

УДК 669.132.3: 669.131.64

Канд. техн. наук В. Г. Іванов

Запорізький національний технічний університет, м. Запоріжжя

ВПЛИВ КРЕМНІЮ НА ГРАФІТИЗАЦІЮ ЗАЕВТЕКТИЧНОГО СИНТЕТИЧНОГО ЧАВУНУ

Установлено, що добавка до 1, 0 % кремнію у заевтектичний синтетичний чавун (4,5 % С) викликає інтенсивну графітизацію внаслідок взаємодії із окисом вуглецю та утворення у чавунах поверхнево-активного монооксиду кремнію, який впливає на морфологію графіту. При збільшенні добавки кремнію до 2,5 % змінюються умови кристалізації заевтектичного чавуну, що може викликати погіршення засвоєння кремнію та привести до утворення висококремністих силікатів, карбідів і складних твердих розчинів Fe-C-Si. У цьому випадку добавка кремнію не сприяє, а навпаки, погіршує графітизацію і, як наслідок, технологічні і службові властивості сірих чавунів.

Ключові слова: графітизація, кремній, заевтектичний чавун, монооксид кремнію, силікати.

Вступ

У технічних чавунах, крім вуглецю, міститься досить значна кількість кремнію. Варіюючи його вмістом у чавунах можна отримувати бажану структуру металевої основи. Відомі структурні діаграми (Мауера, Клінгенштейна, Гіршовича та ін.), які характеризують вплив кремнію на структуру, визначаючи тим самим увесь комплекс фізико-механічних властивостей чавунів. Але головною функцією кремнію вважається його висока сприятливість графітизації чавунів. Тому зважаючи на переважний вплив графітної фази на рівень майже усіх властивостей чавунних виливків, обов'язковою технологічною операцією при їх отриманні є керування формою, розподілом та розмірами графітових вкраплень. Як правило, для цього застосовують спеціальні добавки – модифікатори, основним компонентом яких найчастіше є кремній. І хоча у вітчизняній і закордонній практиці застосовують декілька сотень марок модифікаторів з різною кількістю кремнію та інших елементів, до теперішнього часу розробка нових складів не припиняється. Це багато в чому пояснюється тим, що вплив кремнію на графітизацію чавуну залишається не повністю з'ясованим. Крім того, у зв'язку зі зростанням обсягів виробництва синтетичного чавуну, де ефективність графітизації обумовлює виробничі техніко-економічні показники, дослідження впливу кремнію на формоутворення графіту є актуальними.

Огляд літератури

Вплив кремнію на перетворення у чавунах та його фазовий склад добре ілюструє потрібна діаграма стану Fe-C-Si та її розрізи (рис. 1), що відповідають певному вмісту кремнію [1]. Наявність кремнію у чавунах сприяє протіканню перетворень за стабільною системою з утворенням графіту та появи характерних інтервалів евтектичного та евтектоїдного перетворень. Ширина температурних інтервалів зростає зі збільшенням вмісту

кремнію. Також кремній підвищує температури евтектичного та евтектоїдного перетворення. Зменшуючи розчинність вуглецю в рідкому та твердому розчині, кремній, відповідно, пересуває вліво евтектичну точку (рис. 2). Кремній також зменшує кількість евтектоїду та збільшує кількість фериту. Ферит, у цьому випадку, являє собою складний твердий розчин вуглецю, що легований кремнієм. Кремній у тих кількостях, що зустрічаються у звичайних сірих чавунах, не утворює нових фаз і майже повністю розчиняється у фериті [1–3].

Значно менше вивчено вплив кремнію на морфологію графітної фази. Але відомо [1–3], що кремній, впливаючи на дифузійні процеси, збільшує кількість графіту в чавунах, погрублює його включення та змінює розподілення.

Загальноприйнятою вважається теорія, згідно з якою [1–3] введення кремнію і його розчинення в рідкому чавуні сприяє утворенню збагачених ним мікрооб'ємів, викликаючи тим самим підвищену термодинамічну активність вуглецю і вивільненню останнього у вигляді графіту.

