

## ВПЛИВ УМОВ ПЛАВКИ ТА ГАЗОНАСИЧЕНОСТІ НА ФОРМОУТВОРЕННЯ ГРАФІТУ В ЧАВУНАХ

**Мета роботи.** У цій статті наведено аналіз впливу умов плавки чавунів з різною морфологією графітової фази (пластинчастого, пластівчастого, кулястого) на газонасиченість чавунів.

**Методи дослідження.** Застосовували металографічний, мікрорентгеноспектральний і петрографічний методи аналізу чавунів.

**Отримані результати.** Найбільш помітною виявилася залежність морфології графіту від вмісту кисню, не зважаючи на те, що з усіх газів найбільшим вмістом відрізнявся азот (до 0,016 %), а найменшим – водень (0,0002–0,0003 %). Менший вміст газів спостерігався при плавлі чавунів в індукційних печах. Вміст кисню в досліджуваних чавунах не перевищував 0,001–0,003 % (за масою). Більший вміст кисню відповідав сірим чавунам з пластинчастим графітом, менший – ковким чавунам з пластівчастим графітом, і найбільш низький – високоміцним чавунам з кулястим графітом. Рентгеноспектральним аналізом встановлено, що кисень, головним чином міститься у графітовій фазі. У пластинчастих включеннях графіту було виявлено до 7 % кисню і до 3,5 % кисню – в кулястих.

**Наукова новизна.** Незважаючи на досить велику вивченість впливу газів на структуроутворення чавунів, до сьогодні в практиці виробництва виливків контролю газів не приділяють належної уваги. Причому найбільш дискусійним залишається питання про форму наявності газів у чавунах і механізму їх впливу на структуроутворення і, особливо, формування графітової фази. Петрографічними дослідженнями встановлено, що кисень у чавунах здатний утворювати субоксиди. Утворення субоксидів (кремнію, магнію, алюмінію та ін.) відбувається в умовах дефіциту кисню в чавунах при взаємодії цих елементів з оксидом вуглецю (СО).

**Практичне значення.** Отримані дані необхідні для розкриття механізму впливу газової фази на графітизацію чавунів і розробці оптимальних технологічних процесів отримання чавунних виливків з необхідними структурними показниками і комплексом фізико-механічних властивостей.

**Ключові слова:** азот, водень, кисень, графіт, чавун.

### Вступ

Наявність газових домішок у технічних чавунах може не тільки знижувати якість литва внаслідок появи специфічних дефектів, а й суттєво впливати на процеси структуроутворення. Також відомо, що газонасиченість чавуну може суттєво змінюватися від умов плавки, шихтових матеріалів, ливарної форми та інших факторів. Причому значення часто має не стільки абсолютний вміст газів, скільки їх стан або форма знаходження у чавунах. Тому вивчення впливу умов плавки та газових домішок на формування структури чавунів є актуальним для ливарного виробництва. Особливу зацікавленість викликає вплив газів на морфологію графіту з метою забезпечення високої якості чавунних виливків.

### Постановка задачі

Дослідити вплив умов плавки та газонасиченості на морфологію графітової фази у чавунах.

Для цього необхідно було вирішити наступні задачі:

- визначити вміст газів у чавунах, що були виплавлені у різних плавильних агрегатах;

- визначити вміст газів у чавунах з різною формою вкраплень графіту;

- визначити форми існування газів у чавунах та їх роль у формуванні графіту.

### Огляд літератури

Вплив азоту, водню та кисню на структуру чавунів у науковій літературі оцінюється дуже суперечливо. Газу в чавунах можуть бути для них інертними, а також розчинятися у металі чи входити до складу неметалевих з'єднань. Який з цих газів має найбільший вплив на утворення графіту також залишається невирішеним.

