

**ВЫПЛАВКА ВЫСОКОПРОЧНЫХ ЧУГУНОВ С
ШАРОВИДНЫМ ГРАФИТОМ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ И
ПОЛУСИНТЕТИЧЕСКИХ ЧУГУНОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ
В СОСТАВЕ ШИХТЫ ВТОРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**

Анотація Наведено результати термодинамічних розрахунків взаємодії карбиду кремнію з залізвуглецевим розплавом. За результатами дослідно-промислових плавок підтверджено модифікуючий вплив SiC на структуру чавуну з кулеподібним графітом

Ключові слова залізвуглецевий розплав, карбід кремнію, чавун, графіт, модифікуючий ефект.

Аннотация Приведены результаты термодинамических расчетов взаимодействия карбида кремния с железуглеродистым расплавом. По результатам опытно-промышленных плавок подтверждено модифицирующее влияние SiC на структуру чугуна с шаровидным графитом.

Ключевые слова железуглеродистый расплав, карбид кремния, чугун, графит, модифицирующий эффект.

Summary. The results of thermodynamical calculations of silicon carbide interaction with iron-carbon alloy are presented. According to the results of experimental-industrial meltings the modifying effect of SiC at the cast iron structure with globular graphite is confirmed.

Key words iron-carbon alloy, silicon carbide, cast iron, graphite, modifying effect.

Актуальность исследования

Высокопрочный чугун с шаровидным графитом (ВЧШГ) используется во многих областях промышленности, все больше заменяя изделия из литой или ковальной стали, а также серого и ковкого чугуна. В сравнении со сталью ВЧШГ имеет более высокое отношение предела текучести к пределу прочности при растяжении, равное 0,7–0,8 (против 0,50—0,55 для стали), достаточно высокий модуль упругости, низкая чувствительность к концентраторам напряжений, повышенная (в 1,5–3,5 раза) циклическая вязкость – позволяют считать этот конструкционный материал весьма перспективным [1].

Особенностью высокопрочного чугуна является шаровидная форма включений графита, относительно равномерно рассредоточенного в структуре. Шаровидную форму графит приобретает в результате обработки расплава чугуна такими модификаторами, как магний, церий и др. В настоящее время мировое производство ВЧШГ по многим оценкам превышает 18-19 млн. тонн в год, а к 2015 году оно составит около 25 млн. тонн. В 2010 году доля высокопрочного чугуна в общем объеме чугунных отливок оценивалась, соответственно, как 35-40% в США, 50-55% в Японии и 45-50% в странах ЕС.

Наиболее важным для достижения соответствующих механических свойств является получение правильной шаровидной формы графита, формирование которой зависит от ряда факторов (химический состав металла, условия модифицирования, температура модифицирования, шихтовые материалы и пр.).

Для производства высокопрочного чугуна целесообразно применять доменные чугуны с наименьшим количеством микропримесей с учетом содержания в них марганца и фосфора. В отдельных случаях для чугунов со специальными свойствами целесообразно применять синтетический чугун, выплавленный в индукционных печах на чистых по примесям шихтовых материалах.

Синтетический чугун, как правило, выплавляют в индукционных печах и вагранках, используя в качестве металлошихты 50-70% литейного чугуна или возврат собственного производства и 30-50% амортизационного стального лома, а для науглероживания расплава применяют графит, литейный или доменный кокс. Для получения чугуна, стандартного по содержанию кремния, его легируют ферросилицием (ГОСТ 1415-93) марок ФС20...ФС75. При получении полупродукта для ВЧШГ особое внимание обращается на содержание серы (S) в исходных материалах. Содержание серы в расплаве перед модифицированием должно быть не более 0,02% на ВЧ40-70 и не более 0,01% на ВЧ80-100 [2].

Постановка задачи исследований

Кафедрой электрометаллургии разработана технология выплавки железоуглеродистых сплавов различного функционального назначения с использованием в шихте вторичных материалов электротермических производств [3-5], позволяющая не только легировать расплав кремнием и углеродом но и задавать определенный модифицирующий эффект.

Материал термообработанный углеродсодержащий электродного производства представляет собой обожженный при высоких температурах антрацит, кокс или графит. В результате нагрева, в структуре которого произошло упорядочение кристаллической решетки, что делает его более инертным к окислительной атмосфере и более активным к железистым расплавам.

Введение в расплав карбида кремния металлургического, совместно с материалом термообработанным углеродсодержащим электродного производства и/или графитом, обеспечивает достаточность процесса науглероживания, повышения концентрации кремния в расплаве. При этом повышается графитизирующая способность чугуна, снижается окисленность шлака и уменьшается склонность чугуна к отбелу.

