



On the basis of physical and chemical investigation of the processes of graphite formation in cast iron alloy a suggestion was made that the main mechanism of graphitizing modification is a coagulation-crystallization one. It consists in coagulation of graphite lysol into supercritically sized nucleuses with their following growth in conditions of increased carbon activity at silicium dissolution. It is shown that the main and direct role in the graphite nucleation process belongs to the elements – active dioxidizing and desulfurizing agents. The role of non-metallic impurities is mainly reduced to dispersive and adsorption protection of graphite nucleuses of supercritical size.

Е. И. МАРУКОВИЧ, В. Ю. СТЕЦЕНКО, ИТМ НАН Беларуси

О МЕХАНИЗМЕ ГРАФИТИЗИРУЮЩЕГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЧУГУНОВ

УДК 669.131.7

Механизм графитизирующего модифицирования чугунов непосредственно связан с процессом зародышеобразования графита. Для его гомогенного образования необходимо переохлаждение не менее 290 °С. Реально же графит в чугунах кристаллизуется при переохлаждении 10–30 °С.

Общепринято считать, что центрами гетерогенного образования графита в чугунах являются неметаллические включения — продукты графитизирующего модифицирования. Однако это положение противоречит литейной практике, поскольку модифицирование производится металлами и сплавами, а не их оксидами и сульфидами. Согласно классической теории кристаллизации, для того чтобы неметаллическое включение могло стать графитным зародышем, необходимо, чтобы их кристаллические решетки удовлетворяли принци-

пу структурного и размерного соответствия Данкова—Конобеевского. В соответствии с этим основополагающим принципом гетерогенным центром зародышеобразования графита может быть твердая неметаллическая частица с гексагональной элементарной ячейкой. Кроме того, по основному размерному параметру a она не должна отличаться от графитной ячейки более чем на 15%. Кристаллохимический анализ основных неметаллических включений в модифицированном чугуне показывает, что ни одно из них по отношению к графиту не удовлетворяет принципу структурного и размерного соответствия Данкова—Конобеевского (см. таблицу) [1, 2]. Поэтому оксиды и сульфиды — продукты графитизирующего модифицирования не могут быть непосредственно центрами зародышеобразования графита путем флуктуации свободной

Структура и свойства основных неметаллических включений в модифицированных чугунах [1, 2]

Формула	Сингония	Параметры решетки, Å			ΔF при 1600 К, кДж/моль	$r_{\text{пикн}} \cdot 10^{-3}$, кг/м ³
		a	b	c		
C	Гексагоническая	2,46	—	6,71		2,25
δ -Al ₂ O ₃	То же	5,70	—	11,8	1164,0	2,40
SiO ₂ (β -кварц)	»	3,46	—	4,38	593,7	2,65
SiO ₂ (β -кристоболит)	Кубическая	7,18	—	—	594,3	2,32
CaO	То же	4,80	—	—	433,5	3,37
BaO	»	5,54	—	—	404,0	5,72
MgO	»	4,21	—	—	404,9	3,65
TiO ₂	Тетрагональная	4,58	—	2,95	658,4	4,24
Ce ₂ O ₃	Кубическая	9,86	—	—	1290,0	6,95
La ₂ O ₃	То же	11,42	—	—	1419,0	6,51
CaS	»	5,68	—	—	380,14	2,60
BaS	»	6,37	—	—	350,69	4,25
MgS	»	5,19	—	—	259,12	2,79
CeS	»	5,79	—	—	378,22	5,88
LaS	»	5,86	—	—	366,06	5,70

энергии Гиббса при повышении активности углерода в расплаве. Этот факт подтвержден нами экспериментально. Было установлено, что порошки SiO и Al_2O_3 дисперсностью 1—5 мкм, непосредственно введенные в расплав чугуна в количестве 0,2%, графитизирующего эффекта не дают. Он наблюдается только при обработке расплава кремнием, алюминием или их сплавом.

При графитизирующем модифицировании жидкого чугуна протекают сложные физико-химические процессы, связанные с рафинированием расплава в первую очередь от кислорода и серы. Они, как известно, играют немаловажную роль в процессе графитообразования, но механизм этого влияния изучен недостаточно [3—5].

