

Скобло Т.С.,¹
Гринченко А.С.¹,
Пасько Н.С.²,
Плугатарёв А.В.¹

¹Харьковский национальный
технический университет
сельского хозяйства
имени П.Василенко,
г. Харьков, Украина
²Харьковский национальный
автомобильно-дорожный
университет,
г. Харьков, Украина

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ
КОМПЛЕКСНЫМ МОДИФИКАТОРОМ НА
УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ, СТРУКТУРУ И
СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНОГО ЧУГУНА**

УДК 621.74.002

Рассмотрено влияние различных модифицирующих присадок на структурообразование в отливках с различной толщиной их сечения. Исследованиями, определен оптимальный состав комплексных модификаторов и количество таких присадок, которые обеспечивают оптимальную структуру и форму графита при различной скорости кристаллизации отливок.

Ключевые слова: высокопрочный чугун, комплексные модификаторы, структура, форма графита, микротвердость, скорость кристаллизации.

В последние годы для повышения качества изделий из высокопрочного чугуна используют различные модифицирующие присадки, которые оказывают благоприятное влияние на условия кристаллизации отливок и формирование шаровидных включений графита. Отливки из такого материала находят широкое применение в машиностроении. Это гильзы цилиндров, различного типа, корпусные детали. Они существенно отличаются массой металла и сечением. Поэтому для того, чтобы установить связь влияния состава модификатора и скорости кристаллизации на структурообразование использовали специально отливаемые заготовки и параллельно анализировали пробы от массивных прокатных валков, у которых имеют место различные скорости кристаллизации в зависимости от глубины формируемого слоя.

В ранее выполненных исследованиях подробно рассмотрено влияние ряда модифицирующих присадок [1], которые получены при специальном их производстве, а также как вторичное сырье (различные шихтовые материалы – шлаки, продукты сгорания угля на ТЭС, стружка, получаемая при механической обработке, шихта от утилизации боеприпасов и др.). Эффективность применения модификаторов определяется свойствами, которые они обеспечивают, а также затратами на их получение.

В данной работе рассмотрено влияние используемых присадок комплексных модификаторов и РЗМ для модифицирования.

Целью работы явилось определение оптимальных добавок модифицирующих присадок для обеспечения необходимого уровня свойств и структурообразования для получения высокопрочного качественного чугуна.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

- моделировали структурообразование при отличающейся скорости кристаллизации 40 и 80°С/мин, которые соответствовали наиболее часто условиям производства отливок;
- оценивали влияние скорости кристаллизации на изменчивость и стабильность микротвердости структурных составляющих чугуна;
- определяли оптимальные дозы модифицирующих присадок РЗМ и Mg для обеспечения необходимой структуры графита и металлической матрицы;
- исследовали параметры в условиях различных скоростей кристаллизации при модифицировании для определения изменения температурного интервала процесса;

- оценивали влияние различных компонентов, входящих в состав комплексного модификатора на структуру и свойства чугуна.

Для выполнения поставленных задач использовали следующие методики исследований: химический, микроструктурный анализы, оценку фазового состава и микротвердость.

Исследование проводили на опытных отливках, плавление и кристаллизацию которых осуществляли в одинаковых условиях. После расплавления и перегрева расплава до температуры 1350°C образцы охлаждали с одновременной записью кривых охлаждения при скорости 40°C/мин и 80°C/мин. Скорость охлаждения приняты на основании анализа данных в соответствии с рабочим слоем валков на разном расстоянии от литой поверхности. Согласно [2] для валков Ø430мм скорость охлаждения в интервале температур затвердевания чугуна в металлической форме на расстоянии 10-20мм от поверхности составляла 80-50°C/мин и на расстоянии 30-35мм – 40-30°C/мин. Исследование структуры проводили на образцах, непосредственно отобранных от рабочего слоя отливки.

