

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

УДК 621.74:669.13

DOI: [https://doi.org/10.32515/2664-262X.2024.9\(40\).1.27-36](https://doi.org/10.32515/2664-262X.2024.9(40).1.27-36)

В.М. Кропівний, проф., канд. техн. наук, **М.В. Босий**, ст. викл., **О.В. Кузик**, доц., канд. техн. наук, **А.В. Кропівна**, доц., канд. техн. наук, **Л.А. Молокост**, викл.

*Центральноукраїнський національний технічний університет, м. Кропивницький, Україна
e-mail: bosiymv@ukr.net; kuzykov1985@gmail.com*

Термодинамічні закономірності структуроутворення високоміцного чавуну при модифікуванні та різних умовах кристалізації розплаву

У статті проведено результати аналізу термодинамічних закономірностей структуроутворення високоміцного чавуну при модифікуванні та різних умовах кристалізації розплаву. Запропоновано концепцію утворення зародків графіту у високоміцному чавуні. Визначено наступне: завдяки суттєвому перерозподілу всіх елементів, які розчиняються в розплаві чавуну при його модифікуванні стається очищення від сірки, фосфору та ін., а це дозволяє одержати структуру чавуну з кулястим графітом при застосуванні модифікаторів. Під час кристалізації чавуну з виділенням аустеніту відповідна пряма мікроліквіація кремнію з коефіцієнтом розподілу буде меншою за одиницю, проте марганець буде більш рівномірно розподілятися у металі, а, відповідно, карбідостабілізуючі елементи ліквідувати у рідку фазу. Наведено термодинамічний розрахунок теплових ефектів реакцій виділення графіту з розчиненого в залізі вуглецю, переходу кремнію та марганцю з рідкого стану в твердий в процесі утворення високоміцного чавуну. Визначено фізичну та приховану теплоту кристалізації високоміцного чавуну ентальпійним методом.

високоміцний чавун, структуроутворення чавуну, кулястий графіт, флуктуація, дифузія, енергія Гіббса, тепловий ефект, теплота кристалізації

Постановка проблеми. В галузі матеріалознавства високоміцний чавун з кулястим графітом є прогресивним литим конструкційним матеріалом, який має широкі можливості застосування у сфері сучасних конструкцій та обладнанні. Властивості високоміцного чавуну визначаються особливостями утворення його структури, в першу чергу – це графітні включення в навколографітній матриці. Тому закономірності процесу формування графітних включень, а також причини різноманітностей форм графіту на сьогодні однозначно не встановлені.

При введенні будь-якого десфероїдизуючого елемента в чавун змінюються термодинамічні умови кристалізації та формування кулястого і вермикулярного графіту. А складний комплекс фізико-хімічних процесів, які відбуваються при графітізації магнієвого чавуну, не дозволяє дослідникам досягти єдиної точки зору щодо механізму формування включень кулястої та вермикулярної форми графіту [1-5, 8, 9].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Структура матриці високоміцного чавуну з вермикулярним графітом формується по-різному: наприклад, коли ЧВГ модифікуємо магнієвою лігатурою ЖКМ-2 у кількості 1,35 % за температури 1435 °С. Температура заливки складає 1385 °С. З первинної структури впливає, що кристалізація відбувається за типом доевтектичного чавуну: спочатку кристалізуються ділянки аустеніту, які збільшуються в розмірі в міру охолодження. Перші зерна

аустеніту пересичені вуглецем, тому в процесі кристалізації всередині аустенітних областей виділяються графітні включення, що мають більш-менш компакту форму через труднощі дифузійного переміщення вуглецю з рідкого розплаву до зростаючого включення через тверду оболонку аустеніту [6-9,10-16].

При розгляді гомогенного процесу зародження центрами кристалізації графіту в чавуні є мікрівкраплення графіту, які можуть потрапляти з шихти або модифікаторів, при припущенні, що такі мікрівкраплення графіту або не повністю розчинилися в розплаві, або можуть з'являтися в результаті протікання реакцій в рідкому чавуні. А тому в роботах [1-4] відзначається, що відома класична теорія гетерогенного зародкоутворення, яка заснована на принципах структурної та розмірної відповідності, не може бути використана до кристалізації графіту у чавунах. Виключення теорії гетерогенного зародкоутворення базується на тому принципі, що параметри решітки неметалевих вкраплень не повинні відрізнятися від графіту більше, ніж на 15 %. Усі неметалеві вкраплення, крім BN, що утворюється при температурах вище 1650°C, мають більшу різницю. А при цьому повністю виключається роль оксисульфідних або оксидних неметалевих вкраплень на утворення зародків графіту. Тому у рідкому чавуні немає центрів гетерогенного зародження графіту [5,6, 8].

В процесі кристалізації чавуну графітна фаза виділяється безпосередньо з рідкого розплаву. Деякі автори також в роботах [10-16] стверджують, що утворення графіту може відбуватися на базі фазових флуктацій групи атомів вуглецю (гомогенне зародження) або на різних домішках, що присутні у чавунах (гетерогенне зародження).

Процес зародження графітної фази у чавунах під час кристалізації та її подальшого зростання підкорюється загальним уявленням і закономірностям кристалізації рідких металів шляхом утворення зародків графіту та їх швидкості зростання, але все-таки залишається до кінця не з'ясованою проблемою.