Пізніше ця теорія була доповнена припущенням, що домішки, які присутні у феросиліції (алюміній, кальцій і ін.), підсилюють здатність до графітизації шляхом створення не тільки перенасичених кремнієм мікрооб'ємів рідкого чавуну, а й утворенням хімічних сполук, що служать зародками графіту [5]. Однак наявність таких мікрооб'ємів, збагачених кремнієм, не підтверджується мікрорентгеноспектральним аналізом чавуну [6]. Крім того, розчинення кремнію в рідкому чавуні супроводжується високою швидкістю і рівномірним розподілом за усім об'ємом [7, 8]. А використання карбіду кремнію, що не містить домішок алюмінію, кальцію та інших елементів, обумовлює покращений ефект графітизації порівняно з феросиліцієм [9].

Що стосується так званих «зародків» графіту, то тут також немає єдиної думки. Існують гіпотези про гомо-

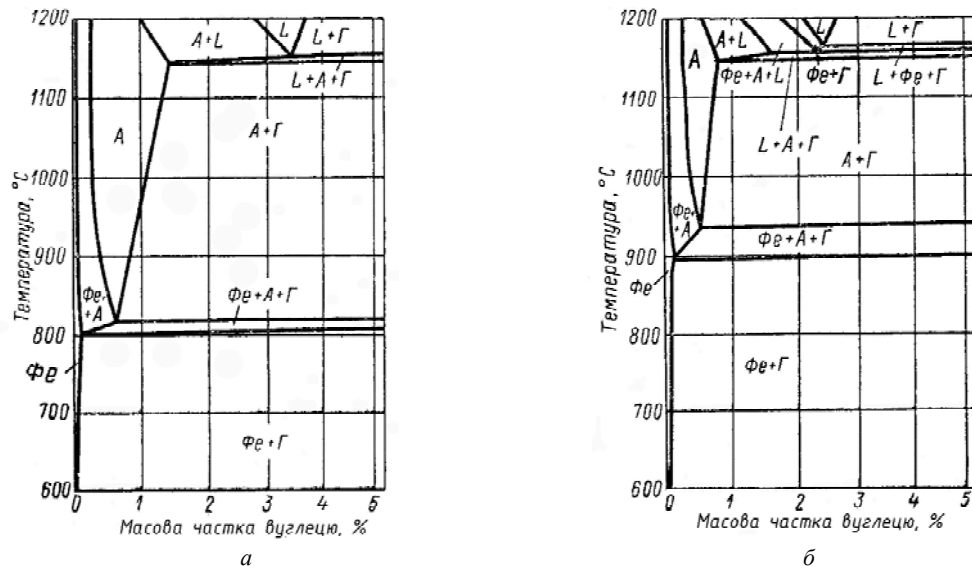


Рис. 1. Розрізи потрійної діаграми стану Fe-C-Si [1]: а – при 3 % Si; б – при 6 % Si

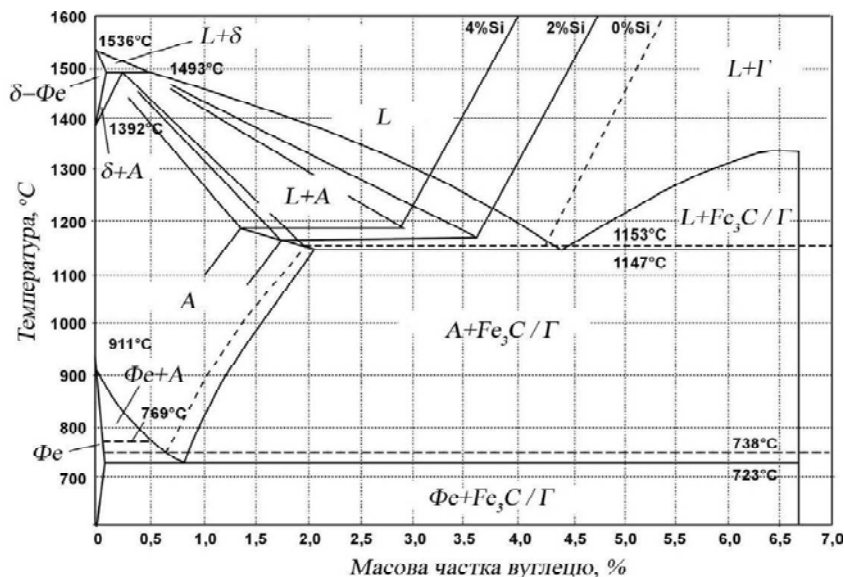


Рис. 2. Вплив кремнію на положення критичних точок подвійної діаграми стану Fe-Fe₃C (Fe-C) [4]

генне та гетерогенне утворення центрів кристалізації графіту.

