

Е. И. МАРУКОВИЧ, В. Ю. СТЕЦЕНКО,
С. Р. ЧУДАКОВ, ИТМ НАН БЕЛАРУСИ

Were studied features of graphite formation in cast iron when treated with different spheroidizing alloying compositions. A new mechanism of graphitizing inoculation was considered.

ВЛИЯНИЕ СФЕРОИДИЗИРУЮЩИХ МОДИФИКАТОРОВ НА ГРАФИТИЗАЦИЮ ЧУГУНА ПРИ НЕПРЕРЫВНОМ ГОРИЗОНТАЛЬНОМ ЛИТЬЕ

УДК 621.74

При непрерывном горизонтальном литье чугуна отливки кристаллизуются с относительно высокой скоростью охлаждения (более 10 град/с). Чугун с шаровидным графитом (ЧШГ) обладает повышенной структурной чувствительностью к типу сфероидизирующего модификатора. Причем это влияние усиливается с увеличением скорости затвердевания отливки [1]. Структура чугуна в основном определяется процессом графитизации, которая в свою очередь зависит от модифицирования. Поэтому определение влияния сфероидизирующих модификаторов на структурообразование в условиях повышенных скоростей затвердевания представляет большой научный и практический интерес. Это позволяет глубже познать процесс графитизации с целью управления структурой для получения отливок с необходимыми механическими свойствами в литом состоянии.

Шихта для каждой плавки состояла из литейного чугуна (85%), стали (10%) и легирующих добавок. Литейный чугун имел следующий химический состав, мас. %: углерод — 3,82; кремний — 1,59; марганец — 0,28; сера — 0,032; фосфор — 0,05; хром — 0,07. Для каждой плавки шихту рассчитывали таким образом, чтобы в отливке выполнялось равенство по основным контролируемым химическим элементам.

Плавку вели в индукционной печи ИСТ-016 с кислой футеровкой. Расплав перегревали до 1500 °С. Сфероидизирующее модифицирование производили в литейном ковше “сэндвич”-процессом. Для этого использовали наиболее распространенные магнийсодержащие лигатуры (табл. 1). Для плавки № 1 (табл. 2) в качестве сфероидизирующего модификатора использовали лигатуру ФСМг-4, для плавки № 2 — Cu—Mg, для плавки № 3 — ЖКМК-6. С целью получения одинакового с плавкой № 3 количества РЗМ к Cu—Mg модификатору в ковш добавляли 0,5%

Таблица 1. Состав сфероидизирующих лигатур

Номер плавки	Лигатура	Кол-во вводимой лигатуры, мас. %	Химический состав, мас. %						
			Mg	РЗМ	Si	Cu	Ca	Al	Fe
1	ФСМг-4	2	4	6	50	—	—	До 1%	Ост.
2	Cu—Mg	0,8	8	—	—	92	—	—	—
3	ЖКМК-6	1,3	6	3	50	—	6	—	Ост.

лигатуры ФС30 РЗМ. Она имела следующий химический состав, мас. %: РЗМ — 30, кремний — 40, алюминий — 7, остальное железо. Таким образом, модификатор плавки №3 содержал в 3 раза меньше РЗМ, чем модификатор плавки № 1.

После окончания сфероидизирующего модифицирования расплав каждой плавки при температуре 1400 °С заливали в металлоприемник машины непрерывного горизонтального литья. За время процесса температура жидкого чугуна в металлоприемнике изменилась на 100 °С: с 1360 до 1260 °С. Полученные отливки имели диаметр 40 мм и одинаковый химический состав по основным определяемым элементам (табл. 2).

