



Е. И. МАРУКОВИЧ, В. Ю. СТЕЦЕНКО, А. Г. СОЛОВЕЙ,
ИТМ НАН Беларуси

РОЛЬ АЛЮМИНИЯ, КРЕМНИЯ И ИХ ОКСИДОВ В ПРОЦЕССЕ ГРАФИТИЗИРУЮЩЕГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЧУГУНОВ

УДК 621. 74: 669.14

При графитизирующей обработке жидкого чугуна алюминием, кремнием или их сплавами в расплаве образуется множество неметаллических включений, в основном оксидов. Принято считать, что они в основном являются центрами гетерогенного образования графитных зародышей. Это положение априорно и требует экспериментальных доказательств, несмотря на то что $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и SiO_2 (β -кварц) имеют, как и графит, гексагональные кристаллические решетки. Но по их параметрам они не соответствуют принципу размерного соответствия [1, 2]. Есть сведения, что Al_2O_3 , SiO_2 и чистый кремний не обладают графитизирующими способностями [3–7]. При этом оксид алюминия, соединяясь с оксидами магния и кальция, образует легко коагулирующую эвтектику, которая быстро удаляется из расплава и поэтому не участвует в процессе графитообразования [4]. Для определения роли Al, Si и их оксидов в процессе графитизирующего модифицирования нами были проведены специальные эксперименты с использованием следующих модификаторов: Si (чистый, полупроводниковый кремний); Al (технически чистый алюминий); SiO_2 и Al_2O_3 (порошки дисперсностью 1–5 мкм).

В индукционной печи ИСТ-016 с кислой футеровкой был приготовлен расплав на основе передельного чугуна. Жидкий металл имел следующий химический состав, %: углерод – 3,4; кремний – 1,1; марганец – 0,6. Расплав перегревали до 1550°C , охлаждали до 1480°C и порционно обрабатывали в ковше модификаторами 1–4 (см таблицу). В процентах указана доля вещества от массы металла в ковше.

После интенсивного перемешивания модифицированный расплав немедленно разливали в песчано-глинистые цилиндрические формы с внутренним диаметром 20 мм. Оставшийся металл доводили по кремнию до 1,4% лигатурой ФС45, перегревали до 1550°C , охлаждали до 1480°C и снова порционно обрабатывали в 5-килограммовом ковше модификаторами 6–9 (см таблицу). После интенсивного перемешивания расплав раз-

It is shown silicium and aluminium play the main role in the graphitizing inoculation process, not their oxides.

ливали в указанные выше формы. Для сравнительного анализа использовали и немодифицированный чугун. Из средней части полученных заготовок вырезали шлифы и анализировали их структуру с помощью оптического микроскопа "Neophot-2". Результаты металлографического анализа приведены в таблице.

Микроструктура модифицированных отливок

Номер модификатора	Модификатор	Микроструктура отливок
1	0,4% Si	П(Ф0), ПГф1, ПГд45
2	0,4%Si+0,2%SiO ₂	П(Ф0), ПГф1, ПГд45
3	0,4%Si+0,2%Al ₂ O ₃	П(Ф0), ПГф1, ПГд45
4	0,4%Si+0,1%Al	П90(Ф10), ПГф1, ПГд25, ПГф7, ПГф8, ВГф2
5	Отсутствовал	П(Ф0)+Ледебурит (отбел)
6	0,2%SiO ₂	П(Ф0)+Ледебурит (отбел)
7	0,2%Al ₂ O ₃	П(Ф0)+Ледебурит (отбел)
8	0,1%SiO ₂ +0,1%Al ₂ O ₃	П(Ф0)+Ледебурит (отбел)
9	0,1%Al	П90(Ф10), ПГф1, ПГф7, ПГф8, ВГф2

Было установлено, что перегретый немодифицированный чугун с содержанием кремния 1,4% затвердевал в песчано-глинистой форме по метастабильному механизму (см. таблицу). Следовательно, в исходном расплаве центры зародышеобразования графита были дезактивированы, имели размер менее критического. Экспериментально, методом растровой электронной микроскопии, было показано, что центрами колоний пластинчатого графита являются кристаллиты размером в несколько микрон [8]. Порошки SiO_2 и Al_2O_3 не смачиваются расплавом чугуна. Поэтому, диспергируясь в нем, распределяясь по всему объему, микрочастицы оксида кремния и оксида алюминия должны участвовать в процессе зародышеобразования графита. Но эксперимент показал, что введение в расплав микрочастиц Al_2O_3 и SiO_2 не вызывает графитизации чугуна, поскольку он затвердевает белым (см. таблицу). Следовательно,

принцип структурного и размерного соответствия Данково-Конобеевского в отношении кристаллических решеток графита и неметаллических включений соблюдается. Исходя из этого, следует полагать, что оксиды кремния и алюминия не могут быть непосредственно центрами гетерогенного зародышеобразования графита.