Так, деякі автори стверджують, що найбільш відчутний вплив на структуру чавунів чинить азот [1, 2]. Не зважаючи на підвищення активності вуглецю, азот чинить опір графітизації, збільшує глибину відбілювання у виливках з сірого чавуну та перешкоджає виділенню графіту при відпалі білого чавуну на ковкий [1]. Тобто у сірих чавунах, затримуючи графітизацію у евтектоїдному інтервалі, азот сприяє зменшенню кількості фериту і стабілізації перліту, а також попереджує або усу-

ває вкраплення графіту міждритного типу та робить їх більш роз'єднаними [2]. В той же час утворення нітридів металів (алюмінію, бору, магнію тощо) сприяє розпаду карбідів при відпалі ковких чавунів [1].

За даними інших дослідників [3–6], не менший вплив на структуроутворення чавунів чинить водень. Так у роботі [3] запропоновано водневий механізм формування виділень графіту у сірому чавуні. Виділення графіту при цьому розглядаються як прояв одного з різновидів водневої крихкості. Правомочність запропонованого механізму експериментально підтверджена створенням нового доменного чавуну без виділень графіту. Пропонується вважати [4], що повільне охолодження чавуну призводить до утворення ледебуритної структури.

У роботі [5] також відзначається особливий вплив водню на процеси кристалізації чавунів. Зменшення кількості водню і його бульбашок сприяє утворенню дрібної структури.

Утворення кулястого графіту у високоміцних чавунах також пов'язують [6] з дифузією водню у бульбашки магнію, які утворюються при модифікуванні.

В інших роботах визнають і значну роль кисню у структуроутворенні чавунів. Як відомо, розкислення, що супроводжується також утворенням газових бульбашок, сприяє зміні морфології графіту у чавунах. Так, у роботі [7] підтверджується, що газові бульбашки відіграють значну роль у зародженні та зростанні кулястого графіту. При цьому дія магнію і утворення кулястого графіту розглядається як результат усунення негативного впливу сірки та кисню.

Також висувається гіпотеза [8, 9], що формоутворення графітових вкраплень у чавунах пов'язано з утворенням нанокристалів графіту та кількістю розчиненого та адсорбованого кисню. Вважається, що модифікування розплаву сірого чавуну феросиліцієм сприяє зниженню концентрації адсорбованого кисню та збагаченню розплаву центрами кристалізації дендритів графіту. Спочатку розчинений у рідкому чавуні кисень дифундує у безструктурні зони розплаву, а потім адсорбується на центрах кристалізації дендритів аустеніту та графіту. Наявність у феросиліції алюмінію та кальцію сприяє зниженню адсорбованого кисню та сірки і створює умови для зростання розгалужених пластин графіту [8]. Ще більше знижується концентрація адсорбованого кисню та розгалуженість вкраплень графіту, аж до утворення їх у вигляді куль, при модифікуванні магнієм. Магній майже не розчиняється у рідкому чавуні, перебуває у атомарному газоподібному стані та має максимальну термодинамічну активність. На відміну від кремнію та алюмінію, що перебуває у розчиненому стані, магній є більш сильним розкислювачем, має низьку температуру кипіння, що сприяє перемішуванню рідкої ванни та значно підвищує кінетику процесу розкислення чавуну і зменшує концентрації кисню у розплаві [9]. Встановлено [10], що для утворення кулястого графіту необхідно, щоб концентрація роз-

чиненого кисню у розплаві чавуну становила не більше 0,0016–0,0018 %, при остаточному вмісті магнію 0,04% [10].

У сірих заевтектичних чавунах вміст кисню може збільшуватися за рахунок адсорбції, а також знаходження кисню у вигляді міцних з'єднань, в яких кремній відіграє найбільшу роль ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}$  та більш складні з'єднання) [2].

Слід відзначити, що методика вимірювання вмісту кисню у чавунах також впливає на величину цих показників. Це пов'язано з тим, що при вимірюванні хімічним або фізичним методом у газовій фазі фіксується тільки кисень, що входить у  $\text{CO}$  та  $\text{CO}_2$ . А відомо, що у газовій фазі можуть міститися інші субоксиди  $\text{AlO}$ ,  $\text{SiO}$  та ін. леткі, що будуть конденсуватися при 1300–900 °C та також збільшувати загальний вміст кисню. Тому точніше буде застосування методу вакуум-плавлення безпосередньо у зоні плавильного простору із залученням мас-спектрометричного аналізу при температурі понад 1300 °C [11]. Але такий метод значно ускладнює процес контролю та не може бути застосований при експрес-аналізах у ливарних цехах.