Таблица 1

Химический состав образцов и количество введенного модификатора

№ пробы	Величина присадки модификатора	Содержание элементов, %					
		C	Si	Mn	P	S	ΣРЗМост.
0	-	3,09	0,94	0,54	0,056	0,039	-
1	0,5	3,14	0,97	0,50	0,044	0,030	0,09
2	1,0	3,01	1,01	0,56	0,055	0,029	0,20
3	1,5	3,10	0,97	0,61	0,051	0,020	0,35
4	2,0	3,14	0,95	0,64	0,049	0,018	0,39
Состав применяемого модификатора следующий:							
Марка комплексного модификатора		Сумма РЗМ, не менее, %		Се	Y	Si	Al
СЦеМИШ-1		40,6		20-22	18-20,6	41,0	4,8

Результаты количественного структурного анализа чугунов, дисперсность перлита и данные о микротвердости представлены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Результаты количественного структурного анализа, среднего фактора формы графита, дисперсность перлита исследованных проб из модифицированного РЗМ чугуна, охлажденных с различной скоростью

№ пробы	Количество структурных составляющих, %								Средний фактор формы графита		Дисперсн. перлита	
	перлит		феррит		цементит+ ледебурит		графит					
	40°C/мин	80°C/мин	40°C/мин	80°C/мин	40°C/мин	80°C/мин	40°C/мин	80°C/мин	40°C/мин	80°C/мин	40°C/мин	80°C/мин
0	93,3	96,1	1,6	0,6	-	-	5,5	3,3	-	-	Пд0,3	Пд0,3
1	91,6	96,3	1,8	0,9	-	-	6,1	2,8	-	-	Пд0,3	Пд0,3
2	90,3	97,2	2,2	1,2	3,5	-	4,0	1,1	-	-	Пд0,3	Пд0,3
3	52,5	54,5	-	-	44,1	44,3	3,4	1,2	0,9	0,9	Пд0,3	Пд0,3
4	88,4	65,3	0,1	-	4,4	32,6	7,1	2,1	0,6	0,8	Пд0,3	Пд0,3

Микротвердость структурных составляющих проб из модифицированного чугуна, охлажденного со скоростью 40°С/мин и 80°С/мин

№ пробы	Микротвердость перлита, Н-50		Микротвердость цементита ледебурита, Н-50	
	40°С/мин	80°С/мин	40°С/мин	80°С/мин
0	325	336	2	-
1	358	332	-	-
2	303	332	666	-
3	340	325	766	752
4	321	328	752	752

Для исследованных скоростей охлаждения четко проявляется модифицирующее влияние РЗМ на количество и тип структурных составляющих. С увеличением содержания РЗМ в структуре уменьшается количество перлита и графита.

При этом с увеличением скорости охлаждения изменение структуры более значительно. Так, при скорости охлаждения 40°С/мин и содержании 0,35% Σ РЗМ_{ост.} по сравнению с немодифицированным чугуном количество перлита уменьшилось до 40,8%, а при скорости 80°С/мин – до 41,9%. Превышение указанных концентраций РЗМ приводит к увеличению количества перлита в структуре (см. табл. 2).

Это свидетельствует о том, что для каждой скорости охлаждения существует критическое содержание РЗМ, обеспечивающее наименьшую отбеливаемость чугуна. При содержании РЗМ выше указанных пределов в структуре резко увеличивается количество перлита и графита. При этом заметно изменяется как структура металлической матрицы, так и форма графитных включений.

При скорости охлаждения 40°С/мин и содержании 0,35% Σ РЗМ_{ост.} металлическая матрица состоит из грубых выделений первичного аустенита (рис. 1, а) и пластинчатого ледебурита, при скорости 80 град/мин. – дендриты первичного аустенита более мелкие, а лебедуритная эвтектика – дисперснее (рис. 1, б).

Увеличение содержания Σ РЗМ до 0,39% приводит к значительным изменениям структуры металлической матрицы, особенно это проявляется при малых скоростях охлаждения. Так, при скорости охлаждения 40°С/мин. металлическая матрица имела перлитную сорбитообразную структуру (88,4% перлита) с цементитной сеткой по границам зерен (рис. 1, в, д).

При таком же содержании Σ РЗМ увеличение скорости охлаждения до 80°С/мин. обеспечило получение перлитной сорбитообразной структуры (65,3% перлита) со значительным количеством пластинчатой ледебуритной эвтектикой (32,6%) рис. 2, г, е.