Постановка завдання. Метою роботи є встановлення термодинамічних закономірностей структуроутворення чавуну при модифікуванні та різних умовах кристалізації розплаву для розробки технології отримання виливків з високоміцного чавуну.

Виклад основного матеріалу. Термодинамічне дослідження закономірностей структуроутворення чавуну при модифікуванні та різних умовах кристалізації розплаву проводимо для модифікованого чавуну наступного складу: 3,30–3,33 % C; 2,0–2,4 % Si; 0,60 % Mn; 0,015 % Mg. Вуглецевий еквівалент для цього чавуну дорівнює близько 3,35.

При використанні термодинамічної теорії фазових перетворень, утворення зародків графіту можна пояснити зменшенням вільної енергії системи, повний диференціал якої має наступний вираз:

$$dG = dU - TdS - SdT, \quad (1)$$

де dU – зміна внутрішньої енергії ядра; T – температура; S – ентропія.

При узагальненні першого та другого законів термодинаміки рівняння має такий вигляд

$$TdS = dU + dA, \quad (2)$$

де A – робота розширення, що дорівнює добутку тиску P на зміну об'єму dV , тобто $A = PdV$.

Наприклад, для ізохорних процесів при $V = \text{const}$, $dA = 0$ і $TdS = dU$.

Враховуючи рівняння (1) та (2), отримуємо

$$(\partial G / \partial T)_V = -S. \quad (3)$$

Так як ентропія завжди позитивна, то $(\partial G/\partial T)_V$ є негативною величиною. Отже, зі зростанням температури вільна енергія зменшується, на що вказує наступне рівняння.

$$(\partial^2 G/\partial^2 T) = - (\partial S/\partial T)_V. \quad (4)$$

А з підвищенням температури ентропія зростає, $(\partial^2 G/\partial^2 T)$ є негативною величиною.

Враховуючи ймовірність гомогенної флуктуації, а також дифузійного приєднання атомів вуглецю до зародків графіту швидкість зародження центрів кристалізації буде визначатися наступним виразом:

$$I = A e^{-\Delta F_{кр}/K} \cdot e^{-Q/RT}, \quad (5)$$

де $e^{-\Delta F_{кр}/KT}$ – ймовірність флуктуаційних скупчень атомів вуглецю; $e^{-Q/RT}$ – ймовірність дифузійних переміщень атомів вуглецю до зародків графіту критичного розміру; A – коефіцієнт, що залежить від складу розплаву.

Проведемо термодинамічний аналіз для визначення в замкнутій системі джерела енергії утворення зародків графіту критичних розмірів. Наприклад, відомо, що рушійною силою термодинамічного перетворення є різниця вільних енергій ΔG між вихідним розплавом і фазами, утвореними при переохолодженні, яка визначається за наступним рівнянням

$$\Delta G = -V\Delta f + F_n\sigma, \quad (6)$$

де V – об'єм нової фази; σ – поверхневий натяг на межі розділу фаз; F_n – площа поверхні утвореної фази; Δf – різниця питомих вільних енергій між вихідною і фазою, яка утворюється, тобто зростає при збільшенні переохолодження.

Розмір критичного зародка $r_{кр}$ зменшується і визначається за таким виразом $r_{кр} = 4\sigma/\Delta f$, звідки

$$\Delta f = 4\sigma / r_{кр}. \quad (7)$$

Виконавши перетворення виразів (6) і (7), отримуємо, що робота на утворення критичного зародку зі зростанням переохолодження буде пропорційна квадрату Δf , тобто

$$G_{кр} = 32 \sigma^3 / \Delta f^2. \quad (8)$$

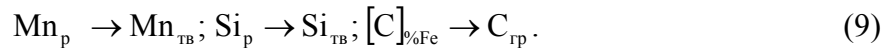
З аналізу термодинамічних та дифузійних закономірностей видно, що утворення в розплаві зародків графіту шляхом гомогенної флуктуації мало ймовірно без утворення проміжних метастабільних фаз. Утворення нових фаз буде регулюватися не тільки рівнем вільної енергії згідно переохолодження або концентраційної флуктуації, а також і величиною енергетичного бар'єру, яка залежить від поверхневої енергії на міжфазній границі. Утворення більш стабільної фази має вплив на розчинення раніше утвореної менш стабільної фази. На цих положеннях базуються висновки ряду науковців про визначальну роль у формоутворенні компактних форм графіту розпаду малостійких карбідів глобуляризуючих елементів.

Тому існування метастабільних (проміжних) фаз кінетично більш вигідно при великих переохолодженнях, коли уповільнені дифузійні процеси.

Необхідно зазначити, що експериментальних даних, які переконливо підтверджують викладені вище гіпотези і теорії утворення зародків вільного графіту недостатньо.

Таким чином, перерозподіл компонентів між фазами залежить не тільки від кристалізаційних і дифузійних процесів, а також і від теплових процесів.

Тому для термодинамічного опису структуроутворення кремнію, марганцю і вуглецю у високоміцному чавуні виконаємо розрахунок теплових ефектів наступних реакцій за теплотами утворення реагентів:



Згідно з методикою розрахунку теплових ефектів реакцій по теплотах утворення реагентів [17] та на основі вихідних даних табл. 1 проведемо термодинамічний розрахунок визначення теплових ефектів вищенаведених реакцій.

