

УДК 621.74.02:
669.131.7

**A.M. Galushko,
S.P. Korolyov,
M.S. Korolyov,
E.V. Panfilov**

Аннотация

The Summary

Механизм формоизменения графита в чугунах и кремния в силуминах

Mechanism of graphite forming in cast iron and silicon forming in silumin

А.М. Галушко, С.П. Королев (НПП ОДО «Эвтектика», г. Минск), М.С. Королев (БНТУ, г. Минск), Э.В. Панфилов (ОАО «КАМАЗ-Металлургия»)

Статья посвящается 85-летию учителя, педагога, выдающегося ученого, профессора, доктора технических наук, основателя кафедры «Литейное производство черных и цветных металлов» Белорусского национального технического университета Дмитрия Николаевича Худокормова.

Ключевые слова

Кристаллизация, графит, кремний, чугун, силумин, расплав, металлическая основа, полупроводниковая фаза.

In the article authors has analysed the mutual conformity of graphite and silicon crystallizing and has researched the influence of modifiers on cast iron and silumin crystalline structure.

Key words

Crystallization, graphite, silicon, cast iron, silumin, melt, metallic base, semiconducting phase.

Высококачественные чугуны и Al-сплавы находят все более широкое применение в различных областях народного хозяйства. Это обусловлено тенденцией снижения металлоемкости не только в авиа- и автомобилестроении, но и в транспортном машиностроении, промышленном и гражданском строительстве. Среди литейных сплавов наибольшее распространение получили чугуны и силумины благодаря высоким технологическим свойствам и удовлетворительным служебным характеристикам.

Определяющая роль здесь, безусловно, принадлежит эвтектике. Появившаяся возможность управления формообразованием графита в чугунах и кремния в силуминах делает эти материалы незаменимыми во многих отраслях промышленности. Благодаря многочисленным исследованиям разработан высокопрочный чугун, модифицированный магнием и рядом РЗМ (церий, иттрий, лантан и др.), а также силумин с добавкой Na. Все большее распространение на практике находит чугун с

вермикулярным графитом (ЧВГ). Очевидно, что назрела необходимость рассмотрения процессов формоизменения как графита, так и кремния в рамках единого подхода, что будет способствовать созданию теоретических основ этого чрезвычайно важного явления.

На первой стадии исследования механизма сферолитной кристаллизации графита, которая была начата в 50-е гг. прошлого столетия, не было необходимого объема экспериментального материала для достоверной оценки этого сложного явления, что послужило основной причиной появления многочисленных гипотез. В настоящее время арсенал надежно проверенных экспериментальных результатов существенно расширился. Однако и сегодня не всегда находят объяснение следующие вопросы:

- возможность сферолитной кристаллизации графита как в жидком, жидкотвердом, так и в твердом чугуне;
- сфероидизирующее действие серы, демодификатора при получении высокопрочного чугуна с помощью

присадки элементов – активных дисульфураторов;

- необходимые условия формирования шаровидного графита (ШГ) при отсутствии специальных модификаторов;

- причины, разделяющие элементы-глобуляризаторы на сильно- и слабодействующие.

Создание теоретических основ этого процесса необходимо начинать с поиска аналогов в системах, не связанных с графитизацией. Известно, что для получения модифицированной структуры эвтектики силуминов в сплав вводят микродобавки натрия или калия, элементов I гр. таблицы Д.И. Менделеева. Наиболее сильный эффект в силуминах дают присадки Na.

На основании накопленного опыта и собственных исследований проведен анализ закономерностей для графита и кремния, имеющих общий характер. Понимание этой взаимосвязи должно способствовать более глубокому осмыслению процесса их формоизменения при кристаллизации в сплавах.

Кремний и углерод входят в IV гр. Периодической системы элементов и являются собственными полупроводниками, для которых присущ ковалентный характер связи. Изучение кристалломорфологии графита и кремния позволило выявить следующее.

