



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

О ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИИ ГРАФИТА В ЧУГУНЕ

УДК 621.74

В настоящее время единая теория графитообразования в чугунах не разработана. Некоторые ее положения спорны, требуют проверки и уточнения с целью установления основного механизма зародышеобразования графита [1].

Жидкий чугун является сложной микро- и ультромикрогетерогенной системой [2], в которой дисперсной средой служит истинный раствор углерода и легирующих элементов в железе, а дисперсными фазами — неметаллические включения и частицы нерастворившегося графита. Последние присутствуют в расплаве чугуна в основном до 1500°C [3]. Поэтому принято считать, что центрами зародышеобразования (зародышами) графита служат его нерастворившиеся частицы и неметаллические включения. Ими в основном являются продукты модифицирования.

Чтобы проверить эти классические положения, были проведены специальные эксперименты по высокотемпературному (> 1500°C) графитизирующему модифицированию чугуна с углеродным эквивалентом 3,6. После перегрева расплава до 1520–1530°C и выдержки в течение 30 мин в него вводили модификаторы ФС65Ba1 или ФС75 в количествах 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. Было установлено, что в нем при обработке расплава лигатурой ФС65Ba1 образовалось множество компактных микрочастиц графита со средней дисперсностью 2–3 мкм. Отдельные частицы достигали размера 10 мкм. Аналогичная картина наблюдалась при графитизирующем модифицировании жидкого чугуна лигатурой ФС75. Частицы графита имели дисперсность 1–2 мкм. Если предположить, что они выросли в расплаве при повышении термодинамической активности углерода, то тогда неясен механизм образования зародышей графита сверхкритического размера ($R > R_{кр}$). При температуре более 1500°C нерастворившиеся частицы графита в основном дезактивируются, растворяясь до размера меньшего, чем $R_{кр}$. Поэтому они не могли непосредственно стать центрами графитообразования. Неметаллические включения значительно уменьшают свободную энергию образования зародыша и его размер, но при условии, что их кристаллические

A new mechanism of nucleation of graphite in cast iron is proposed.

решетки будут соответствовать принципу структурного и размерного (<15%) соответствия Данкова—Конобеевского.

Основные параметры кристаллов и свободных энергий образования (ΔG_{298}°) неметаллических включений, которые могут образоваться при модифицировании чугуна лигатурой ФС65Ba1 и ФС75, приведены в таблице [4, 5].

Структура и свойства кристаллов неметаллических включений

Формула	Тип решетки	Пространственная группа	Параметр решетки a , Å	$-\Delta G_{298}^{\circ}$, кДж/моль
SiO ₂	Гексагональная	P6/mmc	5,03	857,2
BaO	Кубическая	Fm 3m	5,54	525,4
BaS	То же	Fm 3m	6,38	456
CaO	»	Fm 3m	4,81	604,5
CaS	»	Fm 3m	5,68	477,7
Al ₂ O ₃	Гексагональная	P6 ₃ /mmc	5,56	1583,3
AlN	То же	P6 mc	3,10	287,6

Графит имеет гексагональную кристаллическую решетку (P6₃/mmc) с параметром ячейки $a = 2,46$ Å. Сравнивая эти значения с данными, приведенными в таблице, легко установить, что они не удовлетворяют принципу структурного и размерного соответствия Данкова—Конобеевского. Поэтому неметаллические включения не могут быть непосредственно центрами зародышеобразования графита путем флуктуации свободной энергии Гиббса при повышении активности углерода в расплаве.

Термодинамический анализ показывает, что при модифицировании чугуна лигатурами ФС65Ba1 и ФС75 в расплаве в основном будут образовываться оксиды SiO₂, BaO, Al₂O₃, CaO, поскольку их ΔG_{298}° меньше, чем для сульфидов BaS и CaS. Это подтверждается данными химического анализа чугуна по сере до и после модифицирования. Ее содержание не изменилось и составляло 0,03%. Образование в расплаве соединения AlN также маловероятно, поскольку его ΔG_{298}° превышает аналогичную для оксидов более чем в 2 раза. Кроме того, экспериментально установлено, что SiO₂, BaO, Al₂O₃ и CaO не обладают графитизирующими способностями [3, 6–8]. Приведенные данные и их анализ позволяют

утверждать, что неметаллические включения — продукты модифицирования чугуна лигатурами ФС65Ba1 и ФС75 не могут непосредственно участвовать в образовании зародышей графита. Они могли образоваться в расплаве из ультрамикроскопических графитовых частиц ($R < R_{кр}$) путем их коагуляции под воздействием элементов — активных раскислителей и дисульфураторов, таких, как Ba, Al и Ca [9]. Они играют большую роль в процессе графитизирующего модифицирования чугуна наряду с кислородом и серой [3, 9]. Последние в железоуглеродных расплавах являются наиболее сильными поверхностно-активными элементами (ПАЭ). Установлено, что 0,2% растворенного кислорода либо серы уменьшает поверхностное натяжение жидкого железа при 1600°C на 50 и 20% соответственно [10].

