

УДК 669.162.6+669.131.7:669.721

В.Г. Іванов, докторант, канд. техн. наук

## РОЗПОДІЛ МАГНІЮ У СИНТЕТИЧНОМУ ВИСОКОМІЦНОМУ ЧАВУНІ

*Запорізький національний технічний університет*

Выполнен металлографический, микрорентгеноспектральный и петрографический анализ шаровидных графитовых включений в чугунах, полученном из шихтовых материалов повышенной чистоты. Установлено, что магний, как основной элемент, формирующий шаровидную форму графита в чугунах, неравномерно распределяется между металлической основой и графитовой фазой. Главным образом, магний располагается в графитовых включениях и образует нестехиометрические соединения с кислородом.

Ключевые слова: синтетический чугун, шаровидный графит, распределение, магний, кислород

Виконано металографічний, микрорентгеноспектральний та петрографічний аналіз кулястих графітових укралень у чавуні, що було одержано на шихтових матеріалах підвищеної чистоти. Встановлено, що магній, як основний елемент, що формує кулясту форму графіту в чавунах, нерівномірно розподіляється між металевою основою та графітовою фазою. Головним чином, магній розташовується у графітових включеннях та створює нестехіометричні сполуки з киснем.

Ключові слова: синтетичний чавун, кулястий графіт, розподіл, магній, кисень

Metallographic analysis, electron probe x-ray microanalysis and petrographic analysis of spherical graphite inclusions in cast iron produced using high purity charge materials were carried out. Magnesium being a base element is forming a spherical graphite shape in cast iron and is non-uniformly distributed between the metal substrate and the graphite phase was established. Mainly located magnesium is located in the graphite inclusions and is formed non-stoichiometric compounds with oxygen.

Key words: synthetic cast iron, spheroidal graphite, distribution, magnesium, oxygen

*Вступ.* Формоутворення графіту в чавунах залишається невирішеною проблемою матеріалознавства та металургії і базується на цілому ряді гіпотез. Найбільш обґрунтованими є гіпотези, що пояснюють формоутворення з точки зору різних швидкостей зростання окремих граней графіту, обумовлюючи формування пластинчастої, вермикулярної або кулястої форми. Ця швидкість визначається внутрішньою будовою та анізотропністю графіту, а також впливом зовнішніх факторів, з яких найбільшу роль відіграють домішки, що різко змінюють огранку кристалів [1]. Одним з ефективних і доступних глобуляризаторів графіту є магній.

*Постановка проблеми.* Дослідження розподілу елементів – глобуляризаторів у структурних складових чавуну буде сприяти підтвердженню цієї групи гіпотез і встановленню дійсного механізму формоутворення графіту в чавунах.

*Мета і завдання.* Метою роботи було встановити розподіл магнію між металевою матрицею та графітовою фазою. Для усунення ступеню впливу інших факторів на розподіл магнію використовували шихтові матеріали підвищеної чистоти за домішками, насамперед за сіркою та фосфором.

Для досягнення поставленої мети вирішували наступні завдання:

– виконати металографічний та петрографічний аналіз включень графіту в синтетичному чавуні, що було одержано із шихтових матеріалів підвищеної чистоти та з використанням нікель-магнієвої лігатури;

– виконати микрорентгеноспектральний аналіз структурних складових виплавленого чавуну та дослідити розподіл хімічних елементів між зазначеними структурними складовими.

*Огляд літератури.* Результати досліджень розподілу елементів - глобуляризаторів, і зокрема магнію, між металевою матрицею та графітом є вельми суперечливими. Це стосується як більш ранніх [1-3], так і пізніших [4-10] досліджень. Це може пояснюватися тим, що результати досліджень у значній мірі залежать від досконалості використаних методик, концентрації домішок, структури чавуну та інших факторів. Але, внаслідок обмеженої розчинності магнію у залізі, основна його частка повинна знаходитися у графітовій фазі, що і підтверджується результатами наших раніше виконаних досліджень [7] та робіт інших авторів [8-10].

Розподіл магнію за об'ємом графітового глобулю також є слабовивченим. У багатьох роботах [1-6] відмічалася наявність у центрі графітових включень зон, збагачених магнієм. У ін-

ших роботах [8-10] знаходили, навпаки, що зовнішня границя глобулю графіту є збагаченою магнієм. Таку неоднозначність пов'язували з утворенням сполук магнію з іншими елементами, що присутні у чавуні (киснем, сіркою) [1-3,5], концентрацією магнію між базисними площинами [1], у міжкристалітних перехідних зонах, що поєднують фрагменти кристалу графіту [2,3,6] або можливість знаходження магнію у пароподібному стані під час зростання глобулю графіту [9]. Підвищене збагачення магнієм зовнішньої границі «глобуль - метал» також пояснюють відторгненням магнію із розчину з фулеренами під час кристалізації графіту [4]. Такий розподіл магнію пов'язаний з новою гіпотезою утворення кулястого графіту внаслідок існування сферичних фулеренів вуглецю [11,12].