Прихильники гомогенного утворення доводять, що центрами кристалізації графіту в чавуні служать власне мікрочапляння графіту, що потрапляють з шихти чи модифікаторів, які неповністю розчинилися в розплаві або з'явилися в результаті протікання реакцій в рідкому чавуні [10]. Також графітизацію пов'язують зі зміною характеру міжатомної взаємодії в розплаві при введенні кремнію, викликаного перерозподілом валентних електронів, зменшення взаємодії в системі Fe-C і посилення взаємодії в системі C-C [7]. Утворення графітових вкраплень можуть пов'язувати з коагуляцією часток графіту або графітних комплексів, що викликано зменшенням вмісту кисню і сірки в рідкому чавуні при введенні розкислювачів і десульфураторів [11]. Такі елементи як

алюміній, кремній, ЛЗМ, РЗМ та ін. підвищують активність і коефіцієнт дифузії вуглецю в розплаві, сприяючи зростанню графітових вкраплень.

У гіпотезах про гетерогенне зародження графіту в чавунах найбільш часто згадуються різні неметалеві вкрапляння, що слугують підкладками на яких і утворюється графіт. У більшості випадків такими неметалевими вкрапленнями служать різні оксиди і сульфіді. Наприклад, комплексні сульфіді марганцю [12–14] або оксиди алюмінію, кремнію, магнію та інших елементів, що наявні в чавунах [15]. Але роль цих неметалевих вкраплень у зародженні графіту викликає також багато запитань та суперечок.

Значно менше приділяється увага хімічним реакціям, що відбуваються в рідкому чавуні при введенні кремнію. У розплаві вуглець та кисень знаходяться в

рівновазі. При введенні кремнію, що є сильнішим розкислювачем, ніж вуглець при атмосферному плавленні, відбувається зсув цієї рівноваги, виділення графіту та зміна його морфології. Тому ця стаття присвячена вивченню хімізму реакцій графітизації, що відбуваються в сірому чавуні та ролі кремнію у цих процесах.

Постановка задачі

Вивчали вплив кремнію на морфологію графітової фази в синтетичному чавуні, що виплавляли на шихтових матеріалах підвищеної чистоти зі шкідливими домішками.

Матеріали і методи

В ролі шихтових матеріалів для отримання синтетичного чавуну використовували спеціально підготовлені металеві брикети у вигляді циліндрів, діаметром 30 мм та висотою 20 мм. Такі таблетки отримували на пресі ПГ-100 з 95 % порошку заліза (ПЖР 3.200.28, ГОСТ 9849-86) та 5 % малозольного графіту без зв'язуючого. Плавку проводили у відкритій індукційній печі в алундовому тиглі, діаметром 35 мм та висотою 100 мм. Для доведення складу чавуну за кремнієм використовували кристалічний кремній (Кр1, ГОСТ 2169-69).

Структуру чавуну досліджували на металографічних мікроскопах МІМ-8М, Zeiss Axiovert 200 MAT. Оцінку структури дослідних чавунів виконували за допомогою програми Image J. Мікрорентгеноспектральний аналіз проводили за допомогою електронного растрового мікроскопа SUPRA 40 WDS (Karl Zeiss).

Природу графітових вкраплень, їх мікроструктуру та морфологію вивчали металографічним та петрогра-

фічним методами з додатковим використанням мікроскопів МИН-8 та МБИ-6. Металеву матрицю дослідних чавунів аналізували після обробки 4 % розчином азотної кислоти у спирті.

