

УДК 669.111.2:669.162.624

В.Г. ІВАНОВ, докторант, кандидат технічних наук

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМОУТВОРЕННЯ ГРАФІТУ В СИНТЕТИЧНОМУ ЧАВУНІ ПІД ЧАС ПЛАВКИ У ВАКУУМІ

Запорізький національний технічний університет

Виконано дослідження формоутворення графіту в синтетичному чавуні за плавки у вакуумі. Встановлено, що плавка чавуну у вакуумі сприяє його графітизації, позитивно впливає на графітову фазу, покращуючи форму та розподіл крапель графіту в металевій матриці. Процес насичення чавуну вуглецем під час плавки у вакуумі супроводжується інтенсивним розкисненням та утворенням монооксиду вуглецю, що в поєднанні із забезпеченням низького вмісту шкідливих домішок (сірки, кисню та ін.) та високої швидкості кристалізації, сприяє переходу морфології графітної фази з пластинчастої до кулястої.

Ключові слова: синтетичний чавун, форма графіту, вакуум, вуглець, газові бульбашки

Вступ. Процеси плавки, витримки або розливання чавуну у вакуумі поки не знайшли широкого розповсюдження у практиці ливарних цехів, незважаючи на позитивний ефект такої обробки: зменшення вмісту газів і схильності до відбілювання, підвищення фізико-механічних властивостей та ін. Особливу зацікавленість спричинює можливість змінення при цьому морфології графітної фази з пластинчастої через вермикулярну до кулястої форми навіть без застосування спеціальних додавань [1]. Таке змінення форми графіту пояснюють очищенням розплаву від поверхнево-активних елементів: кисню, сірки, фосфору. Але механізм переходу однієї форми графіту до іншої не зважаючи на багаторічні дослідження залишається нез'ясованим. Тому дослідження формоутворення графіту в чавунах, що виплавляють у вакуумних печах із застосуванням шихтових матеріалів з мінімальною кількістю шкідливих домішок є актуальними та дозволяють одержати нові відомості про механізм графітизації й створювати оптимальні технологічні процеси виробництва високоякісних чавунних виливків із бажаною морфологією графітної фази.

Огляд літератури та постановка задачі. Однією з переважних гіпотез утворення центрів кристалізації графіту у чавунах є гетерогенна теорія графітизації на неметалевих крапленнях. У багатьох випадках такими неметалевими крапленнями є різні оксиди або сульфідні [1-5]. Але результати дослідження сплавів *Fe-C-Si* високої чистоти, що були виплавлені у вакуумі виключали можливість гетерогенного утворення графітових крапель у чавунах [6,7]. У центрах графітових крапель атоми домішок не визна-

чалися растровою електронною мікроскопією. Утворення крапель графіту різної морфології пояснювали забезпеченням певної чистоти розплаву та критичної швидкості кристалізації. За високої швидкості кристалізації спостерігали утворення кулястого графіту, за низької швидкості – менш компактного – коралового графіту. Аналогічні результати було одержано у більш ранніх дослідженнях [8]. Показано, що із очищенням розплаву відбувається перехід від пластинчастої до кулястої морфології графіту. Домішки, що присутні у чавунах промислової чистоти, адсорбуються на базисних площинах графіту, пригнічують зростання кулястої форми крапель, чинять опір вигинанню його кристалів та змінюють природу аустеніту, крізь який графіт фізично на може зростати. Тому поява глобулей графіту може відбуватися тільки у чистих *Fe-C-Si* сплавах, а сфероїдизуючі елементи діють виключно як очищувачі, видаляючи з розплаву шкідливі домішки, такі як сірку та кисень [5,8].

