

В. І. Ульшин, В. В. Лук'янчук, Н. В. Мінаков, С. В. Ульшин,
академік НАН України **С. О. Фірстов**

Фази і стани вуглецю в розплаві чавуну

Гартуванням із рідкого стану при розпорошенні водою переробного чавуну показано, що при 1540–1560 °С розплав чавуну є колоїдно-суспензійним розчином із значною мікронеоднорідністю за вмістом вуглецю в різних об'ємах розплаву. Після гартування розплаву вуглець у чавуні перебуває в двох формах: у формі первинного графіту в метастабільній цементитній і графітній евтектиці, а також у твердому розчині δ-фериту, мартенситу, аустеніту і як складова — в голках первинного цементиту і цементиту евтектики.

Керування процесом кристалізації чавунів широко використовують в техніці. Тому вивчення будови розплавів чавунів є питанням завжди актуальним, оскільки відкриваються нові можливості керування структурою для покращення властивостей виробів у твердому стані.

Практична можливість одержання якісно нових за властивостями сплавів при охолодженні їх розплавів з високими швидкостями 10^4 – 10^7 °С/с за рахунок зниження хімічної неоднорідності, розміру зерна, утворення нових метастабільних фаз, значних структурних змін, збільшення меж розчинності компонентів сплавів є перспективним напрямком дослідження і розробки нових технологій швидкого гартування розплавів [1–3].

Однак низька стійкість карбідів у чавунах типу Fe₃C, що плавляться інконгруентно, зменшує можливість збереження в розплавах спадкової структури ближнього порядку типу карбідів [4]. Тепер завдяки багатьом роботам [1–12 та ін.] наявність вільного вуглецю в рідкому стані не викликає сумнівів. Всі ці роботи з дослідження розплавів чавунів проводили головним чином на малих лабораторних зразках як прямими, так і непрямими методами. Але дискусійними залишилися питання про розподіл вуглецю в розплаві чавуну між мікрогрупуваннями атомів (кластерами), їх кількості і розмірів, про вплив конвективних потоків на розшарування в рідкому стані й інші.

Мета даної роботи — одержати розплав чавуну в порівняно більшому об'ємі, а при гартуванні розплаву чавуну розпорошенням водою одержати якомога ширший гранулометричний набір частинок порошку (дробу).

Дослідження проводили на доевтектичному білому переробному чавуні марки П2 (ДСТУ3133–95) з хімічним складом за сертифікатом: 3,96% C; 0,27% Si; 0,45% Mn; 0,02% P; 0,015% S. Проведений контрольний хімічний аналіз показав, що кількість вуглецю зв'язаного дорівнює 3,87%, а вільного — 0,08%.

Шихту вагою 18 кг розплавляли в індукційній печі з основною футеровкою. Температура розплаву 1580–1620 °С. Рідкий чавун переливали в металоприймач установки розпорошення, попередньо підігрітого до 800 °С.

Температура рідкого чавуну в металоприймачі після переливу встановилася 1540–1560 °С. Для одержання високих швидкостей охолодження користувалися способом розпорошення рідкого чавуну водою тиском 0,2 МПа. Діаметр кварцової трубочки форсунки — 8 мм. Час розпорошення — 40–45 с. Порошок (дріб) після сушки розсіяли по фракціях. Проведений контрольний хімічний аналіз показав, що кількість вуглецю зв'язаного

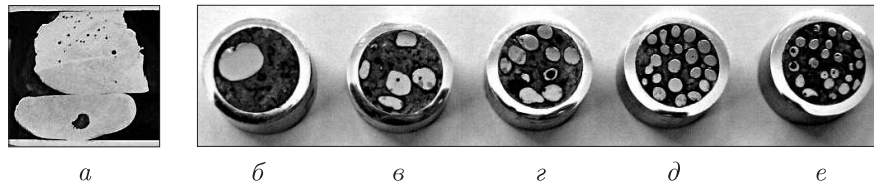


Рис. 1. Фотографії шліфів із зразками різних діаметрів кульок, одержаних розпорошенням водою розплаву переробного чавуну:

a — зверху — осколок чушки, знизу — розплющена кулька товщиною 6,5 мм; *б* — 5,2 мм; *в* — 4,0–4,5 мм; *г* — 3,0–3,5 мм; *д* — 2,0–2,5 мм; *е* — 0,5–1,5 мм

дорівнює 2,85%, а вільного — 0,96%. Загальний вміст вуглецю в чавуні після переплаву і розпорошення зменшився на 0,15%, очевидно, за рахунок витрат на угар і подрібнення.