В попередніх роботах показано [12–13], що при високих температурах у рідкому чавуні можуть утворюватися різні субоксиди, які здатні суттєво впливати на морфологію графіту.

Таким чином дослідження залежності морфології графіту від газонасиченості та умов виробництва чавунів є актуальним для сучасного ливарного виробництва з метою отримання якісних литих виробів із бажаним комплексом фізико-механічних властивостей та показників структури.

### Матеріали і методи

Для дослідження використовували чавуни з різною формою вкраплень графіту (СЧ10, КЧ30-6, ВЧ500-2), що були виплавлені в промислових умовах у різних плавильних агрегатах (паливних та електричних печах).

Застосовували металографічний, мікрорентгеноспектральний та петрографічний методи аналізу дослідних чавунів. Металографічний аналіз здійснювали за допомогою оптичних мікроскопів МИМ-8М та Zeiss Axiovert 200 MAT. Петрографічні дослідження виконували у відбивному світлі на мікроскопі МБІ-6 та прохідному світлі на кристалооптичному мікроскопі МІН-8 з використанням стандартних наборів імерсійних рідин. Мікрорентгеноспектральний аналіз чавунів проводили на електронному растровому мікроскопі SUPRA 40 WDS. Газонасиченість сплавів вимірювалася методом відновлювального плавлення у атмосфері інертного газу за допомогою газоаналізаторів LECO.

### Експерименти

Як шихту для виплавки чавунів використовували переробний та ливарні чушкові чавуни (ПЛ1, ПЛ2, Л15), сталевий брукхт (ст. 3), феросиліцій (ФС45) та феромарганець (ФМн78). Сірий чавун виплаляли у вагранці,

продуктивністю 10 т/год, а також у електродуговій (ДСП-1,5) та індукційній (ІЧТ-1) печах. Ковкий та високоміцний чавун виплавляли у індукційних печах ІЧТ-6 та ІЧТ-1 відповідно. Для отримання кулястого графіту на дно нагрітого ковша давали нікель-магнієву лігатуру (15 % Mg, 0,6 % Се), що попередньо виготовляли з електролітичного нікелю, первинного магнію та фероцерію під барієвим флюсом. Зверху лігатуру вкривали шаром феросилікобарію ФС65Ба4. Кількість добавок складала до 1,0 % від маси рідкого металу. Для зменшення часу високотемпературного відпалу білого чавуну та полегшення утворення графіту відпалу у ківш подавалася присадка алюмінію у кількості 0,015 %.

Для контролю хімічного складу та структури металу відливали стандартні проби. Проби для аналізу газів відбирали у ковші при температурі до 1300 °С. У ковкому чавуні газонасиченість вимірювалася після проведення високотемпературного відпалу (при температурі 980 °С протягом 24 годин).

### Результати

Газонасиченість газами сірого чавуну у різних плавильних агрегатах наведена у табл. 1.

Рівень газонасиченості ковкого чавуну наведена у табл. 2. Кількість газів у чавуні вимірювалася у початковому стані, безпосередньо під час виплавки (у білому чавуні) та у готовому стані – після відпалу (у ковкому чавуні).

