

Analiza rozkładu węgla w ziarnie eutektycznym żeliwa sferoidalnego metodą uśrednionego wielościanu Voronoia

A.A. Burbelko*, J. Początek

Katedra Inżynierii Stopów i Kompozytów Odlewanych, Wydział Odlewnictwa,
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, Al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska
* Kontakt korespondencyjny. E-mail: E-mail: abur@agh.edu.pl

Otrzymano 31.07.2013; zaakceptowano do druku 09.09.2013

Streszczenie

W pracy został przedstawiony model matematyczny krystalizacji żeliwa z grafitem kulkowym. W modelu uwzględniona została dyfuzja w skali mikro w kierunku promieniowym w obszarze elementarnego pola mikrodyfuzji (EPMD) odpowiadającego jednej komórce eutektycznej. Zaproponowano wykorzystanie EPMD o kształcie uśrednionego wielościanu Voronoia (UWV). Dla wyznaczenia geometrii EPMD zastosowano statystyczną teorię krystalizacji Kolmogorova. Przedstawiono zasady różnicowego sformułowania matematycznego omawianego zagadnienia. Zastosowanie geometrii wielościanu Voronoia pozwala uwzględnić zmniejszenie udziału objętościowego obszarów peryferyjnych ziaren równoosiowych na skutek losowych kontaktów pomiędzy sąsiednimi ziarnami.

W modelowaniu uwzględniono wpływ dyfuzji pierwiastka stopowego w cieczy na końcowy rozkład jego stężenia w ziarnie eutektycznym. W wyniku symulacji wyznaczono rozkład składnika stopowego w różnych momentach czasu zarówno dla fazy pierwotnej jak i dla fazy ciekłej, co pozwoliło na otrzymanie danych dotyczących mikrosegregacji węgla w przekroju warstwy austenitu.

Słowa kluczowe: Żeliwo sferoidalne, Modelowanie, Uśredniony wielościan Voronoia, Segregacja

1. Wprowadzenie

Żeliwo jest ciągle najbardziej popularnym stopem odlewniczym na świecie. Zgodnie z [1], w 2011 r. 73% wszystkich odlewów zostało wykonane na jego bazie (żeliwo szare lub z grafitem kulkowym).

Z pośród wszystkich gatunków żeliwa na szczególne podkreślenie zasługuje żeliwo sferoidalne (z grafitem kulkowym). Żeliwo to, dzięki swoim bardzo dobrym właściwościom mechanicznym i odlewniczym, jest bardzo często wykorzystane w przemyśle odlewniczym i coraz częściej zastępuje inne materiały odlewnicze np. odlewy cienkościennie na bazie aluminium [2].

Zainteresowanie tym stopem i jego nowymi odmianami zmusza do opracowania nowych metod jego wytwarzania [3], [4].

Pócz tego, nowe obszary zastosowania powodują również wzrost zainteresowanie naukowców tym stopem, jako obiektem symulacji z wykorzystaniem coraz to nowszych modeli matematycznych, które pozwalają na coraz lepsze przybliżenie procesów zachodzących podczas jego krystalizacji [5]-[10]. Ciągły wzrost mocy obliczeniowej komputerów pozwala nie tylko modelować rozkład temperatury w skali makro [5], ale również na modelowanie mikrostruktury i segregacji pierwiastków [11]-[13].

Przedmiotem niniejszej pracy jest opracowanie modelu matematycznego opisującego pole stężenia węgla w trójwymiarowym, elementarnym polu mikrodyfuzji (EPMD) w czasie krystalizacji eutektycznego żeliwa z grafitem kulkowym. W modelu zostało przyjęto:

- losowe miejsca zarodkowania kulek grafitu,

- asferyczny kształt EPMD (z powodu losowej lokalizacji sąsiednich ziaren eutektycznych),
- różne warianty wyrównywania składu chemicznego fazy ciekłej na skutek jej mieszania się.

Do wyznaczenia geometrii trójwymiarowego EPMD w niniejszej pracy zastosowano zasady statystycznej teorii krystalizacji [14].