По физико-химической сути поверхностных явлений 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 [11]. Они делают устойчивыми к растворению ультрамикроскопические частицы графита даже при высоких степенях перегрева чугуна, поскольку при этом в нем увеличивается содержание растворенного, а следовательно, адсорбционного кислорода. Если он полностью покрывает поверхность микрочастицы графита, то она будет термодинамически устойчива в расплаве чугуна, так как межфазное поверхностное натяжение системы существенно уменьшится. ПАЭ, как известно, служат стабилизаторами золь (лионолей) [12]. Являясь электроотрицательными элементами, адсорбированные кислород и сера заряжают отрицательным зарядом ультрамикроскопические частицы графита, препятствуя их коагуляции. Если в расплав чугуна попадают элементы — активные раскислители и десульфураторы, то они химически связывают кислород и серу, способствуя их удалению с поверхностей раздела. В этих условиях будет происходить активная коагуляция графитного лиозоля в зародыши сверхкритического размера с последующей их перекристаллизацией.

По указанным выше причинам ультрамикроскопические частицы графита не могут прилипать к неметаллическим включениям. На них также адсорбируются кислород и сера и заряжают поверхность раздела отрицательным зарядом. Кроме того, кристаллические решетки неметаллических включений не отвечают принципу структурного и размерного соответствия по отношению к графиту. Тогда, если графитная частица присоединится к другой (не графитной) поверхности, то свободная энергия сис-

темы будет возрастать. Поэтому после раскисления и дисульфурации чугуна термодинамически становится более выгодно, чтобы ультрамикроскопические частицы графита слипались между собой, а не с неметаллическими включениями. По-видимому, их роль в основном сводится к способности адсорбировать кислород и серу. При этом нарушается равновесие в системе "растворенный ПАЭ — адсорбированный на графите ПАЭ" в сторону уменьшения последнего. Этим облегчается слипание ультрамикроскопических частиц графита в зародыши сверхкритического размера и ускоряется процесс графитообразования при графитизирующем модифицировании чугуна. Аналогичным образом действует и уменьшение температуры расплава с последующей выдержкой вблизи ликвидуса. Механизм обратимости перегрева заключается в том, что при охлаждении жидкого чугуна растворимость в нем кислорода снижается. При этом происходит его десорбция с поверхности ультрамикроскопических частиц графита. Это облегчает их слипание в зародыши сверхкритического размера. Количество частиц будет зависеть от интенсивностей десорбции кислорода, броуновского движения графитных частиц и их количества. Лимитирующим звеном этого процесса является удаление адсорбированного кислорода, что требует определенного времени выдержки расплава чугуна вблизи температуры ликвидуса.

Таким образом, следует полагать, что основной механизм зародышеобразования графита в чугуне — процесс коагуляции ультрамикроскопических графитных частиц при десорбции с их поверхности кислорода и серы.

Литература

1. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Чудаков С. Р. Влияние сфероидизирующих модификаторов на графитизацию чугуна при непрерывном горизонтальном литье // *Литье и металлургия*, 2000. №1. С. 33 — 36.
2. Справочник по чугунному литью / Под ред. Н. Г. Гиршовича. Л.: Машиностроение, 1978.
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. Справочник химика. Л.: Химия, 1970. Т. 1.
5. Рябин В. А., Остроумов М. А., Свит Т. Ф. Термодинамические свойства веществ: Справ. Л.: Химия, 1977.
6. Худокормов Д. Н. Роль примесей в процессе графитизации чугунов. Мн.: Наука и техника, 1968.
7. Комаров О. С. Формирование структуры чугунных отливок. Мн.: Наука и техника, 1977.
8. Кульбовский Н. А. Связь структуры отливок со строением расплава чугуна // *Литейное производство*. 1986. № 10. С. 4 — 7.
9. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Дозмаров В. В. Механизм графитообразования в расплаве чугуна // *Литейное производство*. 1999. № 9. С. 30 — 31.
10. Металлургия стали / Под ред. В. И. Явойского, Г. Н. Ойкса. М.: Металлургия, 1972.
11. Жуков А. А., Снежной Р. Л., Гиршович Н. Г., Давыдов С. В. О субмикротетраэдрическом строении жидкого чугуна // *Литейное производство*. 1980. № 6. С. 3—4.
12. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1982.