Таблиця 1 – Термодинамічні дані для розрахунку теплових ефектів наведених реакцій [17]

Реагент	$\Delta H_{\text{утв}}^{\circ} 298,$ кДж МОЛЬ	T, К	$\Delta H_{\text{пр}}^{\circ},$ кДж МОЛЬ	Коефіцієнти рівняння $C_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^5 T^{-2}$		
				a	b	c
$[\text{C}]_{\% \text{Fe}}$	-	1674	22,626	-	-	-
$\text{C}_{\text{ГР(ТВ)}}$	-	4020	138,16	16,75	4,27	-8,37
Mn_p	-	2368	224,83	6,05	-	-
$\text{Mn}_{\text{ТВ}}$	-	1517	14,7	47,31	-	-
Si_p	-	2750	297,26	30,98	-	-
$\text{Si}_{\text{ТВ}}$	-	1683	46,47	23,86	4,27	-4,44

Джерело: розроблено авторами на підставі [17]

Знаходимо ΔH_{298}° для реакції $[\text{C}]_{\% \text{Fe}} \rightarrow \text{C}_{\text{ГР}}: \Delta H_{298}^{\circ} = \Delta H_{\text{C}_{\text{ГР}}}^{\circ} - \Delta H_{[\text{C}]_{\% \text{Fe}}}^{\circ} = 0;$

для реакції $\text{Mn}_p \rightarrow \text{Mn}_{\text{ТВ}}: \Delta H_{298}^{\circ} = \Delta H_{\text{Mn}_{\text{ТВ}}}^{\circ} - \Delta H_{\text{Mn}_p}^{\circ} = 0;$

для реакції $\text{Si}_p \rightarrow \text{Si}_{\text{ТВ}}: \Delta H_{298}^{\circ} = \Delta H_{\text{Si}_{\text{ТВ}}}^{\circ} - \Delta H_{\text{Si}_p}^{\circ} = 0.$

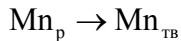
Розраховуємо зміни коефіцієнтів температурної залежності ΔC_p при протіканні реакції $[\text{C}]_{\% \text{Fe}} \rightarrow \text{C}_{\text{ГР}}.$

$$\Delta a = 16,75 - 0 = 16,75; \Delta b = 4,27 - 0 = 4,27; \Delta c = -8,37 - 0 = 8,37$$

Зміна теплоємності системи внаслідок протікання реакції $[\text{C}]_{\% \text{Fe}} \rightarrow \text{C}_{\text{ГР}}$

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

Зміни коефіцієнтів температурної залежності ΔC_p при протіканні реакції

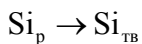


$$\Delta a = 44,79 - 46,05 = -1,26; \Delta b = 0 - 0 = 0; \Delta c = 0 - 0 = 0$$

Зміна теплоємності системи внаслідок протікання реакції $\text{Mn}_p \rightarrow \text{Mn}_{\text{ТВ}}$

$$\Delta C_p = 1,26 + 0 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Зміни коефіцієнтів температурної залежності ΔC_p при протіканні реакції



$$\Delta a = 23,86 - 30,98 = -7,12; \Delta b = 0 - 0 = 0; \Delta c = 0 - 0 = 0$$

Зміна теплоємності системи внаслідок протікання реакції $\text{Si}_p \rightarrow \text{Si}_{\text{ТВ}}$

$$\Delta C_p = -7,12 + 0 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Розраховуємо ΔH_T^0 для реакції $[C]_{\%Fe} \rightarrow C_{гр}$ в інтервалі температур 1425-1621 К (1152 °С-1348 °С):

$$\Delta H_{1425K}^0(1152^\circ C) = 46,228 \text{ кДж/моль}; \Delta H_{1621K}^0(1348^\circ C) = 50,712 \text{ кДж/моль};$$

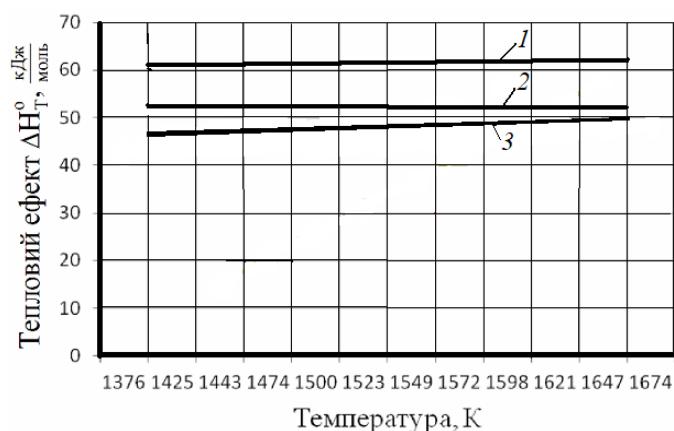
Визначаємо ΔH_T^0 (теплові ефекти) для реакції $Mn_p \rightarrow Mn_{тв}$ для заданого температурного інтервалу 1376-1674 К (1103 °С-1401 °С):

$$\Delta H_{1376K}^0(1103^\circ C) = 60,816 \text{ кДж/моль}; \Delta H_{1674K}^0(1401^\circ C) = 61,187 \text{ кДж/моль}$$

Визначаємо ΔH_T^0 (теплові ефекти) для реакції $Si_p \rightarrow Si_{тв}$ для заданого температурного інтервалу 1376-1674 К (1103 °С-1401 °С):

$$\Delta H_{1376K}^0(1103^\circ C) = 51,842 \text{ кДж/моль}; \Delta H_{1674K}^0(1401^\circ C) = 51,604 \text{ кДж/моль}$$

Результати оцінки теплових ефектів реакцій за різних діапазонів температур наведено на рис. 1.