Експерименти

Після розплавлення шихти і досягнення металом температури 1450 °С у метал фракційно додавали кристалічний кремній. Кількість добавки кремнію становила від 0,5 до 2,5 % за масою, розмір фракції добавки складав 0,5–1,0 мм. Після засвоєння кожної добавки відбирали проби металу за допомогою кварцових трубок діаметром 5 мм. Потім з відібраних заготовок виготовляли шліфи для металографічного аналізу. Заевтектичний склад чавуну вибирався навмисно для дослідження виділення графіту як ведучої фази. Остаточний хімічний склад чавуну (мас. частка, %): 4,59 С; 2,48 Si; 0,04 Mn; 0,012 P; 0,005 S

Результати

На рис. 3 показана макроструктура зламів дослідних чавунів. Як і очікувалось, колір зламу дослідних чавунів зі збільшенням вмісту кремнію змінюється від білого (рис. 3а), половинчастого (рис. 3б) до сірого (рис. 3в). Підтверджується, що присадка кремнію діє так саме, як зменшення швидкості охолодження. При вмісті 1,0 % Si чавун вже повністю кристалізується за стабільною діаграмою і має дрібнозернистий оксамитовий злам (рис. 3в). Але при 2,5 % Si злам стає знову половинчастим (рис. 3г).

Форма вкраплень графіту в дослідних чавунах показана на рис. 4 і 5.

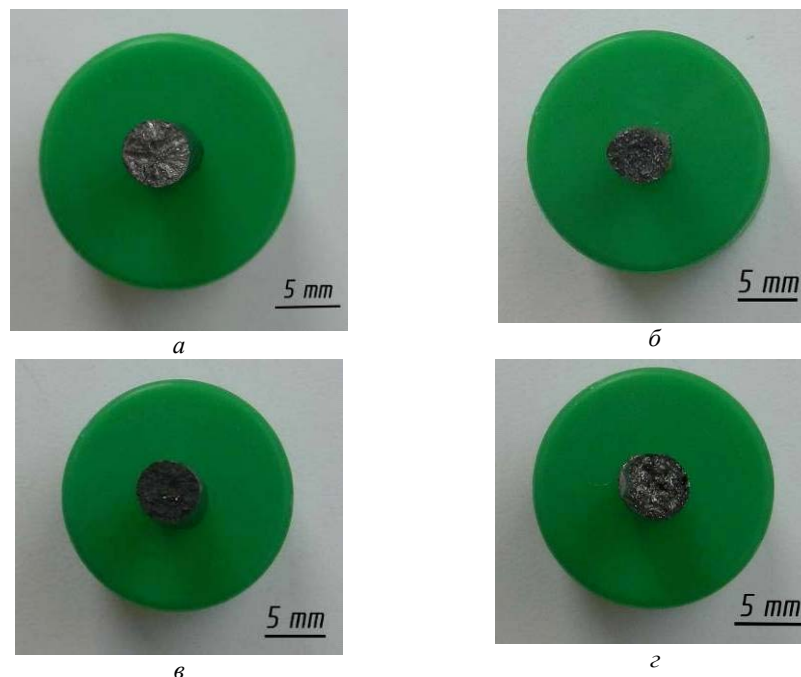


Рис. 3. Макроструктура зламів дослідних чавунів: а – 0,05 % Si; б – 0,5 % Si; в – 1,0 % Si; г – 2,5 % Si

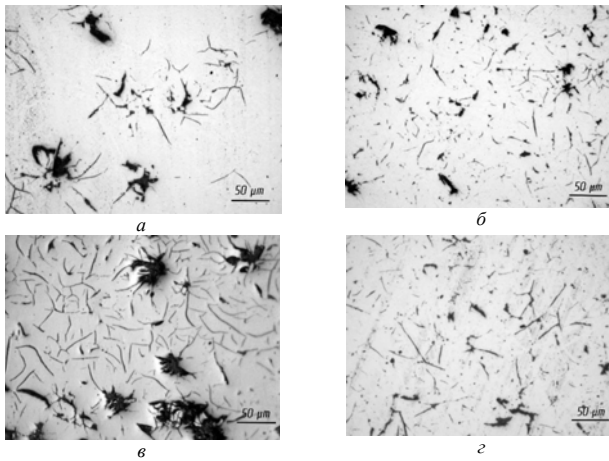


Рис. 4. Графіт у дослідних чавунах: *a* – 0,05 % Si; *б* – 0,5 % Si; *в* – 1,0 % Si; *з* – 2,5 % Si

