УДК 621.744.4

Наука

Семенов А. Д.
НМетАУ

Влияние кремния на формирование зародышей шаровидного графита в чугуне*

Выведены расчетные формулы для определения температуры охлаждения чугуна при вторичном модифицировании порошкообразным ферросилицием марки ФС75 прокатных валков с шаровидной формой графита. Дополнительное охлаждение зародышей, из которых будет формироваться шаровидные включения графита, позволит уменьшить скорость их расплавления и повысить степень глобулярной формы графита. Ил. 1. Библиогр.: 4 назв.

Ключевые слова: *чугун, шаровидный графит, магний, вторичное модифицирование, ферросилиций, температура охлаждения*

Design formulas for determination of pig iron cooling temperature while secondary inoculation by powdered ferrosilicium of FS75 grade of forming rolls with spherical graphite are concluded. Additional cooling of germs, which will form spherical carbon spots, will allow reducing the rate of their smelting and increasing the degree of graphite globular form.

Keywords: *pig iron, spherical graphite, magnesium, secondary inoculation, ferrosilicium, cooling temperature*

Анализ литературных данных и постановка проблемы

Процесс получения шаровидного графита в отливках из высокопрочного чугуна позволяет повысить физико-механические свойства деталей и заготовок для современного машиностроения и металлургии.

Прочностные характеристики высокопрочного чугуна (ВЧ) с шаровидным графитом в несколько раз выше по сравнению с другими видами чугунов, а иногда и превосходят отливки из стали. В настоящее время при производстве отливок из ВЧ используют различные модификаторы и методы их введения. Однако механизм образования шаровидного графита до сих пор является спорным и дискуссионным. Наиболее аргументированная модель представлена в работах [1, 2]. Согласно ей формирование зародышей шаровидного графита происходит за счет нагрева, расплавления и перехода магния в парообразное состояние при температуре 1103 °С, а при этом происходит отбор тепла, охлаждение и затвердевание небольшого слоя чугуна, окружающего магний. За счет высокого поверхностного натяжения формируется шаровидный зародыш, состоящий из чугунной оболочки и парообразного магния (рисунок). Металлографическим методом после модифицирования вы-

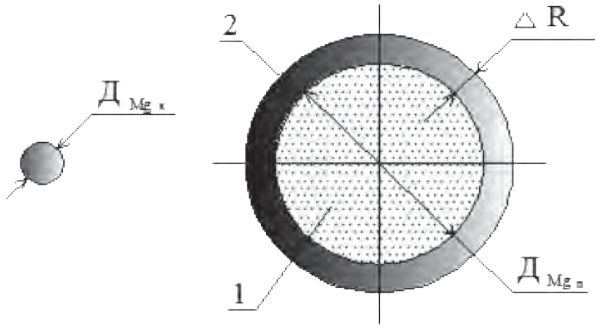

Рисунок. Схема процесса образования зародыша при вводе магния в чугун:
а – жидкая капля магния диаметром $Д_{Mg}$ к после расплавления и дробления; б – затвердевание слоя чугуна (2) толщиной (ΔR) за счет энергии перехода капли магния ($Д_{Mg\,к}$) в пар (1) диаметром ($Д_{Mg\,п}$)

Примечание. * – Автор признателен проф. Хрычикову В. Е. за оказанную помощь в работе над статьей.

© Семенов А. Д., 2015 г.

явлено образование в чугуне пор шаровидной формы размером от 3 до 5 мкм, которые являются зародышами для последующего образования шаровидного графита [2]. Исследования плотности образцов методом гидростатического взвешивания в четыреххлористом углероде 12 плавок подтвердили образование пористости после модифицирования магнием.

Расчеты [2] показали, что толщина затвердевшего слоя чугуна вокруг парообразного включения магния можно определить по формуле

$$\Delta R = R_{Mgп}\left(\sqrt[3]{\frac{1}{3{,}18\cdot 10^{-3}\cdot \rho_ч}\cdot\frac{M_{Mg}}{A}\cdot\frac{g_{MgΣ}}{g_{чΣ}}+1}-1\right), \quad (1)$$

где M_{Mg} – молекулярный вес магния (г); А – молярный объем при нормальных условиях; $g_{чΣ}$ – количество тепла, которое отбирает магний из близлежащего слоя чугуна; $g_{MgΣ}$ – суммарное количество теплоты, поглощаемое каплей магния из расплавленного чугуна; $p_ч$ – плотность чугуна.

В соответствии с (1) толщина затвердевшего слоя ΔR увеличивается с увеличением молекулярного веса магния и суммарного количества теплоты, поглощаемого каплей магния при ее нагреве и фазовых превращениях, и уменьшается с увеличением плотности чугуна и суммарного количества теплоты, выделяемого чугуном при его охлаждении и затвердевании вокруг капли магния, которая кипит.

Расчеты [2] показали, что толщина затвердевшего слоя чугуна составляет $\Delta R/R_{Mg\,п} \approx 0{,}2$ радиуса парообразного включения магния (см. рисунок), а демодифицирование обусловлено расплавлением оболочки ΔR.