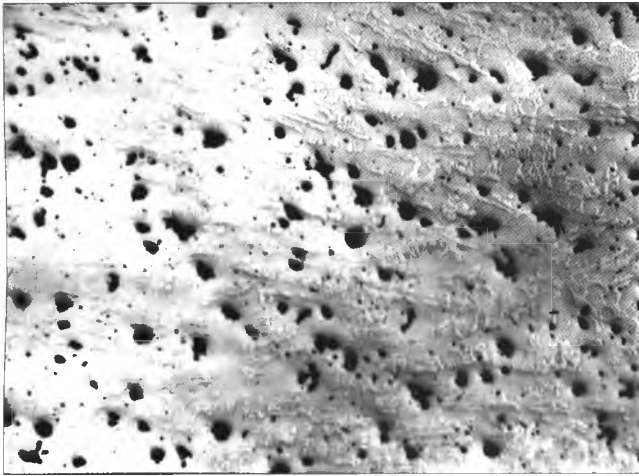
Таблица 2. Состав исследуемых отливок

Номер плавки	Химический состав, мас. %									
	C	Si	Mn	Cr	P	Ni	Cu	Mg	РЗМ расчет	S
1	3,32	2,26	0,27	0,04	0,07	Сл.	0,64	0,044	0,12	0,018
2	3,36	2,25	0,21	0,04	0,05	Сл.	0,70	0,041	0,15	0,015
3	3,36	2,22	0,26	0,06	0,06	Сл.	0,72	0,042	0,4	0,019

После выхода из кристаллизатора отливки охлаждались на воздухе с одинаковой скоростью (1 град/с в интервале 970 — 700 °С) до полного остывания.

Структурный анализ полученных литых заготовок проводился с помощью оптического микроскопа “Neophot-2”. Для соблюдения равных условий кристаллизации и охлаждения использовали шлифы с начального участка отливок. Анализ микроструктуры каждого шлифа проводился в кольцевой зоне, отстоящей от его центра на расстоянии 15—25 мм (средняя часть шлифа). Результаты металлографических исследований представлены на рис. 1 и 2.

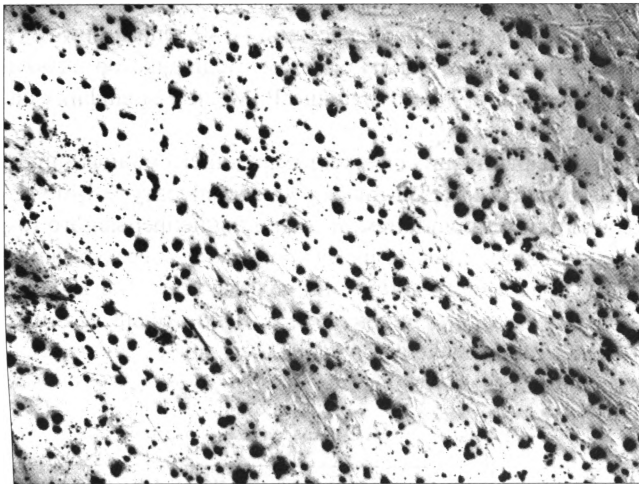
Установлено, что наибольшей графитизирующей способностью обладает сфероидизирующий модификатор ЖКМК (рис. 1, а, 2, а), а наименьший — Cu—Mg лигатура (рис. 1, б, 2, б). Она создает в расплаве наименьшее число зародышей графита, поэтому отливка получается отбеленной, содержащей ледебурит, перлит и вторичный цементит (рис. 2, б). Это можно объяснить тем, что в состав Cu—Mg лигатуры не входит кремний. Он значительно повышает термодинамическую активность углерода в