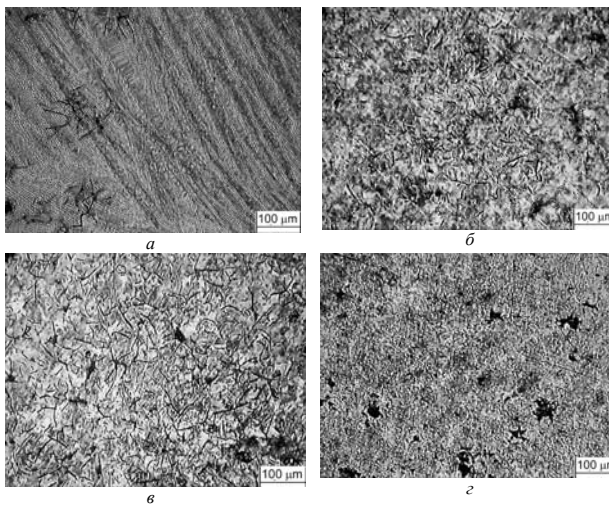


Рис. 5. Мікроструктура дослідних чавунів: *a* – 0,05 % Si; *б* – 0,5 % Si; *в* – 1,0 % Si; *з* – 2,5 % Si

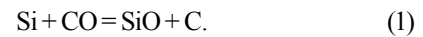
Як видно, морфологія графітових вкраплень суттєво змінюється при збільшенні кількості кремнію у чавуні. У синтетичному чавуні без добавки кремнію (Si менш ніж 0,05 %) вуглець головним чином знаходився у зв'язаному стані – у вигляді цементиту. Зустрічалися лише окремі поодинокі вкраплення первинного графіту у вигляді розеток та прямолінійних пластин (рис. 4*a*). Добавка кремнію до 0,5 % сприяє збільшенню частки графіту. Поряд з первинним графітом з'являється також евтектичний графіт (рис. 4*б*). Найбільша кількість графіту спостерігається в пробах з добавкою кремнію до 1,0 % (рис. 4*в*). Але потім при вмісті кремнію біля 2,5 % кількість графіту на противагу очікуванню, зменшуються (рис. 4*з*).

Металева основа змінюється аналогічно. При збільшенні кількості кремнію спочатку металева основа змінюється з ледебуритної (рис. 5*a*) до перліто-феритної (рис. 5*б, в*), а потім знову утворюються структури, характерні для половинчастих чавунів з наявністю карбідів (рис. 5*з*).

Обговорення

Проведенні дослідження підтвердили головну роль кремнію у процесах графітизації. При введенні кремнію у кількості 0,5–1,0 % проявляється сильний графітизувальний ефект. Кремній добре засвоюється у рідкому чавуні і приводить до збільшення кількості графіту і розмірів його вкраплень, незважаючи на високу швидкість кристалізації. Але при великій кількості добавки кристалічного кремнію (2,5 %) засвоєння його погіршується, ефект графітизації зменшується і кількість графіту стає навіть меншою, ніж було попередньо.

На наш погляд, зміну морфології графітної фази в чавунах треба пов'язувати з поверхневими явищами на межі графіт-розплав. При введенні кремнію у рідкий чавун відбувається взаємодія з киснем окису вуглецю. При цьому утворюється поверхнево-активний монооксид кремнію та графіт:



Утворення монооксиду кремнію виявлялося у промислових чавунах, модифікованих феросиліцієм, що використовували для виробництва виливниць для колісної сталі [16].

Проведеними додатковими рентгеноспектральними дослідженнями встановлено наявність цих елементів у графітовому вкрапленні (рис. 6 та табл. 1).

