

<https://doi.org/10.15407/plit2022.01.030>

УДК 669.131.7:669.891:669.017.3:669.046.548.2

В. Б. Бубликов, д-р техн. наук, старш. наук. співроб., зав. відділу;
e-mail: otdel.vch@gmail.com, ORCID 0000-0003-4465-9256

Ю. Д. Бачинський, канд. техн. наук, старш. наук. співроб.,
e-mail: 909_bach@ukr.net, ORCID 0000-0002-5745-1369

О. П. Нестерук, канд. техн. наук, старш. наук. співроб.,
e-mail: pavlena81@gmail.com, ORCID 0000-0001-6342-3551

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України (Київ, Україна)

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ В СИСТЕМІ ТВЕРДИЙ СИЛІКОКАЛЬЦІЙ–РІДКИЙ ЧАВУН

Ситуація з ресурсами вимагає створення нових високоефективних модифікаторів з регульованою кінетикою розчинення. Підвищення ефективності модифікування розплаву та одержання виробів з високоміцного чавуну з оптимальними показниками міцності і пластичності відповідає потребам сьогодення. В технологіях високоміцного чавуну поряд з хімічним складом, мікроструктура та фазовий склад модифікувальних сплавів, а також умови і швидкість їх розчинення в залізобуглецевому розплаві відносяться до головних факторів, які визначають стабільність та ефективність процесів модифікування. В роботі наведено результати дослідження зміни фазового складу та мікроструктури силікокальцію в процесі фізико-хімічної взаємодії з розплавом чавуну. Дослідження показало, що основною складовою мікроструктури вихідного силікокальцію СК30 є дисиліцид кальцію CaSi_2 , в якій рівномірно розподілені кристали кремнію Si і лебоїту FeSi_2 переважно голкоподібної форми. Експериментально встановлено, що після вилучення з розплаву поверхня залишку зразків силікокальцію покрита реакційним шаром, що утворюється в результаті фізико-хімічної взаємодії в системі твердий силікокальцій–рідкий чавун, і в якому відбувається перенесення хімічних елементів: кремнію і кальцію із силікокальцію в чавун, а заліза – із рідкого чавуну в силікокальцій. В зоні реакційного шару, що примикає до силікокальцію, спостерігається комбінація двох складових – кремнієвмісних фаз округлої форми з високим вмістом кальцію (71,16 % Ca, тобто фаза Ca_2Si) в кількості 45,36 % та заліза (62,34 % Fe, тобто фаза FeSi) в кількості 54,64 % з конгруентними температурами плавлення 1314 та 1410 °C, відповідно, які можуть негативно впливати на стабільність та ефективність процесу модифікування. Маса реакційного шару залежить від температури розплаву чавуну і тривалості перебування в ньому зразка. Експериментально визначена швидкість зміни маси зразків силікокальцію СК30 під час їх витримки в рідкому чавуні при температурах 1400 та 1450 °C знаходиться в межах 1,0–1,2 г/с, що в 1,5–2,0 рази менше, ніж у феросиліцію ФС75 (1,5–2,4 г/с), і в 2,3–3,0 рази менше, ніж у феросиліцій-магнієвої лігатури ФСМг7 (2,3–3,6 г/с). Встановлені особливості перебігу фізико-хімічних процесів в системі твердий силікокальцій–рідкий чавун необхідно враховувати під час розроблення технологій модифікування чавуну із застосуванням силікокальцію та інших сплавів, що вміщують кальцій.

Ключові слова: чавун, плавлення, модифікування, силікокальцій, фазовий склад.

Високоміцний чавун з кулястим графітом є прогресивним литим конструкційним матеріалом, що має широкі можливості застосування у сучасних конструкціях та в обладнанні. Згідно зі статистичними даними [1], в 2019 році світове виробництво виливків з усіх типів сплавів складало 109,06 млн т, з яких майже 22 % становили виливки з високоміцного чавуну, випуск яких в 2,3 рази перевищив випуск сталевих виливків. У США, Німеччині, Кореї, Китаї, Японії випуск виливків з високоміцного чавуну щорічно становить від 80 % (США) до 60 % (Японія) випуску виливків з сірого чавуну з пластинчастим графітом. А у Франції, Великобританії, Іспанії, Австрії, Португалії, Данії, Фінляндії випуск виливків з високоміцного чавуну перевищує випуск виливків з сірого чавуну в 1,3–2,6 рази. В Україні об'єм виробництва виливків із високоміцного чавуну значно менший, що негативно впливає на техніко-економічні показники машинобудівної продукції і завантаженість ливарних заводів закордонними замовленнями.