а



б

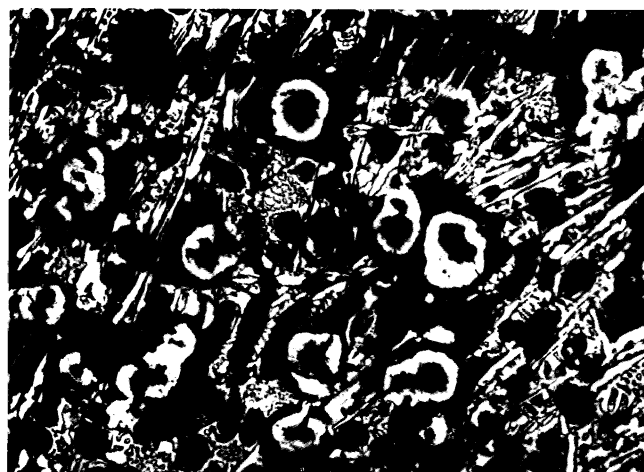


в

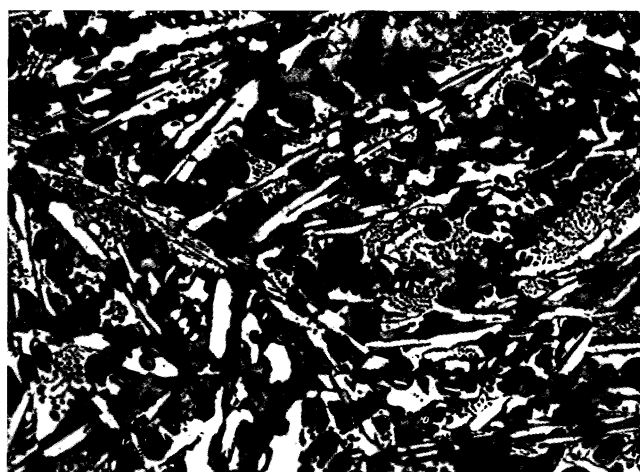
расплаве, что способствует образованию при модифицировании достаточного числа микрочастиц графита (графитных зародышей), чтобы устранить отбел при кристаллизации ЧШГ (рис. 2, а, в). В структуре отливки плавки № 2 отмечается наличие компактного и шаровидного графита (см. рис. 1, б), который располагается среди ледебурита и соприкасается с цементитом. Это дает основание полагать, что компактный и шаровидный графит в ЧШГ образовались при сфероидизирующем модифицировании в отсутствие в модифицирующей смеси достаточного количества кремния. Наличие такого графита в структуре белого ЧШГ является его отличительной особенностью по сравнению с белым немодифицированным чугуном. Это еще раз доказывает тот установленный факт, что магний и PЗМ обладают относительно высокой способностью коагулировать микроскопические и субмикроскопические графитные образования в расплаве чугуна [2]. Это приводит к сокращению в нем числа графитных зародышей, что способствует получению отбеленной структуры с компактными и шаровидными включениями графита. Кремний, входящий в состав лигатур ФСМг-4 и ЖКМК-6, активизированный элементами — активными раскислителями и десульфураторами чугуна, способствует образованию достаточного числа микрочастиц графита (графитных зародышей), чтобы устранить отбел в отливках

Рис. 1. Микроструктура отливок чугуна, модифицированного сфероидизирующими лигатурами: а — ФСМг-4; б — смесью Cu—Mg и ФС30 PЗМ; в — ЖКМК-6. Нетравлено. $\times 100$

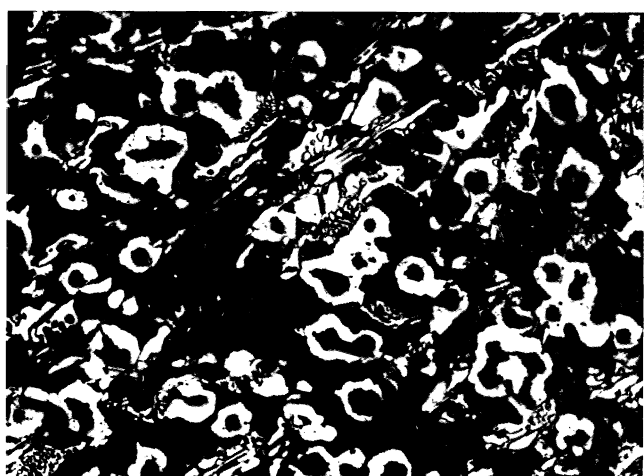
(рис. 1, а, в, 2, а, в). В этом заключается суть нового механизма графитизирующего модифицирования [3]. Его основные положения были применены к объяснению особенностей графитообразования в чугуне, модифицированном сфероидизирующими лигатурами. Установлено, что степень графитизации ЧШГ определяется соотношением в сфероидизирующем модификаторе кремния и суммарного содержания Mg и PЗМ. При постоянной концентрации Mg в отливке решающее значение на структурообразовании ЧШГ оказывает содержание в лигатуре PЗМ. Исходя из этого, можно объяснить причину повышенной графитизирующей активности модификатора ЖКМК-6 по сравнению с ФСМг-4. Плавка № 1 обрабатывалась в 3 раза большим количеством PЗМ (0,12%) по сравнению с плавкой №3 (0,04%). Это привело к тому, что при модифицировании лигатурой ФСМг-4 процесс коагуляции микрочастиц графита проходил с большей интенсивностью, чем при сфероидизирующей обработке модификатором ЖКМК-6. В результате чего расплав № 1 содержал меньшее число частиц графита по сравнению с расплавом № 3 (см. рис. 1, а, в) несмотря на то что последний обрабатывался лигатурой с меньшим количеством кремния (см. табл. 1). Это в свою очередь привело к тому, что отливка плавки № 1 затвердевала с большим переохлаждением, чем отливка плавки № 3. Таким образом, графит-