2. Model krystalizacji żeliwa z grafitem kulkowym

2.1. Przepływ ciepła

Przyjęto, że intensywność odprowadzania ciepła od odlewu powoduje jego stygnięcie (poza zakresem przemian fazowych) z szybkością bazową

$$T'_B = -A \cdot \exp(-B \cdot \tau) \quad (1)$$

gdzie: τ – czas, s.

Podczas krystalizacji na skutek wydzielania się ciepła przemian fazowych pochodna temperatury odlewu po czasie zależy również od szybkości tej przemiany:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = T_B + T_S \quad (2)$$

$$T_S = \frac{L}{c} \frac{\partial f}{\partial \tau} \quad (3)$$

gdzie: L – ciepło krystalizacji, J/m^3 , c – ciepło właściwe, $J/(m^3K)$, udział fazy stałej.

W obliczeniach przyjęto następujące wartości współczynników: $A = 5.082 \text{ K/s}$, $B = 5.307e-3 \text{ s}^{-1}$, co odpowiada szybkości chłodzenia odlewu żeliwnego o grubości 9 mm zalanego do masy na osnowie piasku kwarcowego.

2.2. Dyfuzja

W modelu pod uwagę brana jest jedynie dyfuzja węgla. Pole stężenia tego pierwiastka jest wyznaczane numerycznie metodą różnic skończonych zarówno w warstwie austenitu otaczającej kulkę grafitu, jak i w cieczy macierzystej na podstawie równania:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \text{div}[D_p \cdot \text{grad}(C)] \quad (4)$$

gdzie: D - współczynnik dyfuzji, C - stężenie pierwiastka w fazie p .

W zadaniu dyfuzyjnym, jako warunek początkowy przyjęto, że w środku EPMD wypełnionego fazą ciekłą, po zmniejszeniu

się temperatury poniżej temperatury równowagi eutektycznej pojawia się kulka grafitu o promieniu $0,5 \mu\text{m}$ otoczona warstwą austenitu o szerokości $1,0 \mu\text{m}$. Równanie (4) w założeniu jednokierunkowej promieniowej dyfuzji rozwiązujemy oddzielnie dla warstw austenitu i cieczy przyjmując następujące warunki brzegowe wyznaczone na podstawie układu równowagowego Fe-C:

- stężenie węgla w austenicie na granicy z grafitem:

$$C_{\gamma/gr} = 3.3658 \cdot 10^{-5} T - 1.8036542 \cdot 10^{-2} \quad (5)$$

- stężenie węgla w austenicie na granicy z fazą ciekłą:

$$C_{\gamma/L} = -5.2525254 \cdot 10^{-5} T + 8.141414 \cdot 10^{-2} \quad (6)$$

- stężenie węgla w cieczy na granicy z austenitem:

$$C_{L/\gamma} = -9.881423 \cdot 10^{-5} T + 1.566316 \cdot 10^{-1} \quad (7)$$

Na granicy zewnętrznej EPD założono adiabatyczny warunek brzegowy.

2.3. Aproksymacja różnicowa i geometria EPD – uśredniony wielościan Voronoia

Wielościany Voronoia bardzo często są wykorzystywane do opisu polikrystalicznych struktur w zadaniach obliczeniowych. Do takiego wielościanu (ziarna) należeć będą wszystkie punkty znajdujące się w przestrzeni, które leżą bliżej „zarodka” (środku wielościanu), niż jakiegokolwiek innego, natomiast ścianami są fragmenty płaszczyzn prostopadłych do odcinków łączących „zarodki” sąsiednich ziaren i dzielące je na dwa równe odcinki.

Konkretne parametry (kształt, objętość, ilość ścian i krawędzi) ziarna (wielościanu Voronoia) uzależnione są od rozmieszczenia najbliższych „zarodków”. Struktura tego typu tworzy się w przypadku natychmiastowego zarodkowania ziaren i ich kulistego wzrostu z jednakową prędkością.