Основною складовою технології одержання високоміцного чавуну є операція сфероїдизувального модифікування феросиліцій-магнієвими (FeSiMg) лігатурами залізовисоковуглецевого розплаву з масовою часткою сірки менше 0,015 %. Вміст сірки понад зазначену кількість негативно впливає на показник ступеня сфероїдизації графіту, міцність і пластичність металу, призводить до збільшення витрати лігатур, енергоресурсів, коштів і, в цілому, якості і собівартості отриманого литва. Для зменшення витрат магнію на рафінування чавунного розплаву від кисню, сірки та інших елементів-демоdifікаторів і, відповідно, зменшення піроефекту та підвищення ефективності модифікування застосовують кальцій. Кальцій – один з найбільш хімічно активних металів, які легко взаємодіють з киснем, азотом, воднем, сіркою, і за високих температур відновлюють окисли більшості металів. Кальцій практично не розчиняється в розплавах заліза. Питома вага кальцію при 20 °C складає 1,56 г/см³, температура плавлення – 850 °C, температура кипіння – 1440 °C [2]. Згідно [3] температура кипіння кальцію дещо вища 1495 °C, згідно [4] – 1487 °C. Висока вартість, складність і небезпечність введення металевого кальцію в залізовуглецеві розплави обмежують його використання в чорній металургії. Сполуки кальцію з кремнієм (силіциди кальцію) значно дешевші і більш стійкі за нормальної температури, тому для модифікування використовують відповідні їм сплави – силікокальцій [2, 4]. Варто відзначити, що сплави силікокальцію взаємодіють з киснем і їх поверхня швидко окислюється на повітрі з утворенням сполуки CaO. Вміст CaO в шлаці, що утворюється при плавленні силікокальцію в рідкому чавуні, майже у 3 рази більший, ніж в шлаці з плавлення феросиліцію ФС75 [5]. Температура плавлення промислових сплавів силікокальцію в одних літературних джерелах вказується в межах 980–1120 °C [2, 6], в інших – 975–1250 °C [7]. Кальцій підвищує ступінь розкислення і десульфурзації Fe–C–Si розплаву, зменшує переохолодження, зумовлене введенням магнію, запобігає утворенню зернограничної крихкості, в результаті чого підвищуються пластичність, втомна міцність, зменшується анізотропія механічних властивостей високоміцного чавуну у виливках [8]. Модифікування силікокальцієм також є перспективним засобом підвищення ступенів графітизування та інокулювання структури високоміцного чавуну після сфероїдизувального модифікування розплаву в ковші [9].

Обґрунтування проблеми дослідження. Результати виконаних раніше досліджень свідчать, що, поряд з хімічним складом, мікроструктура, фазовий склад модифікувальних сплавів, умови і швидкість їх розчинення в залізовуглецевому розплаві відносяться до головних факторів, які визначають стабільність і ефективність процесів модифікування в технологіях високоміцного чавуну [10–13]. Однак дані про механізм і кінетику фізико-хімічної взаємодії силікокальцію з рідким чавуном вкрай обмежені, що ускладнює вирішення задачі підвищення ефективності і стабільності застосування кальцію в процесах модифікування чавуну.

Враховуючи вище викладений матеріал, актуальним постає дослідження мікроструктури і фазового складу силікокальцію та їх змін в процесі фізико-хімічної взаємодії з розплавом чавуну як основи для подальшого розвитку робіт зі створення нових високоефективних кальцієвмісних модифікаторів з регульованою кінетикою розчинення.

Мета і методика досліджень. Метою роботи було експериментальне дослідження фізико-хімічних процесів, що відбуваються в системі твердий силікокальцій–рідкий чавун. В дослідженні використовували стандартний силікокальцій марки СК30 з масовою часткою, приблизно, 30 % Ca; 60 % Si; до 1 % Al, решта Fe. Дослідження проводили з використанням гартувально-структурного методу [14]. Вирізані з великих шматків силікокальцію зразки (розмірами $\sim 15 \times 15 \times 15$ мм і масою 8–12 г) закріплювали на сталевій штанзі і занурювали на глибину 100 мм в рідкий чавун, що знаходився в тиглі індукційної печі ємністю 10 кг. Після витримки в розплаві зразки витягували і охолоджували на повітрі. Швидкість розчинення визначали за зміною маси зразка впродовж витримувannya його в розплаві чавуну з заданою температурою. Тривалість витримувannya змінювали в межах від 3 до 10 с. Температура чавуну під час занурення в нього зразків силікокальцію змінювалась в діапазоні від 1350 до 1450 °C, характерних для діючих процесів модифікувannya. Мікроструктуру і фазовий склад вихідного силікокальцію, затверділого реакційного шару і залишку зразка досліджували на сканувальному електронному мікроскопі JSM 6490 LV. Частину досліджень виконано на рентгенівському електронному мікроаналізаторі РЕММА-102. Площі виявлених фаз визначали методом кількісної металографії [15].