Известно, что применение порошкообразного ферросилиция (ФС-75) для вторичного модифицирования чугуна при производстве прокатных валков с шаровидной формой графита обеспечивает большую степень шаровидности включений [3]. Причем для модифицирования необходимо использовать только ферросилиций марки ФС75 или ФС80, но никак не ФС20… ФС65. Влияние кремния в процессе модифицирования чугуна обычно объясняют тем, что повышается активность углерода. Однако добавка лишь кремния в чугун не приводит к получению шаровидной формы графита. Поэтому, исходя из известной модели [2], рассчитывали теплофизическое влияние нагрева и плавления ферросилиция на дополнительное охлаждение чугуна, ранее затвердевшего при кипении магния. Это позволит уменьшить скорость расплавления образовавшегося зародыша.

Цель работы

Разработать теплофизическую модель влияния вторичного модифицирования ферросилицием (ФС-75) на охлаждение чугуна.

Результаты исследований

Суммарная теплота ($Q_{FeSiΣ}$), поглощаемая ферросилицием при нагреве и плавлении, составляет

$$Q_{FeSiΣ} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5\,, \quad (2)$$

где Q_1 – теплота, поглощаемая ферросилицием из чугуна при нагреве от 20 °С до температуры начала плавления 1207 °С [4]; Q_2 – теплота перехода низкотемпературной модификации $FeSi_2$ в высокотемпературную модификацию при 937 °С [4]; Q_3 – теплота эвтектической реакции; Q_4 – теплота нагрева ферросилиция в интервале температур солидус-ликвидус; Q_5 – теплота плавления ферросилиция при температуре ликвидус.

Заменяя Q_1, Q_2 ,Q_3, Q_4, Q_5 их значениями:

$$Q_1 = m_{FeSi}\bullet c_{тв}\bullet(t_c - t_н), \quad (3)$$

$$Q_2 = m_{FeSi}\bullet L_1\,, \quad (4)$$

$$Q_3 = m_{FeSi}\bullet L_2\,, \quad (5)$$

$$Q_4 = m_{FeSi}\bullet c_ж\bullet(t_л - t_c), \quad (6)$$

$$Q_5 = m_{FeSi}\bullet L_3\,, \quad (7)$$

получим

$$Q_Σ = m_{FeSi}\bullet [c_{тв}(t_п - t_н) + c_{твж}(t_л - t_c) + L_1 + L_2 + L_3], \quad (8)$$

или

$$Q_Σ = m_{FeSi}\bullet (g_1 + g_2 + L_1 + L_2 + L_3), \quad (9)$$

где m_{FeSi} – масса ферросилиция; $c_{тв}$ – удельная теплоемкость ферросилиция в твердом состоянии; t_c – температура солидус ферросилиция (ФС75); $t_л$ – температура ликвидус ферросилиция (ФС75); $t_н$ – начальная температура (20 °С); L_1 – теплота перехода низкотемпературной модификации $FeSi_2$ в высокотемпературную модификацию при 937 °С (30,6 Дж/г [4]); L_2 – теплота плавления ферросилиция при температуре солидус t_c (247 Дж/г [90]); L_3 – теплота плавления ферросилиция при температуре ликвидус $t_л$ (504,5$_{FeSi}$ Дж/г [4]); $c_ж$ – удельная теплоемкость ферросилиция в жидком состоянии принимаем (59,6 Дж/моль•К [4]); $c_{твж}$ – принимаем как среднюю между $c_{тв}$ и $c_ж$; $g_1 = c_{тв}(t_c - t_н)$, $g_2 = c_ж(t_л + t_c)$.

Удельную теплоемкость ферросилиция в твердом состоянии $c_{тв}$ принимаем равной 44,92 Дж/моль•К, как среднее между значениями удельных теплоемкостей кремния (20,16 Дж/моль•К [4]) и $FeSi_2$ (66,2 Дж/моль•К [4, с. 85]) с учетом изменения равновесных состояний кремния с высоко и низкотемпературными модификациями $FeSi_2$.

Таким образом, суммарное количество теплоты, поглощаемое кремнием при его нагреве и фазовом превращении, равно:

$$Q_{SiΣ} = m_{FeSi}\bullet g_{FeSiΣ}, \quad (10)$$

где $g_{FeSiΣ} = g_1 + g_2 + L_1 + L_2 + L_3$.

Общее количество тепла, необходимое для охлаждения чугуна до температуры затвердевания (1150 °С), составляет:

$$Q_{ч\Sigma} = Q_{ч1} + Q_{ч2}\,, \quad (11)$$

где $Q_{ч1}$ – теплота, выделяемая при охлаждении чугуна от температуры перегрева до начала кристаллизации; $Q_{ч2}$ – теплота, выделяемая при фазовом переходе чугуна из жидкого состояния в твердое.