а



б



в

Рис. 2. Микроструктура отливок чугуна, модифицированного сфероидизирующими лигатурами: а — ФСМг-4; б — смесью Cu—Mg и ФС30 РЗМ; в — ЖКМК-6. После травления 2%-ным раствором азотной кислоты в спирте. $\times 250$

тизация при сфероидизирующем модифицировании характеризуется двумя противоборствующими процессами. Первый — образование и рост числа частиц (зародышей) графита в расплаве чугуна. Этот процесс определяется содержанием кремния в лигатуре и интенсифицируется в наибольшей степени (в первую очередь) РЗМ и магнием. В относительно небольших количествах они способствуют образованию зародышей графита, а кремний ускоряет их рост [3]. Второй процесс — уменьшение числа частиц (зародышей) графита в результате их коагуляции магнием и РЗМ. С увеличением их содержания в чугуне количество частиц графита уменьшается, а их размер — увеличивается. Таким образом, графитообразование в отливках ЧШГ будет определяться в основном соотношением в модификаторах (модифицирующих смесях) кремния и суммарного содержания РЗМ и магния. Чем выше сфероидизирующая активность модификатора, тем меньше его графитизирующая способность и наоборот. Поэтому для получения отливок ЧШГ без отбела с заданной структурой необходимо подобрать в модифицирующей смеси или модификаторе оптимальное соотношение количества кремния, магния и РЗМ. Что касается кальция, то он по сфероидизирующей, а значит, и по коагуляционной активности значительно уступает магнию и РЗМ. Это подтверждает микроструктура отливок плавки №1 и № 3. При уменьшении температуры жидкого металла в металлопри-

емнике литейной машины на 100 °С (конец разливки) в средней части отливки плавки № 3 появляется вермикулярный графит, в то время как в отливке плавки № 1 он отсутствует. Наличие в модификаторе ЖКМК-6 слабого сфероидизирующего элемента Са при относительно меньшем содержании РЗМ определило большую графитизирующую способность лигатуры ЖКМК-6 по сравнению с ФСМг-4.

Попытаемся теперь указанные выше графитизирующие особенности сфероидизирующих модификаторов объяснить с позиции классической теории графитообразования в чугуне. Ее основные положения сводятся к следующим постулатам.

1. Число зародышей графита определяется количеством неметаллических включений, в основном сульфидов и оксисульфидов кальция и РЗМ [4—6].

2. Кремний, входящий в состав модификатора, термодинамически способствует образованию микрочастиц графита. Они, прилипая к неметаллическим включениям, активизируют их как зародыши графита [4, 5].

3. Сульфиды и оксисульфиды РЗМ являются наиболее активными и основными центрами гетерогенного зародышеобразования графита [4—6].

4. Размеры частиц графита регулируют в основном Mg и РЗМ, имеющие относительно низкую растворимость в аустените [6, 7].

5. В присутствии магния основная роль РЗМ при модифицировании сводится к образованию сульфидов и оксисульфидов, которые являются подложками для зародышей графита [6].

Отливки плавков № 1 и № 2 содержат одинаковое количество серы. Ее концентрация в результате модифицирования уменьшилась на 0,08—0,09%. Следовательно, в расплавах плавков № 1 и № 2 было образовано одинаковое количество сульфидов. Поэтому число частиц эвтектического графита в отливках обеих плавков должно быть примерно одинаковым. Но эксперимент показал, что это не соответствует действительности. По количеству частиц эвтектического графита дисперсностью более 15 мкм отливки плавков № 1 и № 2 отличаются в 3 раза (см. рис. 1, а, в). Исходя из основных положений классической теории графитообразования, неясно, почему при одинаковом углеродном эквиваленте графит отливки № 1 в 2 раза крупнее, чем графит отливки плавки № 3 (см. рис. 1, а, в). Последняя затвердевала с меньшим переохлаждением, поскольку содержит в 2 раза меньше вторичного цемента и ледебурита, чем отливка плавки № 1 (рис. 2, а, в). Классическая теория графитообразования не может объяснить присутствия в отливках белого ЧШГ относительно крупных включений компактного и шаровидного графита (см. рис. 1, б). Следовательно, некоторые постулаты данной теории спорны (требуют уточнения).