Углерод в виде графита имеет слоистую решетку. Все атомы углерода находятся здесь в состоянии sp^2 -гибридизации: каждый из них образует три ковалентные σ -связи с соседними атомами. В образовании σ -связи участвуют три электрона каждого атома углерода. Четвертый электрон внешнего слоя занимает $2p$ -орбиталь, не участвующую в гибридизации. Такие негибридные электронные облака атомов углерода ориентированы перпендикулярно плоскости слоя и, перекрываясь друг с другом, образуют делокализованные π -связи. Соседние слои атомов углерода в кристалле графита

находятся на довольно большом расстоянии друг от друга и связаны между собой, в основном, силами Ван-дер-Ваальса.

Кремний относится к гексаоктаэдрическому классу, и преимущественная форма его роста представляет октаэдр, ограниченный совокупностью плоскостей {111}. В данном направлении характерна ковалентная химическая связь между атомами. Эти плоскости имеют «шиферную» структуру, во многом напоминающую базисную плоскость графита в сером чугуне. Слоистая структура Si обусловлена его кристаллохимическими особенностями. Атомы Si, находящиеся в центре и вершинах тетраэдрической элементарной ячейки, образуют жесткую систему sp -гибридных связей. При этом 75% всех связей локализовано внутри гофрированных атомных слоев, совпадающих с плоскостью {111}. Известно, что в технологии полупроводников при определенных условиях выращивания кремния наблюдается рост его кристаллов в длину. Таким образом, анализ кристалломорфологии графита и кремния в изолированном состоянии определяет общие закономерности их кристаллизации в сплавах.

Наиболее объемно изучены процессы кристаллизации графита

в чугунах и кремния в силуминах. Бесспорным является факт кристаллических выделений этих элементов как структурных составляющих сплавов в пластинчатой форме. Общие закономерности наблюдаются при кристаллизации эвтектики Fe-Si-C и Al-Si. Характерная особенность эвтектической кристаллизации – образование эвтектических колоний, растущих из одного центра и имеющих кустоподобную или розеточную форму. По изменению направленности отдельных «кустов» можно определить границы зерен-колоний эвтектики. Отдельное зерно эвтектики формируется из одного центра. Ведущую роль при кристаллизации выполняет более тугоплавкий элемент (графит, кремний).

Графит также склонен к сфероидальной кристаллизации при очень глубоком переохлаждении жидкого чугуна, однако число включений ШГ очень мало, так как основная доля углерода связывается в цементит. Во всех других случаях включения ШГ обязаны своим происхождением модифицирующим добавкам. Увеличение глубины переохлаждения жидкого чугуна, также как замедленное формирование графитного включения в твердом чугуне (отжиг), усиливает эффект модифицирования.

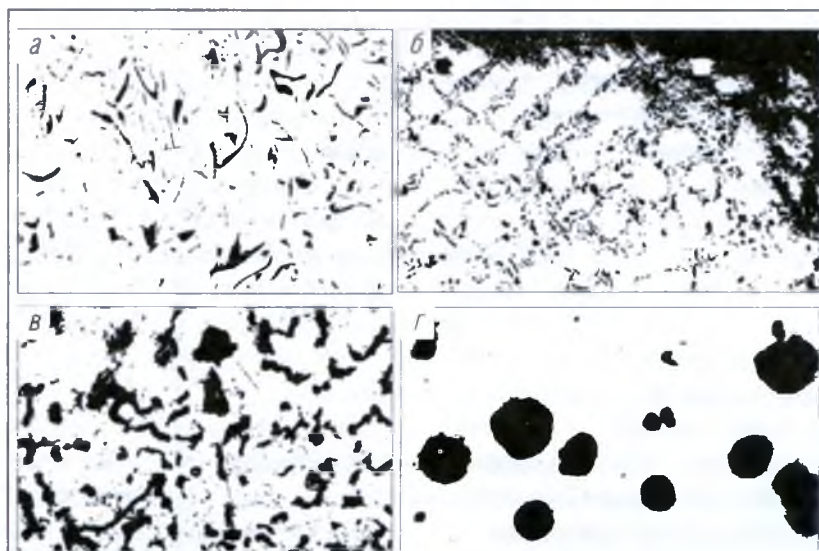


Рис. 1. Морфология графита в чугуне: пластинчатый (а), междендритный (б), вермикулярный (в), шаровидный (г), $\times 100$

