

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

## ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЧУГУНА ВИСМУТОМ

УДК 621.74

Известно, что антиграфитизатор висмута в составе модифицирующей смеси в количестве 0,01—0,03% от массы плавки увеличивает время "живучести" графитизирующего и сфероидизирующего эффектов при выдержке расплава в ковше и в процессе разлива чугуна [1, 2]. Механизм этого явления до конца не выяснен и остается спорным. Одни авторы считают, что висмут является поверхностно-активным элементом (ПАЭ). Поэтому при модифицировании чугунов он адсорбируется на сформировавшихся графитных зародышах (микрочастицах графита) и замедляет процесс их растворения [1, 3]. Против этого механизма свидетельствует то, что висмут не смачивает графит ( $\theta=136^\circ$ ) [4]. Он не растворяется ни в жидком, ни в твердом железе и не образует с ним никаких соединений [5]. По этим причинам висмут не может являться ПАЭ и адсорбироваться на поверхности графитных частиц.

Другие авторы считают, что висмут при модифицировании образует с РЗМ тугоплавкие интерметаллиды. Они имеют низкую скорость всплывания и этим обеспечивают длительное сохранение в жидком чугуне гетерогенных зародышей для кристаллизации графита [6]. Но высокотемпературные интерметаллиды РЗМ Вi имеют решетки гранецентрированного куба типа NaCl со следующими параметрами ( $a$ , Å): CeВi — 6,5, YВi — 6,2, для других — 6,58—6,156 [7]. Эти соединения не удовлетворяют принципу структурного и размерного соответствия по отношению к графиту. Он имеет гексагональную кристаллическую решетку с  $a = 2,4612\text{Å}$  [8]. Поэтому интерметаллиды РЗМ Вi не могут служить центрами гетерогенного зародышеобразования графита при модифицировании чугунов.

Исследование механизма влияния висмута на процесс графитообразования в расплаве чугуна открывает путь к познанию процесса модифицирования. Для этого необходимо выявить основные физико-химические особенности поведения Вi в расплаве чугуна и при его кристаллизации. Висмут относится к легкоплавким металлам, температура плавления составляет 544,592 К, температура кипения — 1830 К [8]. Следовательно, в расплаве чугуна висмут будет находиться в жидком состоянии. Плотность Вi — 9,8 кг/м<sup>3</sup>. При плавлении она возрастает на 3,32% [8]. Поскольку висмут не имеет химичес-

*A new mechanism of efficient inoculation of cast iron by bismuth is proposed.*

кого взаимодействия с жидким железом и не растворяется в нем, то он должен скапливаться на дне ковша и не принимать участия в процессе модифицирования и кристаллизации чугуна. Но методом микрорентгеноструктурного анализа было установлено, что Вi в чугуне концентрируется главным образом по границам зерен и блоков [9]. Он оказывает существенное влияние на процесс модифицирования и кристаллизацию чугуна: измельчает графит, увеличивает переохлаждение при эвтектическом превращении, значительно повышает эффективность графитизирующего модифицирования [10, 11]. Это может происходить только в том случае, если висмут будет принимать участие в графитообразовании на микроуровне. Следует полагать, что висмут в жидком чугуне диспергируется в виде ультрамикроскопических капель, образуя микроэмульсию. Известно, что при температуре 1160 °С он хорошо смачивает аустенит [12]. Это означает, что между двумя несмешивающимися жидкостями (висмутом и расплавом чугуна) обеспечивается минимальное межфазное натяжение, необходимое для образования микроэмульсии. Этому процессу способствует интенсивное перемешивание расплава при модифицировании в литейном ковше.

Свободные энергии образования основных оксидов, которые могут получаться при модифицировании чугуна висмутсодержащими лигатурами при 1600 К, составляют, кДж/моль:  $\text{Ce}_2\text{O}_3 = -1290$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = -1164$ ;  $\text{CaO} = -490$  (при 1400 К);  $\text{BaO} = -404$ ;  $\text{MgO} = -404,9$ ;  $\text{TiO}_2 = -658,4$ ;  $\text{Cr}_2\text{O}_3 = -723,5$ ;  $\text{SiO}_2 = -568,6$ ;  $\text{MnO} = -266$ ;  $\text{CO} = -253,7$ ;  $\text{FeO} = -156,7$ ;  $\text{Bi}_2\text{O}_3 = -144,4$  [13].

