

Болдырев Д. А. (д-р техн. наук, профессор ТГУ, главный специалист АО «АВТОВАЗ»),
Попова Л.И. (канд. физ.-мат. наук, доцент ТГУ),
Токарев А.А. (аспирант ЮУрГУ, нач. отдела ООО «НПП «Технология»)

Исследование влияния химического и фазового состава карбида кремния на его усвоение при выплавке чугуна

При отработке технологии выплавки расплава чугуна с использованием карбида кремния установлена различная степень его усвоения как в общем, так и отдельно по основным элементам – углероду и кремнию. По результатам проведённого дифракционного и электронно-микроскопического исследования с рентгеноспектральным микроанализом описаны реальные структурные и химические особенности промышленного карбида кремния. Фазовый состав карбида кремния неоднороден и состоит из частиц кристаллического карбида кремния α -SiC и окисленного некристаллического карбида кремния, основу которого составляет твёрдый раствор «углерод-кремний». Усвоение карбида кремния расплавом чугуна, определяемое по приросту углерода и кремния в процессе выплавки, имеет обратную зависимость от содержания фазы α -SiC.

Ключевые слова: карбид кремния, рентгеноспектральный микроанализ, дифракционный анализ.

When working out the technology of melting the melt of cast iron using silicon carbide a different degree of its assimilation is established both in general and separately for the main elements-carbon and silicon. Based on the results of diffraction and electron microscopic studies with x-ray spectral microanalysis, the real structural and chemical features of industrial silicon carbide are described. The phase composition of silicon carbide is inhomogeneous and consists of particles of crystalline silicon carbide α -SiC and oxidized non-crystalline silicon carbide, which is based on a solid solution "carbon-silicon". Assimilation of silicon carbide by cast iron melt, determined by the growth of carbon and silicon in the smelting process, has an inverse relationship to the content of the α -SiC phase.

Key words: silicon carbide, x-ray spectral microanalysis, diffraction analysis.

В настоящее время отмечается тенденция заменять дорогостоящий чушковый чугун в шихте, используемой для производства чугуна с вермикулярным графитом, менее дорогостоящим стальным скрапом. Содержащийся в шихте чушковый чугун в процессе плавки обеспечивает образование большего числа центров кристаллизации в расплаве (базовом чугуне) по сравнению со стальным скрапом. Поэтому при использовании стального скрапа вместо чушкового чугуна необходимо регулировать химический состав расплава. Для этого используется металлургический карбид кремния, обеспечивающий насыщение расплава кремнием и углеродом (считается, что карбид кремния способствует образованию чистого синтетического расплава с центрами зародышеобразования (кристаллизации)). Карбид кремния способствует росту числа центров кристаллизации, в результате чего увеличивается и число включений (глобулей) графита и снижается чувствительность чугуна к образованию в его структуре цементита, ледебурита. Традиционными шихтовыми материалами для выплавки чугунов с вермикулярным графитом являются графит (в зёрнах, измельчённый) и ферросилиций, как правило, марки ФС45. Данные материалы являются основными продуктами, т.к. изготавливаются из исходных материалов и применяются по прямому назначению, что вызывает их относительно высокую стоимость. При этом применяемый графит поставляется без активирующей обработки, с чем связано его низкое усвоение расплавом, а ферросилиций имеет в своём составе поступающие из кварцита неконтролируемые примеси. Выигрышной технико-экономической альтернативой применению данных традиционных материалов является применение в чугунолитейном производстве в качестве шихтового материала – источника углерода и кремния – карбида кремния [1, 2]. В данном случае углерод и кремний являются продуктами разложения в виде чистых элементов без присутствия неконтролируемых примесей. Дополнительным техническим эффектом является снижение общей массы шихтозавалки в плавильной печи с каждой тонны карбида кремния, используемой взамен графита измельчённого и ферросилиция ФС45.

Однако в процессе промышленной апробации карбида кремния отмечается нестабильность его усвоения расплавом чугуна, проявляющаяся в разных случаях в преимущественном усвоении углерода или кремния. Для установления причин такой специфики усвоения карбида кремния были отобраны по одной измельчённой пробе с каждой из 3-х партий карборунда фр. 0-10 мм с содержанием SiC 92-95%, имеющих отклонения в усвоении основных элементов: 1 – условно «качественный» образец, 2 – некачественный образец, не обеспечивающий прироста графита, 3 – некачественный образец, не обеспечивающий прироста кремния.