Показано [9], що зниження вмісту сірки зменшує також критичну швидкість охолодження, за якої може утворитися кулястий графіт. Не потрібно вводити спеціальні додавання для утворення кулястого графіту, якщо вміст сірки нижче ніж 11 ppm і дуже висока швидкість охолодження (40...100 К/хв). За вмістом сірки 78...98 ppm утворюється лише пластинчатий графіт, навіть за швидкості кристалізації 1000 К/хв [9]. Таким чином, підтверджено, що шляхом управління термічними та хімічними умовами твердіння чавуну можна одержати будь-яку бажану форму крапель графіту [10]. Але слід відзначити, що за високої швидкості кристалізації та низьким вмістом сірки існує значна вірогідність утворення цементиту, а не зародків та крапель графіту [5,9]. В той же час для до-

сягнення високої компактності графіту під час плавки у вакуумі необхідно забезпечити високий рівень рафінування від шкідливих домішок, що може відбуватися протягом тривалого часу (навіть декілька діб).

Дуже суперечливо оцінюється роль кисню у чавунах. З одного боку, значна кількість вуглецю створює дефіцит кисню у чавунах. З іншого боку, в багатьох роботах наполягають, що саме рафінування від кисню створює умови для суттєвого змінювання морфології графітної фази у чавунах [6-9]. В інших дослідженнях вплив кисню на зародження графіту навпаки не виявлено [11,12].

Таким чином, у науковій літературі накопичено досить значний експериментальний досвід, який присвячено плавленню чавуну у вакуумі або в іншій контрольованій атмосфері із забезпеченням низького вмісту шкідливих домішок у чавуні та змінням форми, у зв'язку з цим, графітної фази. Але механізм такого змінювання морфології залишається нез'ясованим та потребує подальших досліджень.

Мета та завдання. У роботі досліджували вплив вакууму на морфологію графітових вкраплень та висунуто спробу пояснити таке формоутворення графіту. Для усунення впливу додаткових факторів дослідження виконують на синтетичному чавуні зі зменшеною кількістю шкідливих домішок (фосфору та сірки) порівняно з промисловими чушковими чавунами.

Для досягнення поставленої мети треба було вирішити наступні задачі:

- дослідити структуру синтетичного чавуну, що одержано у вакуумі та з використанням шихтових матеріалів підвищеної чистоти у порівнянні з промисловими;

- пояснити формоутворення графіту під час плавлення чавуну у вакуумі.

Матеріали та методика досліджень. Як шихтові матеріали для одержання синтетичного чавуну використовували малозольний тигельний графіт та спеціально підготовлені металеві брикети у вигляді циліндрів діаметром 30 мм та висотою 20 мм. Такі брикети одержували на пресі ПГ-100 з порошку заліза (ПЖР 3.200.28, ГОСТ 9849-86).

Плавку виконували у високочастотній індукційній вакуумній печі ОКБ-869 в алундових тиглях діаметром 35 мм та висотою 100 мм. Тиглі вставляли у спеціально виготовлений графітовий блок (рис. 1).



а



б

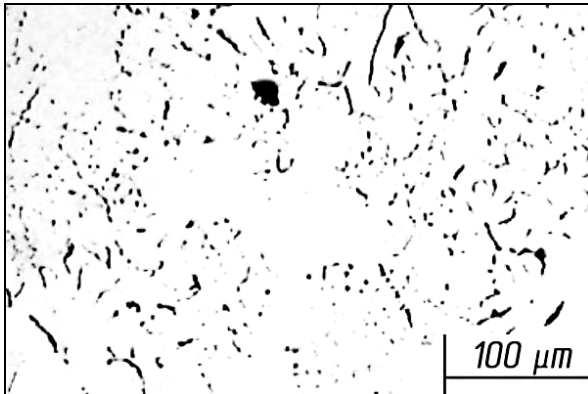
Рисунок 1 – Загальний вигляд шихтових матеріалів (а) та графітового блоку з алундовими тиглями (б) для плавки дослідних чавунів

Базовий хімічний склад сплаву (мас. частка, %): 0,05 C; 0,05 Si; 0,04 Mn; 0,012 P; 0,005 S. Вміст вуглецю змінювали з 0,05 до 5,0 % за допомогою додавання малозольного графіту (фракції 0,1...0,2 мм) з метою одержання доевтектичного (3,5 % C), евтектичного (4,3 % C) та заевтектичного (5,0 % C) чавунів. Четвертий варіант сплаву був без додавань та служив контрольним зразком, в який встановлювали платино-платинородієву термоду, підключену до електронного потенціометра.