### Обговорення

Встановлено, що найбільшу концентрацію у чавунах з усіх газів має азот: 0,01–0,016 % у білих і ковких та 0,005–0,008 % у сірих. Причому менші значення концентрації азоту відповідають умовам індукційної плавки. Водень у всіх чавунах мав найменший вміст і не перевищував 0,0003 %. Газонасиченість чавуну помітно змінюється при тривалому високотемпературному відпалу білого чавуну на ковкий, при цьому збільшується вміст азоту (до 0,016 %), а вміст кисню та водню навпаки знижується. Загальний вміст кисню у чавунах був також невеликим (0,005–0,001 %). Найбільші значення відповідають білому чавуну, менші — чавунам з графітною фазою. Як і слід було очікувати, вміст кисню у чавунах суттєво зменшується при модифікуванні магнієм і зміні пластинчатої морфології графіту на кулясту. Але загальний вміст кисню навіть у графітизованих чавунах може коливатися у значних межах. В окремих випадках вміст кисню коливався від 10 ppm до 30 ppm (0,001–0,003 %) і навіть більше. Це, мабуть, пов'язано із залежністю від фізико-хімічних умов плавки (хімічного складу, температури металу, стану модифікатора тощо) та формою існування кисню у чавунах.

Локальний мікрорентгеноспектральний аналіз показав, що кисень головним чином концентрувався у графітій фазі (до 7 % у пластинчатих та до 3,5 %

**Таблиця 1** – Газонасиченість сірого чавуну марки СЧ10 у різних плавильних агрегатах

Тип печі	Вміст газів					
	Кисню		Водню		Азоту	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%
Вагранка	30	0,0030	3	0,0003	80	0,0080
Дугова піч	20	0,0020	3	0,0003	80	0,0080
Індукційна піч	15	0,0015	2	0,0002	50	0,0050

**Таблиця 2** – Вміст газів у ковкому чавуні марки КЧ30-6

Тип проби	Вміст газів					
	кисню		водню		азоту	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%
Білий чавун (до відпалу)	50	0,005	3	0,0003	120	0,012
Ковкий чавун (після відпалу)	20	0,002	2	0,0002	160	0,016

**Таблиця 3** – Газонасиченість високоміцного чавуну марки ВЧ 500-2

Проба	Вміст газів					
	Кисню		Водню		Азоту	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%
з печі (до обробки)	30	0,0030	3	0,0003	70	0,007
з ковша (після обробки)	10	0,0010	-	-	40	0,004

укулястих вкрапленнях), а у металевій матриці був майже відсутній. Це опосередковано може підтверджувати припущення про вибірккову адсорбцію атомарного кисню на призматичних гранях кристалів графіту. Інших газів у графітовій фазі не виявлено.

Спеціально проведеними петрографічними дослідженнями у чавунах були виявлені субоксид кремнію (SiO) у сірих і ковких чавунах та субоксид магнію у високоміцних чавунах та інші леткі субоксиди (AlO), що збільшують загальний вміст кисню у чавунах, але могли не фіксуватися при визначенні методом вакуум-плавлення.

Ці субоксиди утворюються при високих температурах (1300–1360 °C) при взаємодії відповідних елементів з окисом вуглецю. Як було вказано у попередніх роботах [12–13] вони багато в чому відповідають за морфологію графітової фази у чавунах.

Таким чином підтверджується тенденція, що між вмістом газів (особливо киснем) і формою вкраплень графіту існує взаємозв'язок. При чому, проявляється загальна тенденція зменшення кількості газів при збільшенні компактності вкраплень графіту. Встановлено, що головну роль у формуванні графіту має не тільки загальний вміст кисню, а форма його вмісту у чавунах. Так, при наявності значної кількості елементів з високою спорідненістю з киснем (кремнію, марганцю, магнію, алюмінію та ін.), виникає його дефіцит, і при взаємодії з оксидом вуглецю утворюються оксиди зниженої валентності – субоксиди або субоксиди. Останні беруть активну участь у формуванні вкраплень графіту та його морфології у чавунах.

### Висновки

1. Підтверджено, що газонасиченість сірих чавунів залежить від методу їх плавки. Найменша загальна кількість газів спостерігається у сірих чавунах, що були виплавлені у електричних печах (до 0,01 %). Але газонасиченість у чавунах може суттєво змінюватися при зміні фізико-хімічних умов плавки: температури, хімічного складу та ін.