Аналіз отриманих даних. Мікроструктура вихідного силікокальцію СК30 (рис. 1) складалася з трьох фаз: дисиліциду кальцію CaSi_2 сірого кольору, кремнію Si світлого кольору та більш темного лебоїту FeSi_2 . Основною складовою мікроструктури в кількості від 64,4 % до 79,7 % (табл. 1) є CaSi_2 , в якій рівномірно розподілені кристали кремнію (16,7–11,9 %) і лебоїту FeSi_2 (18,9–8,4 %) переважно голкоподібної форми. За даними мікрорентгеноспектрального аналізу, у складі лебоїту, масова частка заліза в якому становить 41,62–44,51 %, є невелика кількість алюмінію (0,46–0,98 %) та кальцію (0,39–3,35 %). Фаза CaSi_2 містить алюміній (0,42–0,45 %) і кисень (0,98–1,12 %). Вважається, що під час розчинення модифікатора в розплаві кожна фазова складова впливає на чавун по-різному, тобто з різною хімічною активністю і швидкістю розчинення [16]. Відповідно до останніх варіантів діаграм стану Fe–Si [17, 18] та Ca–Si [18, 19], температура плавлення кремнію Si складає 1414 °C, лебоїту FeSi_2 – 1220 °C, дисиліциду кальцію CaSi_2 – 1190 °C.

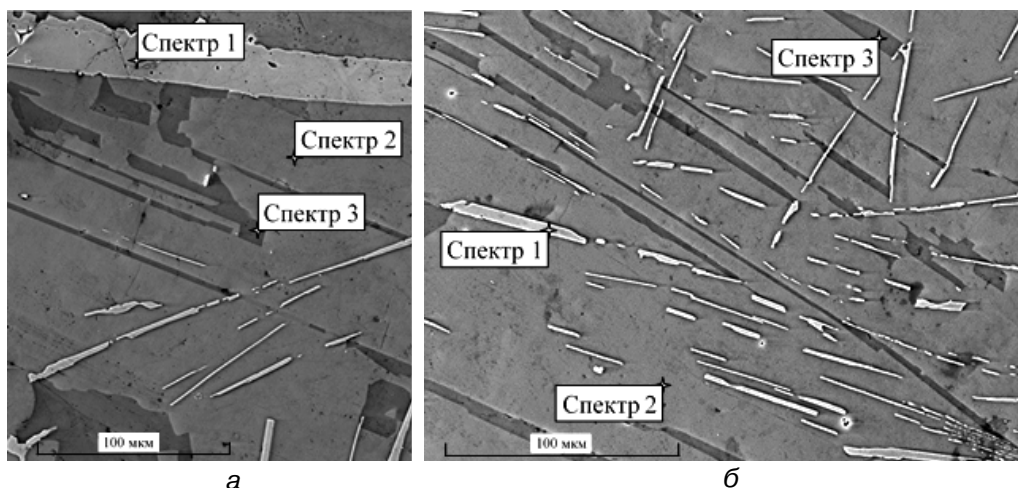


Рис. 1. Початкова мікроструктура СК30

Після вилучення зразків силікокальцію з розплаву на їхній поверхні залишався реакційний шар (рис. 2, а), в якому вочевидь проходила активна фізико-хімічна взаємодія і відповідне перенесення хімічних елементів: кремнію і кальцію із силікокальцію в чавун, а заліза – із рідкого чавуну в силікокальцій. Після охолодження на повітрі цей шар легко відокремлюється від залишку зразка, який має порувату

Таблиця 1

Хімічний склад фаз мікроструктури вихідного силікокальцію СК30

Номер спектру на рис. 1,		Масова / атомна частка елемента, %					Кількість фази, %	Стехіометр. формула	Температура плавлення $T_{пл}$, °C
		Ca	Al	Fe	O				
1	a	$\frac{100,0}{100,0}$	–	–	–	–	16,68	Si	1414
	б	$\frac{99,66}{99,76}$	$\frac{0,34}{0,24}$	–	–	–	11,92		
2	a	$\frac{56,62}{64,08}$	$\frac{41,81}{33,16}$	$\frac{0,45}{0,54}$	–	$\frac{1,12}{2,23}$	64,38	CaSi ₂	1190 [19], 1090 [18]
	б	$\frac{56,76}{64,33}$	$\frac{41,83}{33,22}$	$\frac{0,42}{0,50}$	–	$\frac{0,98}{1,95}$	79,71		
3	a	$\frac{54,64}{70,30}$	$\frac{0,39}{0,35}$	$\frac{0,48}{0,61}$	$\frac{44,51}{28,74}$	–	18,94	FeSi ₂	1220
	б	$\frac{54,05}{69,04}$	$\frac{3,35}{2,99}$	$\frac{0,98}{1,30}$	$\frac{41,62}{26,74}$	–	8,37		

поверхню (рис. 2, б). Маса реакційного шару залежно від температури і тривалості витримки становить 8,8 г (витримка 5 секунд при 1350 °C); 7,3 г (10 секунд при 1350 °C) і 5,3 г (2,1 секунди при 1420 °C).