Заменяя $Q_{ч1}$, $Q_{ч2}$ их значениями, получим:

$$Q_{ч1} = m_ч \bullet c_{ч\,ж} \bullet (t_{зал\,ч} - t_{кр\,ч})\,, \quad (12)$$

$$Q_{ч2} = m_ч \bullet L_ч\,, \quad (13)$$

где $m_ч$ – масса чугуна, затвердевшего вокруг парообразного магния; $c_{ч\,ж}$ – удельная теплоемкость чугуна в жидком состоянии; $t_{зал\,ч}$ – температура чугуна в момент его заливки в литейную форму; $t_{кр\,ч}$ – температура кристаллизации чугуна; $L_ч$ – скрытая теплота затвердевания чугуна.

Тогда

$$Q_{ч\Sigma} = m_ч \bullet c_{ч\,ж} \bullet (t_{пер\,ч} - t_{кр\,ч}) + m_ч \bullet L_ч\,. \quad (14)$$

Принимаем:

$$g_{ч1} = c_{ч\,ж} \bullet (t_{зал\,ч} - t_{кр\,ч}), \quad (15)$$

$$g_{ч2} = L_ч\,. \quad (16)$$

Тогда общее количество тепла, которое отбирает порошкообразный ферросилиций ФС75 из близлежащего слоя чугуна и охлаждает до температуры 1150 °С, составит

$$Q_{ч\Sigma} = m_ч \bullet (g_{ч1} + g_{ч2}), \quad (17)$$

или если $g_{ч\Sigma} = g_{ч1} + g_{ч2}$:

$$Q_{ч\Sigma} = m_ч\, g_{ч\Sigma}. \quad (18)$$

Приравняем общее количество тепла, поглощаемое частичкой ферросилиция при ее нагреве и фазовых превращениях (10), и количество тепла, необходимое для охлаждения близлежащих объемов чугуна до температуры затвердевания (18) получим

$$Q_{FeSi\Sigma} = Q_{ч\Sigma} \quad (19)$$

или

$$m_{FeSi\,к} \bullet g_{FeSi\Sigma} = m_ч\, g_{ч\Sigma}\,. \quad (20)$$

Из (20) определим массу чугуна, которая охладится в результате нагрева ферросилиция и его фазовых превращений из условия, что количество введенного ФС75 при вторичном модифицировании чугунных прокатных валков, составляет 0,3 % или $m_{FeSi} = 0{,}003 m_ч$.

$$m_ч = 0{,}003\, m_ч (g_{FeSi\,\Sigma} / g_{ч\Sigma})\,, \quad (21)$$

При $c_{ч\,ж}$ = 838 Дж/кг•К, $t_{зал\,ч}$ = 1320 °С, $t_{кр\,ч}$ = = 1150 °С, $L_ч$ = 263000 Дж/кг; и $g_{ч\Sigma}$ = 405460 Дж/кг имеем:

$$g_{ч\Sigma} = 0{,}003\, g_{FeSi\,\Sigma} = 0{,}003 \bullet 2937308{,}2 = 8812 \text{ Дж/кг}.$$

Исходя из этих данных, понижение температуры чугуна после вторичного модифицирования ферросилицием ФС75 составит ≈ 11 °С.

Так как на первом этапе при модифицировании магнием в чугуне содержание кислорода резко уменьшается по реакции $2Mg + O_2 = 2MgO$, то при вводе ФС75 экзотермической реакции соединения кремния с кислородом не происходит.

Выводы

1. Для получения чугуна с шаровидной формой графита после модифицирования магнием применяют вторичное модифицирование ферросилицием марками ФС75 или ФС80, а ФС20… ФС65 не обеспечивают необходимую степень шаровидности включений.

2. Выведены расчетные формулы для определения температуры охлаждения чугуна при вторичном модифицировании порошкообразным ферросилицием марки ФС75 прокатных валков с шаровидной формой графита. Установлено понижение температуры чугуна после вторичного модифицирования на 11 °С.

3. Таким образом, ФС75 кроме того, что повышается активность углерода, обеспечивает дополнительное охлаждение чугуна, ранее затвердевшего при кипении магния. Это позволит уменьшить скорость расплавления образовавшегося зародыша, из которого будет формироваться шаровидное включение графита.

Библиографический список

1. Хрычиков В. Е. К вопросу образования шаровидного графита при модифицировании чугуна магнием // Литейное производство. – № 2. – 1997. – С. 5-7.

2. Хрычиков В. Е., Меняйло Е. В., Дейнеко Л. Н. Теплофизические процессы образования шаровидного графита в высокопрочном чугуне // Металлург. и горноруд. пром-сть. – 2008. – № 2. – С. 36-40.

3. Чугун: Справочник / Под ред. А. Д. Шермана и А. А. Жукова. – М.: Металлургия, 1991. – 576 с.

4. Зубов В. Л., Гасик М. И. Электрометаллургия ферросилиция. – Днепропетровск: Системные технологии, 2002. – 704 с.

Поступила 03.06.2015