1– реакція: $Mn_p \rightarrow Mn_{тв}$; 2– реакція: $Si_p \rightarrow Si_{тв}$; 3– реакція: $[C]_{\%Fe} \rightarrow C_{гр}$

Рисунок 1 – Залежність теплових ефектів реакцій 1, 2, 3 від температурного фактору
Джерело: розроблено авторами

Однією з найбільш важливих характеристик процесу кристалізації є послідовне виділення твердої фази при фазовому переході багатокомпонентних сплавів із рідкого стану в твердий стан, що має безпосередній вплив на хід теплових процесів, формування структури литого металу і виникнення ліквациї, механізм утворення яких пов'язаний з процесом кристалізації $m(t)$ і темпом виділення твердої фази $dm/dt(t)$ і, відповідно, прихованою теплотою кристалізації $\Delta H(dm/dt)$.

З урахуванням теплових ефектів послідовних фазових перетворень, які відбуваються у високоміщному чавуні виділення теплоти кристалізації $Q_{кр}$ визначається за таким рівнянням у вигляді

$$Q_{кр} = \Delta H + Q_{\phi} + \Delta H_n, \quad (10)$$

де ΔH – тепловий ефект перетворення рідкої фази в тверду, тобто прихована теплота кристалізації сплаву;

Q_{ϕ} – кількість теплоти фізичної складової кристалізації сплаву;

ΔH_n – стрибкоподібна зміна ентальпії при нонваріантних перетвореннях.

За виразом (10) можна розрахувати не тільки повну теплоту кристалізації сплаву при $T=T_s$, але й виявляти внесок в неї теплових ефектів різних процесів.

При використанні результатів термодинамічних розрахунків можна виконувати дослідження процесу кристалізації по зміні кількості і складу фаз, які утворюються у відповідності з виділенням теплоти фазових перетворень.

Термодинамічний аналіз процесів, які відбуваються при кристалізації чавуну на основі даних про зміну ентальпії для системи Fe-C- X_i ($X_i = \text{Si}, \text{Mn}$) вказує на те, що зі збільшенням вуглецю зміна ентальпії в інтервалі кристалізації змінюється не суттєво – на рівні 16 кДж/моль.

Також на основі розрахованих значень ентальпії сплаву Fe-C- X_i можна визначити значення прихованої і фізичної теплоти в процесі кристалізації (рис. 2, 3, 4). При аналізі зміни фізичної теплоти, що виділяється під час кристалізації сплавів Fe-C- X_i ($X_i = \text{Si}, \text{Mn}$) на різних етапах виділення твердої фази (рис. 2) видно, що величина фізичної теплоти Q_ϕ і її доданків (Q_ϕ^δ , Q_ϕ^P , Q_ϕ^γ) залежить від інтервалу кристалізації сплаву $\Delta T = (T_l - T_s)$ і співвідношення етапів виділення різних структурних складових (ΔT_δ , ΔT_P і ΔT_γ).

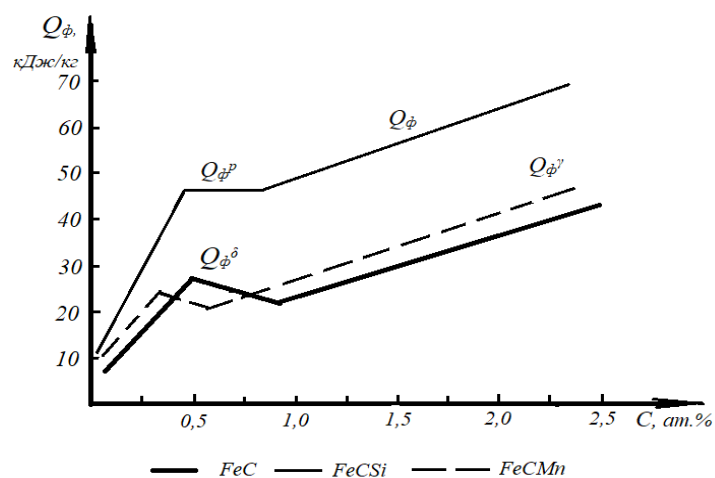


Рисунок 2 – Зміна фізичної теплоти Q_ϕ кристалізації сплаву Fe-C- X_i (при $X_i = 3\%$ ат.) в залежності від вмісту вуглецю