Після охолодження на повітрі мікроструктура реакційного шару поблизу його зовнішньої поверхні на 90–95 % представлена переважно фазою типу Fe₂Si або Fe₃Si з масовою часткою заліза 77,5–82,4 %, кремнію 13,8–17,1 %, кальцію – 0,5–8,7 %. По решті

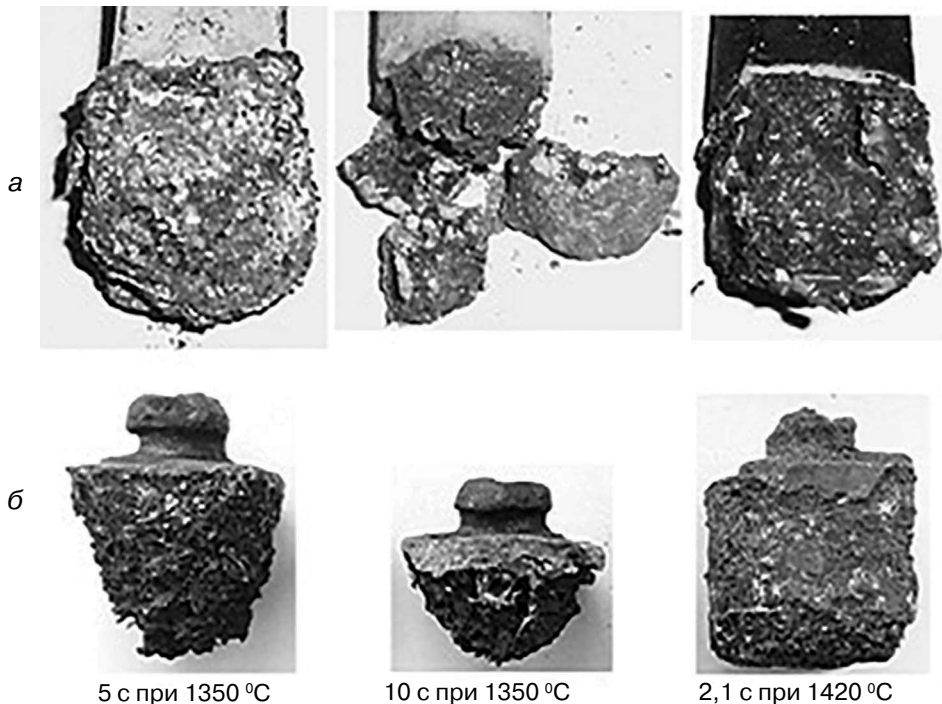


Рис. 2. Вигляд зразків силікокальцію з реакційним шаром (а) і після його видалення (б) залежно від тривалості витримки і температури розплаву чавуну

Взаємодія фаз

реакційного шару вглиб його структури спостерігається комбінація двох складових – кремнієвмісних фаз округлої форми з високим вмістом кальцію (71,16 % Ca, тобто фаза Ca_2Si) або заліза (62,34 % Fe, що представляє собою фазу FeSi) з конгруентними температурами плавлення 1314 та 1410 °C, відповідно (табл. 2). Тобто в реакційному шарі, внаслідок переходу через нього кремнію і кальцію в чавун, а заліза – в силікокальцій, утворюються нові фази з більш високим вмістом заліза або кальцію і підвищеними (понад 1310 °C) температурами плавлення, порівнянно з вихідним силікокальцієм, що може негативно впливати на стабільність і ефективність процесу модифікування.

Таблиця 2

Хімічний склад основних фаз реакційного шару

Номер фази	Масова / атомна частка елемента, %			Кількість фази, %	Стехіометр формула	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$
	Si	Ca	Fe			
1	$\frac{26,32}{33,98}$	$\frac{71,16}{64,38}$	$\frac{2,52}{1,64}$	45,36	Ca_2Si	1314
2	$\frac{34,91}{51,20}$	$\frac{2,75}{2,83}$	$\frac{62,34}{45,89}$	54,64	FeSi	1410
Σ	$\frac{30,50}{42,11}$	$\frac{35,22}{34,08}$	$\frac{34,28}{23,81}$	100	–	–

В структурі залишку зразка силікокальцію спостерігається зменшення кількості фази з високою масовою часткою заліза до 25,7–28,5 % і збільшення кількості округлих включень більш сірого кольору до 60,3–64,1 % (рис. 3, а, табл. 3), які представляють собою фазу FeSi (ϵ) (масова частка елементів становить $\sim 34\% \text{ Si} + 66\% \text{ Fe}$) з конгруентною температурою плавлення 1410 °C. По всій високозалісистій фазі розташовуються чорні голкоподібні включення трикомпонентної фази Fe-Si-Ca