В пределах исследованных содержаний РЗМ и скоростей охлаждения, дисперсность перлита изменялась незначительно и соответствовала баллу ПД0,3 (см. рис. 1, г, е). Мало изменялась и микротвердость (см. табл. 3). Проявляется тенденция к увеличению микротвердости цементита при содержании более 0,20% Σ РЗМ_{ост.}, особенно при малых скоростях охлаждения.

Модифицирующее влияние РЗМ на графитную фазу проявляется изменением формы графитных включений. При постоянной скорости охлаждения в модифицированном 0,09-0,20% Σ РЗМ_{ост.} и немодифицированном графитная фаза выделяется в аустенитно-графитных колониях, дисперсность включений в которых увеличивается с ростом содержания РЗМ (рис. 2, а-в). Увеличение скорости охлаждения до 80°С/мин. привело к повышению дисперсности аустенитно-графитных колоний как в немодифицированном чугуне (рис. 3, а, б), так и в модифицированных 0,09-0,20% Σ РЗМ_{ост.} в чугунах (см. рис 2, г, д).

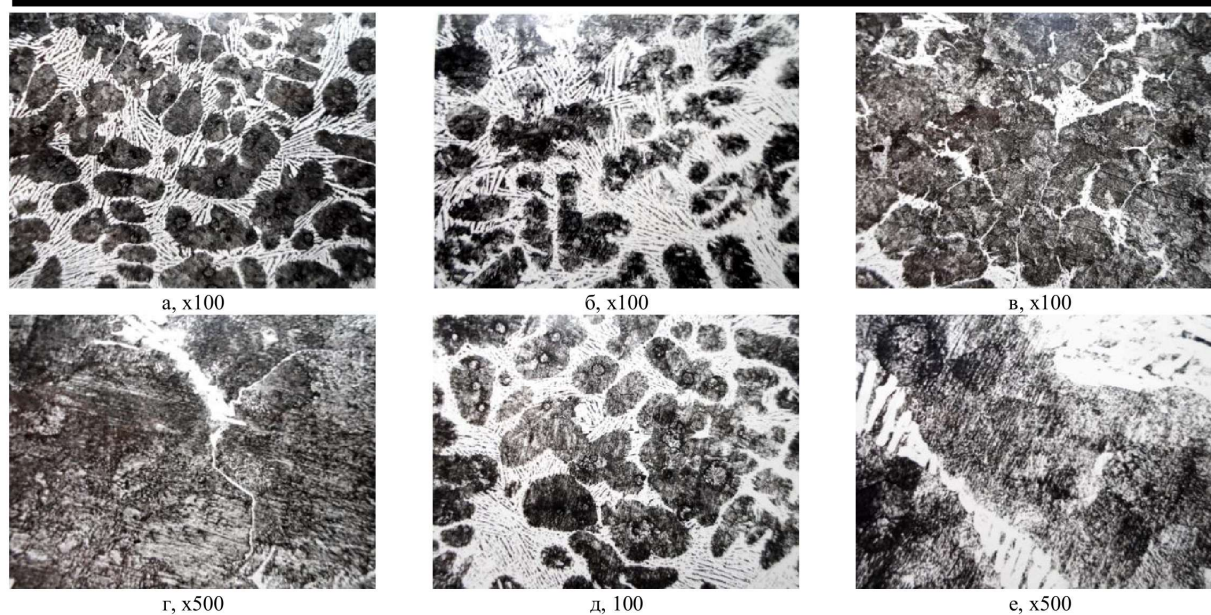


Рис. 1 – Микроструктура модифицированного чугуна 0,35%РЗМ_{ост.} (а, б), 0,39%РЗМ_{ост.} (в-е) и охлажденного после расплавления 40°С/мин.(а, в, г) и со скоростью 80°С/мин. (б, д, е)

Шаровидный графит получен лишь при содержании 0,35%РЗМ_{ост.} и скорости охлаждения 40°С /мин. а также 80°С/мин. (рис. 2, е). При этом средний фактор формы графита составляет 0,9. Увеличение содержания РЗМ до 0,39%РЗМ_{ост.} приводит к трансформации графитных включений как по форме, так и по размеру. Так, при содержании 0,39%РЗМ_{ост.} и скорости охлаждения 40°С/мин. получены компактные включения, средний фактор которых соответствует баллу 0,6.