Методики проведения исследований приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Методики проведения исследований.

Наименование показателей	Оборудование
Электронно-микроскопический анализ	Электронный сканирующий микроскоп LEO1455VP
Рентгеноспектральный микроанализ	Рентгеновский энергодисперсионный спектрометр EDX X-MAX80
Рентгенофазовый анализ	Рентгеновский дифрактометр ARL X'Tra

Для рентгеноспектрального микроанализа, образцы проб были нанесены на углеродную подложку. На рисунках 1-3 представлены электронно-микроскопические изображения, содержание элементов в рентгеновских спектрах частиц приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Содержание элементов в рентгеновских спектрах образцов карбида кремния, %вес.

№ образца	№ спектра	Содержание элементов, %вес		
		C	Si	O
1	16	59,2	36,2	4,6
	17	71,5	24,4	4,2
	18	52,0	44,4	3,6
	19	52,3	28,6	19,2
	20	34,7	33,0	32,3
	21	68,9	18,8	12,3
	22	81,8	13,4	4,8
2	1	35,1	33,0	31,8
	2	58,2	36,2	5,6
	3	69,8	18,0	12,2
3	4	55,8	32,2	12,0
	5	76,7	17,8	5,5
	6	51,1	35,8	13,0
	7	48,5	38,6	12,8
	8	35,8	34,7	29,5
	10	53,5	40,5	6,0
	11	51,3	32,9	15,9
	13	42,9	35,0	22,1
	14	92,3	4,2	3,5
15	62,2	27,6	10,2	

Из спектров исключены все примесные элементы, оставлены только основные элементы – углерод, кремний и кислород. Электронно-микроскопические изображения получены при помощи детектора обратно отражённых электронов. Степень серого на данных изображениях характеризует химический состав исследуемого вещества (чем светлее – тем больше порядковый номер элементов, входящих в состав, по таблице Менделеева). Численные результаты весового содержания элементов в приведённом рентгеноспектральном микроанализе носят качественный характер. Анализ показал наличие в исследуемых образцах следующих 4-х фаз: карбид кремния гексагональный (незначительное количество, при дальнейшем анализе не учитывался), карбид кремния ромбоэдрический (α -SiC), графит, кремний. Диаграммы содержания в образцах углерода, кремния и карбида кремния ромбоэдрического (α -SiC) приведены на рис. 4.