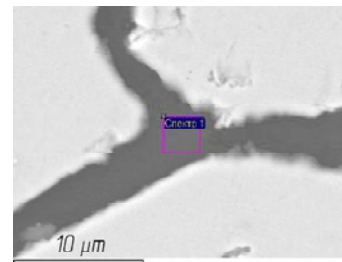


Рис. 6. Місце рентгеноспектрального аналізу

Таблиця 1 – Результати мікрорентгеноспектрального аналізу

Вміст хімічних елементів, масова частка, %				
C	O	Si	Fe	Всього
93,55	4,11	0,05	2,30	100,00

Газоподібний монооксид кремнію сприяє створенню поверхні розділу в розплаві рідкого чавуну, на якій і відкладається вуглець у вигляді графіту. Потім, при охолодженні, газоподібний монооксид кремнію дисоціює за реакцією (2) з утворення оксиду кремнію (IV) та корольків металевого кремнію



При збільшенні кількості добавки кремнію понад 1,0 % засвоєння погіршується. Вірогідно, це пов'язано зі зміною умов кристалізації. Швидкість реакції кремнію з окисом вуглецю зменшується, а інтервал кристалізації, температури ліквідусу, солідусу та евтектичного пере-

творення навпаки збільшуються. Взаємодія кремнію з окисом вуглецю відбувається з утворенням монооксиду кремнію та карбїду кремнію:



Наявність високотемпературного карбїду кремнію збільшувало твердість чавуну, погіршувало здатність до полірування при виготовленні шліфів. Петрографічними дослідженнями встановлені високі показники світлозаломлення ($N_q = 2,697$; $N_p = 2,654$), характерні для високотемпературного карбїду кремнію. Утворенням карбїду кремнію замість графіту приводило до зменшення його кількості та розмірів вкраплень, тобто до зниження ефекту графітизації.

Подальше збільшення кількості SiO також негативно впливає на графітизацію, бо у присутності кисню відбувається його інтенсивне окислення. Утворюються багаті киснем нестехіометричні тверді розчини SiO-SiO₂, які змінюють умови кристалізації чавуну та пригнічують утворення вкраплень графіту.

Тобто для заевтектичних синтетичних чавунів надлишкова добавка кремнію, не тільки не сприяє графітизації, а навпаки, знижує кількість графітної фази, погіршує техніко-економічні показники плавки та властивості литих виробів.

Висновки

Установлено, що графітизувальна здатність кремнію пов'язана з його інтенсивною реакцією з киснем окису вуглецю, що приводить до утворення а чавунах поверхнево-активного монооксиду кремнію, який впливає на морфологію графіту. При збільшенні кількості кремнію у заевтектичному чавуні відбувається підвищення температур ліквідусу, солїдусу, евтектичного перетворення, тобто змінюються умови кристалізації, що може викликати погіршення засвоєння наступних добавок кремнію та призвести до утворення висококремністих силікатів, карбїдів і твердих розчинів Fe-C-Si. У цьому випадку добавка кремнію не сприяє, а навпаки, погіршує графітизацію, а також технологічні і службові властивості чавунів.

Список літератури

1. Справочник по чугуному литью / под ред Н. Г. Гиршовича. – Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1978. – 758 с.
2. Богачев И. Н. Металлография чугуна / И. Н. Богачев. – Свердловськ: Металлургия, 1962. – 392 с.
3. Бунин К. П. Основы металлографии чугуна / К. П. Бунин, Я. Н. Малиночка, Ю. Н. Таран. – М.: Металлургия, 1969. – 414 с.

Иванов В.Г. Влияние кремния на графитизацию заэвтектического синтетического чугуна

Установлено, что добавка до 1,0 % кремния в заэвтектический синтетический чугун (4,5 % C) вызывает интенсивную графитизацию вследствие взаимодействия с окисью углерода и образования в чугунах поверхностно-активной монооксида кремния, влияющей на морфологию графита. При увеличении добавки кремния до 2,5 % меняются условия кристаллизации заэвтектического чугуна, что может вызвать ухудшение усвоения кремния и привести к образованию высококремнистых силикатов, карбидов и сложных твердых