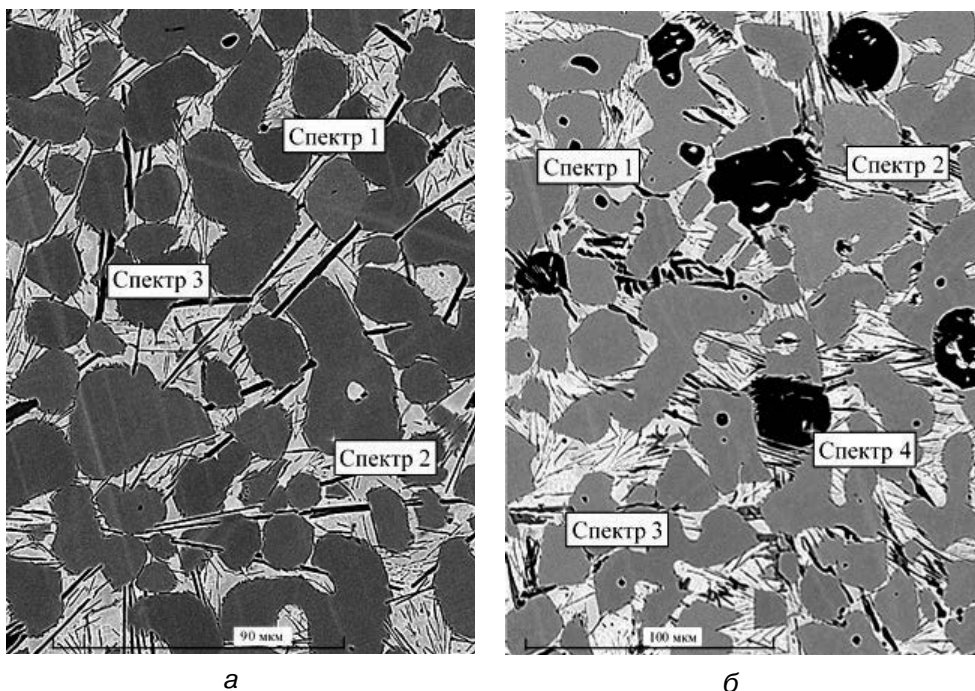


Рис. 3. Мікроструктура залишку зразка силікокальцію після перебування в розплаві чавуну

Таблиця 3

Хімічний склад фаз мікроструктури силікокальцію після взаємодії з чавуном

Номер спектру		Масова / атомна частка елемента, %					Кількість фази, %	Стехіометр. формула	T _{пл} , °C
		Si	Ca	Mn	Fe	0			
1	a	$\frac{22,46}{36,54}$	–	$\frac{0,71}{0,59}$	$\frac{76,53}{62,61}$	–	28,46	Fe ₅ Si ₃ (при 20 °C Fe ₃ Si + FeSi)	1190–1210
	б	$\frac{20,82}{34,32}$	–	$\frac{0,67}{0,56}$	$\frac{78,52}{65,11}$	–	25,69	Fe ₂ Si	1217
2	a	$\frac{33,96}{50,55}$	–	–	$\frac{66,04}{49,45}$	–	64,11	FeSi	1410
	б	$\frac{33,74}{50,31}$	–	–	$\frac{66,26}{49,69}$	–	60,32		
3	a	$\frac{18,99}{27,20}$	–	–	$\frac{53,27}{39,56}$	–	7,43	Fe–Si–Ca	1280–1290 [20]
	б	$\frac{40,27}{26,46}$ $\frac{26,46}{40,13}$	$\frac{12,70}{13,50}$	–	$\frac{60,43}{46,09}$	–	5,91		
4	б	$\frac{39,22}{46,71}$	$\frac{56,71}{47,33}$	–	$\frac{1,05}{0,63}$	$\frac{2,39}{5,00}$	8,08	CaSi	1324 [19], 1320 [18]

(5,9–7,4 %) з масовою часткою заліза 53,2–60,4 %, кремнію 26,4–27,2 % і кальцію 12,7–19,0 %, яка є похідною від вихідної кальцій-кремнієвої фази CaSi₂, залишок котрої також окремо представлений вкрапленнями округлої чорної фази CaSi діаметром 15–100 мкм в кількості приблизно 8,1 % (рис. 3, б).

Визначена експериментально швидкість зміни маси зразків (без врахування маси реакційного шару) силікокальцію СК30 після витримки 8–10 с в рідкому чавуні з температурою 1400 і 1450 °C знаходиться в межах 1,0–1,2 г/с, що в 1,5–2,0 рази менше, ніж у феросиліцію ФС75 (1,5–2,4 г/с), і в 2,3–3,0 рази менше, ніж у феросиліцій-магнієвої лігатури ФСМг7 (2,3–3,6 г/с). Вочевидь, це зумовлено високим ступенем окисленості силікокальцію, внаслідок чого на його поверхні після занурення в рідкий чавун утворюється реакційний шар з підвищеною, порівнянно з вихідним сплавом, температурою плавлення, який зменшує інтенсивність процесів тепломасообміну. Іншим важливим фактором, який сповільнює розчинення, є утворення в зоні силікокальцію, що примикає до реакційного шару, нових фаз, в основному, з більш високими температурами плавлення, порівняно з вихідним сплавом.