Проведенные эксперименты показали, что микрочастицы Al_2O_3 и SiO_2 , введенные в расплав чугуна раздельно либо вместе в количествах 0,2%, на процесс зарождения графита при графитизирующем модифицировании не влияют. Установлено, что технически чистый Al при модифицировании дает значительный графитизирующий эффект (см. таблицу). Но в отличие от кремния алюминий способствует образованию мелкого пластинчатого, розеточного, точечного и вермикулярного графитов. Следовательно, по сравнению с кремнием алюминий увеличивает переохлаждение при кристаллизации графита и эвтектической реакции.

Роль кремния и алюминия в процессе графитизирующего модифицирования можно объяснить с помощью коагуляционно-кристаллизационного механизма графитообразования в расплаве чугуна [1]. Кремний является раскисляющим элементом. Поэтому, растворяясь в чугуне, он способствует десорбции кислорода с поверхности ультрамикроскопических частиц графита. Благодаря этому они коагулируют в зародыши сверхкритического размера и имеют возможность расти в жидком чугуне в условиях повышенной термодинамической активности углерода.

Алюминий по сравнению с кремнием является более активным раскисляющим элементом. Растворяясь в чугуне, Al будет способствовать более интенсивной коагуляции ультрамикроскопических частиц графита в графитные зародыши сверхкритических размеров. Они также могут расти в расплаве чугуна, поскольку алюминий повышает термодинамическую активность углерода в процессе модифицирования. Количество образованных зародышей графита будет зависеть от активности растворенного элемента-раскислителя. Для каждого из них существует критическая концентрация, при превышении которой вследствие преобладания коагуляционного эффекта количество зародышей графита начнет уменьшаться. Это приведет к

тому, что при постоянной скорости охлаждения переохлаждение при кристаллизации графита начнет увеличиваться, а его морфология — изменяться от пластинчатой до вермикулярной. Для алюминия эта критическая концентрация не превышает 0,1% (см. таблицу).

Известно, что графитизирующую активность кремния увеличивает Ca и Ba [6, 7]. Свободная энергия образования их оксидов составляет при 1400 К — 490,5 и — 425,0 кДж/моль соответственно [2]. Это превышает аналогичную величину для SiO_2 , которая при 1400 К составляет — 628,4 кДж/моль [2]. Но, несмотря на это, по графитизирующей способности кремний уступает Ca и Ba, вследствие того что последние не растворяются в жидком чугуне, а следовательно, их термодинамические активности выше. В сплаве с кремнием роль более активных раскислителей (Al, Ca, Ba) при графитизирующем модифицировании будет сводиться в основном к коагуляции ультрамикроскопических частиц в зародыши сверхкритического размера, а роль кремния — к обеспечению условий их роста путем повышения термодинамической активности углерода.

Таким образом, экспериментально установлено, что основное влияние на эффективность графитизирующего модифицирования чугунов оказывают кремний и алюминий, а не их оксиды, которые в процессе зародышеобразования графита участие не принимают.

Литература

1. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Дозмаров В. В. Механизм графитообразования в расплаве чугуна // Литейное производство. 1999. № 9. С. 30—31.
2. Физико-химические свойства окислов: Справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978.
3. Худокормов Д. Н. Роль примесей в процессе графитизации чугунов. Мн.: Наука и техника, 1968.
4. Комаров О. С. Формирование структуры чугуновых отливок. Мн.: Наука и техника, 1977.
5. Кульбовский Н. А. Связь структуры отливок со строением расплава чугуна // Литейное производство. 1986. № 10. С. 4—7.
6. Левченко Ю. П. Механизм графитизирующего модифицирования чугуна // Литейное производство. 1989. № 12. С. 4—6.
7. Худокормов Д. Н. Производство отливок из чугуна. Мн.: Выш. шк., 1987.
8. Шебагинов М. П., Абраменко Ю. Е., Бех Н. И. Высокопрочные чугуны в автомобилестроении. М.: Машиностроение, 1988.