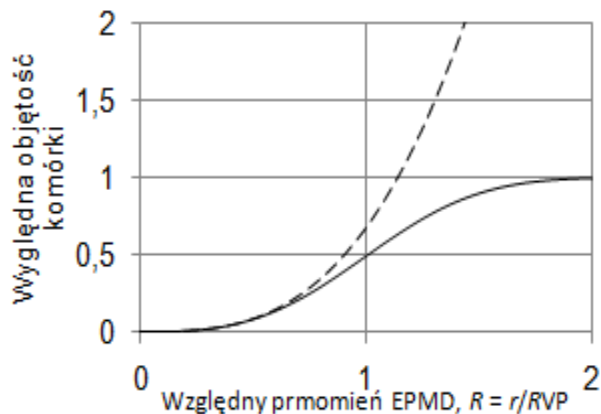
Do rozwiązania równania (4) w niniejszej pracy wykorzystano metodę bilansów elementarnych. Obliczenia numeryczne przeprowadzono dla obszaru uśrednionego wielościanu Voronoia (UWV). Sposób wyznaczenia geometrii EPMD i stosowane w rozwiązaniu równania zostały przedstawione w pracach [15],[16].

W pracach [17], [18] przyjęto promień EPMD rzędu: $\sim n^{-3}$. Takie podejście powodowało, że objętość względna EPMD (relacja objętości EPMD do średniej objętości ziarna) mogła być większa od 1 (rys. 1), natomiast względna wewnętrzna objętość UWV zawsze będzie mniejsza niż 1 (ze zwiększeniem promienia wartość ta dąży do 1). Jak udowodniono w [15] i [16], dla założonej małej wartości ϵ , nazywanej stałą zaokrąglenia, poza granicą EPMD o promieniu:

$$R_M = \sqrt[3]{-\frac{3 \ln \epsilon}{4\pi n}} \quad (8)$$

gdzie n jest liczbą ziaren (m^{-3}), pozostaje ułamek ε , dla którego nie jest prowadzona analiza dyfuzji.

Względna objętość EPMD (zdefiniowanego jako UWV) w funkcji odległości od jego środka została pokazana na rys. 1.



Rys. 1. Względna objętość EPMD (linia przerywana – komórka kulista, linia ciągła – średniony wielościan Voronoia) w funkcji promienia

2.4. Segregacja składnika

Zgodnie z podziałem zaprezentowanym w [19] krystalizację, w zależności od mechanizmów wyrównania składu chemicznego cieczy, można podzielić na:

- krystalizację z całkowitym konwekcyjnym mieszaniem kąpieli – brak gradientu stężenia składnika w cieczy,
- krystalizację bez konwekcyjnego mieszania kąpieli – segregacja uzależniona wyłącznie od dyfuzji w fazie ciekłej,
- krystalizację z częściowym konwekcyjnym mieszaniem kąpieli – na segregację składnika wpływa zarówno konwekcja jak i dyfuzja składnika w kąpieli; ten rodzaj krystalizacji w praktyce występuje najczęściej,
- krystalizację równowagową – występuje, gdy prędkość krystalizacji jest na tyle mała, że zachodzi tzw. pełna dyfuzja, która wyrównuje stężenie składnika.

W pracy pokazano wpływ krystalizacji typu a), b) i c) na końcowy rozkład stężenia węgla w fazie stałej. Dla przypadku c) założona została warstwa dyfuzyjnej, w której nie występuje mieszanie kąpieli, o grubości $d = 10\mu m$.

3. Warunki modelowania

Przyjętą początkową zawartość węgla w cieczy w stopie Fe-C 0.0426 udziału masowego. W obliczeniach dyfuzji węgla przyjęto krok siatki przestrzennej $1\mu m$.

Założono typową dla żeliwa z grafitem kulkowym gęstość ziaren $n = 2 \cdot 10^{13} m^{-3}$. Zgodnie z (8) dla tej gęstości ziaren i stałej zaokrąglenia $\varepsilon = 1 \cdot 10^{-3}$ [20] wyznaczono promień charakterystyczny EPMD $R_M = 44\mu m$, który został przyjęty dla wykonania symulacji.

Parametry termofizyczne wykorzystane w modelowaniu przedstawiono w tabeli 1. Temperatura początkowa metalu wynosiła 1433 K.