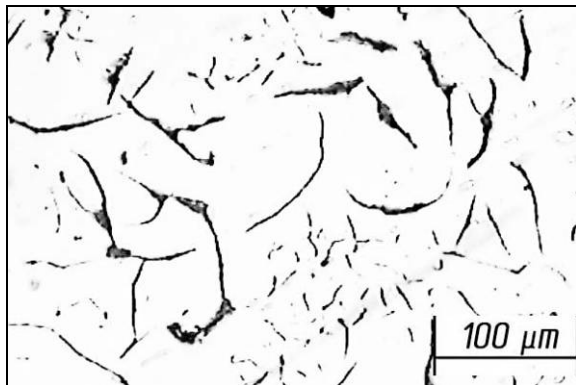
Після розплавлення шихти та досягнення металом температури 1450 °C сплави витримували 5 хвилин та за допомогою спеціального механізму графітовий блок виводили із зони індуктора й охолоджувався разом з алундовими тиглями під вакуумом до кімнатної температури. Залишковий тиск складав 2,67 Па, швидкість охолодження зразків – близько 50 °C/хв. Після повного охолодження затверділи зразки сплавів вилучали з тиглів та піддавали дослідженню.

Структуру чавуну досліджували на металографічних мікроскопах МІМ-8, «Zeiss Axiovert 200 MAT». Оцінку структури дослідних чавунів виконували відповідно ГОСТ 3443-87.

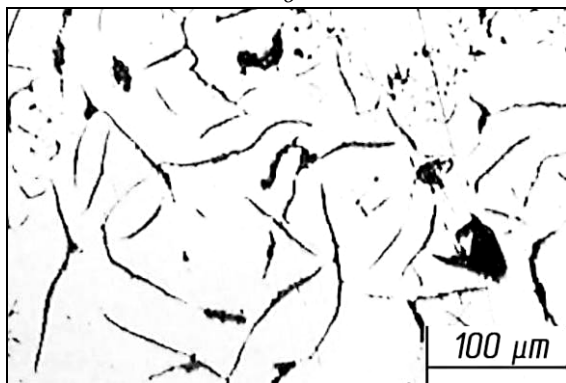
Результати досліджень. Типові мікроструктури дослідних чавунів подано на рис. 2.



а



б



в

Рисунок 2 – Вкраплення графіту у дослідних чавунах:

а – 3,5 % С; б – 4,3 % С; в – 5,0 % С

Як видно, в усіх зразках було одержано чавун з пластинчастим графітом. Спостерігають характерний набір доєвтектичного, евтектичного та заєвтектичного чавунів з різною морфологією графіту. У доєвтектичному синтетичному чавуні (рис. 2,а) спостерігають переважно міждендритний графіт з незначною кількістю евтектичного графіту. Майже повністю евтектичний графіт був у другого зразка (рис. 2,б). У заєвтектичного чавуну (рис. 2,в) спостерігали первинні найбільш крупні вкраплення графіту та утворення евтектичного графіту. Характеристики графіту згідно ГОСТ 3443 наведено у табл. 1.

Таблиця 1 – Оцінка структури дослідних чавунів згідно ГОСТ 3443-87

Тип чавуну	Показники структури щодо графіту			
	форма	розміри	розподіл	кількість
Доєвтектичний	ПГф1	ПГд25 - 45	ПГр4	ПГ4
Евтектичний	ПГф1	ПГд90	ПГр1	ПГ10
Заєвтектичний	ПГф1	ПГд180	ПГр1	ПГ10

Обговорення. Для синтетичного чавуну були характерні деякі особливості у морфології графітної фази. Графітні пластинки відрізнялися прямолінійністю, рівномірним розподіленням, меншою розгалуженістю та кількістю, мали дещо збільшені розміри (довжину). Такі особливості можна пояснити меншим опором дифузії вуглецю та інших поверхнево-активних елементів, а також невисокою швидкістю охолодження металевого розплаву.