Мікроструктуру вивчали на металографічному мікроскопі МІМ-10У. Мікротвердість структурних складових заміряли на мікротвердомірі типу ПМТ-3 з навантаженням 10 г (для голок первинного цементиту і δ -фериту) і 50 г (для цементитної і графітної евтектики). Рентгеноструктурний аналіз проводили на стандартній установці ДРОН-3 в залізному випромінюванні ($K\alpha$).

На рис. 1 показані шліфи із зразками дробу різного діаметра: *a* — 6,5 мм; *б* — 5,2 мм; *в* — 4,0–4,5 мм; *г* — 3,0–3,5 мм; *д* — 2,0–2,5 мм; *е* — 0,5–1,5 мм. На рис. 1, *a*, для порівняння розмірів структури чушки з переробного чавуну і загартованої кульки, в струбці зверху розмістили осколок чушки, а знизу — розплющену кульку товщиною 6,5 мм, одержану розпорошенням водою розплаву переробного чавуну.

На рис. 2, *a* наведена фотографія нетравлених шліфів, що знаходяться в струбці. Видно, що в осколку чушки з переробного чавуну графітних включень немає, в той час як в розплющеній кульці товщиною 6,5 мм після гартування з розплаву є багато включень графіту у вигляді розеток (клубків).

На рис. 2, *б* показані мікроструктури осколку чушки і загартованої у воді кульки. Швидкість охолодження розплаву чавуну (чушки) в умовах цеху дорівнює $\sim 0,1\text{--}0,8$ °C/с, а швидкість охолодження у воді $\sim 10^3\text{--}10^4$ °C/с [1–6]. Травлення проводили 4%-ним розчином HNO_3 в етиловому спирті.

З рис. 2, *б* видно, що мікроструктура осколку чушки представлена крупною цементитною евтектикою (ледебуритом), мікроструктура розплющеної кульки — колоніями метастабільної цементитної евтектики дуже дрібної будови з виділеннями первинного графіту у вигляді розеток (клубків) та голками мартенситу і залишкового аустеніту в тісному оточенні цементитної евтектики (рис. 2, *в*), які займають ділянку близько 50–60% від всієї площі поперечного перерізу розплющеної кульки. Поруч, на цьому ж шліфі розміщується ділянка з колоніями метастабільної графітної евтектики, що складається з дрібних вигнутих пластин та “вузлів” первинного графіту і фериту (рис. 2, *г*).

На цій же ділянці гартуванням зафіксовано також розгалуження світлих дендритів δ -фериту у вигляді “сніжинок” (рис. 2, *д*). Світлі дендрити δ -фериту, що знаходяться просто на фоні метастабільної цементитної евтектики, сформувалися, очевидно, як самостійна фаза в доевтектичному чавуні за перитектичною реакцією кристалізації, яка сприяє виділенню великої кількості тепла кристалізації, що різко знижує величину переохолодження, і проходженню дифузійних процесів, та, відповідно, росту фаз. Ділянка з колоніями графітної евтектики і розгалуженнями світлих дендритів δ -фериту займає близько 35–45% загальної площі поперечного перерізу шліфа розплющеної кульки.