Tabela 1. Termofizyczne parametry użyte w modelowaniu

Współczynnik dyfuzji węgla, m^2/s :			
– w cieczy	D_L	$1.25 \cdot 10^{-9}$	[21]
– w austenicie	D_γ	$1.5 \cdot 10^{-10}$	
Entalpia przemiany fazowej, J/m^3 :			
– cieczy w austenit	$\Delta H_{L \rightarrow \gamma}$	$1.97 \cdot 10^9$	[22]
– austenitu w grafit	$\Delta H_{\gamma \rightarrow gr}$	$8.8 \cdot 10^5$	
Ciepło właściwe, $J/(m^3 \cdot K)$:			
– cieczy	c_L	$5.6 \cdot 10^6$	[22]
– austenitu	c_γ	$5.84 \cdot 10^6$	[23]
– grafitu	c_{gr}	$1.78 \cdot 10^6$	[22]
Gęstość, kg/m^3 :			
– cieczy	ρ_L	$7.0 \cdot 10^3$	Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.
– austenitu	ρ_γ	$7.3 \cdot 10^3$	[23]
– grafitu	ρ_{gr}	$2.2 \cdot 10^3$	[22]

4. Wyniki modelowania

Na rys. 2 pokazano rozkład stężenia węgla w fazie pierwotnej i cieczy w trakcie krystalizacji dla trzech momentów, kiedy udział objętościowy fazy stałej wynosi odpowiednio: a) 10, b) 50 i c) 90%.

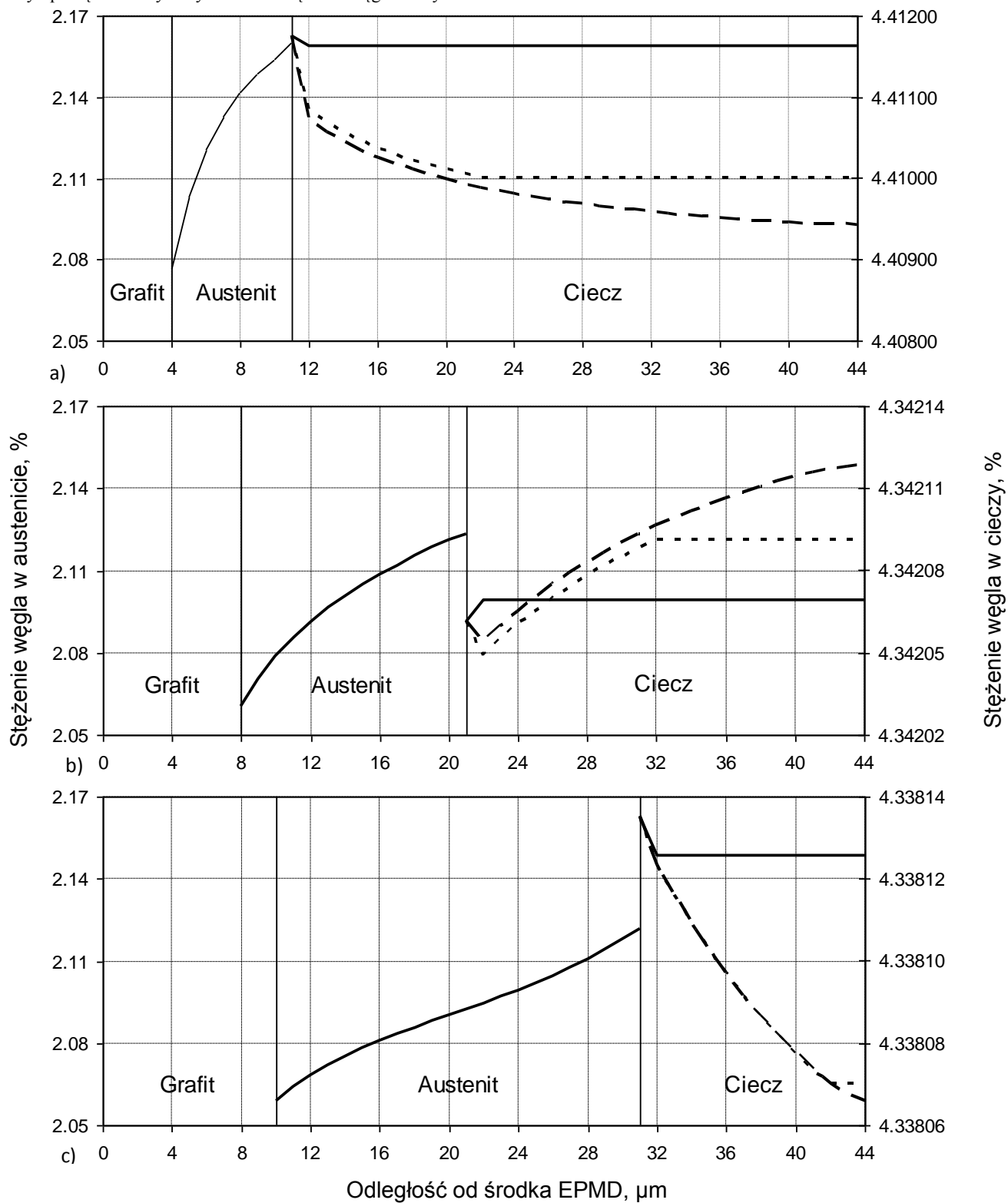
Wyniki modelowania świadczą o tym, że dla zadanych wartości współczynników dyfuzji węgla analizowane mechanizmy wyrównywania składu chemicznego fazy ciekłej (brak mieszania cieczy, częściowe lub pewne mieszanie konwekcyjne) mają śladowy wpływ na rozkład stężenia tego składnika w warstwie austenitu zarówno w trakcie krystalizacji, jak również po jej zakończeniu (różnica jest niezauważalna na wykresie).