4. Vondrбk V. Metallurgy of cast irons. Out-of-furnace processing of molten cast iron / V. Vondrбk, J. Hampl, A. Hanus. – Ostrava: Technical University of Ostrava, 2014. – 144 p.
5. Писаренко Л. З. Роль кремния как модификатора чугуна / Писаренко Л. З. // Литейное производство. – 2000. – № 5. – 24 с.
6. Новое в теории графитизации. Инокулирующее модифицирование чугуна / А. А. Жуков, И. В. Дыбенко, Э. Ф. Абдулаев, А. В. Афонаскин // Материаловедение и термическая обработка металлов. – 1989. – № 2. – С. 11 – 18.
7. К вопросу о роли кремния как модификатора чугуна / Г. М. Кимстач, Б. М. Драпкин, Д. А. Уртаев, И. Г. Кимстач // Литейное производство. – 2002. – № 7. – С. 12–13.
8. Redistribution and Effect of Various Elements on the Morphology of Primary Graphite in Cast Iron / J. Lacaze, N. Valle, K. Theuwissen et al. // Advances in Materials Science and Engineering. – 2013. – P. 1–9.
9. Edalati K. Influence of inoculant and/or SiC addition on characteristics of grey cast iron / K. Edalati, F. Akhlaghi, M. Nili-Ahmadabadi // International Journal of Cast Metals Research. – 2004. – Vol. 17. – № 3. – С. 147–151.
10. Кульбовский И. К. Влияние наследственности шихты на формирование центров кристаллизации графита в расплаве промышленного чугуна / И. К. Кульбовский, А. Н. Поддубный, Р. А. Богданов // Вестник Брянского государственного технического университета. – 2008. – № 2(18). – С. 5–11.
11. Марукович Е. И. Механизм графитообразования в расплаве / Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Дозмаров В. В. // Литейное производство. – 1999. – № 9. – С. 30–31.
12. A new approach to graphite nucleation mechanism in gray irons / I. Riposan, M. Chisamera, S. Stan, T. Skaland // Proceedings of the AFS Cast Iron Inoculation Conference. Illinois, EEUU. – 2005. – P. 31–41.
13. Complex (Mn, X) S compounds-major sites for graphite nucleation in grey cast iron / I. Riposan, M. Chisamera, S. Stan, D. White // China Foundry. – 2009. – № 6(4). – P. 352–358.
14. Sommerfeld A. Theory of graphite nucleation in lamellar graphite cast iron / A. Sommerfeld, B. Tonn // International Journal of Metalcasting. – 2009. – №3 (4). – P. 39–47.
15. Effect of various dopant elements on primary graphite growth / N. Valle, K. Theuwissen, J. Sertucha, J. Lacaze // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2012. – Vol. 27. – N1. – P. 12–26.
16. Причины низкой эксплуатационной стойкости изложниц из модифицированного чугуна / В. Г. Иванов, В. П. Пирожкова, В. В. Лунев, Н. М. Бурова // Теория и практика металлургии. – 2006. – № 1–2. – С. 13–20.

Одержано 25.04.2017

растворов Fe-C-Si. В этом случае добавка кремния не способствует, а наоборот, ухудшает графитизацию и, как следствие, технологические и служебные свойства серых чугунов.

Ключевые слова: *графитизация, кремний, заэвтектический чугун, монооксид кремния, силикаты.*

Ivanov V. Influence of silicon on graphitization of hypereutectic synthetic cast-iron

It has been established that the addition of up to 1.0 % of silicon to hypereutectic synthetic iron (4.5 % C) causes intense graphitization due to interaction with carbon monoxide and the formation of surface-active silicon monoxide in cast iron, which affects the morphology of graphite. The silicon additive increasing up to 2.5 %, the crystallization conditions of the hypereutectic cast iron change, which can lead to deteriorated absorption of silicon and to the formation of high-silica silicates, carbides and complex solid solutions of Fe-C-Si. In this case the addition of silicon does not contribute, but on the contrary, worsens the graphitization and, as a consequence, the technological and service properties of gray cast irons.

Key words: *graphitization, silicon, hypereutectic cast-iron, monoxide silicon, silicates.*