Жидкий чугун является сложной микро- и ультрамикрорегетерогенной системой, в которой дисперсной средой служит истинный раствор углерода и легирующих элементов в железе, а дисперсными фазами — неметаллические включения и ультрамикроскопические частицы графита. Последние сохраняются в расплаве чугуна при перегреве до 1500 °С и выше [6—8]. Это дает основание считать жидкий чугун графитным лиозолом и применять к нему для изучения процессов графитообразования законы и механизмы коллоидной химии. Известно, что стабилизаторами ультрамикрорегетерогенных систем (золей) являются поверхностно-активные элементы (ПАЭ) [9], для жидкого чугуна — кислород и сера. По физико-химической сути поверхностных явлений в железоуглеродистых расплавах сила связи Fe—Fe больше, чем аналогичная для Fe—ПАЭ . Поэтому системе термодинамически выгодно, чтобы молекулы ПАЭ сгущались на поверхности раздела, уменьшая тем самым межфазную энергию. Следовательно, в жидких чугунах растворенные сера и кислород адсорбируются на любой поверхности раздела, но более всего и в первую очередь на границе расплава с графитом. Он, как известно, является наиболее активным адсорбентом атомов кислорода и серы из-за достаточно прочных адсорбционных (хемосорбционных) связей [10], которые и делают устойчивыми к растворению ультрамикроскопические частицы графита даже при высоких (более 1500 °С) степенях перегрева чугуна, поскольку при этом в нем увеличивается содержание растворенного, следовательно, адсорбционного кислорода. Если он полностью покрывает поверхность ультрамикроскопической частицы графита, то она будет термодинамически устойчива в расплаве чугуна, так как межфазное поверхностное натяжение системы существенно уменьшится. Графитизирующее модифицирование проводят с целью устранения отбела. Это означает, что в жидком чугуне частицы графита дезактивированы, т. е. имеют размер меньше критического. Чтобы определить, что же происходит в расплаве в процессе графитизирующего модифицирования,

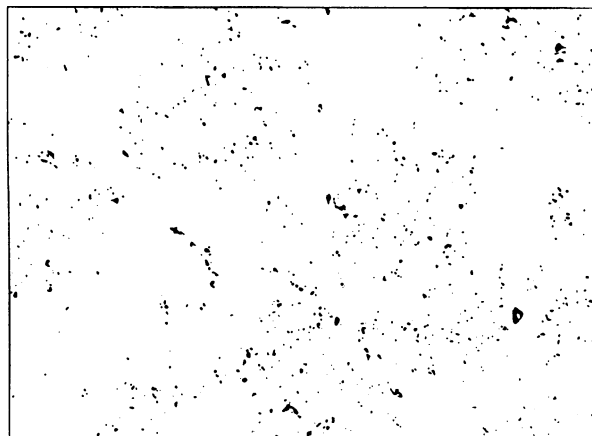


Рис. 1. Микроструктура капель доэвтектического чугуна, закаленных после графитизирующего модифицирования. $\times 100$

были проведены специальные эксперименты. В качестве объекта исследования был выбран чугун с углеродным эквивалентом 3,6. После перегрева расплава до 1520—1530 °С и выдержки в течение 30 мин в него вводили модификаторы FC65Ba1 или FC75 в количестве 0,5—0,6% от массы плавки. При этом жидкий металл перемешивали до полного растворения лигатуры. После снятия шлака из печи были взяты закалочные пробы капель жидкого модифицированного чугуна. Установлено, что в нем при обработке расплава лигатурой FC65Ba1 образовалось множество компактных микрочастиц графита со средней дисперсностью 2—3 мкм (рис. 1). Отдельные частицы достигали размера 10 мкм. Аналогичная картина наблюдалась при графитизирующем модифицировании жидкого чугуна лигатурой FC75 . В ней содержалось 1,5%Al и 1,2%Ca. Частицы графита в этом случае имели дисперсность 1—2 мкм. Если предположить, что они выросли в расплаве при повышении термодинамической активности углерода в процессе растворения кремния, то тогда неясен механизм образования ультрамикроскопических частиц графита (графитных зародышей) сверхкритического размера.

Для определения основной причины зародышеобразования графита в чугуне были проведены следующие эксперименты с указанными выше расплавами, содержащими микроскопические частицы графита. Сразу после графитизирующего модифицирования жидкий чугун обрабатывали никель-магниевого лигатурой. После прекращения барботажа были взяты закалочные пробы капель жидкого чугуна. Установлено, что в результате сфероидизирующего модифицирования магнием количество микрочастиц значительно уменьшилось, а их размер увеличился в среднем до 20 мкм (рис. 2). Аналогичная картина наблюдается при обработке расплава, содержащего микрочастицы графита, иттрием. Эти данные дают основание полагать, что Mg и Y являются активными коагуляторами графита в чугуне в процессе его модифицирования.

