



УДК 669.154

Поступила 14.06.2017

НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЛАВКИ И ЛИТЬЯ ЧУГУНА С ШАРОВИДНЫМ ГРАФИТОМ

NANOSTRUCTURAL PROCESSES OF MELTING AND MOULDING OF CAST IRON WITH GLOBULAR GRAPHITE

Е. И. МАРУКОВИЧ, В. Ю. СТЕЦЕНКО, Институт технологии металлов НАН Беларуси, г. Могилев, Беларусь, ул. Бялыницкого-Бурули, 11. E-mail: lms@itm.by

E. I. MARUKOVICH, V. Yu. STETSENKO, Institute of Technology of Metals of National Academy of Sciences of Belarus, Mogilev, Belarus, 11, Bialynitskogo-Biruli str. E-mail: lms@itm.by

Показано, что плавление и литье чугуна с шаровидным графитом являются сложными физико-химическими наноструктурными процессами. В них главную роль играют центры кристаллизации дендритов графита, нанокристаллы графита, растворенный и адсорбированный кислород. Роль модифицирующей лигатуры FeSiMg сводится в основном к существенному снижению концентрации адсорбированного кислорода и обогащению расплава центрами кристаллизации дендритов графита.

It is shown that melting and molding of cast iron with globular graphite are complex physical and chemical nanostructural processes. The major role in these processes is played by the centers of crystallization of dendrites of graphite, graphite nanocrystals, the dissolved and adsorbed oxygen. The role of the modifying ligature of FeSiMg is reduced generally to essential decrease of concentration of the adsorbed oxygen and an enrichment of fusion by the centers of crystallization of graphite dendrites.

Ключевые слова. Чугун с шаровидным графитом, плавка, литье, модифицирование, нанокристаллы, центры кристаллизации, дендриты аустенита, дендриты графита, адсорбированный кислород.

Keywords. Cast iron with globular graphite, melting, molding, modifying, nanocrystals, the centers of crystallization, austenite dendrites, graphite dendrites, the adsorbed oxygen.

Чугун с шаровидным графитом (ЧШГ) обладает высокими механическими свойствами. Основным недостатком ЧШГ является его высокая склонность к отбелу в литом состоянии. Этому способствует главный графитосфероидизирующий элемент магний. Для устранения отбела в отливках ЧШГ расплав чугуна при температуре 1400–1450 °С обрабатывают модифицирующей лигатурой ФСМг, которая имеет следующий химический состав: кремний – 44–48%; магний – 5–15; кальций – 1,0–2,5%; остальное – железо [1]. Лигатура ФСМг состоит из кристаллов кремния и интерметаллидов [2]. Последние при расплавлении и растворении в расплаве чугуна распадаются на кремний, магний и кальций, которые вступают в реакцию с растворенным кислородом и серой. Особую активность проявляет магний. Считается, что это поверхностно-активный элемент, который, адсорбируясь на зародышах графита, заставляет их расти сферическими кристаллами. Предложены различные механизмы роста сферолитов. Однако установлено, что магний не понижает, а повышает удельную межфазную поверхностную энергию на границе «графит–расплав» [3]. Поэтому атомы магния не могут проявлять адсорбционных способностей по отношению к зародышам графита. Также установлено, что так называемый шаровидный графит является не сплошным кристаллом, а сильно разветвленным шаровидным дендритом с секторально-слоистым строением [4,5]. Кроме того, с точки зрения общепринятой (классической) теории модифицирования не ясно, какое неметаллическое включение являлось центром кристаллизации (ЦК) графита. Установлено, что кристаллические решетки оксидов и сульфидов Mg, Ca, Si и графита не удовлетворяют принципу структурно-размерного соответствия Данкова-Конобеевского [6]. Поэтому с точки зрения общепринятой (классической) теории модифицирования не ясен механизм воздействия модифицирующей лигатуры ФСМг на микроструктуру чугуна.

Теория модифицирования сплавов должна исходить из теории жидкого состояния. В настоящее время она слабо разработана и достаточно противоречива. Современные представления о металлической жидкости основаны на том, что расплав – однофазная жидкость, состоящая из атомов. Кроме того, они по непонятному (случайному) механизму периодически и с очень высокой частотой образуют достаточно сложные упорядоченные области – кластеры. Их строение очень близко к структурам кристаллических фаз сплава. Считают, что время жизни кластеров составляет 10^{-10} – 10^{-11} с [7]. Такие крайне нестабильные структурные образования не могут иметь межфазной границы раздела «кластер–расплав» и быть ЦК фаз. Поэтому классические представления о модифицировании не могут объяснить механизм воздействия лигатуры ФСМг на процессы кристаллизации чугуна с шаровидным графитом.