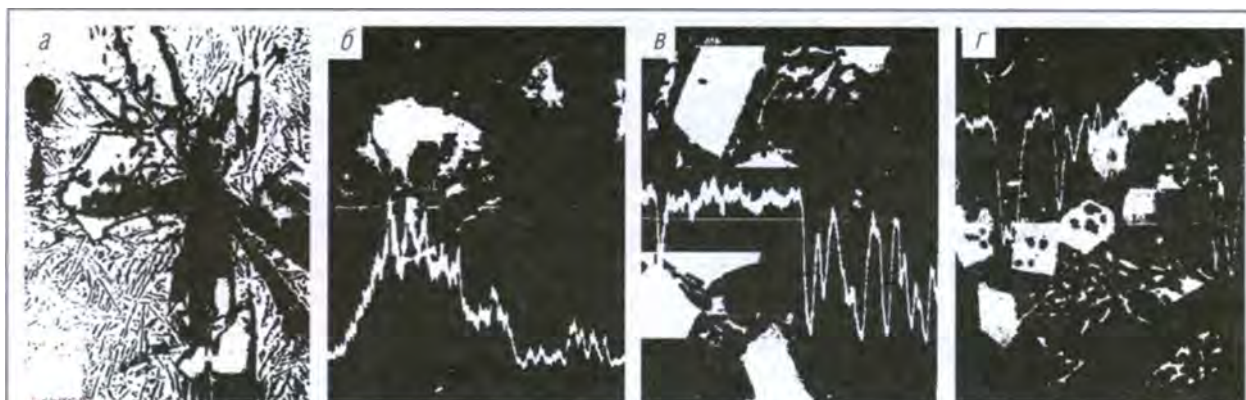


Рис. 2. Микроструктура исходного сплава Al–20%Si (а) и распределение примесных атомов по сечению β_5 -фазы: Na (б); P (в); S (г), $\times 200$

Общие закономерности сохраняются и при модифицировании чугуна Mg и силумина Na. При увеличении добавки Mg графит последовательно трансформируется с пластинчатого в междендритный, затем в вермикулярный, и, наконец, происходит его сфероидизация (рис. 1). Аналогично происходит кристаллизация Si в силуминах, если допустить, что при затвердевании эвтектики выпадает Si переохлажденной эвтектики, в значительной степени имеющий сходство с междендритным графитом. Сфероидизация включений Si происходит в заэвтектических силуминах, модифицированных Na. Морфология форм графита в чугуне представлена на рис. 1. Различие в форме графита в чугунах и кремния в силуминах при глубоком переохлаждении определяется образованием цементита в системе Fe–C.

Исследования, проведенные с системой Ni–C, в которой отсутствует карбидообразование, стало подтверждением различий в форме графита и кремния. Сплав Ni–C готовили из карбонильного никеля и реакторного графита с целью минимизировать присутствие примесей. Образцы получали методом вакуумного всасывания в кварцевые трубки с внутренним диаметром 3 мм. Анализ микроструктур образцов показал, что включения графита в Ni–C-сплаве, независимо от присадок углерода, были равноосными и только незна-

чительно различались размерами.

Часто упоминается явление перемодифицирования эвтектического кремния в силуминах, связанное с потерей положительного действия присадки Na, как и при производстве высокопрочного чугуна, модифицированного, например, Mg, говорившее о его строении и межатомном взаимодействии с вводимыми модификаторами. Считалось, что введение в расплав примесей, атомы которых, растворяясь в растущем кристалле Si, ослабляют ковалентную составляющую связи между его атомами, тем самым уменьшают ориентирующее действие кристалла на соприкасающуюся с ним жидкую фазу.