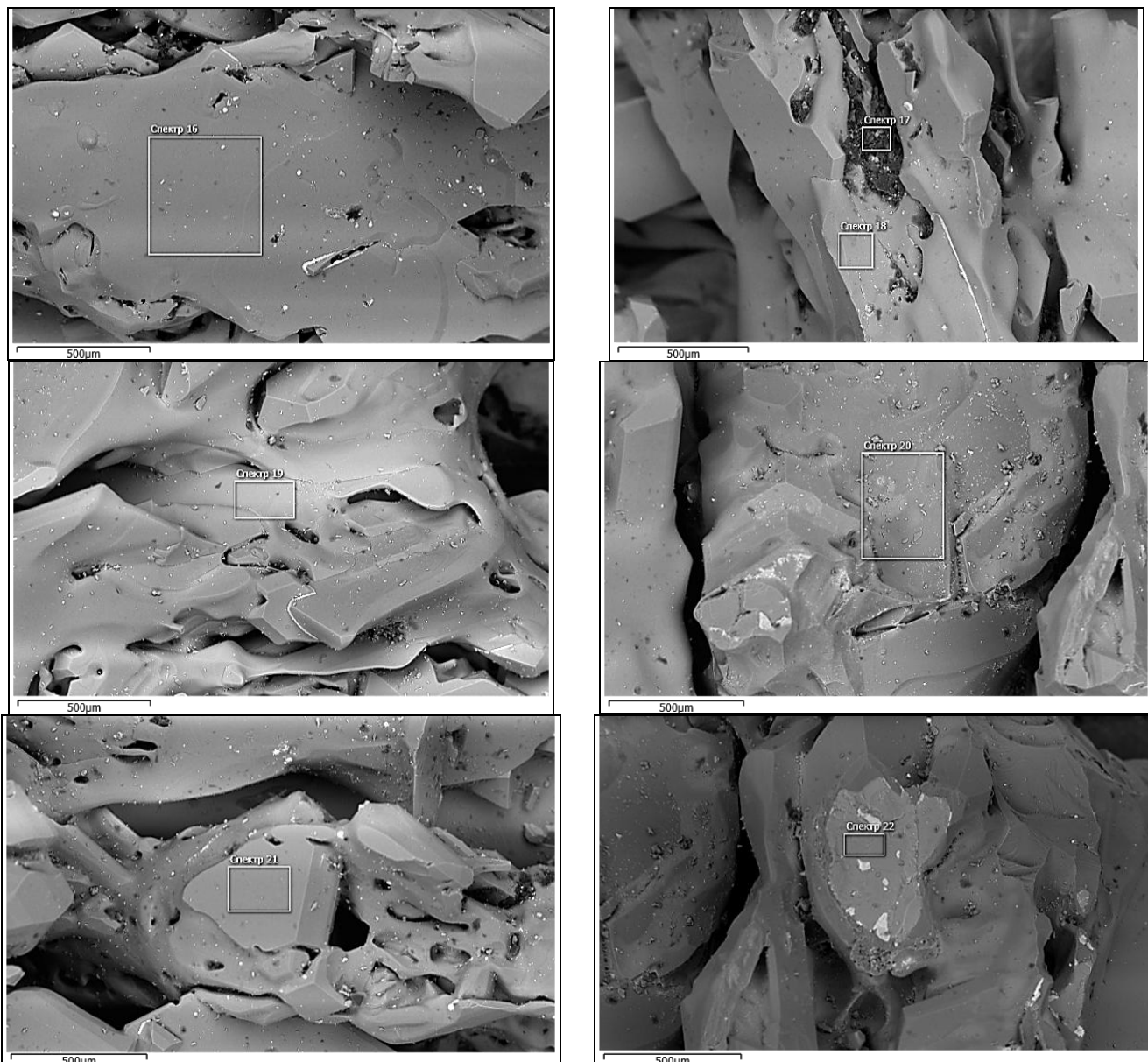


Рисунок 1. Электронно-микроскопическое изображение фрагмента частицы пробы с усл. № 1; прямоугольником выделена зона локального рентгеноспектрального анализа