Джерело: розроблено авторами

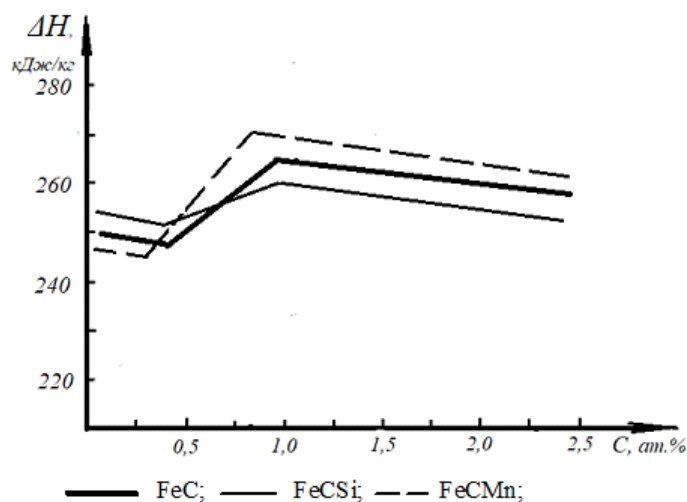


Рисунок 3 – Зміна прихованої теплоти ΔH кристалізації сплаву Fe-C- X_i (при $X_i = 3\%$ ат.) в залежності від вмісту вуглецю

Джерело: розроблено авторами

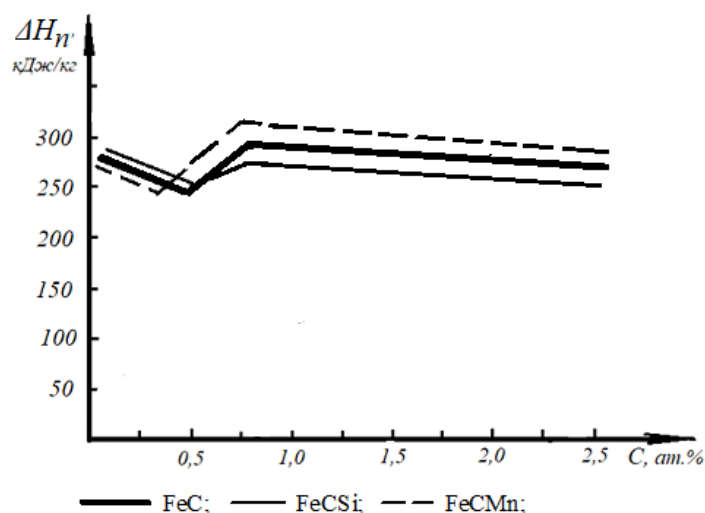


Рисунок 4 – Зміна прихованої ентальпії при нонваріантних перетвореннях ΔH_n кристалізації сплаву Fe-C- X_i (при $X_i = 3\%$ ат.) в залежності від вмісту вуглецю
 Джерело: розроблено авторами

На основі термодинамічного аналізу зміни прихованої теплоти кристалізації сплаву Fe-C- X_i ($X_i = 3\%$ ат.) в залежності від вмісту вуглецю встановлено, що для передперитектичних сплавів I групи деяке зменшення виділення прихованої теплоти кристалізації пов'язано зі збільшенням вмісту вуглецю при виділенні δ -фази. При збільшенні концентрації вуглецю в передперитектичних сплавах, а також зі зменшенням виділення δ -фази відбувається збільшення загальної величини прихованої теплоти кристалізації сплаву завдяки розвитку перитектичної реакції, що досягає свого максимального ступеня в сплавах перитектичного складу (при $C = C_f$).

Прихована теплота кристалізації буде зменшуватися зі збільшенням вмісту вуглецю у сплавах при зміні темпу виділення і кількості утворюваних твердої δ - і γ -фаз. Відповідно до діаграми стану (рис. 2), значний вплив на зміну величини повної теплоти кристалізації сплаву Fe-C- X_i , порівняно зі сплавом Fe-C, має і фізична теплота кристалізації, яка залежить від інтервалу кристалізації сплаву.

При проведенні термодинамічних розрахунків було виявлено залежність теплових характеристик сплавів Fe-C- X_i при рівноважній кристалізації від положення на діаграмі стану: співвідношення величин Q^δ , Q^γ і Q^P знаходиться у прямій залежності від кількості твердої фази, що виділяється m_δ , m_γ , m_P . При збільшенні вмісту вуглецю у сплаві повна теплота кристалізації збільшуватиметься, а тому, значний вплив на її зміну має фізична теплота графітизації, яка пов'язана з параметрами діаграми стану (інтервалом кристалізації тощо), що змінюються при введенні елементу $X_i = \text{Si}, \text{Mn}$ (рис. 2).

Введення кремнію в заевтектичні сплави (1 і 5 % ат.) сприяє незначному зниженню прихованої теплоти кристалізації первинного графіту (до 3 % на кожен атомний відсоток кремнію). При зміні температурного інтервалу його виділення зменшує сумарну фізичну теплоту кристалізації $(Q_\phi)_g$ відповідно до зменшення температурного інтервалу кристалізації сплаву, а також зростання теплоти кристалізації евтектики. Повна теплота кристалізації $Q_{кр}$ збільшується на 2 ... 4% при додаванні 1% кремнію (рис. 2, 3, 4).

Значення теплофізичних параметрів, що одержані на основі термодинамічної моделі, сприяють уточненню розрахунків, а також, надають широкі можливості для термодинамічного аналізу впливу елементів та домішок при дослідженні потрійних та багатокомпонентних сплавів будь-якого складу.

Прихована теплота кристалізації, яка приймається при моделюванні затвердіння сплаву, коливається в межах від 100 до 285 кДж/кг для чавунів різного складу та структури.