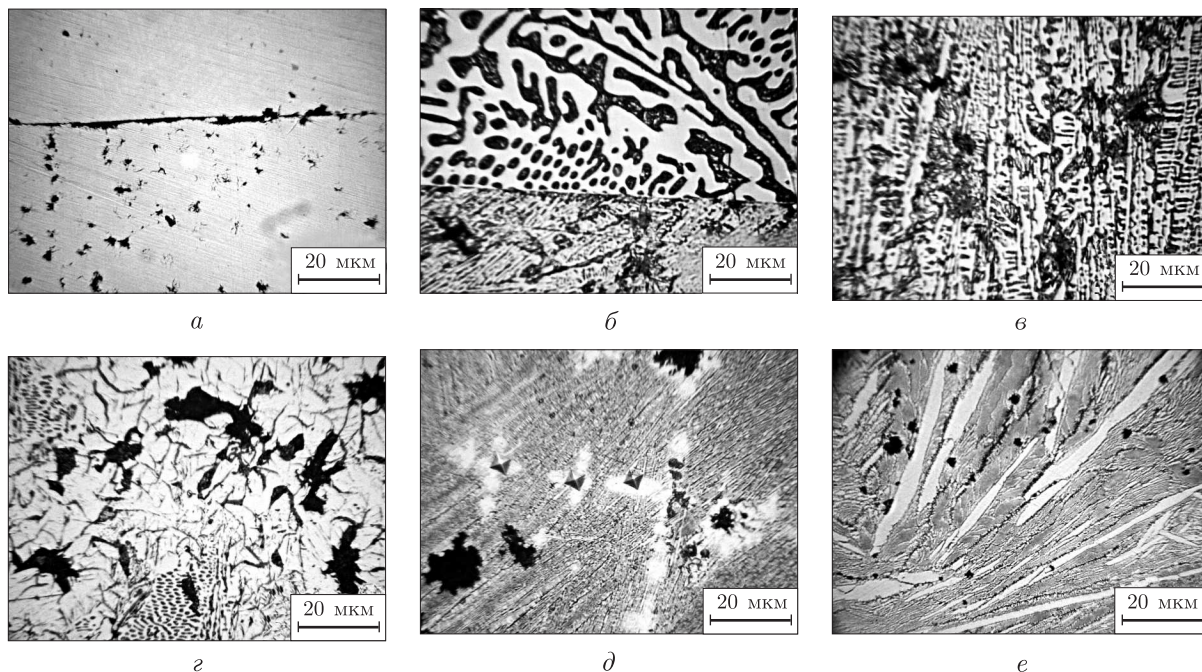


Рис. 2. Фотографії мікроструктур розпущеної кульки товщиною 6,5 мм, одержаної розпорощенням водою розплаву переробного чавуну:

a — зверху в осколку чушки графітових включень не видно, знизу в розпущеній кульці багато графітових включень розеточного вигляду (шліф нетравлений); *b* — зверху — мікроструктура осколка чушки, знизу — мікроструктура кульки; *в* — мікроструктура на ділянці з цементитною евтектикою і розетковим графітом; *г* — мікроструктура на ділянці з графітною евтектикою і первинним графітом; *д* — мікроструктура на ділянці з світлими дендритами δ -фериту і розетковим графітом; *е* — мікроструктура на ділянці з голками первинного цементиту, цементитною евтектикою і розетковим графітом

Крім збіднених вуглецем областей розплаву чавуну, знаходяться і області розплаву чавуну з надлишком вуглецю, в яких при гартуванні розплаву утворюються голки первинного цементиту в тісному оточенні цементитної евтектики і розеткового графіту, які займають від 3 до 5,0% загальної площі поперечного перерізу шліфа розпущеної кульки (рис. 2, *e*).

Форми графіту детальніше показані на нетравлених шліфах кульок діаметром 6,5–4,0 мм (на рис. 3, *a*, *б*, *в*, *г*). На рис. 3, *a* видно будову первинного графіту в цементитній евтектиці, який за формою близький до кулястої у вигляді розеток (клубків). Такий же за формою, але значно менший за розміром і первинний графіт, що знаходиться між голками первинного цементиту і цементитної евтектики (див. рис. 3, *в*). У місцях переходу від цементитної до графітної евтектики графіт змінює свою форму на “вузлувату” (див. рис. 3, *б*), а в метастабільній графітній евтектиці спостерігаються розміщення крупних пластин первинного графіту. Очевидно, що при рості провідної фази кристалів первинного графіту навколо них утворюються області розплаву чавуну, збіднені вуглецем порівняно з евтектичним складом. Внаслідок цього замість нормальної графітної евтектики з розплаву чавуну утворюються конгломерати фаз аномальної евтектики, крупні графітні пластини оточені не графітною евтектикою, а веденою фазою феритом (див. рис. 3, *г*).