В цій роботі наводяться дані, що уточнюють розподіл магнію у графітових глобулях та між структурними складовими синтетичного чавуну.

*Матеріал і методика досліджень.* Як шихтові матеріали для одержання синтетичного чавуну використовували спеціально підготовлені металеві брикети у вигляді циліндрів діаметром 30 мм та висотою 20 мм. Такі брикети одержували на пресі ПГ-100 з 95 % порошку заліза (ПЖР 3.200.28, ГОСТ 9849-86) та 5 % малозольного графіту без в'язучого матеріалу. Плавку виконували у відкритій індукційній печі зі спеціально виготовленим графітовим осердям в алундовому тиглі діаметром 35 мм та висотою 100 мм. Для доведення складу чавуну за кремнієм використовували кристалічний кремній (Кр1,

ГОСТ 2169-69). Для одержання кулястого графіту використовували нікель-магнієву лігатуру (15 % магнію), що попередньо виготовляли з електrolітичного нікелю (Н-1, ГОСТ 849-97) та первинного магнію (Мг 95, ГОСТ 804-93).

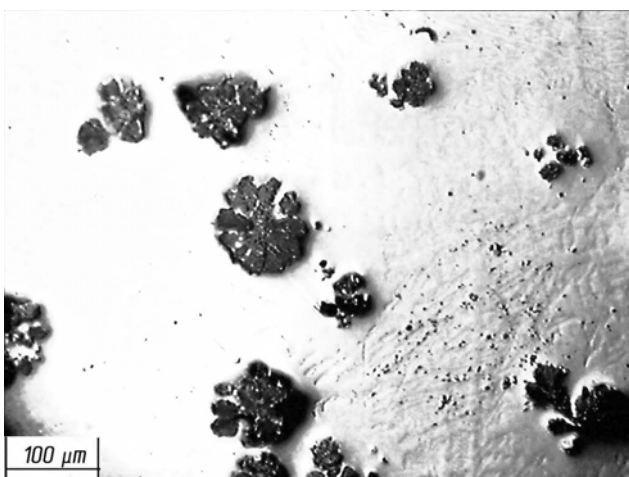
Проби металу відбирали за допомогою кварцових трубок діаметром 5 мм. Потім з відібраних проб виготовляли шліфи для металографічного аналізу. Одержаний метал мав такий остаточний хімічний склад (мас. частка, %): 4,590 C; 2,480 Si; 0,920 Ni; 0,472 Cu; 0,042 Mn; 0,042 Cr; 0,040 % Mg<sub>зал</sub>; 0,012 P; 0,005 S.

Металографічний аналіз зразків чавуну виконували з використанням мікроскопів МІМ-7, Ахiovert 200 М (Karl Zeiss). Мікрорентгено-спектральний аналіз здійснювали за допомогою електронного растрового мікроскопу SUPRA 40 WDS (Karl Zeiss).

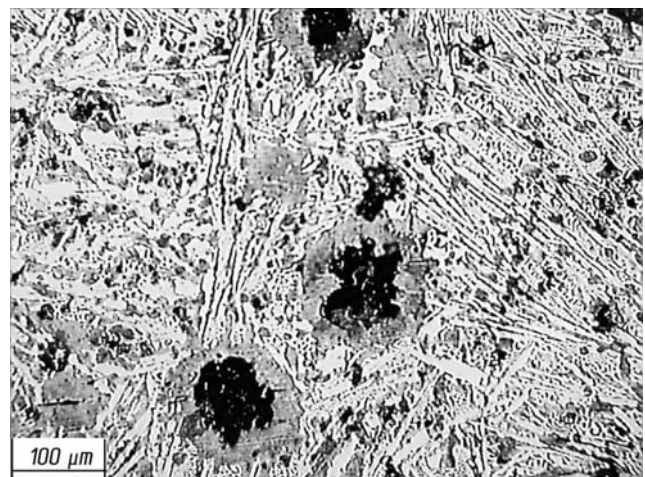
Петрографічні дослідження виконували у відбитому світлі на мікроскопі МБІ-6 за збільшенням 90...1900 разів. Екстрагування вкраплень кулястого графіту з поверхні шліфа здійснювали за допомогою препараторської голки під стереоскопічним мікроскопом МБС-2. Оптичні властивості виділених вкраплень визначали з використанням стандартних наборів імерсійних рідин на кристалооптичному мікроскопі МІН-8 за збільшенням 100...1000 разів. У прохідному світлі визначали форму, розміри та інші властивості графітових вкраплень.