Zmianę kierunku gradientu stężenia węgla w cieczy (rys. 2b) można powiązać z występowaniem efektu rekalescencji. Wzrost temperatury odlewu na skutek wydzielania się ciepła przemian fazowych powoduje przesunięcie warunków równowagi pomiędzy fazą ciekłą a fazą γ w kierunku zmniejszenia stężenia w nich węgla. Kontynuacja stygnięcia po zakończeniu rekalescencji skutkuje przywróceniem poprzedniego kierunku gradientu stężenia węgla w cieczy.

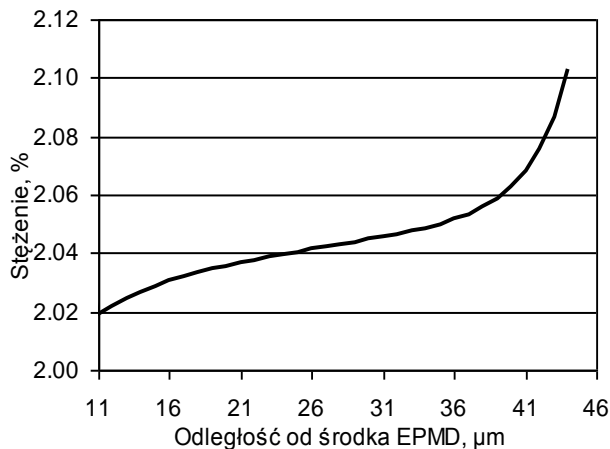
Na rys. 3 pokazano końcowy rozkład stężenia węgla w austenicie w zależności od odległości od środka EPMD tuż po zakończeniu krystalizacji. Wpływ ewentualnego mieszania się cieczy na ten rozkład jest śladowy i niezauważalny na przedstawionym wykresie.

Na rys. 4. umieszczony został fragment krzywej chłodzenia, uzyskany w modelowaniu. Zaznaczono na nim punkty dla których zostały sporządzone wykresy rozkładu stężenia węgla na rys. 2.

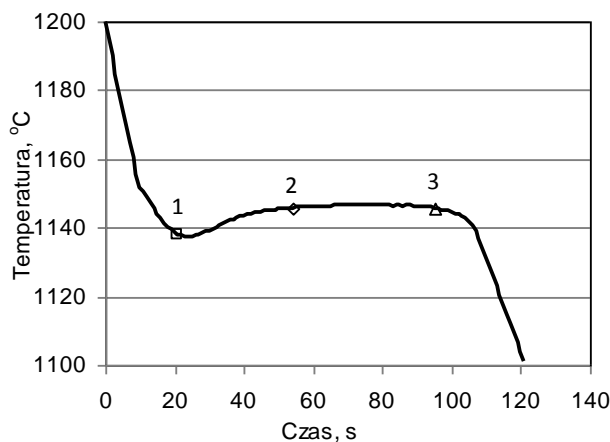
Wykres ten ma typowy kształt dla krzywych chłodzenia odlewów z żeliwa z grafitem kulkowym.