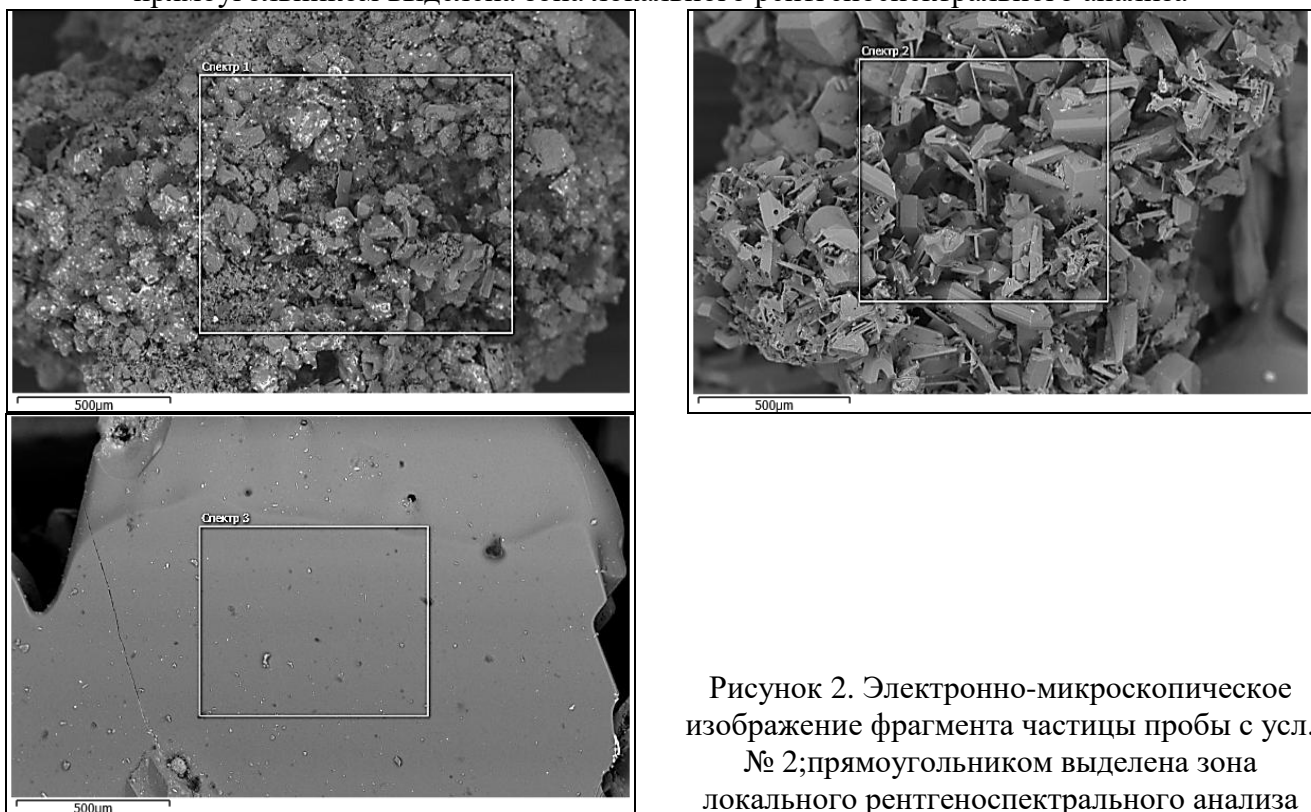


Рисунок 2. Электронно-микроскопическое изображение фрагмента частицы пробы с усл. № 2; прямоугольником выделена зона локального рентгеноспектрального анализа