В процессе модифицирования происходит интенсивное раскисление чугуна следующими элементами: Ce, Al, Ca, Ba, Mg. При выдержке расплава в нем находятся в достаточном количестве Si, Cr, Mn, C, которые имеют гораздо большее химическое сродство к кислороду, чем Fe и Вi. Поэтому последние окисляться не будут, а на границе Fe—Вi будет адсорбироваться кислород, который является для них ПАЭ. Он снижает межфазное натяжение и этим стабилизирует микроэмульсию висмута. Его ультрамикроскопические капли заряжаются отрицательно и отталкиваются друг от друга, как и от графитных частиц аналогичного размера. На них

также адсорбируется кислород и заряжает их отрицательно [14].

Таким образом, модифицированный висмутосодержащей лигатурой расплав представляет собой одновременно тонкодисперсную эмульсию висмута и золь графита (графитных зародышей) в жидком чугуна, которые не взаимодействуют друг с другом. В такой системе основная роль висмута сводится к активной адсорбции кислорода межфазной поверхностью. Он, как ПАЭ, оказывает существенное влияние на процесс графитообразования в расплаве чугуна [15]. При его обработке элементами - активными раскислителями и десульфураторами, адсорбированные на поверхности ультрамикроскопических частиц графита кислород и сера связываются в прочные соединения и удаляются. Это приводит к коагуляции графитного золя и образованию зародышей графита сверхкритического размера. Он увеличивается при первичной кристаллизации в условиях локального повышения концентрации кремния. В этом заключается суть графитизирующего модифицирования расплава чугуна. В процессе выдержки он начинает насыщаться кислородом, который снова адсорбируется на микрочастицах графита. При их насыщении ПАЭ (кислородом) происходит распад графитных зародышей сверхкритических размеров на ультрамикроскопические частицы по эффекту Ребиндера. Этот процесс происходит во времени, которое и определяет "живучесть" графитизирующего эффекта. Он может быть продлен, если во время модифицирования, а лучше после него, в расплав ввести висмут. Его микроэмульсия, активно адсорбируя кислород, сначала будет защищать, а затем замедлять процесс насыщения им поверхности микрочастиц графита (графитных зародышей). Это приведет к тому, что в расплаве будут дольше сохраняться зародыши графита сверхкритических размеров, возникших и выросших при графитизирующем модифицировании. Защищая аналогичным образом частицы графита, скоагулированного при сфероидизирующем модифицировании, от кислорода микроэмульсия висмута обеспечивает стабилизацию эвтектической кристаллизации шаровидного графита. При этом увеличивается время "живучести" модификатора.

Эффективность модифицирования чугуна висмутом повышается, если он действует совместно с РЗМ. Они образуют с микроэмульсией Вi ультрамикроскопические тугоплавкие частицы интерметаллидов, которые стабилизируют и активизируют микроэмульсию или создают зольную защиту микрочастиц графита (графитных зародышей) от кислорода.

Эффективность модифицирования чугуна Вi определяется и его оптимальным содержанием в чугуна. Превышение этого значения приводит к увеличению количества микроэмульсии, а следовательно, адсорбированного кислорода. Появление в расплаве чугуна аустенита при его кристаллизации

приводит к осаждению на нем ультрамикроскопических капель висмута и образованию сконденсированных пленочных слоев. Такое разрушение микроэмульсии висмута значительно сокращает площадь межфазной поверхности Fe—Вi, на которой в основном адсорбируется кислород. В этом случае (при кристаллизации чугуна) он будет уходить в расплав и насыщать поверхность зародышей графита сверхкритических размеров.

При сфероидизирующей обработке чугуна в расплаве значительно уменьшается количество зародышей графита за счет их коагуляции в относительно крупные глобулы (15мкм) [14]. Если в таком расплаве будет находиться Вi сверх его оптимального количества, то при появлении аустенита выделившийся из висмутовой микроэмульсии адсорбированный кислород приведет к распаду глобулей скоагулированного графита по эффекту Ребиндера. В результате количество зародышей графита в жидком чугуна увеличится, а переохлаждение при эвтектической кристаллизации уменьшится. В таких условиях графитообразование в чугуна будет происходить в формах, отличных от глобулярной. Можно предположить, что в этом заключается основной механизм десфероидизирующего действия висмута. Чтобы устранить его отрицательное влияние, необходимо при модифицировании добавлять в жидкий чугун лигатуру, содержащую РЗМ. Они уменьшают количество висмутовой микроэмульсии или переводят ее в интерметаллидный золь, который лучше защищает графитные зародыши сверхкритического размера от адсорбционного распада под действием ПАЭ кислорода, особенно при кристаллизации чугуна. Поэтому графитизирующий эффект модифицирующей смесью FeSi75 + РЗМ + Вi очень высок [2, 6].

Оптимальное количество висмута, необходимое для модифицирования, будет зависеть от общего содержания в лигатуре вводимых РЗМ. Без них магнийвисмутовый чугун кристаллизуется пластинчатым при концентрации Вi 0,01%. [16]. Добавка в расплав, обработанный магнийсодержащей и графитизирующей лигатурами, РЗМ и 0,02% Вi не только не устраняет сфероидизирующий эффект, но и повышает эффективность модифицирования [2].