Rys. 2. Rozkład stężenia węgla w austenicie eutektycznym i cieczy dla trzech momentów czasu: a) 20 s, udział objętościowy fazy 10 %; b) 52 s, 50 %; c) 93 s, 90 %. Linia ciągła – krystalizacja z całkowitym konwekcyjnym mieszaniem kąpieli, linia kreskowana – krystalizacja bez konwekcyjnego mieszania kąpieli, linia kropkowana – krystalizacja z częściowym mieszaniem kąpieli



Rys. 3. Rozkład stężenia w austenicie eutektycznym wzdłuż promienia EPMD w momencie zakończenia krystalizacji



Rys. 4. Fragment krzywej chłodzenia odlewu. Punkty wskazują momenty rejestrowania rozkładów stężenia: 1) 1138 °C (rys. 2a); 2) 1145 °C (rys. 2b); 3) 1146 °C (rys. 2c)

5. Wnioski

- Opracowano model matematyczny dyfuzji węgla w ziarnie eutektycznym podczas krystalizacji żeliwa sferoidalnego z wykorzystaniem elementarnego pola mikrodyfuzji na podstawie geometrii uśrednionego wielościanu Voronoia.
- W symulacji uzyskano rozkład promieniowy stężenia węgla zarówno w warstwie austenitu eutektycznego, jak i w fazie ciekłej dla różnych momentów czasowych.
- Podczas rekalescencji na skutek wzrostu temperatury próbki stężenie równowagowe na granicy austenit-ciecz zmniejsza się, co powodować może odwrócenie się gradientu stężenia tego pierwiastka w cieczy.

4. Wykazano minimalny wpływ mechanizmu wyrównywania składu chemicznego cieczy w trakcie krystalizacji na rozkład stężenia węgla w austenicie eutektycznym.

Podziękowania

Badania przeprowadzono w ramach pracy statutowej AGH nr 15.11.170.449.

Literatura

- 46th Census of World Casting Production. (2011). Modern Casting Staff Report, s. 25-29.
- Fraś, E., Górny, M. & Lopez, H.F. (2009). Thin wall ductile and austempered iron castings as substitutes for aluminum alloy castings. *International Foundry Research / Giessereiforschung, Vol. 61, No. 3*, s. 2-10.
- Guzik, E. & Wierzychowski, D. (2013). Using cored wire injection method in the production of austenitic high Ni-alloyed ductile iron castings. *Archives of Metallurgy and Materials, Vol. 58, No. 3*, s. 983-986.
- Guzik, E. & Wierzychowski, D. (2012). Using cored wires injection 2PE-9 method in the production of ferritic Si-Mo ductile iron castings. *Archives of Foundry Engineering, Vol. 12*, s. 53-56.
- Su, K. et al. (1985). Computer simulation of solidification of nodular cast iron. *The Physical Metallurgy of Cast Iron, v. 34*, Elsevier Sci. Publ. Co., North-Holland, s.181-190.
- Stefanescu D.M., Catalina A., Guo X., Chuzhoy L., Pershing M.A., Biltgen G.L. (1998). Prediction of room temperature microstructure and mechanical properties in iron castings. *Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Process - VIII*, ed. B.G. Thomas, C. Beckermann, TMS, s.455-459.
- Liu, J. & Elliott, R. (1998). Numerical model for microsegregation in ductile iron. *Materials Science and Technology. Vol 14*. s. 1127-1131.
- Onsoien, M.I., Grong, O., Gundersen, O. & Skaland, T. (1999). A process model for the microstructure evolution in ductile cast iron: Part 1. the Model. *Metallurgical and Materials Transactions. Vol. 30A*. s.1053-1068.
- Gwiżdż, A., Małysza, M. & Nowak, M. (2013). Use of flow-3D program for simulation of pouring and solidification process of ductile cast iron castings. Part I. *Transactions of Foundry Research Institute. Vol. LIII, N. 1*, s. 29-47.
- Yoo, S.M., Ludwig, A. & Sahm, P.R. (1997). Numerical simulation of nodular cast iron in permanent moulds. *Solidification Processing, Renmor House, Univ. of Sheffield*, s. 494-497.
- Fraś, E., Kapturkiewicz, W. & Burbelko, A.A. (1997). Computer modeling of primary structure formation in ductile iron. *Advanced Materials Research, v. 4-5*, Scitech Publications, Switzerland, s.499-504.