Для того чтобы сульфиды, оксисульфиды и оксиды Са и РЗМ могли быть центрами гетерогенного зародышеобразования графита, необходимо, чтобы их кристаллические решетки удовлетворяли принципу структурного и размерного соответствия Конобеевского—Данкова. Данные о кристаллических решетках этих соединений приведены в табл. 3 [8].

Таблица 3. Структура кристаллов неметаллических включений [8]

Соединение	Спигония	Тип структуры	Пространственная группа	Параметры решетки
Графит	Гексагональная	Графит	P6 ₃ /mmc	2,461
CaS	Кубическая	NaCl	Fm3m	5,6836
Ce ₂ O ₃ S	Кубическая	NaCl	Fm3m	5,89
Ce ₂ O ₃ S	Гексагональная	—	P3m	4,00
CeS	Кубическая	NaCl	Fm3m	5,778
La ₂ O ₂ S	Гексагональная	Ce ₂ O ₂ S	P3m	4,03
LaS	Кубическая	NaCl	Fm3m	5,842

Параметры кристаллических решеток сульфидов и оксисульфидов Са и РЗМ свидетельствуют о том, что ни одно из этих соединений не удовлетворяет принципу

структурного и размерного соответствия по отношению к графиту.

Следовательно, эти соединения не могли быть центрами его гетерогенного зародышеобразования.

Краевой угол смачивания расплавом ЧШГ графита составляет в среднем 145° [9]. Поэтому маловероятно, что микрочастицы графита (графитные комплексы) будут прилипать к неметаллическим включениям. Этому процессу будут препятствовать капиллярные силы. В связи с этим неметаллические включения в расплаве ЧШГ не будут активизироваться (покрываться) микрочастицами графита и принимать непосредственное участие в его зародышеобразовании.

Графитные зародыши в расплаве чугуна образуются при его графитизирующем модифицировании. Механизм данного процесса сводится к коагуляции микроскопических частиц графита (графитных комплексов) в зародыши размером более критического с последующей их кристаллизацией при термодинамическом стимуле под действием кремния [3]. Исходя из этих представлений о механизме графитообразования в расплаве, были объяснены все особенности графитизации при сфероидизирующем модифицировании.

Полученные результаты использовались при подборе модификаторов и их смесей для получения отливок с заданной структурой без отбела в литом состоянии при непрерывном горизонтальном литье ЧШГ.

Литература

1. Литовка В. И. Зависимость литой структуры высокопрочного чугуна от состава сфероидизирующего модификатора и скорости охлаждения отливок // Новое в металлургии чугуна. Кисл., 1981. С. 58—62.
2. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Дозмаров В. В. Влияние магния на графитообразование в чугунах // Литейное производство. 1999. № 9. С. 22—23.
3. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Дозмаров В. В. Механизм графитообразования в расплаве чугуна // Литейное производство. 1999. № 9. С. 30—31.
4. Худокормов Д. Н. Роль примесей в процессе графитизации чугунов. Мн.: Наука и техника, 1968.
5. Комаров О. С. Формирование структуры чугуновых отливок. Мн.: Наука и техника, 1977.
6. Козлов Л. Я. Перспективы увеличения производства отливок из высокопрочного чугуна // Литейное производство. 1998. № 12. С. 5—7.
7. Козлов Л. Я., Воробьев А. П. Механизм сфероидизации графита // Литейное производство. 1991. № 2. С. 3—5.
8. Справочник химика. Л.: Химия, 1971. Т. 1.
9. Мильман Б. С., Александров Н. Н., Солснков В. Т., Ильичева Л. В. Межфазное натяжение и форма графита, кристаллизующегося в жидком чугуне // Литейное производство. 1976. № 5. С. 3—6.