Увеличение скорости охлаждения способствует получению при тех же содержаниях РЗМ более мелкого и лучшего по форме шаровидного графита – т.е. наряду с компактными графитными включениями имеются и мелкие – правильной, близкой к шаровидной форме, средний фактор формы которого достигает – 0,8.

Структура модифицированного 0,35%РЗМ_{ост.} чугуна, охлажденного со скоростью 40°С/мин. и 80°С/мин. подобно структуре валков исполнений URSEM-350 и URSEP-450 французской фирмы «Usinor» [3]. Различие состоит только в значительно меньших по размеру шаровидных включений графита. Кроме того, карбидная составляющая структуры в модифицированном 0,35%РЗМ_{ост.} представлена пластинчатым ледебуритом, тогда как в валках фирмы «Usinor» - ледебуритом со-
ТОВЫМ.

Структура металлической матрицы в опытных валковых чугунах, модифицированных 0,35%РЗМ_{ост.}, перлитная составляющая характеризуется дисперсностью Пд0,3. Французские валки имеют такую же перлитную матрицу, но с более грубыми пластинами (дисперсность Пд0,3-Пд0,5).

Следует отметить, что валки фирмы «Usinor» дополнительно легированы 2,0-2,6% Ni, 0,10-0,30%Mo (URSEP-450) и 0,2-0,5%Cr; 0,6%Ni (URSEM-350), тогда как исследованный чугун не содержал указанных легирующих элементов.

Следовательно, строго дозированное модифицирование РЗМ является перспективным для изменения как структуры матрицы, так и формы включений графита без использования дефицитных и дорогостоящих легирующих присадок.