У дослідних зразках майже не було виявлено кулясті вкраплення, появу яких можна було очікувати, судячи з літературного огляду. Іноді можна було спостерігати тільки поодинокі компактні вкраплення. Ймовірно це можна пов'язати з недостатньою чистотою шихтових матеріалів, наявністю досить значної кількості сірки, фосфору та особливо кисню. Наявність кисню у порошку ПЖР за сертифікатом може досягати до 0,5 %. Окрім того, як вже було зазначено, для утворення кулястого графіту в чавуні необхідно дотримуватися також високої швидкості охолодження. Таку умову забезпечити в нашому дослідженні не було технічної можливості.

Але під час плавки відбувалися процеси, які спричинювали особливу зацікавленість і потребують додаткового роз'яснення. Під час розплавлення металу у вакуумі та наявності графітного карбюризатору відбувалося інтенсивне розкислення металу. Як відомо [13], у вакуумі вуглець набуває збільшеної спорідненості до кисню. Процес розкислення металу відбувався дуже енергійно і тим більше, чим більша кількість графіту знаходилась у тиглі. Тобто у заєвтектичного варіанту складу спостерігали найбільш виражене розкислення металу, що супроводжувалося навіть викидами крапель металу з тиглю. Такі втрати доходили до 10 % металу. Іноді краплі викидалися з плавильної зони, потрапляючи за межі індуктора. Після повного охолодження та відкриття плавильної камери ці крапельки металу було зібрано та піддано металографічному дослідженню.

Зацікавленість краплями цього металу була спричинена тим, що цей метал був розкислений (рафінований від кисню) та швидкоохолодженим (бо був дуже швидко винесений з плавильної зони). Тобто в цьому разі було забезпечено сприятливі умови для утворення кулястого графіту.

Було виявлено окремі поодинокі кулясті вкраплення графіту (рис. 3,а), а також спостерігали незаповнені графітом кулясті оболонки (рис. 3,б). Подібні глобулі було знайдено й іншими дослідниками, але причина їх появи не з'ясована [14]. На наш погляд, це опосередковано може підтверджувати гіпотезу про утворення кулястих вкраплень у бульбашках газу CO [15]. Така теорія з'явилася одною з перших у формуванні кулястого графіту [16,17] та має багато як прихильників так і опонентів.

Точковий мікрорентгеноспектральний аналіз стінок оболонок виявив наявність вуглецю та кисню (рис. 3,б та табл. 2, 3).

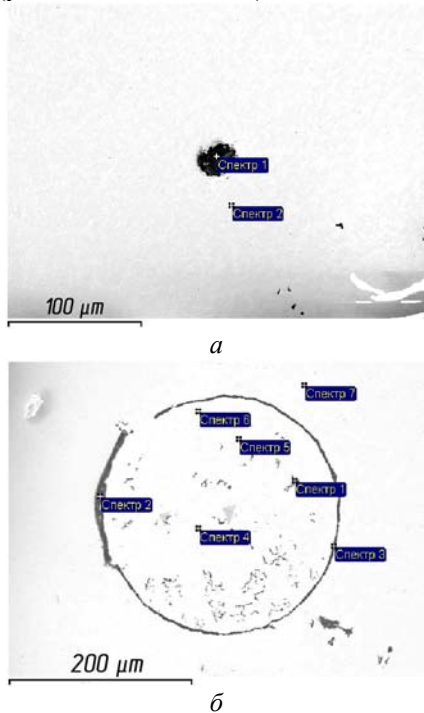


Рисунок 3 – Місця локального мікрорентгеноспектрального аналізу дослідного чавуну:

а) кулясте вкраплення графіту; б) глобулі, незаповнені графітом

Таким чином, результати, що отримано у роботі, підтвердили можливість одержання кулястих вкраплень графіту під час плавки чавуну у вакуумі на чистих шихтових матеріалах і за-

безпеченні високої швидкості його охолодження.