Для изучения влияния примесей на размер и форму включений β_5 -фазы в заэвтектических силуминах в работе использовали Al-сплав с 20% Si, приготовленный из шихты высокой степени чистоты и модифицированный Na, Li, S, P. Микрорентгеноспектральный анализ образцов, выполненный на установке JXA-5A, показал наличие примесных атомов во включениях кремнистой β_5 -фазы (рис. 2).

Теоретическая часть работы включает модельные расчеты электронных энергетических спектров на основе самосогласованного поля Хартри-Фока-Слейтера в приближении сферических ячеек Вигнера-Зейтца с граничными условиями Блоха. В

табл. 1 представлена характеристика энергетических спектров, а именно: заселенность N^* и энергия Ферми E_F атомов исследуемых материалов. Структура энергетических зон $E_n(k)$ атомов кремния и примесей при радиусе ячейки Вигнера-Зейтца $r_{Si} = 3,19a_0$ показана на рис. 3.

Из данных, представленных в табл. 1, следует, что уровень Ферми у атомов P, S и Li, внедрившихся в кристаллическую решетку Si, ниже, чем у атомов Si. Следовательно, произойдет перераспределение электронной плотности в сторону повышения ее в ячейке примесных атомов. Это приведет к локальному ослаблению связи Si–Si вблизи примесного атома за счет уменьшения d-компоненты волновых функций Si. Из рис. 3 видно, что валентные зоны примесных атомов располагаются энергетически глубже, чем валентная зона Si, причем глубже всех расположена зона 3p-состояния серы. Чем больше энергетическое разделение между взаимодействующими атомами, тем меньше степень гибридизации их волновых функций и меньше ковалентная составляющая их химической связи. Из всех исследованных элементов наименьшая степень гибридизации у атомов Si и S, что приведет к большему вкладу ионной компоненты в химическую связь.

При внедрении атомов Na в кристаллическую решетку Si уровни Ферми примесного атома и атомов

Таблица 1

Элемент	n^*	$N(n^*)$	E_c
Si	3s	2	0,023
	3d ⁰	1,88	
	3d ¹	0,12	
Na	3s	1	0,02
	2p ¹	4	
Li	2s	1	-0,03
P	3s	2	-0,08
	3p ¹	1,11	
S	3s	2	-0,16
	3p ¹	2,08	