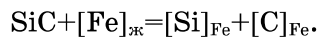
Технология позволяет выплавлять в индукционных печах железоуглеродистые сплавы различного функционального назначения, требующие легирование расплава кремнием и углеродом с низким содержанием микропримесей и серы, что немаловажно при производстве синтетических высокопрочных чугунов с шаровидным графитом.

В высокопрочном чугуне сера, как правило, удаляется благодаря присадке глобулизирующих элементов, но, несмотря на это, исходное содержание серы имеет достаточно важное практическое значение. С одной стороны, содержание серы оказывает отрицательное влияние на механические свойства, а с другой - затрудняет процесс модифицирования. По мнению большинства исследователей, низкое исходное содержание серы является важнейшим условием получения высоких показателей свойств в отливках из ВЧШГ.

Анализ термодинамики реакций взаимодействия карбида кремния с железоуглеродистым расплавом

В технологии плавки используется свойство карбида кремния (SiC), при взаимодействии с жидким металлом, растворяться с ассимиляцией кремния и

углерода в расплав, причем реакция начинает протекать при температурах, ниже температуры плавления металла [6]:



Термодинамическая вероятность взаимодействия SiC с жидким железом с растворением кремния и углерода в нем и с образованием 1%-ных растворов может быть оценена по суммарной реакции:

$$\begin{aligned} \text{SiC} &= \text{Si}_{\text{ж}} + \text{C}_{\text{гр}}, \\ \Delta G^0_{\text{T}} &= 100600 - 34,9\text{T}, \text{ Дж/моль}; \\ \text{Si}_{\text{ж}} &= \text{Si}_{(1\% \text{-й р-р в Fe})}, \\ \Delta G^0_{\text{T}} &= -119130 - 25,46\text{T}, \text{ Дж/моль}; \\ \text{C}_{\text{гр}} &= \text{C}_{(1\% \text{-й р-р в Fe})}, \\ \Delta G^0_{\text{T}} &= 22600 - 42,30\text{T}, \text{ Дж/моль}; \\ \text{SiC} &= [\text{Si}]_{\text{Fe}} + [\text{C}]_{\text{Fe}}, \\ \Delta G^0_{\text{T}} &= 4070 - 102,66\text{T}, \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

Свободный углерод растворяется в жидком железе по эндотермической реакции:

$$\begin{aligned} \text{C}_{\text{ев}} &= [\text{C}]_{(1\% \text{-й р-р в Fe})}; \\ \Delta G^0_{\text{T}} &= 22600 - 42,3\text{T}, \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

Перешедший в металл кремний взаимодействует с кислородом расплава и оксидами железа, что способствует повышению температуры и ускоряет расплавление металлолома:

$$\begin{aligned} [\text{Si}] + 2[\text{O}] &= (\text{SiO}_2), \\ \Delta G^0_{\text{T}} &= -582830 + 219,3\text{T}, \text{ Дж/моль}; \\ \lg K_{\text{Si}} &= \lg(a_{[\text{Si}]} \times a_{[\text{O}]}) / a_{\text{SiO}_2} = \lg([\text{Si}] f_{\text{Si}} [\text{O}]^2 f_{[\text{O}]}) = -30371/\text{T} + 11,46; \\ [\text{Si}] + 2(\text{FeO}) &= (\text{SiO}_2) + 2[\text{Fe}], \\ \Delta G^0_{\text{T}} &= -282230 + 121,13\text{T}, \text{ Дж/моль}; \\ \lg K_{\text{Si}} &= \lg(a_{[\text{Si}]} \times a_{[\text{FeO}]}) / a_{\text{SiO}_2} = \lg((\text{FeO})^2 f_{[\text{FeO}]}^2 [\text{Si}] f_{\text{Si}}) = -14775/\text{T} + 6,34. \end{aligned}$$

С ассимиляцией кремния и углерода металлом одновременно происходит восстановление окислов железа, содержащихся в шлаке и образовавшихся при плавлении шихты, что способствует формированию рассыпчатых шлаков в период плавки и снижению общего угара элементов.

Скорость растворения частиц карбида кремния определяли с использованием второго закона Фика для стационарных условий в сферических координатах:

$$(\delta^2 c / \delta R^2) + (2/R)(\delta c / \delta R) = 0,$$

где R – расстояние от центра включения (частицы SiC), имеющего радиус r, до некоторой точки в расплаве с концентрацией c.