Висновки

- Встановлено, що основною складовою мікроструктури вихідного силікокальцію СК30 є дисиліцид кальцію CaSi₂ (в кількості від 64,4 до 79,7 %), в якій рівномірно розподілені кристали кремнію Si (11,9–16,7 %) і лебоїту FeSi₂ (8,4–18,9 %) переважно голкоподібної форми. Фаза CaSi₂ містить 0,98–1,12 % кисню.

- Експериментально встановлено, що після вилучення з розплаву поверхня залишку зразків силікокальцію покрита реакційним шаром, який утворюється в результаті фізико-хімічної взаємодії в системі твердий силікокальцій–рідкий чавун, і в якому відбувається перенесення хімічних елементів: кремнію і кальцію із силікокальцію в чавун, а заліза – із рідкого чавуну в силікокальцій. При цьому кальцій переходить без кремнію, який з'єднується з залізом. Після охолодження на повітрі до кімнатної температури цей шар легко відокремлюється від залишку зразка, який

має порувату поверхню. Маса реакційного шару залежить від температури розплаву чавуну і тривалості перебування в ньому зразка.

- Мікроструктура зовнішньої поверхні реакційного шару на 90–95 % представлена переважно фазою Fe_2Si або Fe_3Si з масовою часткою заліза 77,5–82,4 %, кремнію 13,8–17,1 %, кальцію – 0,5–8,7 %. По решті реакційного шару вглиб його структури спостерігається комбінація двох складових – кремнієвмісних фаз округлої форми з високим вмістом кальцію (71,16 % Ca), тобто Ca_2Si в кількості 45,36 %, або заліза (62,34 % Fe), що представляє собою фазу FeSi в кількості 54,64 %, з конгруентними температурами плавлення 1314 та 1410 °C, відповідно. Таким чином, в реакційному шарі утворюються фази з підвищеною температурою плавлення, порівнянно з вихідним силікокальцієм.

- В структурі залишку зразків силікокальцію в міру віддалення від реакційного шару спостерігається зменшення до 25,7–28,5 % кількості фази з високою масовою часткою заліза і збільшення кількості фази FeSi (ϵ) (масова частка елементів становить ~34%Si + 66%Fe) з конгруентною температурою плавлення 1410 °C. Внаслідок цього гальмується розчинення силікокальцію, що може негативно впливати на хід процесу модифікування розплаву чавуну.

- Експериментально визначена швидкість втрати маси зразків (без врахування маси реакційного шару) силікокальцію СК30 після витримки в розплаві чавуну з температурою 1400 і 1450 °C знаходиться в межах 1,0–1,2 г/с, що в 1,5–2,0 рази менше, ніж у феросиліцію ФС75, і в 2,3–3,0 рази менше, ніж у феросиліцій-магнієвої лігатури ФСМг7.

- Встановлені особливості перебігу фізико-хімічних процесів в системі твердий силікокальцій–рідкий чавун необхідно враховувати під час розроблення технологій модифікування чавуну із застосуванням силікокальцію, та інших сплавів, що вміщують кальцій.

Список літератури

1. Census of World Casting Production: Total Casting Tons' Dip in 2019. *Modern Casting*. 2021. Vol. 111, No. 1. pp. 28–30.
2. Винаров С. М. Бор, кальций, ниобий и цирконий в чугунах и сталях. М.: Металлургиздат, 1961. 459 с.
3. Handbook of Ferroalloys: Theory and Technology [Edited by Michael Gasik]. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2013. p. 472. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097753-9.00019-8>.
4. Рысс М. А. Производство ферросплавов. М.: Металлургия, 1985. 343 с.
5. Суменкова В. В., Фетисова Т. Я., Бубликов В. Б. Шлаки, образующиеся при обработке чугуна лигатурами типа ЖКМК. *Литейное производство*. 1984. № 1. С. 6–7.
6. Дюдкин Д. А., Кисиленко В. В. Особенности усвоения кальция из порошковой проволоки с комплексным наполнителем СК40. *Металлы и литье Украины*. 2009. № 1–2. С. 20–23.
7. Bhardwaj B. P. The Complete Book on Ferroalloys (Ferro Manganese, Ferro Molybdenum, Ferro Niobium, Ferro Boron, Ferro Titanium, Ferro Tungsten, Ferro Silicon, Ferro Nickel, Ferro Chrome). Delhi: Niir Project Consultancy Services, 2014. 480 p.
8. Бубликов В. Б. Кальций в высокопрочном чугуне. *Процессы литья*. 2007. № 5. С. 4–10.
9. Бубликов В. Б., Берчук Д. Н. Повышение степени модифицирования высокопрочного чугуна. *Металлургия машиностроения*. 2006. №5. С. 31–35.
10. Бубликов В. Б., Латенко В. П., Бачинский Ю. Д., Суменкова В. В., Нестерук Е. П., Тиньков В. А., Хоружий В. Я., Козак Д. С. Экспериментальное исследование физико-химических процессов в системе «плавящийся ферросилиций – жидкий чугун». *Процессы литья*. 2011. № 5. С. 9–18.
11. Бубликов В. Б., Бачинский Ю. Д., Суменкова В. В., Хоменко А. И., Латенко В. П., Хоружий В. Я., Тиньков В. А., Козак Д. С. Изменение фазового состава ферросилиций-магниевого лигатуры ФСМг7 в процессе ее плавления в жидком чугуне. *Процессы литья*. 2012. № 3. С. 3–13.