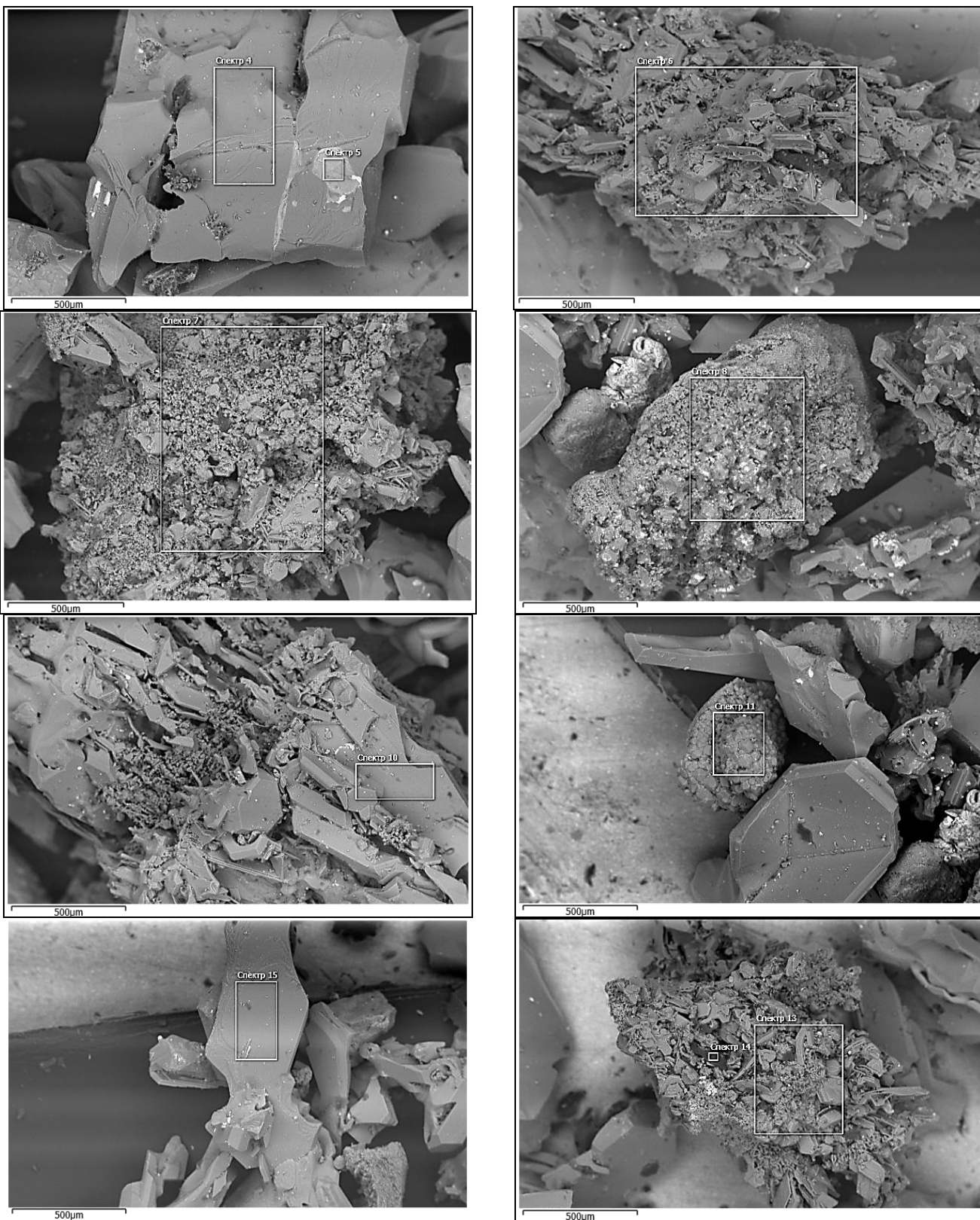


Рисунок 3. Электронно-микроскопическое изображение фрагмента частицы пробы с усл. № 3; прямоугольником выделена зона локального рентгеноспектрального анализа

Морфологические типы частиц в каждом из 3-х исследованных образцов – идентичны, они представлены 2-мя основными типами, это – монолитные, однородные менее окисленные частицы с более высоким по сравнению с углеродом содержанием кремния (1-й тип) и более окисленные частицы-конгломераты с преобладающим содержанием углерода, состоящие из большого количества более мелких частиц, связанных рыхлой, пористой углеродной массой (2-й тип). Весовое стехиометрическое соотношение кремния к углероду $7/3$ в обоих типах частиц не соблюдается. Фактические значения данного соотношения как больше, так и меньше стехиометрического. Образцы отличаются между собой количественным соотношением частиц обоих типов и их размерами. Частицы 2-го типа и частицы непрореагировавшего кокса располагаются по большей части в порах и углублениях частиц 1-го типа.