Чтобы понять процессы, происходящие при затвердевании сплавов, необходимо знать, что происходило до их кристаллизации. Для этого автор предлагает считать расплав, состоящим в основном из термодинамически стабильных (равновесных) нанокристаллов фаз и бесструктурных атомизированных зон. В пользу таких представлений (теории) о структуре расплавов предоставляются следующие аргументы.

1. Между жидким и твердым кристаллическими состояниями должна быть наследственная структурная связь. Это означает, что в расплаве должны стабильно существовать как минимум, элементарные кристаллические ячейки фаз.

2. Из результатов по центрифугированию жидких бинарных сплавов следует, что в расплаве существуют упорядоченные зоны (нанокристаллы) фаз с радиусом 2–5 нм [8].

3. Процессы адсорбции, связанные с газонасыщением расплава, его дегазацией и действием поверхностно-активных элементов, требуют стабильных межфазных границ раздела.

4. Для обеспечения принципа структурно-размерного соответствия Данкова-Конобеевского необходимо, чтобы при кристаллизации существовали ЦК, состоящие из нанокристаллов фаз.

5. Правило фаз с учетом лапласовского давления доказывает, что расплав металла должен состоять из двух равновесных фаз: нанокристаллов и разупорядоченных зон [9].

6. Термодинамика и кинетика формирования дендритов фаз при высоких скоростях затвердевания сплавов требует, чтобы основными строительными структурными элементами процесса кристаллизации были не атомы, а нанокристаллы фаз.

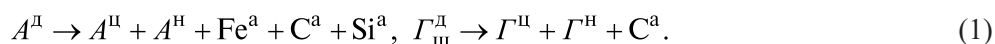
7. Прямые дифракционные исследования и эксперименты по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей и нейтронов доказывают, что в расплавах довольно долго (стабильно) существуют кристаллические наноструктурные образования фаз (нанокристаллы) [7].

8. Высокая устойчивость нанокристаллов фаз в расплаве кинетически обеспечивается за счет относительно низких значений удельной межфазной поверхностной энергии. Ее значение для нанокристаллов Fe дисперсностью 3,6 нм составляет $0,64 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$ [9].

9. Установлено, что при плавлении металлов может атомизироваться в среднем только 3% ионов [9]. В результате уменьшается количество свободных электронов, что ослабляет металлическую связь. Это приводит к тому, что микрокристаллы распадаются на нанокристаллы и образуются бесструктурные атомизированные зоны. Они обеспечивают расплаву высокие реологические свойства.

10. При плавлении металлов их коэффициенты диффузии (самодиффузии) скачкообразно увеличиваются в 1000–10 000 раз [8]. Соответственно во столько же раз возрастают потоки веществ. Это свидетельствует о том, что в расплавах происходит кооперативный, нанокристаллический перенос веществ, а основными структурными единицами являются не атомы, а нанокристаллы.

Исходя из того, что расплавы в основном состоят из нанокристаллов фаз и бесструктурных атомизированных зон, можно исследовать и понять процессы плавки и литья ЧШГ. Его плавка включает расплавление сплава и перегрев расплава, а литье – процессы модифицирования и кристаллизации фаз. Рентгенодифракционным методом было установлено, что расплав чугуна состоит из двух областей. Первая – со строением аустенита, а вторая – со структурой цементита [10]. При плавлении ЧШГ происходит распад дендритов аустенита (A^D) на их центры кристаллизации (A^U), нанокристаллы (A^H), атомы железа (Fe^a), углерода (C^a) и кремния (Si^a). Также происходит распад шаровидных графитных дендритов (Γ_{III}^D) на их центры кристаллизации (Γ^U), нанокристаллы (Γ^H), атомы углерода (C^a) по следующим реакциям:



В основном (более 90%) это A^H и Γ^H . Кроме того, нанокристаллы аустенита и графита вступают в реакцию и образуют нанокристаллы цементита:



При перегреве расплава чугуна и его взаимодействии с парами воды ($H_2O(g)$) воздушной атмосферы происходит следующая реакция:



Растворенный кислород диффундирует в бесструктурные зоны расплава, а затем адсорбируется в первую очередь на ЦК дендритов аустенита и графита. При достижении определенной концентрации адсорбированного кислорода A^H и Γ^H распадаются по эффекту Ребиндера на m и n более мелких нанокристаллов аустенита и графита по следующим реакциям:



В результате концентрации A^H и Γ^H в расплаве уменьшаются и структура отливок становится крупнокристаллической. При эвтектической кристаллизации чугуна происходит реакция



в том случае, если существует достаточное количество Γ^H , в противном случае получается эвтектика из аустенита и цементита (ледебурита). Повышенная в чугуне (более 2%) концентрация кремния способствует снижению растворенного, а следовательно, адсорбированного кислорода. В результате активизируются процессы коагуляции нанокристаллов аустенита и графита в их ЦК по следующим реакциям:



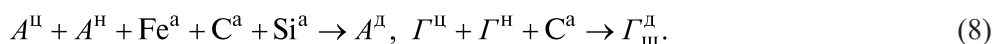
Реакция (6) активизирует реакцию (5). В результате увеличивается количество Γ^H , а следовательно, возрастает концентрация Γ^H , что существенно ускоряет ход реакции (5) и приводит к получению аустенитно-графитной эвтектики. Распаду цементита при эвтектической кристаллизации способствует снижение скорости затвердевания чугуна.

Известно, что температура кипения магния намного ниже температуры жидкого чугуна. В его расплаве магний не растворяется, поэтому он находится в атомарном газообразном состоянии и имеет максимальную термодинамическую активность. Поэтому магний является самым сильным раскислителем чугуна в отличие от кремния и алюминия, которые находятся в растворе. При взаимодействии атомарного магния (Mg^a) с перегретым чугунным расплавом происходит реакция



которая сопровождается активным барботажем всей ванны расплава, что значительно ускоряет кинетику процесса раскисления и уменьшает концентрацию кислорода в жидком чугуне. Известно, что при относительно малом количестве магний способствует течению реакции (5), т. е. является графитизирующим модификатором [6]. Это объясняется его раскисляющей способностью на уровне кремния. При относительно большом количестве магний вызывает отбел чугуна. Это объясняется тем, что раскисляющая способность магния зависит от его вводимой массы. Если она относительно велика, то концентрация растворенного кислорода существенно снижается. Это приводит к значительному уменьшению концентрации адсорбированного кислорода, что заметно повысит интенсивность коагуляции нанокристаллов аустенита и графита и вызовет укрупнение A^H и Γ^H и снижение их концентраций в расплаве при эвтектической кристаллизации. Для получения отливок из ЧШГ необходимо, чтобы при кристаллизации чугуна была достаточная концентрация ЦК графитных дендритов и обеспечивалась их высокая разветвленность. Последнее условие выполняется при очень низкой концентрации растворенного кислорода, что обеспечивается достаточным количеством магния. Установлено, что для получения шаровидных графитных дендритов, нужно, чтобы концентрация растворенного кислорода в расплаве чугуна составляла не более 0,0016–0,0018%, при остаточном содержании магния 0,04% [11]. Разветвленность графитных дендритов зависит от концентрации адсорбированных, а следовательно, растворенных кислорода и серы. Так, если $[O] = 0,0074\%$, то в структуре преобладает не шаровидный, а пластинчатый графит, т. е. слабо-разветвленный графитный дендрит [11]. Методом локальной оже-спектроскопии установлено, что в прилегающих к шаровидному графиту областях сера отсутствует, а интенсивность обогащения кислородом значительно ниже, чем в аналогичных областях вблизи пластинчатого графита [12]. Высокая концентра-

ция $\Gamma^{\text{ч}}$ в расплаве перед эвтектической кристаллизацией чугуна обеспечивается процессом растворения лигатуры с большим содержанием кремния. При этом происходит локальное повышение концентрации кремния, что создает условия для формирования в расплаве кристаллов первичного графита. При их последующем распаде в условиях пониженного содержания кислорода образуется большое количество ЦК графитных дендритов. Все эти условия для эвтектической кристаллизации шаровидного графита обеспечивает лигатура ФСМг. При этом происходят следующие реакции:



Таким образом, плавка и литье ЧШГ являются сложными физико-химическими наноструктурными процессами, в которых определяющую роль играют центры кристаллизации дендритов графита, его нанокристаллы, растворенный и адсорбированный кислород.