2. Визначено, що між вмістом кисню та формою вкраплень графіту у чавунах існує певна залежність. При зменшенні вмісту кисню у чавунах з 30 ppm (0,003 %) до 10 ppm (0,001 %) спостерігається зміна морфології графітової фази. Найменша кількість кисню зазвичай існує у чавунах з компактним або кулястим графітом (до 0,001 %).

3. Встановлено, що головну роль у формуванні графіту має не тільки загальний вміст кисню, а форма його вмісту у чавунах. Так, при наявності значної кількості елементів з високою спорідненістю до кисню (кремнію, марганцю, магнію, алюмінію та ін.) виникає його дефіцит і при взаємодії з оксидом вуглецю утворюються оксиди зниженої валентності – субоксиди або субоксиди. Інтенсивність протікання реакції цих елементів з оксидом вуглецю (CO) відповідає за морфологією графітової фази у чавунах. Петрографічними дослідженнями

підтверджено утворення субоксиду кремнію (SiO) у сірих чавунах з пластинчатим графітом. У високоміцних чавунах утворення кулястого графіту пов'язано з утворенням субоксиду магнію (Mg<sub>2</sub>O) при взаємодії магнію з оксидом вуглецю (CO).

### Список літератури

1. Леви Л. И. Азот в чугунах для отливок / Леви Л. И. – М. : Машиностроение, 1964. – 230 с.
2. Гиршович Н. Г. Кристаллизация и свойства чугуна в оливках / Гиршович Н. Г. – М. : Машиностроение, 1966. – 563 с.
3. Афанасьев В. К. Водородный механизм образования выделений графита в чугунах / В. К. Афанасьев // Литейное производство. – 2014. – №. 1. – С. 8–13.
4. О формировании структуры доменного чугуна. / Афанасьев В.К., Долгова С.В., Черныш А.П. и др. // Металлургия машиностроения. – 2016. – №. 3. – С. 9–14.
5. Стеценко В. Ю. Влияние водорода на процессы кристаллизации в чугунах. / В. Ю. Стеценко // Литейщик России. – 2009. – №. 2. – С. 35–38.
6. Справочник по изготовлению отливок из высокопрочного чугуна / под общ. ред. А. А. Горшкова. Москва-Киев: Машгиз, 1961. – 300 с.
7. Baranov A. A. On the modification of graphitized cast iron. / A. A. Baranov, D. A. Baranov // The Physics of Metals and Metallography. – 2006. – Vol. 102. – №. 4. – P. 384–390.
8. Марукович Е. И. Наноструктурные процессы плавки и литья чугуна с пластинчатым графитом / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко // Литье и металлургия. – 2017. – №. 1 (86). – С. 7–10.
9. Марукович Е. И. Наноструктурные процессы плавки и литья чугуна с шаровидным графитом / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко // Литье и металлургия. – 2017. – №. 3 (88). – С. 45–48.
10. Сиротинский П. С. Роль остаточного содержания элементов-сфероидизаторов графита при длительной изотермической выдержке жидкого модифицированного чугуна / П. С. Сиротинский // Литейное производство. – 1973. – №. 11. – С. 27–31.
11. А. с. 866457 СССР, М. Кл<sup>3</sup> G 01 N 15/10 C 21 C 5/52 Способ определения содержания кислорода методом вакуум-плавления / В. А. Воронов, В. В. Добрадин, И. К. Майборода и др. - № 2866739/22-02; заявл. 09.01.80, опубл. 23.09.81, Бюл. № 35.
12. Ivanov V. Research of structure and formation of nodular graphite inclusions in ductile cast iron. / V. Ivanov, V. Pirozhkova, V. Lunev // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – №. 3(5). – P. 31–36.
13. Ivanov, V. Silicon effect on the formation of graphite inclusions in gray cast iron. / V. Ivanov, V. Pirozhkova, V. Lunev // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – №. 4(12). – P. 26–30.

Одержано 06.06.2018

## **Иванов В. Г. Влияние условий плавки и газонасыщенности на формообразование графита в чугунах**

**Цель работы.** В этой статье приведен анализ влияния условий плавки чугунов с различной морфологией графитной фазы (пластинчатого, хлопьевидного, шаровидного) на газонасыщенность чугунов.