Розглядаючи форми графіту у різних ділянках структури (див. рис. 2, 3), можна зробити припущення, що вільний вуглець у розплаві чавуну має кулясту форму. Оскільки, наприк-

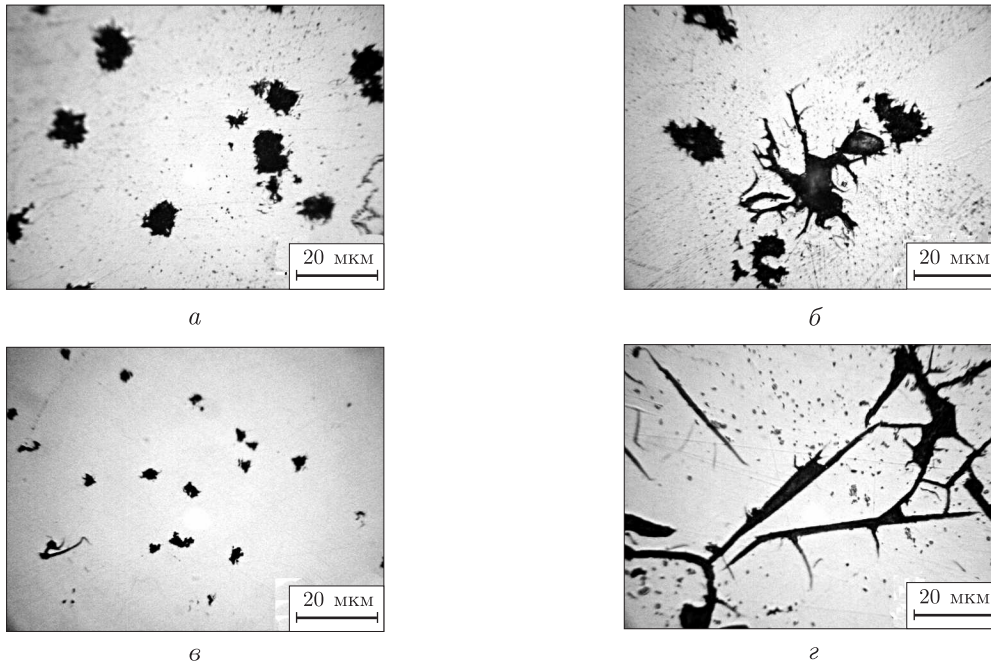


Рис. 3. Форми первинного графіту, виявлені на нетравлених шліфах:
a — в метастабільній цементитній евтектиці; *б* — в метастабільній графітній евтектиці на межі з цементитною евтектикою; *в* — між голками первинного цементиту і цементитної евтектики; *г* — крупні пластини первинного графіту в метастабільній графітній евтектиці

лад, в ділянках з цементитною евтектикою, де вуглець не бере активної участі в хімічній реакції кристалізації, він зберігає форму, близьку до кулястої, а в ділянках з графітною евтектикою, де вуглець має активну роль у хімічній реакції кристалізації, він змінює свою форму на пластинчасту й інші.

Мікроструктури, виявлені на великій розплющеній кульці товщиною 6,5 мм, повторюються і зустрічаються в різних співвідношеннях і на кульках меншого діаметра — 5,2 і 4,0 мм. У кульках діаметром від 3,0 до 2,0 мм переважає один тип структури цементитної або графітної евтектики. Кульки, діаметром менше 1,0 мм, повністю заповнені голками первинного цементиту, цементитною евтектикою і графіту розеткового (типова структура показана на рис. 2, *е*).

Дослідження дифракційним рентгенографічним методом кульок діаметром від 1,0 до 2,0 мм (див. рис. 1, *д*, *е*), одержаних методом гартування розплаву чавуну, також показали наявність в них ліній мартенситу (110) і (011) та ліній залишкового аустеніту (111), які підтвердили наші дослідження структури металографічним методом і виявили значний збіг експериментальних даних з роботами [10, 11]. Це є істотним підтвердженням достовірності і надійності методу гартування розплаву.

При цьому слід відзначити наявність на шліфах значних розмірів ділянок, зайнятих колоніями основних структурних елементів, а також те, що розміри самих структурних елементів — цементитної евтектики, графітної евтектики, голок первинного цементиту та дендритів фериту — практично не залежать від розмірів кульок. Це особливо проявляється при розгляді мікроструктури кульок, близьких за діаметром 2,1 і 2,2 мм, де спостерігається повна перевага одного типу структур — або цементитної, або графітної евтектики.