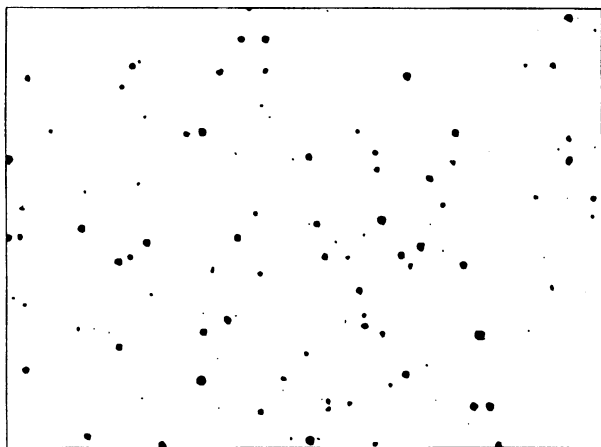


Рис. 2. Микроструктура капель дозвтектического чугуна, закаленных после графитизирующего и последующего сфероидизирующего модифицирования. $\times 100$

Процесс коагуляции графитных микрочастиц, но более слабый, был обнаружен при обработке расплава барием, кальцием, алюминием и кремнием. Все они являются обязательными компонентами графитизирующих лигатур. Свободная энергия образования SiO_2 превосходит аналогичную для MgO , BaO и CaO (см. таблицу). Раскисляющая способность Mg , Ba , Ca выше, чем у Si . Это объясняется тем, что Ca , Ba и Mg не растворимы в жидком чугуне, а, следовательно, их термодинамическая активность выше, чем у Si . Элементы — более активные раскислители и десульфураторы значительно повышают графитизирующий потенциал кремния. В этом случае его роль сводится в основном к созданию термодинамических условий для роста графитных зародышей сверхкритического размера, образованных при коагуляции ультрамикроскопических частиц графита элементами — активными раскислителями и десульфураторами (Mg , Y , Ce , Ba , Ca , Al). Механизм графитизирующего модифицирования жидкого чугуна можно представить следующим образом. Являясь электроотрицательными элементами, адсорбированные ПАЭ кислород и сера заряжают отрицательным зарядом ультрамикроскопические частицы графита, стабилизируя этим графитный лиозоль. Чтобы его разрушить, необходимо в расплав чугуна ввести элементы — активные раскислители и десульфураторы. Они химически связывают кислород и серу, способствуя их удалению с поверхности раздела. В этих условиях будет происходить активная коагуляция графитного лиозоля в зародыши сверхкритического размера с их последующей перекристаллизацией. Далее они будут расти при повышении термодинамической активности углерода вследствие растворения кремния. Живучесть графитизирующего модификатора будет определяться временем диспергирования и растворения микрочастиц графита до размеров менее критических — R 7—22 нм [11]. Для каждого графитизирующего элемента-коагулятора графита суще-

ствует своя критическая концентрация. Превышая ее, из-за усиления процессов коагуляции происходит уменьшение количества графита в расплаве. В результате увеличивается переохлаждение при кристаллизации чугуна. Это приводит к подавлению графитизации и увеличению степени глобуляризации графита. Поэтому сильные графитные коагуляторы (Mg , Y , Ce) являются в основном сфероидизирующими элементами, а слабые (Ba , Ca , Al , Ti) — способствуют кристаллизации пластинчатого, вермикулярного и компактного графита.

Но не только элементы, имеющие высокое сродство к кислороду и сере, могут вызвать коагуляцию частиц графита. Вакуумирование, продувка расплава инертными газами также способствуют раскислению жидкого чугуна и повышают степень его графитизации [12, 13]. Предложенный механизм графитизирующего модифицирования позволяет объяснить в этом процессе и роль неметаллических включений в расплаве чугуна. При обработке расплава графитизирующей лигатурой в первую очередь происходит раскисление, а затем десульфурация чугуна, поскольку свободная энергия образования оксидов (ΔF) ниже, чем аналогичная для сульфидов (см. таблицу). Уменьшение растворенных ПАЭ приводит к их десорбции с поверхности ультрамикрорегетерогенных частиц графита. В результате они коагулируют в зародыши сверхкритического размера. Далее они могут расти в условиях повышенной активности углерода при растворении кремния. Образованные в процессе графитизирующего модифицирования тугоплавкие оксиды и сульфиды также будут коагулировать в более крупные. В процессе выдержки чугуна расплава он активно растворяет кислород, который, адсорбируясь на микрочастицах графита, диспергирует их по эффекту Ребиндера. Этот процесс, по-видимому, в основном и определяет размеры графитных зародышей, а, следовательно, "живучесть" графитизирующего эффекта. На поверхности неметаллических включений, как установлено выше, также адсорбируют ПАЭ. При этом оксиды и сульфиды нарушают равновесие в системе "растворенный ПАЭ" — "адсорбированный на графите ПАЭ" в сторону уменьшения последнего. В процессе выдержки модифицированного жидкого чугуна неметаллические включения, адсорбируя кислород, сначала будут защищать, а затем замедлять процесс насыщения им графитной поверхности. Это приведет к тому, что в расплаве дольше будут сохраняться микрочастицы графита сверхкритического размера. Поэтому основная роль неметаллических включений сводится к дисперсионно-адсорбционной защите графитных зародышей сверхкритических размеров. Отсюда следует, что время "живучести" модификатора будет зависеть от того, как долго в расплаве будут находиться оксиды и сульфиды. Они, как извест-