*Результати досліджень та їх обговорення.*

Типова мікроструктура синтетичного високоміцного чавуну наведена на рис. 1.



*a*



*b*

**Рисунок 1** – Типова мікроструктура дослідного чавуну:

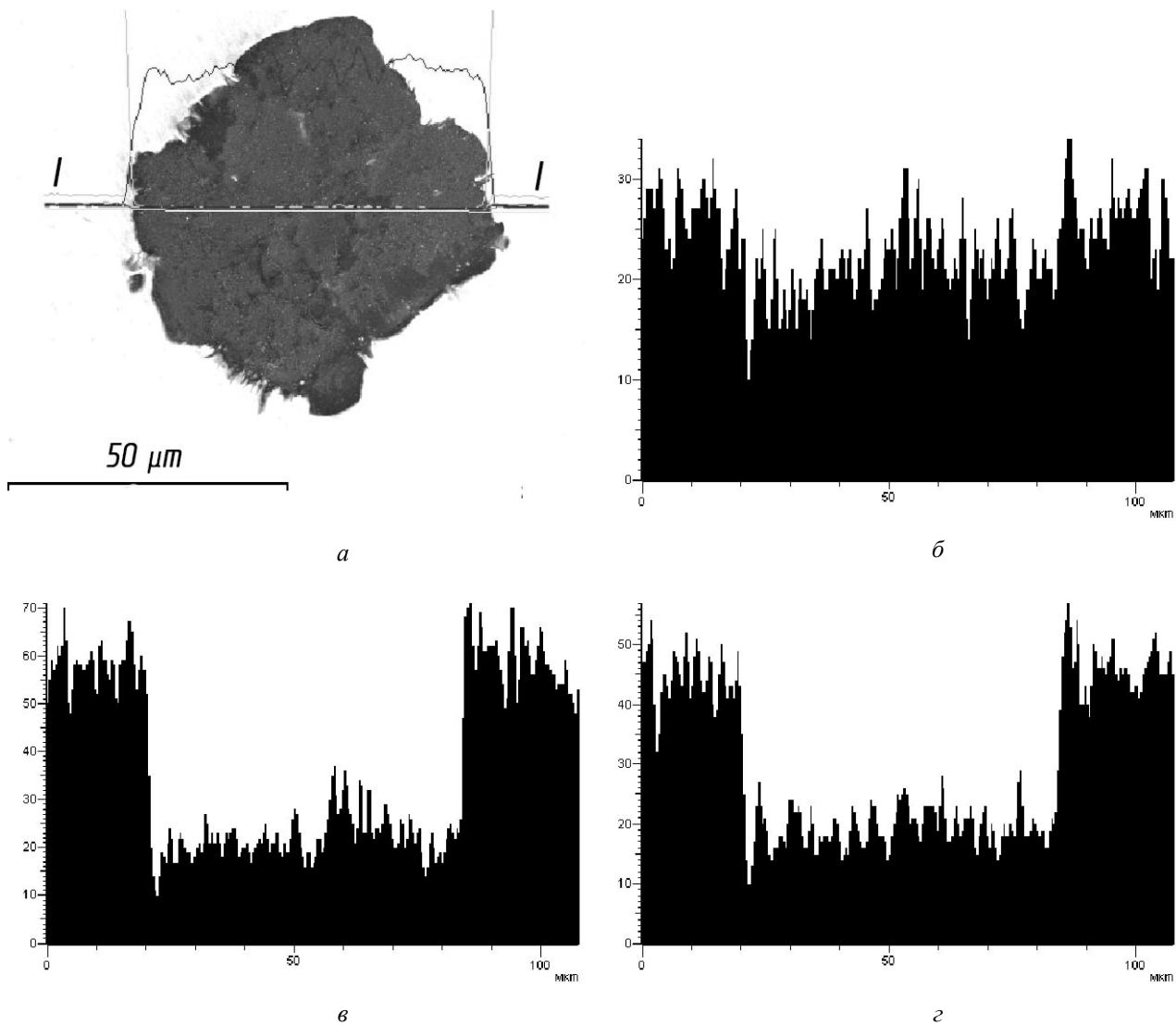
*a* - графітові вклучення; *b* - металева основа (оброблено ніталем)