Виходячи з цього, можна припустити, що розміри ділянок, зайнятих колоніями основних структурних елементів, які утворилися в процесі гартування розплаву чавуну, формуються із мікрогрупувань атомів (кластерів) з щільними упаковками типу ГЦК, ОЦК (ОЦТ) і інших ще в розплаві в конвективних потоках у процесі розшарування за концентрацією вуглецю, упорядкування атомів за типами упаковок та встановлення рівноваги між ними [5, 6].

У процесі розпорошення водою на виході з кварцової трубочки діаметром 8 мм суцільна неоднорідна (розшарована) течія розплаву чавуну руйнується у форсунці з утворенням струменю крапель різного діаметра, в яких при гартуванні фіксуються розміри ділянок з морфологією мікроструктури, що відповідають розмірам ділянок, зайнятих упорядкованими й урівноваженими мікрогрупуваннями атомів у конвективних потоках розплаву чавуну.

З рис. 2 і 3 видно, що при гартуванні розплаву чавуну у воді в процесі розпорошення водою при температурі 1540–1560 °С не були подавлені повною мірою дифузійні процеси. На недостатнє переохолодження вказували також розплющені кульки, що знаходились, очевидно, ще в твердорідкому стані на дні бака з водою.

Заміри мікротвердості основних структурних елементів на кульках діаметром 0,8, 2,1, 2,2, 4,0 і 6,5 мм наведені в табл. 1, звідки видно, що мікроструктура кульки діаметром 0,8 мм представлена лише голками первинного цементиту з мікротвердістю 10,3–11,5 ГПа і дисперсною цементитною евтектикою з мікротвердістю 8,5–10,3 ГПа.

Мікроструктура кульки діаметром 2,1 мм представлена в основному дисперсною цементитною евтектикою з мікротвердістю 8,5–10,3 ГПа і первинним графітом розеткової форми. В мікроструктурі кульки діаметром 2,2 мм на фоні дисперсної цементитної евтектики з мікротвердістю 8,5–10,3 ГПа спостерігаються білі дендрити (“сніжинки”) δ -фериту з мікротвердістю 3,1–6,8 ГПа, а також колонії графітної евтектики з мікротвердістю 1,8–3,4 ГПа. В мікроструктурі кульок діаметром 4,0 і 6,5 мм, крім наведених вище структурних елементів з такою ж мікротвердістю в областях, збіднених вуглецем, у матриці між цементитною евтектикою і включеннями графіту зрідка спостерігаються голки мартенситу і залишковий аустеніт з мікротвердістю 5,5–7,5 ГПа (див. рис. 2, в, табл. 1).

Таким чином, методом гартування розплаву чавуну було одержано “стоп-кадр” мікроструктури, яка достовірно і надійно визначає будову розплаву в різних ділянках площі перерізу дослідних об’єктів (кульок).

Таблиця 1. Мікротвердість основних структурних елементів кульок, одержаних розпорошенням розплаву чавуну водою, і зразків переробного чушкового чавуну

Структура	Мікротвердість, ГПа				
	∅ 0,8 мм	∅ 2,1 мм	∅ 2,2 мм	∅ 4,0 мм	∅ 6,5 мм
Цементитна евтектика (+графіт)	8,5–10,3	8,5–10,3	8,5–10,3	8,5–10,3	8,5–10,3
Графітна евтектика	—	—	1,8–3,4	1,8–3,4	1,8–3,4
Первинний цементит (голки)	10,3–11,5	—	—	10,3–11,5	10,3–11,5
Світлий дендрит (δ -ферит)	*	*	3,1–6,8	3,1–6,8	3,1–6,8
Мартенсит + аустеніт (залишковий)	*	*	—	5,5–7,5	5,5–7,5
Переробний чушковий чавун					
Цементитна евтектика (ледебурит)	7,5–10,5 ГПа				
Перліт	2,8–3,4 ГПа				

Примітка. *Рентгеноструктурним аналізом в кульках діаметром 0,8 і 2,1 мм чітко виявлені лінії мартенситу (110) і (011) та залишкового аустеніту (111).