- [12] Fraś, E., Kapturkiewicz, W. & Lopez, H. (1992). Macro and micro modeling of the solidification kinetics of cast iron. *Trans. AFS*, v. 100., s. 583-591.
- [13] Lee, P.D. & Chirazi, A. (2002). Multiscale computational modeling of solidification phenomena, *Physics Reports-Review Section of Phys. Lett.*, Vol 365, s. 145-249.
- [14] Kolmogorov, A.N. (1937) On the Statistical Theory of Metal Crystallization. *Bull. Acad. Sci. USSR.*, 3, s. 355-359.
- [15] Burbelko, A., Początek, J. (2013). *Averaged Voronoi polyhedron in the diffusion controlled solidification modeling*. TMS 2013, Annual meeting Publications. s. 523-530.
- [16] Burbelko, A., Gurgul, D., Kapturkiewicz, W., Początek, J., Wróbel, M. (2013). *Stochastic nature of the casting solidification displayed by micro-modelling and cellular automata method*. SolidState Phenomena Vol. 197. s. 101-106.
- [17] Lesoult, G., Castro, M. & Lacaze, J. (1998). Solidification of spheroidal graphite cast iron. *Acta Mater.*, 46 s. 983-1010.
- [18] Fraś, E., et al. (2000). Modeling of graphitization kinetics in nodular cast iron casting. *Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes IX*, ed. P. Sahn, P.N. Hansen, J.G. Conley, s. 885-892.
- [19] Fraś, E. (1992) *Krystalizacja metali i stopów*. Warszawa Wydawnictwo Naukowe PWN.
- [20] Burbelko, A.A., Początek, J., Królikowski, M. (2012). Zastosowanie wielościanu Voronoia w modelowaniu krystalizacji żeliwa z grafitem kulkowym., *Oddane do druku*.
- [21] Magnin, P., Mason, J.T. & Trivedi, R. (1991). Growth of Irregular Eutectic and the Al-Si System. *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol. 39, No. 4, pp. 469-480.
- [22] Kikoin, I.K. Ed. (1976). Tabele wielkości fizycznych, Moskwa, Avtomizdat.
- [23] Beltran-Sanchez, L. & Stefanescu, D.M. (2004). A quantitative dendrite growth model and analysis of stability concepts. *Metall. and Materials Trans. A*, Vol. 35A, pp. 2471-2485.

Analysis of the carbon distribution in the ductile iron eutectic cell using Averaged Voronoi Polyhedron

The study presents the mathematical model of the carbon diffusion field in the growing eutectic grain during the ductile iron solidification. In the proposed model heat flow is analyzed at the macro level, while micro level is used for modeling of the diffusion field. The use of an averaged Voronoi polyhedron (AVP) geometry was proposed as a shape of the elementary diffusion field domain. To determine the geometry of the AVP, Kolmogorov's statistical theory of the solidification was applied. The principles of a differential mathematical formulation of this problem were discussed. Application of the AVP geometry allows taking into account the reduced volume fraction of the peripheral areas of the equiaxial grains by random contacts between the adjacent grains. The model also takes into consideration an influence of a segregation of the solute in the liquid phase on the final distribution of this element in the eutectic grain. The distribution of the solute at different time instance in the liquid phase and eutectic austenite was calculated. It allows as to obtain data on the carbon distribution in the eutectic cell at the end of the solidification process. The cooling curve was determined as well.