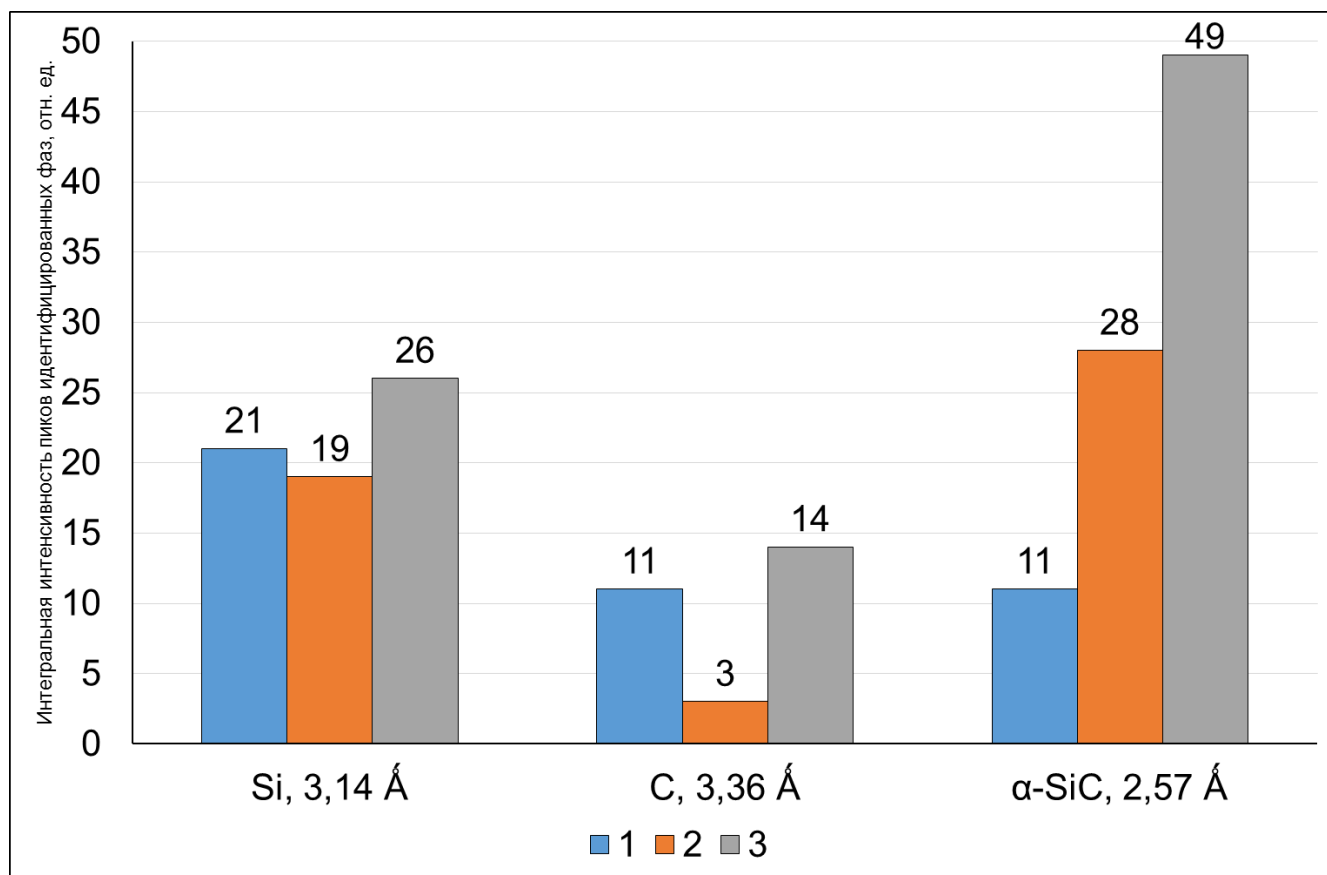


Рисунок 4. Интегральные интенсивности 3-х обнаруженных фаз в относительных единицах

Образец №1 представлен преимущественно самыми крупными частицами 1-го типа. Частицы 1-го типа наименее окислены по сравнению с аналогичными частицами других образцов. В образце №2 по сравнению с остальными преобладают более окисленные частицы 2-го типа с превышением в них содержания углерода над кремнием. В образце №3 по сравнению с остальными, напротив, преобладают более окисленные частицы 2-го типа с превышением в них содержания кремния над углеродом. На основе комплексного качественного микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализов можно заключить, что промышленный карбид кремния представляет собой неоднородный материал, состоящий из частиц кристаллического карбида кремния α -SiC и аморфного оксикарида кремния. Это подтверждается отсутствием идентифицированной кристаллической решётки кремний-углеродной фазы постоянного состава при рентгенофазовом анализе, который воспринимает её не как единую фазу, а как независимую совокупность углерода и кремния. Общее ухудшение усвоения расплавом чугуна образцов карбида кремния №№2 и 3 по сравнению с образцом №1 напрямую связано с увеличением в них в 2,5-4,5 раза доли кристаллического карбида кремния α -SiC по сравнению с аморфным карбидом кремния. Анализ содержания и усвоения расплавом чугуна углерода и кремния из образцов №№2 и 3 показывает, что несмотря на самое высокое содержание в образце №3 углерода и кремния, из него усваивается только углерод, следовательно, в окисленном, не вызывающем прирост состоянии в большей степени находится именно кремний; снижение прироста углерода при использовании образца карбида кремния №2 обусловлено его минимальным совокупным в нём содержанием.

На основе проведённого анализа впоследствии были проведены расширенные производственные испытания в чугунолитейном производстве АО «АВТОВАЗ» при выплавке серого и чугунов с вермикулярным графитом в 40-т дуговых печах переменного тока карборунда фр. 0-2,5 мм с содержанием карбида кремния 88-92%. Испытания показали более высокое усвоение расплавом чугуна карборунда уменьшенной фракции и с более низким содержанием кристаллической фазы α -SiC. Данные параметры материала (фракция и содержание карбида кремния) приняты оптимальными и оформлены в качестве требований к производителю.

Литература:

1. Гринвуд Н. Химия элементов: в 2 томах. / Н. Гринвуд, А. Эрншо; пер. с англ. – М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008, т. 1, 607 с.
2. Гасик, М.И. Выплавка стали в дуговых печах машиностроительного комплекса с заменой чугуна углеродкарбидкремниевыми брикетами [Текст] / М.И. Гасик, А.Н. Овчарук, И.В. Дервянко, А.Д. Подольчук, А.В. Никонов, Н.Ф. Гимадеев, О.Н. Рахматулина, Н.П. Рябинкин // Электрометаллургия. – 2006. – №6. – С. 2–13

Авторы:

Болдырев Денис Алексеевич – д-р техн. наук, профессор Тольяттинского государственного университета, главный специалист АО «АВТОВАЗ». Тел. +79297147877, e-mail: Denis.Boldyrev@vaz.ru

Попова Лариса Ивановна – канд. физ.-мат. наук, доцент Тольяттинского государственного университета. Тел. +79272691569, e-mail: onegko@mail.ru

Токарев Артём Андреевич – аспирант Южно-Уральского государственного университета (Челябинск), начальник отдела внедрения ООО «НПП Технология» (г. Челябинск). Тел. +79090156127, e-mail: 151@nppgroup.ru