Проведені дослідження показали, що після гартування розплаву чавуну водою вуглець знаходиться у таких виглядах і станах:

1) у метастабільній цементитній евтектиці, у вільному стані у вигляді первинного графіту в формі, близькій до кулястої;

2) у метастабільній графітній евтектиці, у вільному стані у вигляді первинного графіту в формі вигнутих дрібних і крупних пластин, вузлів і інших;

3) у твердому розчині δ -фериту, світлих дендритів і δ -фериту графітної евтектики;

4) у твердому розчині мартенситу і залишкового аустеніту;

5) як складова голчастого цементиту (Fe_3C) і цементиту евтектики.

Із вищесказаного, а також із розгляду різних модельних уявлень про структуру розплавів [1–12] випливає, що:

1) розплав переробного чавуну при температурі 1540–1560 °С є колоїдно-суспензійним розчином із значною мікрогетерогенністю і мікронеоднорідністю за вмістом вуглецю в різних об'ємах розплаву, а дійсну структуру розплаву чавуну відображає квазіевтектична структура розплаву, в якій допускається, що атоми компонентів скупчуються групами в окремих об'ємах розплаву і мають гіпотетично прості з координаційним зв'язком щільні упаковки (кластери);

2) у процесі гартування в дослідних зразках фіксуються розміри окремих ділянок з морфологією мікроструктури, що відповідають розмірам ділянок, зайнятих упорядкованими й урівноваженими мікрогрупуваннями атомів у конвективних потоках розплаву чавуну.

1. *Салли И. В.* Кристаллизация при сверхбольших скоростях охлаждения. – Киев: Наук. думка, 1972. – 136 с.
2. *Вертман А. А., Самарин А. М.* Свойства расплавов железа. – Москва: Наука, 1969. – 280 с.
3. *Баум Б. А.* Металлические жидкости. – Москва: Наука, 1979. – 120 с.
4. *Сильман Г. И.* Уточнение диаграммы Fe–C на основе результатов термодинамического анализа и обобщения данных по системам Fe–C и Fe–C–Cr // *Металловедение и термич. обработка металлов.* – 1997. – № 11. – С. 2–6.
5. *Ефимов В. А.* Разливка и кристаллизация стали. – Москва: Металлургия, 1976. – 650 с.
6. *Островский О. И., Григорян В. А.* О структурных превращениях в жидких расплавах // *Изв. вузов ЧМ.* – 1985. – № 5. – С. 1–12.
7. *Штреммель М. А., Глебов А. Г., Косырев Л. Л.* О многообразии превращений в стабильных металлических расплавах // *Там же.* – 2005. – № 10. – С. 5–10.
8. *Попель С. М., Масленков Ю. И., Маков В. П.* Особенности упорядочения атомов в жидких металлах // *Физ.-хим. основы процессов производства стали: Темат. сб. ИМЕТ АН СССР.* – Москва: Наука, 1972. – С. 112–117.
9. *Филлипов Е. С.* Теоретическое обоснование строения и структуры жидких металлов // *Изв. вузов ЧМ.* – 1976. – № 11. – С. 115–122.
10. *Скрипов В. П., Галашев А. Е.* Структура простых жидкостей // *Усп. химии.* – 1983. – № 2. – С. 117–125.
11. *Пиоро Э. Ч., Пиоро Н. Ч., Жердин А. Г., Смирнов В. П.* Свойства распыленного порошка с разветвленной формой частиц // *Порошк. металлургия.* – 1984. – № 10. – С. 1–7.
12. *Ostberg G.* Perspectives on research on the formation of nodular graphite in cast iron // *Materials and Design.* – 2006. – 27. – P. 1007–1015.

V. I. Ulshin, V. V. Luk'yanchuk, N. V. Minakov, S. V. Ulshin,
Academician of the NAS of Ukraine **S. O. Firstov**

Phases and a state of carbon in pig iron melt

We studied the structure of pig iron which was hardened from the liquid state at 1540–1560 °C by the water spray process. It is shown that the structure of samples after hardening has large volume heterogeneity of carbon. Studies of the distribution of carbon also indicate that it has two forms: primary graphite (metastable cementite and graphite eutectics) and carbon in a solid solution (δ -ferrite, martensite, austenite, primary cementite, and cementite of the eutectics).