Процесс растворения зерен карбида кремния проходит очень быстро (в течение 1-2 минут) при температуре 1250°C, при этом кремний образует с железом раствор, в связи с чем, продиффундировавший углерод выделяется в виде вторичного графита, так как кремний является графитизирующим элементом. Данное свойство карбида кремния влияет на увеличение числа зародышей графита и обеспечивает получение мелкодисперсного равномерно распределенного графита в металлической основе, а так же на снижение температуры эвтектического переохлаждения чугуна, что улучшает графитизирующие свойства синтетического чугуна и повышает его механические свойства.

Отмечено, что при модифицировании чугуна ферросилицием (ФС75), количество образующихся в расплаве эвтектических частиц в 5-8 раз меньше, а температура эвтектического переохлаждения чугуна в 2-3 раза выше, чем при введении в расплав карбида кремния [7]. Свойство карбида кремния влиять на структуру графита позволяет применять его и в качестве модификатора при

выплавке чугунов на основе чугунного лома, вводя смесь на зеркало металла после снятия шлака.

Анализ результатов исследований

Опытные плавки по получению синтетического чугуна с использованием в составе шихты металлургических смесей из углерод-карбидкремниевых материалов (CSiC-смесей) в индукционных тигельных печах промышленной частоты, средней частоты и высокой частоты показали об эффективности данного способа. При этом наилучшие результаты по усвоению компонентов (92-96% по «Si» и 85-92% по «C») из состава смеси были получены на печах промышленной частоты, что обусловлено высокой интенсивностью электромагнитного перемешивания расплава в печи.

В ходе проведения серии опытно-промышленных плавков на среднечастотных печах (INDUCTOTHERM) и печах промышленной частоты (BBC) было отмечено, что опытные плавки проходили в соответствии с НТД предприятия. Химический состав и структура полученного металла соответствует заданным ТП, ТУ и ГОСТам.

Металлографический анализ металла опытных плавков показал что структура металла в отливках, содержащих 3,6-3,9% C и 2,4-2,6% Si представлена перлито-ферритной структурой с мелкодисперсными равномерно распределенными включениями графита с размерами и формой зерна, соответствующего показателям ШГД 15,25 и ШГф 4,5, что подтверждает влияние карбида кремния (SiC) на образование в чугуне мелкодисперсного графита, склонного к глобуляризации.

Механические свойства полученных отливок соответствуют требованиям ГОСТа.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Лякишев Н.П. Чугун с шаровидным графитом уникальный конструкционный материал для изделий ответственного назначения / Н.П. Лякишев, Н.И. Бех, Н.Н. Александров // Литейное производство.- 2002.- №10.- С. 6-7.
2. Изосимов В.А. Влияние химсостава высокопрочного чугуна на его механические свойства / В.А. Изосимов, Р.Г. Усманов, М.Н. Канафин // Литейное производство.-2004.- №6.- С. 2-5.
3. Пат. України. 47979 МКИ 7 С21 С5/00. Шихта для виплавки сталі //М.І. Гасик, В.В. Сербин, О.О. Дерюгін, І.В. Дерев'янку та інш., опубл. 15.07.02., Бюл. № 7.
4. Пат. України. 40175 МКИ 7 С22 С33/06, 35/00, С21В3/02. Брикет для виробництва синтетичного чавуну (його варіанти) // М.І. Гасик., А.М. Овчарук, Г.О. Білай, І.В. Дерев'янку та інш., опубл. 16.07.01., Бюл. № 6.
5. Выплавка стали в дуговых печах машиностроительного комплекса с заменой чугуна углеродкарбидкремниевыми брикетами / М.И. Гасик, А.Н. Овчарук, И.В. Дерев'янку, А.Д. Подольчук, А.В. Новиков, Н.Ф. Гимадеев, О.Н. Рахматулина, Н.П. Рябинкин // Электрометаллургия. – 2006. – №9. С. 2 – 14.
6. Дерев'янку І.В. Кинетическая модель взаимодействия карбида кремния с железоуглеродистым расплавом / И.В. Дерев'янку, А.В. Жаданос, М.И. Гасик // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2006. – № 3. – С.30-32.
7. Karl Immekus. Kosteneinsparungen beim Einsatz von SiC Formlingen im Kupolofen unter Einbeziehung des Einflusses auf die Eisengualitat / Immekus Karl // Giesserei-Erfahrungsaustausch-1992.- 36, №2. С. 51-54, 57-60, 65.