- 12 Бубликов В. Б., Суменкова В. В., Латенко В. П., Нестерук Е. П. Исследование процесса растворения ферросилиция в жидком чугуне. *Процессы литья*. 2007. № 3. С. 18–23.
- 13 Бубликов В. Б., Латенко В. П., Суменкова В. В., Хоменко А. И., Нестерук Е. П., Бачинский Ю. Д., Хоружий В. Я., Зеленская Т. В. Исследование процесса плавления ферросплава ФС65РЗМ15 в жидком чугуне. *Процессы литья*. 2010. № 4. С. 12–19.
- 14 Бубликов В. Б., Бачинский Ю. Д. Процесс растворения модифицирующих сплавов в жидком чугуне. «Нові матеріали і технології в машинобудуванні: матеріали VIII міжнародної науково-технічної конференції». К.: НТУУ «КПІ». 2016. С. 16.
- 15 Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1970. С. 333.
- 16 Скаланд Т. Производство высокопрочного чугуна. Сравнение альтернативных методов обработки магнием на ВЧ. *Литейщик России*. 2011. № 3. С. 28–37.
- 17 Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. Том 2. М.: Машиностроение, 1997. 1023 с.
- 18 ASM Handbook: Alloy Phase Diagrams / Edited by Hue Baker. «ASM International». 1992. Vol. 3. 1741 p. Manfrinetti, P., Fornasini, M. L., Palenzona, A. The phase diagram of the Ca–Si system. *Intermetallics*. 2000. Vol. 8, Iss. 3. P. 223–228. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(99\)00112-0](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(99)00112-0).
- 19 Manfrinetti, P., Fornasini, M. L., Palenzona, A. The phase diagram of the Ca–Si system. *Intermetallics*. 2000. Vol. 8, Iss. 3. P. 223–228. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(99\)00112-0](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(99)00112-0).
- 20 Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Справочник / [под. ред. О. А. Банных, М. Е. Дрица]. М.: Металлургия, 1986. С. 221–223.

Надійшла 16.12.2021

References

- 1 Census of World Casting Production: Total Casting Tons' Dip in 2019. (2021). *Modern Casting*. Vol. 111, No. 1, pp. 28–30. [in English]
- 2 Vinarov S. M. (1961). Boron, calcium and zirconium in cast iron and steel. Moscow: Metallurgizdat. 459 p. [in Russian].
- 3 Handbook of Ferroalloys: Theory and Technology [Edited by Michael Gasik]. (2013). Oxford: Butterworth-Heinemann. p. 472. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097753-9.00019-8>. [in English].
- 4 Ryss M. A. (1985). Ferroalloy's production. Moscow: Metallurgy. 343 p. [in Russian].
- 5 Sumenkova V. V., Fetisova T. Ya., Bublikov V. B. (1984). Slags formed after cast iron treatment with FeSiMgCa master alloys. Foundry. *Technologies and Equipment*. No. 1, pp. 6–7. [in Russian].
- 6 Dyudkin D. A., Kisilenko V. V. (2009). Features of calcium adoption from cored wire with a SiCa40 complex filler. *Metal and Casting of Ukraine*. No. 1–2, pp. 20–23. [in Russian]
- 7 Bhardwaj B. P. (2014). The Complete Book on Ferroalloys (Ferro Manganese, Ferro Molybdenum, Ferro Niobium, Ferro Boron, Ferro Titanium, Ferro Tungsten, Ferro Silicon, Ferro Nickel, Ferro Chrome). Delhi: Niir Project Consultancy Services, 480 p. [in English].
- 8 Bublikov V. B. (2007). Calcium in high-strength cast iron. *Casting processes*. No. 5, pp. 4–10. [in Russian].
- 9 Bublikov, V. B., Berchuk, D. N. (2006). Raising the inoculation degree of high-strength cast iron. *Metallurgy of Machinery Building*. No. 5, pp. 31–35. [in Russian].
- 10 Bublikov, V. B., et al. (2011). Experimental study of physical and chemical processes in the system «melting ferrosilicon – liquid iron». *Casting processes*. No. 5, pp. 9–18. [in Russian].
- 11 Bublikov, V. B., et al. (2012). Change of ferrosilicon-magnesium master alloy Mg7–FeSi phase composition during its melting in liquid cast iron. *Casting processes*. No. 3, pp. 3–13. [in Russian].
- 12 Bublikov, V. B., et al. (2007). Investigation of ferrosilicon dissolution process in liquid cast iron. *Casting processes*. No. 3, pp. 18–23. [in Russian].
- 13 Bublikov, V. B., et al. (2010). Investigation of the FeSi65REM15 ferroalloy melting process in liquid cast iron. *Casting processes*. No. 4, pp. 12–19. [in Russian].
- 14 Bublikov, V. B., Bachynskyi, Yu. D. (2016). The process of modifying alloys dissolution in liquid cast iron. Materials of the VIII international scientific and technical conference «New materials and technologies in mechanical engineering». Kyiv: NTUU «KPI». p. 16. [in Russian].