Литература

1. **Справочник** по чугунному литью / Под ред. Н. Г. Гиршовича. Л.: Машиностроение, 1978.
2. **Диаграммы** состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: Справ. М.: Metallurgia, 1986.
3. **Неижко И. Г.** Графитизация и свойства чугуна. Киев: Наукова думка, 1989.
4. **Захарченко Э. В., Левченко Ю. Н., Горенко В. Г., Вареник П. А.** Отливки из чугуна с шаровидным и вермикулярным графитом. Киев: Наукова думка, 1986.
5. **Стеценко В. Ю.** Дендритная кристаллизация чугуна // *Литье и металлургия*. 2015. № 1. С. 58–61.
6. **Марукович Е. И., Стеценко В. Ю.** Модифицирование сплавов. Минск: Беларуская навука, 2009.
7. **Бродова И. Г., Попель П. С., Барбин Н. М., Ватолин Н. А.** Исходные расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005.
8. **Ершов Г. С., Черняков В. А.** Строение и свойства жидких и твердых металлов. М.: Metallurgia, 1978.
9. **Стеценко В. Ю.** Кластеры в жидких металлах – стабильные нанокристаллы // *Литье и металлургия*. 2015. № 2. С. 33–35.
10. **Залкин В. М.** О состоянии углерода в жидком чугуне // *Литейное производство*. 2002. № 3. С. 2–5.
11. **Сиротинский П. С.** Роль остаточного содержания элементов-сфероидизаторов графита при длительной изотермической выдержке жидкого модифицированного чугуна // *Литейное производство*. 1973. № 11. С. 27–31.
12. **Суменкова В. В., Ткачук И. В.** Микрораспределение модификаторов и примесей в чугуне // *Литейное производство*. 1994. № 2. С. 8–9.

References

1. ***Spravochnik po chugunnomu lityu*** [Reference book on an iron casting]. Leningrad, Mashinostroenie Publ., 1978.
2. ***Diagrammy sostoyaniya dvojnyh i mnogokomponentnyh sistem na osnove zheleza. Spravochnik*** [Charts of a condition of double and multicomponent systems on the basis of iron. Reference book]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986.
3. **Neizhko I. G.** *Grafitizatsiya i svoystva chuguna* [Graphitization and properties of cast iron]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1989.
4. **Zaharchenko E. V., Levchenko Y. N., Gorenko V. G., Varenik P. A.** *Otlivki iz chuguna s sharovidnym i vermikulyarnym grafitom* [Castings from cast iron with spherical and vermikulyarny graphite]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1986.
5. **Stetsenko V. Yu.** Dendritnaya kristallizatsiya chuguna [Dendritic crystallization of cast iron]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2015, no. 1, pp. 58–61.
6. **Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu.** *Modifitsirovanie splavov* [Modifying of alloys]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2009.
7. **Brodova I. G., Popel P. S., Barbin N. M., Vatin N. A.** *Iskhodnye rasplavy kak osnova formirovaniya struktury i svoystv alyuminievykh splavov* [Initial fusions as basis of formation of structure and properties of aluminum alloys]. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 2005.
8. **Ershov G. S., Chernyakov V. A.** *Stroenie i svoystva zhidkih i tverdykh metallov* [Structure and properties of liquid and solid metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978.
9. **Stetsenko V. Yu.** Klasteriy v zhidkih metallah – stabilnye nanokristally [Clusters in liquid metals – stable nanocrystals]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2015, no. 2, pp. 33–35.
10. **Zalkin V. M.** O sostoyanii ugleroda v zhidkom chugune [About a condition of carbon in liquid cast iron]. *Litejnoe proizvodstvo = Foundry*, 2002, no. 3, pp. 2–5.
11. **Sirotsinskiy P. S.** Rol ostatochnogo soderzhaniya ehlementov-sferoidizatorov grafitu pri dlitelnoj izotermicheskoy vyderzhke zhidkogo modifitsirovannogo chuguna [Role of the residual maintenance of elements-sferoidizatorov of graphite at long isothermal endurance of the liquid modified cast iron]. *Litejnoe proizvodstvo = Foundry*, 1973, no. 11, pp. 27–31.
12. **Sumenkova V. V., Tkachuk I. V.** Mikroraspreделение modifikatorov i primesej v chugune [Microdistribution of modifiers and impurity in cast iron]. *Litejnoe proizvodstvo = Foundry*, 1994, no. 2, pp. 8–9.