**Методы исследования.** Применяли металлографический, микрорентгеноспектральный и петрографический методы анализа чугунов.

**Полученные результаты.** Наиболее заметной оказалась зависимость морфологии графита от содержания кислорода, несмотря на то, что из всех газов наибольшим содержанием отличался азот (до 0,016 %), а наименьшим – водород (0,0002–0,0003 %). Меньшее содержание газов соответствовало плавке чугунов в индукционных печах. Содержание кислорода в исследуемых чугунах не превышает 0,001–0,003 % (по массе). Большее содержание кислорода соответствовало серым чугунам с пластинчатым графитом, меньшее – ковким чугунам с хлопьевидным графитом, и самое низкое – высокопрочным чугунам с шаровидным графитом. Рентгеноспектральным анализом установлено, что кислород, главным образом, содержится в графитовой фазе. В пластинчатых включениях графита было обнаружено до 7 % кислорода и до 3,5 % кислорода – в шаровидных.

**Научная новизна.** Несмотря на достаточно большую изученность влияния газов на структурообразование чугунов, до настоящего времени в практике производства отливок контролю газов не уделяют должного внимания. Причем наиболее дискуссионным остается вопрос о форме присутствия газов в чугунах и механизме их влияния на структурообразование и, особенно, формирование графитной фазы. Петрографическими исследованиями установлено, что кислород в чугунах способен образовывать субоксиды. Образование субоксидов (кремния, магния, алюминия и др.) происходит в условиях дефицита кислорода в чугунах при взаимодействии этих элементов с оксидом углерода (CO).

**Практическое значение.** Полученные данные необходимы для раскрытия механизма влияния газовой фазы на графитизацию чугунов и разработки оптимальных технологических процессов получения чугунных отливок с необходимыми структурными показателями и комплексом физико-механических свойств.

**Ключевые слова:** азот, водород, кислород, графит, чугун.

## **Ivanov V. Influence of melting and gas consistency conditions on the graphite mold forming in cast iron**

**Purpose.** The melting conditions effect for cast irons with different graphite phase morphologies (lamellar, flaky, globular) on cast irons gas saturation were analyzed.

**Methods of research.** Metallographic, X-ray spectral and petrographic methods of cast iron analysis were used.

**Results.** The dependence of the graphite morphology on the oxygen content was the most noticeable, despite the fact that nitrogen has its highest content of all gases (up to 0.016 %), and hydrogen has the lowest one (0.0002–0.003%). The smaller content of gases corresponded to cast irons melting in induction furnaces. The oxygen content in investigated cast iron does not exceed 0.001–0.003 % (by weight). Greater oxygen content corresponded to gray cast iron with lamellar graphite, the less one to ductile cast iron with flake graphite, and the lowest one to high-strength cast iron with nodular graphite. X-ray spectral analysis showed that oxygen is mainly contained in the graphite phase. In lamellar inclusions of graphite up to 7 % of oxygen and up to 3.5% of oxygen were detected in spherical inclusions.

**Scientific novelty.** Despite relatively large number of gases impact studies on the formation of cast irons in castings manufacture up to the present, the control of gases is neglected. And the most controversial is still the issue concerning the gases presence form in the cast irons and the mechanism of their influence on the structure formation and, in particular, the graphite phase formation. Petrographic studies showed that oxygen in cast iron is capable to form sub-oxides. The formation of sub-oxides (silicon, magnesium, aluminum, etc.) occurs under conditions of oxygen deficiency in cast irons when these elements interact with carbon monoxide (CO).

**Practical significance.** The obtained data are necessary for revealing the mechanism of the gas phase impact on cast irons graphitization and the development of optimal technological processes for manufacturing iron castings with the necessary structural parameters and a complex of physical and mechanical properties.

**Key words:** nitrogen, hydrogen, oxygen, graphite, cast iron.