- 15 Saltykov S. A. (1970). Stereometric metallography. Moscow: Metallurgy. 333 p. [in Russian].
- 16 Skaland T. (2011). Production of high duty cast iron. Comparison of alternative methods of high duty cast iron treatment with magnesium. *Russian Foundrymen*. No. 3, pp. 28–37. [in Russian].
- 17 Lyakishev N. P. (1997). State diagrams of binary metal systems. Handbook. Vol. 2. Moscow: Mashinostroenie, 1023 p. [in Russian].
- 18 ASM Handbook: Alloy Phase Diagrams (1992). Edited by Hue Baker. «ASM International». Vol. 3. 1741 p. [in English].
- 19 Manfrinetti, P., Fornasini, M. L., Palenzona, A. (2000). The phase diagram of the Ca–Si system. *Intermetallics*. Vol. 8, Iss. 3. P. 223–228. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(99\)00112-0](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(99)00112-0). [in English].
- 20 State diagrams of binary and multicomponent systems on iron base. Handbook (1986). Edited by O. A. Bannykh, M. E. Drits. Moscow: Metallurgy. pp. 221–223. [in Russian].

Received 16.12.2021

V. B. Bublikov, Dr. Sci. (Engin.), Senior Research Scientist, Department Chair;
e-mail: otdel.vch@gmail.com; ORCID 0000-0003-4465-9256

Yu. D. Bachynskyi, PhD (Engin.), Senior Researcher; e-mail: 909_bach@ukr.net;
ORCID 0000-0002-5745-1369

O. P. Nesteruk, PhD (Engin.), Senior Researcher; e-mail: pavlina81@gmail.com;
ORCID 0000-0001-6342-3551

Physico-Technological Institute of Metals and Alloys of the National Academy of Science of Ukraine
(Kyiv, Ukraine)

RESEARCH OF PHYSIC-CHEMICAL PROCESSES IN THE SYSTEM SOLID SILICOCALCIUM–LIQUID CAST IRON

The situation with resources requires the creation of new high-performance modifiers with adjustable dissolution kinetics. Improving of melt modifying efficiency and production of high-strength cast iron details with optimal strength and ductility meets the today requirements. In high-strength cast iron technologies, along with its chemical composition, microstructure and phase composition of modifying alloys, as well as conditions and their dissolution rate in iron-carbon melt are among the main factors determining the stability and efficiency of modifying processes. In this work the results of the study of silicocalcium phase composition and microstructure changes in the process of physicochemical interaction with molten cast iron are presented. The study showed that the main constituent of the original silicocalcium SiCa30 microstructure is calcium disilicide CaSi_2 , in which predominantly needle-shaped crystals of silicon Si and leboite FeSi_2 are evenly distributed. It is experimentally established that the surface of the silicocalcium samples residue after extraction from the melt is covered with a reaction layer formed by physicochemical interaction in the system «solid silicocalcium – liquid cast iron» and in which the transfer of chemical elements is going on: silicon and calcium goes from silicocalcium to cast iron, and iron – from liquid cast iron to silicocalcium. There is a combination of two components in the reaction layer area adjacent to the silicocalcium – round shape silicon-containing phases with a high content of calcium (71.16 wt. % Ca, i.e. Ca_2Si phase) in the amount of 45.36 % or iron (62.34 wt. % Fe, i.e. phase FeSi) in the amount of 54.64 % with congruent melting points of 1314 and 1410 °C, respectively, which may adversely affect on the modifying process stability and efficiency. The reaction layer weight depends on the cast iron melt temperature and sample holding time there. The experimentally determined rate of weight change of SiCa30 samples during their holding in liquid cast iron with temperatures of 1400 and 1450 °C is in the range of 1.0–1.2 g/sec which is 1.5–2.0 times less than in ferrosilicon FeSi75 (1.5–2.4 g/sec) and 2.3–3.0 times less than in ferrosilicon-magnesium master alloy Mg7–FeSi (2.3–3.6 g/sec). Established features of physicochemical processes passed in the system «solid silicocalcium – liquid cast iron» must be taken into account at developing of cast iron modifying technologies with the use of silicocalcium and other calcium containing alloys.

Keywords: cast iron, melting, modifying, silicocalcium, phase composition.