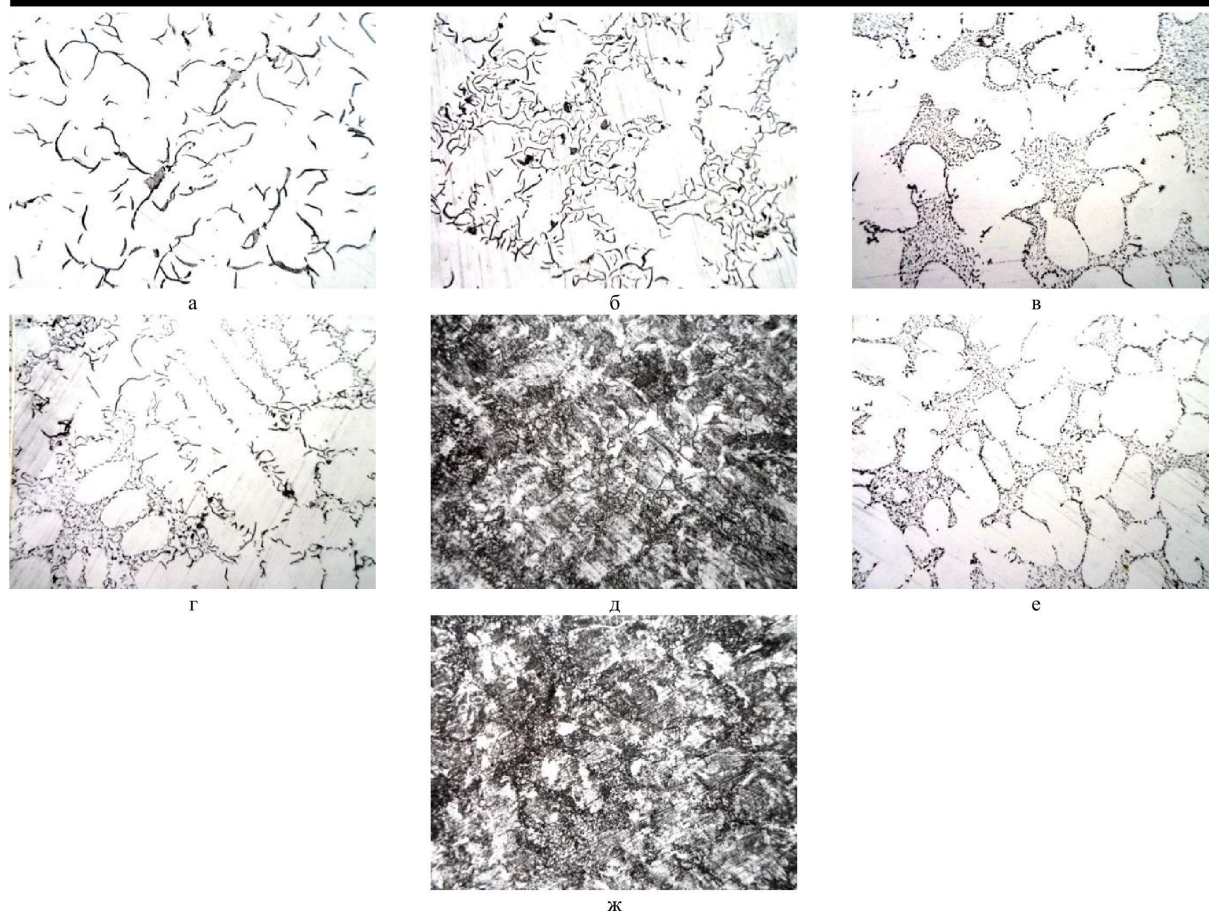


Рис. 2 – Микроструктура немодифицированного (а) и модифицированного 0,09% Σ РЗМ_{ост.} (б, г, д), 0,20% Σ РЗМ_{ост.} (в, е, ж) чугуна, охлажденного после расплавления со скоростью 40°С/мин.(а-в) и 80°С/мин. (г-ж), $\times 100$

Дополнительно исследовали влияние комплексного модифицирования РЗМ и магнием.

Исследования проводили на чугунах, близких по составу к эвтектическим. Выбор такого состава производили, исходя из известных исследований, что лучшая форма графита в модифицированных чугунах обеспечивается в эвтектических и незначительных отклонениях по содержанию углерода в заэвтектических чугунах.

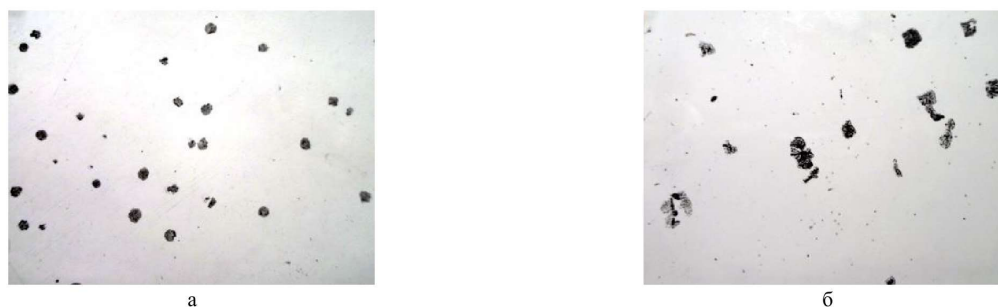


Рис. 3 – Графитные включения в рабочем слое металла валков из чугуна, модифицированного РЗМ. $\times 100$

По содержанию углерода чугуны, проведенных опытных плавок близки к составу валковых модифицированных чугунов, применяемых зарубежными фирмами.

Модифицирование чугуна производили при 1430-1470°С ферроцерием и магнием. Магний, в количестве 0,03% от массы шихты вводили в виде лигатуры ЖКМ с 5-7%магния. Ферроцерий и лигатуру вводили одновременно принудительным погружением в ковш металлическим стаканчиком.

Химический состав чугунов, модифицированных РЗМ и магнием

Условн. № плавки	Содержание элементов, %								
	C	Si	Mn	P	S	РЗМ			Mg
						Ce	La	Ce+La	
0	3,68	3,02	0,83	0,25	0,019	-	-	-	-
1	3,69	3,08	0,82	0,22	0,010	0,033	0,010	0,043	0,007
2	3,72	2,95	0,93	0,27	0,008	0,041	0,010	0,051	0,010
3	3,77	3,00	0,84	0,23	0,006	0,087	0,021	0,108	0,008
4	3,64	2,95	1,00	0,20	0,006	0,146	0,018	0,164	0,018
5	3,59	2,95	0,90	0,21	0,007	0,278	0,020	0,298	0,020
6	3,81	2,95	0,94	0,25	0,008	0,176	0,080	0,256	0,013
7	3,80	2,95	0,95	0,20	0,007	0,234	0,085	0,324	0,016

Усвоение магния составило 42-67% от введенного и возрастало при увеличении количества ферроцерия в присадке.