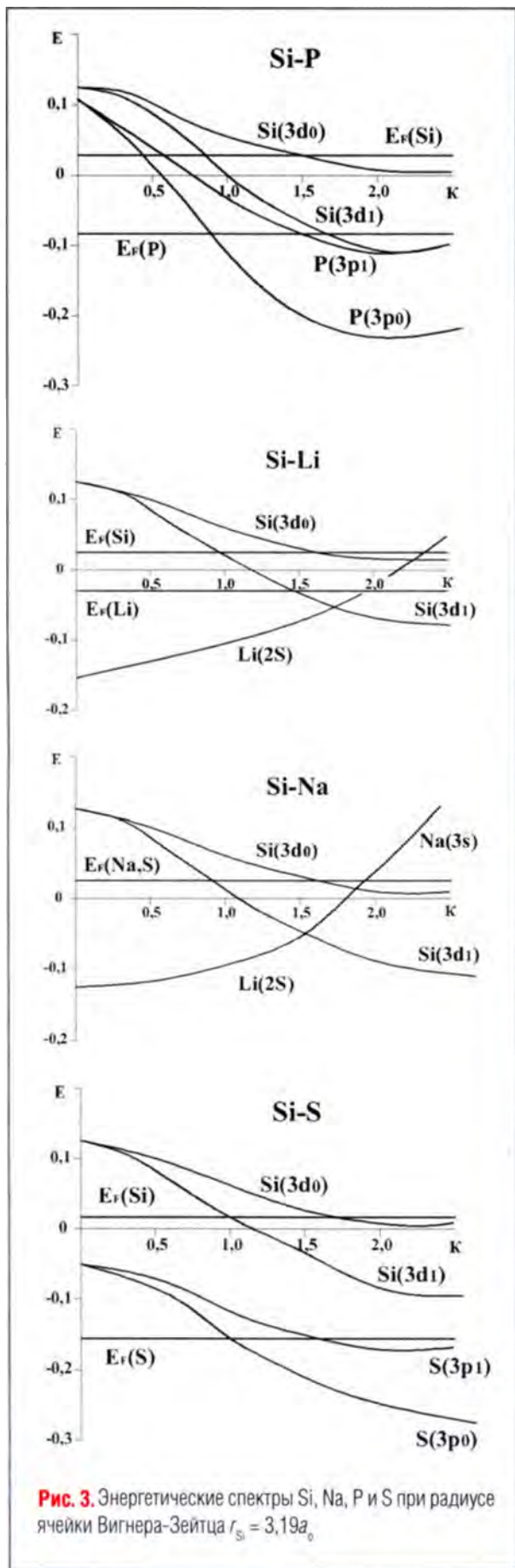


Рис. 3. Энергетические спектры Si, Na, P и S при радиусе ячейки Вигнера-Зейтца $r_{Si} = 3,19a_0$

Si приблизительно совпадают, то есть вблизи уровня Ферми, кроме 3d-зоны Si, находится 3s-зона Na, в которой электроны находятся в антисвязывающем состоянии (нормальное давление электронов $p = 0,00045 > 0$). Наличие делокализованных электронов s-симметрии свидетельствует о металлической составляющей связи в локальных объемах решетки Si, содержащих Na. О металлизации межатомных связей Si-Si в силуминах, модифицированных Na, говорили и раньше. В зависимости от природы примесей в решетке Si могут возникать отличные от ковалентной виды связи, что оказывает влияние на физические и механические свойства Si.

Известно, что металлическая связь является ненаправленной, в отличие от направленной ковалентной. Следствие этого – большая компактность кристаллических структур металлов, по сравнению с ковалентными кристаллами. Наличие металлической связи в решетке Si с примесями Na обусловило большую компактность структуры включения, по сравнению с чистым Si и другими рассматриваемыми добавками. Повышенная доля ионной компоненты связи в решетке Si с примесями S, по сравнению с Li и P, будет способствовать большей компактности структуры при модифицировании заэвтектических силуминов S при сохранении гранных форм роста. Этот вывод подтверждается измерением параметра решетки и пикнометрической плотности кремния с вышеприведенными примесями (табл. 2).

Как было показано выше, при внедрении примеси в решетку Si происходит ослабление ковалентной связи в локальных объемах в результате появления металлической или ионной составляющей связи, которая слабее ковалентной. Кроме того, наличие металлической составляющей связи в решетке Si с примесями Na уменьшает анизотропию силовых полей валентных электронов в образующемся зародыше и способствует более высокой симметрии кристаллизующейся фазы.

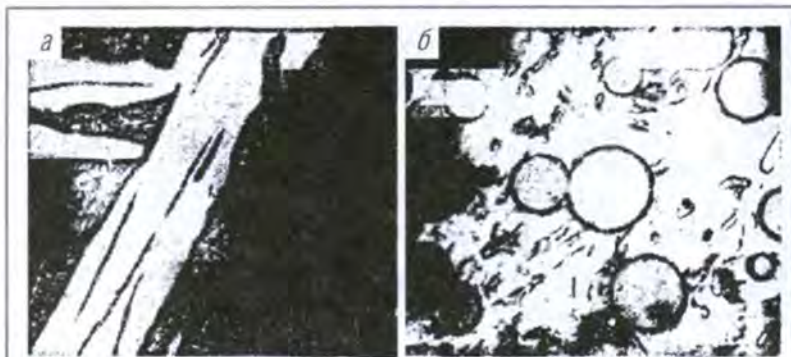


Рис. 4. Микроструктура сплава Sn–15%Ge: исходного (а), модифицированного 0,3% Na (б), $\times 100$