Таблиця 2 – Результати локального мікрорентгеноспектрального аналізу (рис. 3,а)

Точка аналізу	Вміст елементів, %		
	вуглецю	кисню	заліза
1	89.92	6.20	3.88
2	6.37	-	93.63

Таблиця 3 – Результати локального мікрорентгеноспектрального аналізу (рис. 3,б)

Точка аналізу	Вміст елементів, %		
	вуглецю	кисню	заліза
1	70.89	2.28	26.83
2	73.36	24.33	2.31
3	88.69	3.89	7.43
4	2.44	-	97.56
5	1.56	-	98.44
6	2.53	-	97.47
7	1.04	-	98.96

Також виявлено незаповнені графітом глобулі, оболонка утворилася внаслідок виділення CO , що може свідчити на користь теорії формування кулястих вкраплень у газових бульбашках. Безумовно, результати, що одержано у роботі, не є остаточними та потребують подальших додаткових досліджень із залученням сучасних дослідних підходів та лабораторного обладнання.

Висновки. Виплавка чавуну у вакуумі суттєво змінює морфологію його графітної фази. Зменшення кількості домішок і, насамперед, кисню та сірки створює умови для безперешкодного утворення графітових вкраплень, збільшення їх розмірів та покращення розподілу у металевій матриці чавунів. За уповільненим охолодженням синтетичного чавуну утворюється пластинчатий графіт, поява якого може пояснюватися недостатньою чистотою шихтових матеріалів (0,005 % сірки) та відсутністю газових бульбашок CO .

Під час плавлення у вакуумі синтетичного чавуну процес насичення вуглецем супроводжується інтенсивним розкисленням, що в поєднанні з високою швидкістю охолодження може спричинити можливість змінювання морфології форми вкраплень графіту від пластинчатої до кулястої.

Підтверджена також можливість утворення кулястих вкраплень графіту в газових бульбашках CO під час плавки у вакуумі, де розкислювальна здатність вуглецю різко зростає.

Бібліографічний список

1. **Skaland, T.** Nucleation mechanisms in ductile iron [Text] / T. Skaland // Proceedings of the AFS Cast Iron Inoculation Conference, Illinois, 2005. – Pp. 13-30.
2. **Riposan, I.** A new approach to graphite nucleation mechanism in gray irons [Text] / I. Riposan, M. Chisamera, S. Stan, T. Skaland // Proceedings of the AFS Cast Iron Inoculation Conference. – Illinois, 2005. – Pp. 31-41.
3. **Riposan, I.** Complex (Mn, X) S compounds-major sites for graphite nucleation in grey cast iron [Text] / I. Riposan, M. Chisamera, S. Stan, D. White // China Foundry. – 2009. – No. 6 (4). – Pp. 352-358.
4. **Sommerfeld, A.** Theory of graphite nucleation in lamellar graphite cast iron [Text] / A. Sommerfeld, B. Tonn // International Journal of Metalcasting. – 2009. – No. 3 (4). – Pp. 39-47.
5. **Valle, N.** Effect of various dopant elements on primary graphite growth [Text] / N. Valle, K. Theuwissen, J. Sertucha, J. Lacaze. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2012. – Vol. 27, No. 1. – Pp. 12-26.
6. **Dhindaw, B.** Nodular graphite formation in vacuum melted high purity Fe-C-Si alloys [Text] / B. Dhindaw, J. Verhoeven // Metallurgical Transactions A. – 1980. – Vol. 11, No. 6. – Pp. 1049-1057.
7. **Dhindaw, B.** Inverse chill and nodular graphite formation in synthetic cast irons melted and cast under vacuum [Text] / B. Dhindaw, J. Verhoeven // Transactions of the Japan institute of metals. – 1983. – Vol. 24, No. 2. – Pp. 71-80.
8. **Sadocha, J. P.** Mechanism of Graphite Spheroid Formation in Pure Fe-C-Si Alloys [Text] / J. P. Sadocha, J. E. Gruzleski // Proc. 2-nd Internat. Symposium on The Metallurgy of Cast Iron, 1976. – Pp. 443-459.
9. **Jung, S.** Influence of Sulfur and Oxygen on Graphite Morphology in Fe-C Alloys [Text] / S. Jung, H. Inoue, M. Yoshida, H. Nakae // Journal of Japan Foundry Engineering Society. – 2006. – Vol. 78, No. 4. – Pp. 175-180.
10. **Bhavsar, R. D.** Graphite Morphology in Vacuum-Treated Fe-C-Si Alloys [Text] / R. D. Bhavsar, M. Ghosh, R. W. Smith // Transactions of the Japan institute of metals. – 1987. – Vol. 28, No. 10. – Pp. 808-818.
11. **Sommerfeld, A.** Nucleation of graphite in cast iron melts depending on manganese, sulphur and oxygen / A. Sommerfeld, B. Tonn [Text] // International Journal of Cast Metals Research. – 2008. – Vol. 21, No. 1-4. – Pp. 23-26.
12. **Elbel, T.** Behaviour of oxygen in cast irons [Text] / T. Elbel, J. Senberger, A. Zadera, J. Hampl // Archives of Materials Science and Engineering. – 2008. – Vol. 33, No. 2. – Pp. 111-116.
13. **Вашенко, К. И.** Плавка и внепечная обработка чугуна для отливок [Текст] / К. И. Вашенко, В. С. Шумихин. – Киев : Вища школа, 1992. – 246 с.
14. **Theuwissen, K.** Etude de l'influence des impuretés et des éléments à l'état de traces sur les mécanismes de croissance du graphite dans les fontes : diss. – Toulouse, INPT, 2013. – Pp. 108-109.
15. **Ivanov, V.** Research of structure and formation of nodular graphite inclusions in ductile cast iron [Text] / V. Ivanov, V. Pirozhkova, V. Lunev // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – Vol. 3, No. 5 (81). – Pp. 31-36.
16. **Karsay, S. I.** Ductile Iron Production Practice [Text] / S. I. Karsay. – Amer. Foundry Society Inc, Des Plaines, Illinois, 1987. – 188 p.
17. **Горшков, А. А.** Роль газов и паров в процессах модифицирования, демодифицирования и ремодифицирования при получении высокопрочных чугунов с шаровидным графитом [Текст] / А. А. Горшков, Н. Г. Руденко // Газы в литом металле. – М. : Научка, 1964. – С. 82-87.