Висновки. 1. Виконані термодинамічні розрахунки та визначені теплові ефекти реакцій (9) в розплаві високоміцного чавуну від їх концентрацій і температури розплаву. Використання результатів термодинамічних розрахунків дає можливість дослідити процес кристалізації по зміні кількості і складу фаз, які утворюються під впливом виділення теплоти фазових перетворень.

2. З'ясовано, що введення Si в заевтектичні сплави (від 1 до 5 % ат.) призводить до незначного зниження прихованої теплоти ΔH кристалізації первинного графіту (до 3 % на кожен атомний відсоток Si). Внаслідок зміни температурного інтервалу його виділення викликає зменшення сумарної фізичної теплоти кристалізації Q_{ϕ} .

3. Показано, що термодинамічний аналіз процесів, які відбуваються при кристалізації чавуну на основі даних про зміну ентальпії для системи Fe-C- X_i ($X_i = Si, Mn$) вказує на те, що зі збільшенням вуглецю зміна ентальпії в інтервалі кристалізації змінюється приблизно на 16 кДж/моль.

4. Суттєвий вплив на зміну величини повної теплоти кристалізації чавуну $Q_{кр}$ Fe-C- X_i ($X_i = Si, Mn$) у порівнянні зі сплавом Fe-C має фізична теплота кристалізації. Прихована теплота кристалізації при затвердінні високоміцного чавуну знаходиться в межах від 245 до 275 кДж/кг.

Список літератури

1. Чавун з вермикулярним графітом: навч. посіб.: навч.-метод. комплекс для студ. денної і заочної форм навчання / Кропивний В.М. та ін.; за ред. В.М. Кропивного. Кропивницький: Лисенко В.Ф., 2019. 222 с.
2. Савуляк В.І., Янченко О. Б. Економічні технології високоміцних графітізованих сплавів заліза: монографія. Вінниця: ВНТУ, 2014. 160с.
3. Скобло Т.С., Сідашенко О.І., Сайчук О.В. Корпусні деталі з чавунів та їх якісні показники: монографія. Х: Діса плюс. 2019. 282с.
4. Бубликов В.Б., Ясинський О.О., Берчук Д.М., Ясинська О.О., Моїсєєва Н.П. Вплив вмісту кремнію та марганцю на структуру високоміцного чавуну. *Перспективні технології, матеріали й обладнання в ливарному виробництві*: матеріали VIII міжнародної науково-технічної конференції, 21-24 вересня 2013р. Краматорськ: ДДМА, 2021. С. 29-31.
5. Структурування гетерофазних сплавів на основі чавунів / Гусачук Д.А та ін. Луцьк: ЛНТУ, 2022. 177с.
6. Високоміцний чавун зі зміцненим кремнієм та нікелем твердим α -розчином / Бубликов В.Б. та ін. *Метал і литво України*. 2020. Т.28. №3(322). С.63-68.
7. Легований кремнієм високоміцний чавун та його застосування / Бубликов В.Б. та ін. *Процеси лиття*. 2020. №1. С.20-29.
8. Doherty R.D., Ferrante V., Chen Y.H. Scripta. Metall. 1986.
9. Бубликов В. Б., Бачинський Ю. Д., Берчук Д. М., Ясинський О. О. Дослідження впливу складу магнієвих лігатур і методів модифікування на структурування і механічні властивості високоміцного чавуну. *Литво. Металургія*. Матеріали XV Міжнародної науково-практичної конференції, 21-23 травня 2019 р. Запоріжжя: АА Тандем, 2019. С. 38-39.
10. Костіна Л.Л. Чавун з вермикулярним графітом: деякі закономірності структурування і підвищення міцності. *Вестник ХНАДУ*. 2011. Вип. 54. С. 142-148.
11. Аулін, В.В., Кропивний В.М., Кузик О.В. З'ясування природи процесів структурних та фазових перетворень в залізобуглецевих сплавах на основі утворення молекулярної форми вуглецю. *Збірник наукових праць КНТУ. Техніка в сільськогосподарському виробництві, галузеве машинобудування, автоматизація*. 2016. Вип. 29. С. 94-104
12. Aulin V., Kropivny V., Kuzyk O., Lyashuk O., Bosyi M., Vovk Y., Kropivna A., Sokol V., Senyk A., Slobodyan L. The Influence of Titanium as a Desferoidizing Element on the Stability of Production of Magnesium Cast Irons with Vermicular Graphite. *Tribology in Industry*. 2021. Vol. 43. No. 4. pp. 654-666.

13. Кропивний В.М., Босий М.В., Кузик О.В., Кропивна А.В. Термодинамічні процеси при кристалізації і формуванні ліквациї у виливках з високоміцного чавуну. *Центральноукраїнський науковий вісник: Технічні науки*. 2019. № 1(32). С. 79-86.
14. Kropivnyy V.M., Bosyi M.V., Kuzyk O.V., Kropivna A.V. Specific Distribution of Thermal Effects of Graphite Forming Reactions in High-strength Cast Iron. *Центральноукраїнський науковий вісник. Технічні науки*. 2020. Вип. 3(34). С. 48-53.
15. Аулін В.В., Кропивний В.М., Кузик О.В., Кропивна А.В., Босий М.В. Роль теплофізичних процесів формування структури високоміцних чавунів. *Вісник інженерної академії України*. 2017. №3. С.133-137.
16. Кропивний В.М., Босий М.В., Кузик О.В., Кропивна А.В., Молокост Л.А. До питання структуроутворення високоміцного чавуну при використанні діаграм стану систем «FeSi», «Mg-Si» та «Fe-Si-Mg». *Центральноукраїнський науковий вісник. Технічні науки*. 2023. Вип. 7(38). ч.ІІ. С. 34-42.
17. Сабірзянов Т.Г., Кропивний В.М. Теплотехніка ливарних процесів. Кіровоград: КНТУ, 2005. 403 с.