Вклучення графіту характеризувалися великою різноманітністю за формою: поряд із зви-

чайним кулястим графітом, спостерігали також так званий «підірваний» графіт (exploded graph-

ite). Утворення такого графіту часто спостерігають у чавунах, що були виплавлені із шихтових матеріалів підвищеної чистоти, а також за високим вуглецевим еквівалентом. Обробка чавуну нікель-магнієвою лігатурою сприяла кристалізації за метастабільною системою. Навколо вклю-

чень графіту спостерігали оболонку, що відрізнялася від матриці. Результати мікрорентгеноспектрального аналізу, що відображають розподіл елементів вздовж відрізка прямої лінії у перерізі графітового включення, наведено на рис.2.



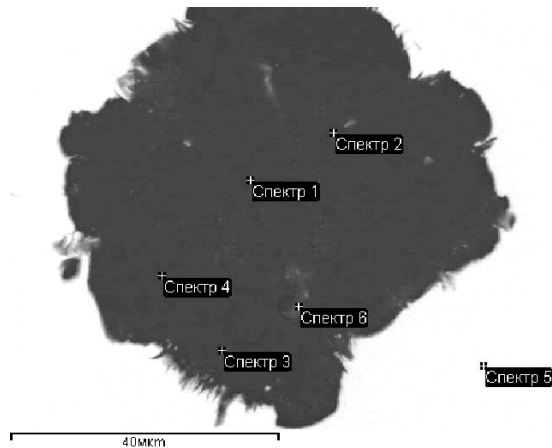
**Рисунок 2** – Глобуль графіту в дослідному чавуні (а) та концентраційні спектрограми розподілу в ньому магнію (б), кисню (в), сірки (г): I - I – лінія пересування мікросонду

Як видно з рис. 2,б, розподіл магнію за структурними складовими чавуну відрізняється деякою хаотичністю: з наявністю концентраційних піків як у металевій матриці, так і у графітовому глобулі. Це мабуть пов'язано з високою швидкістю кристалізації зразків синтетичного чавуну (діаметром 5 мм).

Напевно, магній, що має високу спорідненість до кисню та сірки, повинен зв'язуватися з

цими елементами під час введення до рідкого металу. Але у графітових включеннях концентрація кисню та сірки менша ніж у металевій матриці (рис. 2, в,г).

Для виявлення мікророзподілу цих елементів у графітовому глобулі виконували локальний аналіз.



**Рисунок 3** – Точки локального мікрорентгеноспектрального аналізу металевій матриці (спектр 5) та графітового включення (спектри 1-4 та 6) дослідного чавуну

У табл. 1 наведено результати локального точкового мікрорентгеноспектрального аналізу щодо хімічних елементів, які є присутніми у високоміцному чавуні.

Як видно з наведених даних, кремній, нікель та мідь розташовуються головним чином у металевій матриці. Також у матриці переважно розташована і сірка, у графіті її вмісту не виявлено. В той же час у графіті виявлено наявність заліза, кисню та магнію. При цьому наявність магнію не завжди визначалася під час локального аналізу (у спектрі 2 та 4). У металевій матриці наявність магнію також не виявлено. Аналогічну картину спостерігали під час дослідження розподілу магнію у чавуні відцентрових заготовок для поршневих кілець [7].

**Таблиця 1** – Результати локального мікрорентгеноспектрального аналізу (відповідно рис. 3)

Місце аналізу	Вміст елементів, мас. частка, %									
	C	O	Mg	Si	S	Mn	Fe	Ni	Cu	Всього
Спектр 1	94,84	2,73	0,13	-	-	-	2,30	-	-	100,00
Спектр 2	96,51	1,78	-	-	-	-	1,71	-	-	100,00
Спектр 3	83,16	13,64	0,80	-	-	-	2,40	-	-	100,00
Спектр 4	95,98	3,07	-	-	-	-	0,95	-	-	100,00
Спектр 5	2,36	-	-	2,15	-	-	93,67	1,40	0,42	100,00
Спектр 6	72,70	16,33	0,16	0,26	0,08	0,36	10,11	-	-	100,00

Вірогідно, за умов дефіциту кисню у чавунах можуть утворюватися метастабільні субоксиди нестехіометричного складу, насамперед магнію, а також кальцію, кремнію, заліза та інших елементів. Додатковими петрографічними дослідженнями графітових включень виявлено наявність таких сполук.