но, имеют тенденцию к всплыванию. Поэтому наибольшее время "живучести" имеют те графитизирующие лигатуры, которые образуют более тяжелые неметаллические включения. Известно, что по продолжительности графитизирующего эффекта ферросиликобарий превосходит ферросилиций и силикокальций [14, 15]. По раскисляющей и десульфуризирующей способности Ва уступает Са и Al, но по плотности оксидов и сульфидов значительно их превосходит (см. таблицу). Этим можно объяснить превосходство барийсодержащих графитизирующих модификаторов и тех, которые содержат РЗМ. Их оксиды и сульфиды имеют наибольшую плотность (см. таблицу). Предложенный коагуляционный механизм образования зародышей графита позволяет понять сущность обратности перегрева жидкого чугуна [16]. При уменьшении температуры расплава с последующей выдержкой вблизи ликвидуса растворимость кислорода снижается. Происходит его десорбция с поверхности ультрамикроскопических частиц графита. Это облегчает их слипание в зародыши сверхкритического размера. Количество зародышей будет зависеть от интенсивности десорбции кислорода, броуновского движения графитных частиц и их количества. Лимитирующим звеном данного процесса является удаление адсорбционного кислорода, что требует определенного времени выдержки расплава вблизи температуры ликвидуса.

Таким образом, следует полагать, что основной механизм графитизирующего модифицирования — коагуляционно-кристаллизационный. Сначала в результате раскисления и десульфурации происходит процесс коагуляции ультрамикроскопических графитных частиц в зародыши сверхкритического размера при десорбции с их поверхности кислорода и серы. Далее они растут в расплаве при термодинамическом стимуле под действием элементов, повышающих активность углерода. Образовавшиеся микрочастицы графита, сохраняя в расплаве размеры более критического, являются

центрами образования графита при эвтектическом превращении в чугуне.

Литература

1. Физико-химические свойства окислов: Справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978.
2. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Справ. / Под ред. Т. Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986.
3. Александров Н. Н., Мильман Б. С., Капустина Л. С. Влияние графитизирующего модифицирования на процесс кристаллизации пластинчатого графита в чугуне // Литейное производство. 1986. № 12. С. 2—4.
4. Иванов Д. П., Щербатов М. П. Распределение компонентов и модификаторов в чугуне с шаровидным графитом // Литейное производство. 1974. № 4. С. 18—21.
5. Владимиров Л. П., Копица Н. М. Исследование возможности образования окислов, сульфидов и карбидов из доставляющих комплексных модификаторов чугуна // Литейное производство. 1977. № 10. С. 3—4.
6. Вертман А. А., Иванов Д. П., Самарин А. М., Филиппов Е. С. Изменение плотности жидкого чугуна при изотермической выдержке // Литейное производство. 1964. № 10. С. 31—32.
7. Кочан Л. Б., Ивахненко И. С. Исследование процесса графитообразования в синтетическом чугуне // Литейное производство. 1976. № 3. С. 5—7.
8. Иванов Д. П., Щербатов М. П. Структура графита в чугуне // Литейное производство. 1973. № 8. С. 17—20.
9. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1982.
10. Жуков А. А., Снежной Р. Л., Гиршович Н. Г., Давыдов С. В. О субмикрорегетерогенном строении жидкого чугуна // Литейное производство. 1980. № 6. С. 3—4.
11. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Дозмаров В. В. Механизм графитообразования в расплаве чугуна // Литейное производство. 1999. № 9. С. 30—31.
12. Марукович Е. И., Мельников А. П., Тэн Э. Б. Интенсификация непрерывного горизонтального литья чугуна продувкой инертным газом // Литейное производство. 1991. № 11. С. 14—15.
13. Тэн Э. Б. Газоинжекционная обработка чугуна // Литейное производство. 1998. № 6. С. 12—14.
14. Этелис Л. С., Поляков Ю. Г., Бульштейн Р. И., Епур Т. И. Эффективность модификаторов серого чугуна // Литейное производство. 1988. № 7. С. 6.
15. Худокормов Д. Н. Производство отливок из чугуна. Мн.: Выш. шк., 1987.
16. Богачев И. Н. Металлография чугуна. М.: Машгиз, 1952.