References

1. Kropivnyy, V.M. et al. (2019). *Chavun z vermykuliarnym hrafitom [Cast iron with vermicular graphite]*. Kropivnyy V.M. (Ed.). Kropyvnyts'kyj: Lysenko V.F. [in Ukrainian].
2. Savuliak, V.I. & Yanchenko, O.B. (2014). *Ekonomichni tekhnolohii vysokomitsnykh hrafityzovanykh splaviv zaliza [Economic technologies of high-strength graphitized iron alloys]*. Vinnytsia: VNTU [in Ukrainian].
3. Skoblo, T.S., Sidashenko, O.I. & Sajchuk, O.V. (2019). *Korpusni detali z chavuniv ta ikh iakisni pokaznyky [Body parts made of cast iron and their quality fasteners]*. Kh: Disa plus [in Ukrainian].
4. Bublykov, V.B., Yasyns'kyj, O.O., Berchuk, D.M., Yasyns'ka, O.O., & Moiseieva, N.P. (2021). Vplyv vmistu kremniiu ta marhantsiu na strukturu vysokomitsnoho chavunu [Influence of silicon and manganese content on the structure of high-strength cast iron]. Promising technologies, materials and equipment in foundry production: *VIII mizhnarodna naukovo-tekhnichna konferentsiia (21-24 veresnia 2013 roku) – the 8th international scientific and technical conference* (pp.29-31). Kramators'k: DDMA [in Ukrainian].
5. Husachuk, D.A. et al. (2022). *Strukturoutvorennia heterofaznykh splaviv na osnovi chavuniv [Structure formation of heterophase alloys based on cast iron]*. Luts'k: LNTU [in Ukrainian].
6. Bublykov, V.B. et al. (2020). Vysokomitsnyj chavun zi zmitsnenym kremniem ta nikelom tverdym α -rozchynom [High-strength cast iron with hardened silicon and nickel solid α -solution]. *Metal i lytvo Ukrainy – Metal and casting of Ukraine*, 28, 3(322), 63-68 [in Ukrainian].
7. Bublykov, V.B. et al. (2020). Lehovanyj kremniem vysokomitsnyj chavun ta joho zastosuvannia [Silicon-alloyed high-strength cast iron and its application]. *Protsesy lyttia – Casting processes*, 1, 20-29 [in Ukrainian].
8. Doherty R.D., Ferrate V., & Chen Y.H. (1986). *Seripta Metall* [in English].
9. Bublykov, V.B., Bachyns'kyj, Yu.D., Berchuk, D.M. & Yasyns'kyj O.O. (2019). Doslidzhennia vplyvu skladu mahniievkykh lihatur i metodiv modyfikuvannia na strukturoutvorennia i mekhanichni vlastyvoli vysokomitsnoho chavunu [Study of the influence of the composition of magnesium ligatures and modification methods on the structure formation and mechanical properties of high-strength cast iron]. Casting. Metallurgy: *XV Mizhnarodna naukovo-praktychna konferentsiia (21-23 travnia 2019 roku) – The XV International Scientific and Practical Conference* (pp. 38-39). Zaporizhzhia: AA Tandem [in Ukrainian].
10. Kostina, L.L. (2011). Chavun z vermykuliarnym hrafitom: deiaki zakonmirnosti strukturoutvorennia i pidvyschennia mitsnosti [Cast iron with vermicular graphite: some regularities of structuring and increasing strength]. *Vestnyk KhNADU - Herald of the Khnadu*, 54, 142-148 [in Ukrainian].
11. Aulin, V.V., Kropivnyy, V.M. & Kuzyk, O.V. (2016). Z'iasuvannia pryrody protsesiv strukturykh ta fazovykh peretvoren' v zalizovuhletsevkykh splavakh na osnovi utvorennia molekuliarnoi formy vuhletsii [Elucidation of the nature of the processes of structural and phase transformations in iron-carbon alloys based on the formation of the molecular form of carbon]. *Zbirnyk naukovykh prats' KNTU. Tekhnika v sil's'kohospodars'komu vyrobnytstvi, haluzeve mashynobuduvannia, avtomatyzatsiia – Collection of scientific works of KNTU. Machinery in agricultural production, industrial engineering, automation*, 29, 94-104. [in Ukrainian].
12. Aulin, V., Kropivnyy, V., Kuzyk, O., Lyashuk, O., Bosyi, M., Vovk, Y., Kropivna, A. et al. (2021). The Influence of Titanium as a Desferoidizing Element on the Stability of Production of Magnesium Cast Irons with Vermicular Graphite. *Tribology in Industry. Vol. 43. No. 4*. pp. 654-666 [in English].