Рис. 6. Отливка блок цилиндров из ЧВГ

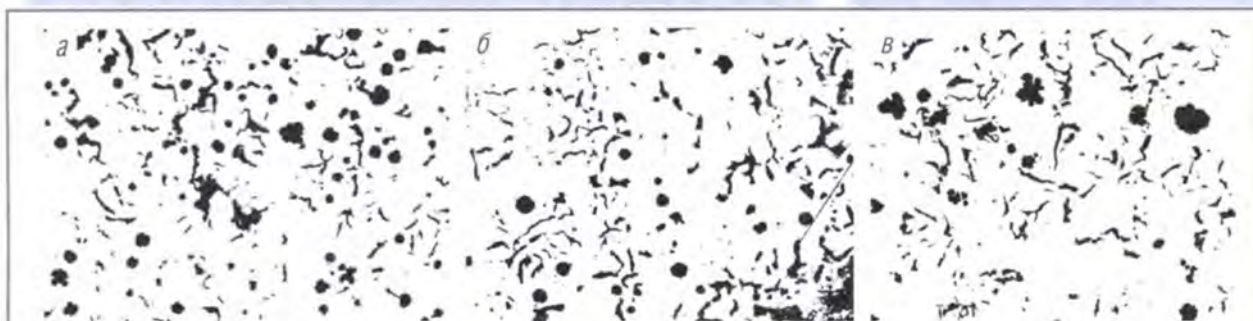


Рис. 5. Микроструктура графита вермикулярной формы в отливках, полученных на Литейном заводе «КАМАЗ-Металлургия»: блок цилиндров (а), картер межосевого дифференциала (б), картер переключения передач (в). Не травлено, $\times 100$

Таблица 2

Элемент	Добавка, %	Параметр решетки, нм	Пикнометрическая плотность, кг/м ³
Si	—	5,043035	2330
Na	Исх.	5,4329	2252
Li	0,05	5,3289	2629
	0,10	5,4292	2340
	0,20	—	2368
P	0,05	5,4296	2333
	0,10	5,4305	2244
	0,20	5,4310	2235
S	0,05	5,4301	2427
	0,10	5,4305	2347
	0,20	5,4306	2323

Предложенная физическая модель подтверждается расчетами энергетических спектров элементов-модификаторов для системы олово-германий, в которой, подобно Si в силицидах, выделяются кристаллы Ge с преобладанием ковалентного типа связи. На **рис. 4** видно, что в немодифицированном сплаве Sn–Ge с 15% Ge его

первичные выделения имеют вид пластин. Добавка в сплав 0,2...0,3% Na обеспечивает полную сфероидизацию первичных включений Ge, при этом атомы примеси Na концентрируются во включениях растущей фазы¹. Подобный результат получен впервые в практике литейного производства.

Таким образом, на основании теоретических исследований и практических результатов установлена общая тенденция сфероидитной кристаллизации графита в чугунах, Si в силицидах и Ge в сплавах Sn–Ge, при этом C, Si, Ge имеют ковалентный характер связи в изолированном состоянии.

Результаты исследований позволяют находить пути создания техпроцессов для изготовления отливок, отвечающих требованиям современного производства. Примером может служить создание техпроцесса производства отливок из ЧВГ на Литейном заводе «КАМАЗ-Металлургия». Микроструктуры ЧВГ ряда отливок приведены на **рис. 5**. На **рис. 6** показана наиболее сложная отливка блок цилиндров, как по технологии изготовления, так и по техническим требованиям к самой отливке.

Понимание общности процессов формоизменения графита в чугунах и кремния в силицидах позволяет создать современные технологии в литейном производстве.

¹ Худокормов Д.Н., Галушко А.М. Возможный механизм сфероидитной кристаллизации графита // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1988. – №11. – С. 119–124.