Ваговий вміст магнію, кисню та заліза, які наведені у табл. 1, добре поєднуються між собою і свідчать про утворення складного нестехіометричного складу субоксидів магнію та заліза.

Спеціальними петрографічними дослідженнями встановлено, що деякі агрегати графіту,

що були вилучені з металевій матриці дослідного чавуну, набувають магнітних властивостей. Це може свідчити про взаємодію субоксидів заліза з оксидом вуглецю. Вірогідно, що субоксиди заліза, взаємодіючи з оксидом вуглецю, також беруть активну участь у формуванні кулястої форми графіту.

#### Висновки.

Виконані дослідження дозволили встановити, що магній, як елемент - глобуляризатор, нерівномірно розподіляється між металевією основою та графітовою фазою. Головним чином, магній розташовується у графітових включеннях та утворює нестехіометричні сполуки з киснем.

### Бібліографічний список

1. **Гиршович, Н. Г.** Кристаллизация и свойства чугуна в отливках [Текст] / Н. Г. Гиршович. – М. : Машиностроение, 1966. – 563 с. – Библиогр.: с. 534-559. – 4000 экз.
2. **Бунин, К. П.** Основы металлографии чугуна [Текст] / К. П. Бунин, Я. Н. Малиночка, Ю. Н. Таран. – М. : Металлургия. – 1969. – 416 с. – Библиогр.: с. 403-415. – 4000 экз.
3. **Любченко, А. П.** Высокопрочные чугуны [Текст] / А. П. Любченко. – М. : Металлургия, 1982. – 120 с. – Библиогр.: с. 117-120. – 2700 экз.
4. **Жуков, А. А.** Теориям сплавов со сфероидальным графитом 50 лет. Но в них еще много тайн [Текст] / А. А. Жуков // Литейное производство. – 1998. – № 11. – С. 5-6. – Библиогр.: с. 6.
5. **Чаус, А. С.** Особенности внутреннего строения шаровидного графита в высокопрочном чугуне / А. С. Чаус, Я. Сойка, Л. Чаплович // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2013. – № 4. – С. 9-13. – Библиогр.: с. 12-13.

6. **Соценко, О. В.** Распределение магния и церия в отливках из высокопрочного чугуна [Текст] / О. В. Соценко // Материалы юбилейной междунар. науч.-практ. конф. «Литье 2014». – 27-29.05.2014. – Запорожье / под общ ред. д.т.н. О. И. Пономаренко. – Запорожье : ЗТПП, 2014. – С. 225-226.
7. **Іванов В. Г.** Розподіл хімічних елементів у структурі високоміцного чавуну для маслотної заготовки поршневої кілець [Текст] / В. Г. Іванов // Вестник двигателестроения. – 2016. – № 1. – С. 121-127. – Библиогр.: с. 126-127.
8. **Hatton, A.** Characterization of graphite crystal structure and growth mechanisms using FIB and 3D image analysis [Text] / A. Hatton, M. Engstler, P. Leibenguth, F. Mücklich // Advanced Engineering Materials. – 2011. – Vol. 13, No. 3. – Pp. 136-144. – Bibliog.: p. 143-144.
9. **Itofuji, H.** Magnesium Map of the Spheroidal-Graphite Structure in Ductile Cast Irons [Text] / H. Itofuji // Cast Metals (UK). – 1992. – Т. 5, No. 1. – Pp. 6-19. – Bibliog.: p. 18-19.
10. **Itofuji, H.** Detailed study of the site of Mg-halo as detected by CMA [Text] / H. Itofuji // International Journal of Cast Metals Research (UK). – 2001. – Т. 14, No. 1. – Pp. 15-23. – Bibliog.: p. 22-23.
11. **Закирничная, М. М.** Образование фуллеренов в углеродистых сталях и чугунах при кристаллизации и термических воздействиях [Текст] : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 05.02.01 / М. М. Закирничная ; [Уфимский государственный нефтяной технический университет]. – Уфа, 2001. – 46 с.
12. **Дубровский, С. А.** Роль фуллеренов в процессе образования шаровидного графита в чугуне [Текст] / С. А. Дубровский, А. Н. Роговский, Ю. Н. Петрикин // Известия Вузов. Черная металлургия. – 2005. – № 9. – С. 28-31. – Библиогр.: с. 30-31.

Стаття надійшла до редакції 19.10.2016 р.  
Рецензент, проф. В.А. Шаломеев

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