Таким образом, следует полагать, что основной механизм эффективности модифицирования чугуна висмутом заключается в адсорбционной защите графитных зародышей (микрочастиц графита) сверхкритических размеров от демодифицирующего действия ПАЭ кислорода микроэмульсией Вi, интерметаллидным золем (РЗМ—Вi) либо их смесями.

## Литература

1. Жуков А. А., Снежной Р. А., Иваненко С. М., Давыдов С. В. О комплексном модифицировании серого чугуна // Литейное производство. 1985. № 3. С. 9 — 10.

2. Лернер Ю. С., Сенкевич Ю. И., Булаевский Я. В. Графитизирующая обработка чугуна с шаровидным графитом висмутосодержащими модификаторами // Литейное производство. 1988. № 7. С. 5.
3. Афонаськин А. В., Абдулаев Э. В., Опалихина О. Д., Погорелый А. Б. Некоторые вопросы теории встречного модифицирования чугуна // Изв. вузов. Черная металлургия. 1991. № 5. С. 80—82.
4. Неижко И. К. Графитизация и свойства чугунов. Киев, 1989.
5. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: Справ. / Под ред. О. А. Баньных, М. Е. Дрица. М., 1986.
6. Булаевский Я. В., Козлов Л. Я., Тэн Э. Б. Модификатор для высокопрочного чугуна, содержащий висмут и РЗМ // Литейное производство. 1991. № 9. С. 8—9.
7. Савицкий Е. М., Терехова В. Ф. Металловедение редкоземельных металлов. М., 1975.
8. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства: Справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. М., 1976.
9. Гершун В. Н., Васильев Е. А., Лиференко Н. Н., Эксанов В. А. Активность модификаторов ковкого чугуна // Литейное производство. 1973. № 1. С. 26—27.
10. Комаров О. С. Формирование структуры чугунных отливок. Мн., 1977.
11. Леках С. Н., Шейнерт В. А. Методы повышения эффективности графитизирующего модифицирования // Литейное производство. 1994. № 9. С. 4—6.
12. Петрушин И. Е. Физико-химические процессы при пайке. М., 1972.
13. Физико-химические свойства окислов: Справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. М., 1978.
14. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Дозмаров В. В. Влияние магния на графитообразование в чугунах // Литейное производство. 1999. № 9. С. 22—23.
15. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Дозмаров В. В. Механизм графитообразования в расплаве чугуна // Литейное производство. 1999. № 9. С. 30—31.
16. Худокормов Д. Н. Роль примесей в процессе графитизации чугунов. Мн., 1968.

### ЗАО "МЕТАЛЛУРГИЗДАТ" ПРЕДЛАГАЕТ

- Современная художественнаяковка. В. С. Ледзинский, А. А. Теличко, А. Г. Навроцкий, Ю. А. Зимин. 25 руб.
- Художественнаяковка. А. Г. Навроцкий. 25 руб.
- Очерки по истории древней железообработки в Восточной Европе. Н. Н. Терехова, Л. С. Розанова, В. И. Завьялов, М. М. Толмачева. 20 руб.
- Мир художественного литья. История технологии. Н. И. Бех, А. М. Петриченко, Э. Ч. Гини, В. А. Васильев. 30 руб.
- Генерал от металлургии Павел Аносов / Под ред. проф. М. Е. Главацкого. Екатеринбург: Изд-во Уральск. ун-та, 1999. 60 руб.
- Тепловые процессы в электролизерах и миксерах алюминиевого производства / Под общ. ред. Б. С. Громова. 40 руб.
- Порошковая металлургия: Энциклопедия международных стандартов. О. Н. Фомина, С. Н. Суворова, Л. М. Турецкий. 240 руб.
- Коррозия и защита от коррозии. Г. С. Фомин. Энциклопедия международных стандартов. 2-е изд. 350 руб.
- Фундаментальные проблемы Российской металлургии на пороге XXI века. В 4-х т. 350 руб.
  - Т. 1. Металлургия черных металлов.
  - Т. 2. Металлургия цветных металлов и сплавов.
  - Т. 3. Металлургия редких и рассеянных элементов.
  - Т. 4. Актуальные проблемы технологии полупроводниковых материалов.

*Приобрести книги можно в ЗАО «Металлургиздат», т. 265-75-01. т/ф 265-73-24. 107005, Москва. 2-я Бауманская ул., 9/23, ЦНИИЧМ, к. 468 как за наличный расчет, так и по б/р, наложенным платежом (при пересылке по почте к стоимости книг прибавляются почтовые расходы).*