3,x=1}$

Literatura

1. Kattamis T.Z., Flemings M.C.: Dendrite morphology,microsegregation and homogenization of low-alloy steel. AIME Transaction 1965,t.233,s.992.
2. Kattamis T.Z.: Redistribution of solute in highly undercoolled iron-nickel alloy. Z.f.Metallkunde 1970, t.61, nr 11, s. 856.
3. Sękowski K.: Mikrosegregacja wybranych pierwiastków w komórkach eutektycznych żeliwa. Prace Inst.Odlewn.MPC.Zeszyty Specjalne. Metalografia 1971, nr 5.

Микросегрегация марганца и кремния в чугуне с шаровидным графитом

Р е з ю м е

Были проведены исследования микросегрегации марганца и кремния в эвтектических ячейках сфероидального чугуна. По полученным результатам микроанализа вычислялись характерные функции микросегрегации, образно представляющие разложение концентрации отдельных элементов в металлической оболочке эвтектической ячейки.

Была проведена интерпретация результатов относительно процесса затвердевания и образования микросегрегации.

Microsegregation of manganese and silicon in spheroidal cast iron

S u m m a r y

The microsegregation of manganese and silicon, in eutectic cells of spheroidal cast iron has been investigated. Basing on the results of the microanalysis, the characteristic functions of the microsegregation have been computed, which represent the distribution of the concentration of the individual elements in the metallic envelope of the eutectic cell. The obtained results have been interpreted in relation to the process of solidification and the origin of microsegregation.