В.Г. Иванов, кандидат технических наук, докторант, Запорожский национальный технический университет. E-mail: ivanov@zntu.edu.ua

ОСОБЕННОСТИ ФОРМООБРАЗОВАНИЯ ГРАФИТА В СИНТЕТИЧЕСКОМ ЧУГУНЕ ПРИ ПЛАВКЕ В ВАКУУМЕ

Выполнено исследование формирования графита в синтетическом чугуне при плавке в вакууме. Установлено, что плавка чугуна в вакууме способствует его графитизации, оказывает позитивное влияние на графитовую фазу, улучшая форму и распределение графита в металлической матрице. Процесс насыщения чугуна углеродом при плавке в вакууме сопровождается интенсивным раскислением и образованием СО, что в совокупности с обеспечением низкого содержания вредных примесей (серы, кислорода и др.) и высокой скорости кристаллизации, способствует изменению морфологии графитной фазы с пластинчатой к шаровидной.

Ключевые слова: синтетический чугун, форма графита, вакуум, углерод, газовые пузырьки

V. Ivanov, Candidate of Technical Sciences, Doctoral Candidate, Zaporizhsky National Technical University. E-mail: ivanov@zntu.edu.ua

FEATURE OF SHAPING GRAPHITE IN SYNTHETIC CAST IRON AT MELTING IN VACUUM

A study of graphite forming in synthetic iron during vacuum melting was conducted. It is established that cast iron vacuum melting contributes its graphitization, has a positive action on the graphite phase, improving the shape and distribution of graphite in the metallic matrix. The saturation process of cast iron by carbon during vacuum melting is accompanied by intensive deoxidation and the CO development, which, together with low content of harmful impurities (sulfur, oxygen etc.) and high rate of crystallization, contributes to changes in the graphite phase morphology from lamellar to spherical.

Keywords: synthetic cast iron, graphite shape, vacuum, carbon, gas bubbles

Стаття надійшла до редакції 19.04.2017 р.
Рецензент, проф. Е.І. Цивірко

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>