13. Kropivnyj, V.M., Bosyj, M.V., Kuzyk, O.V. & Kropivna, A.V. (2019). Termodynamichni protsesy pry krystalizatsii i formuvanni likvatsii u vylyvkakh z vysokomitsnoho chavunu [Thermodynamic processes during crystallization and liquation formation in high-strength cast iron castings]. *Tsentrал'noukrains'kyj naukovyj visnyk: Tekhnichni nauky – Central Ukrainian scientific bulletin: Technical sciences*, 1(32), 79-86 [in Ukrainian].
14. Kropivnyi, V.M., Bosyi, M.V., Kuzyk, O.V. & Kropivna, A.V. (2020). Specific Distribution of Thermal Effects of Graphite Forming Reactions in High-strength Cast Iron. *Tsentrал'noukrains'kyj naukovyj visnyk: Tekhnichni nauky – Central Ukrainian scientific bulletin: Technical sciences*, 3(34), 48-53 [in English].
15. Aulin, V.V., Kropivnyj, V.M., Kuzyk, O.V., Kropivna, A.V. & Bosyj, M.V. (2017). Rol' teplofizychnykh protsesiv formuvannia struktury vysokomitsnykh chavuniv [The role of thermophysical processes in the formation of the structure of high-strength cast irons]. *Visnyk inzhenernoi akademii Ukrainy – Bulletin of the Engineering Academy of Ukraine*, 3, 133-137 [in Ukrainian].
16. Kropivnyj, V.M., Bosyj, M.V., Kuzyk, O.V., Kropivna, A.V. & Molokost L.A. (2023). Do pyttannya strukturoutvorennia vysokomitsnoho chavunu pry vykorystanni diahram stanu system «FeSi», «Mg-Si» ta «Fe-Si-Mg» [On the question of structure formation of high-strength cast iron when using state diagrams of the "Fe-Si", "Mg-Si" and "Fe-Si-Mg" systems]. *Tsentrал'noukrains'kyj naukovyj visnyk: Tekhnichni nauky – Central Ukrainian scientific bulletin: Technical sciences*, 7(38), II. 34-42 [in Ukrainian].
17. Sabirzianov, T. H. & Kropivnyj, V.M. (2005). Teplotekhnika lyvarnykh protsesiv [Heat engineering of foundry processes]. Kirovohrad: KNTU [in Ukrainian].

Volodymyr Kropivnyi, Prof., PhD tech. sci., **Mykola Bosyi**, Senior Lecturer, **Olexandr Kuzyk**, Assoc. Prof., PhD tech. sci., **Alena Kropivna**, Assoc. Prof., PhD tech. sci., **Ludmyla Molokost**, Lecturer
Central Ukrainian National Technical University, Kropyvnytskyi, Ukraine

Thermodynamic patterns of structure formation of high-strength cast iron during modification and under different conditions of melt crystallization

The article presents the results of the analysis of thermodynamic regularities of structure formation of high-strength cast iron during modification and under different conditions of melt crystallization. The concept of the formation of graphite nuclei in high-strength cast iron is proposed. It has been established that during the modification of molten iron, as a result of a significant redistribution of all elements dissolved in it, impurities (sulfur, phosphorus, etc.) are removed, which makes it possible to obtain the structure of cast iron with nodular graphite with the use of modifiers. During the crystallization of cast iron with the release of austenite, direct microliquation of silicon with a distribution coefficient less than one is characteristic, manganese is more evenly distributed in the metal, and carbide stabilizing elements are treated in the liquid phase. A thermodynamic calculation of the thermal effects of the reactions of the release of graphite from carbon dissolved in iron, the transition of silicon and manganese from a liquid state to a solid state in the process of forming high-strength cast iron is presented. The physical and latent heat of crystallization of high-strength cast iron was determined by the enthalpy method.

Thermodynamic calculations were performed and the thermal effects of reactions (9) in the melt of high-strength cast iron were determined, depending on their concentrations and the temperature of the melt. Using the results of thermodynamic calculations makes it possible to study the crystallization process by changing the number and composition of phases that are formed under the influence of heat release of phase transformations. It was found that the introduction of Si into pre-eutectic alloys (from 1 to 5% at.) leads to a slight decrease in the latent heat ΔH of crystallization of primary graphite (up to 3% for each atomic percentage of Si). As a result of the change in the temperature interval, its release causes a decrease in the total physical heat of crystallization Q_F . It is shown that the thermodynamic analysis of the processes that occur during the crystallization of cast iron based on the data on the change in enthalpy for the system Fe-C-Xi (Xi = Si, Mn) indicates that with an increase in carbon, the change in enthalpy in the crystallization interval changes approximately by 16 kJ/mol. The physical heat of crystallization has a significant effect on the change in the value of the total heat of crystallization of cast iron Q_{kr} Fe-C-Xi (Xi = Si, Mn) in comparison with the Fe-C alloy. The latent heat of crystallization during solidification of high-strength cast iron is between 245 and 275 kJ/kg.

high-strength cast iron, structuring of cast iron, spheroidal graphite, fluctuation, diffusion, Gibbs energy, thermal effect, heat of crystallization

Одержано (Received) 25.01.2024

Прорецензовано (Reviewed) 23.02.2024

Прийнято до друку (Approved) 25.03.2024