При модифицировании 0,007-0,020% Mg и возрастающем количестве в пределах 0,043...0,256% Σ Ce+La модификатора в структуре увеличивалось количество феррита. При более высоком содержании Σ РЗМ, сверх указанных пределов, в структуре возрастает содержание карбидов, достигая максимального содержания при 0,30...0,324% Σ Ce+La для песчано-глинистой формы и при 0,20-0,25% Σ Ce+La для – кокильной.

При увеличении содержания РЗМ и высоких скоростях охлаждения (кокильная форма) в структуре металлической матрицы уменьшается количество лебедурита и соответственно увеличивается количество пластинообразной карбидной эвтектики.

Влияние модифицирования РЗМ сильнее проявляется с уменьшением скорости охлаждения. При увеличении содержания Ce+La изменяется дисперсность перлита. Вместо мелко- и среднепластинчатого перлита в пробах из немодифицированного Mg чугуна при содержании 0,324% Σ Ce+La получали сорбитообразный перлит.

Таким образом, как и при модифицировании РЗМ так и в случае модифицирования дополнительно магнием имеет место изменение типа карбидной эвтектики, а также дисперсность перлита.

Исследования структуры матрицы, количества и формы включений графита в модифицированных чугунах показало, что заметное изменение структуры матрицы и формы графитных включений имеет место при содержании $> 0,05\% \Sigma$ Ce+La и более 0,010%Mg. Увеличение содержания Σ Ce+La до 0,108% приводит к трансформации графитных включений. Вместо пластинчатого графита в структуре формируется вермикулярный с большим количеством шаровидных и компактных включений.

Количество компактных включений графита возрастает с увеличением скорости охлаждения при кристаллизации.

Преимущественно шаровидные и компактные включения графита получены при оптимальном остаточном содержании 0,010-0,020%Mg и 0,108% Σ Ce+La.

При комплексном модифицировании РЗМ и магнием установленная ранее зависимость структуры металлической матрицы от содержания Σ РЗМ_{ост.}, существенно не изменилась. Однако, благодаря сфероидизирующему влиянию магния графитные включения при близком содержании Σ РЗМ_{ост.} имеют более компактную форму.

Выводы.

Проведены исследования влияния модифицирования различных композиций и магнием на особенности кристаллизации, структуры и свойств валковых чугунов.

При модифицировании только РЗМ (церием и лантаном) их влияние проявляется при эвтектической кристаллизации и её температурном интервале. Максимальное переохлаждение и изменение температурного интервала кристаллизации обеспечивается при содержании 0,079-0,105% церия и лантана.

Модифицирующие влияние РЗМ на структуру металлической матрицы, количество, форму и распределение графита зависит, при постоянном химическом составе металла, от содержания Σ РЗМ ост. и скорости охлаждения. Заметное влияние модификаторов появляется при содержании Σ РЗМ ост. до 0,20%, и оно способствует формированию колоний междендритного точечного и пластинчатого графита и в структуре матрицы, кроме феррита, формируются изолированные участки цементита и ледебурита.

Критическое содержание РЗМ, обеспечивающее наибольшее изменение структуры металлической матрицы – более 0,35% Σ РЗМ_{ост.} приводит к кристаллизации структуры половинчатого чугуна, состоящего из сорбитообразного перлита, пластинчатого ледебурита и шаровидного графита.

Увеличение содержания Σ РЗМ_{ост.} до 0,39% способствует образованию цементитной сетки по границам перлитных колоний. Форма графитных включений ухудшается.

Модифицирование РЗМ (0,20-0,35% Σ РЗМ_{ост.}) не оказывает заметного влияния на дисперсность и микроструктуру перлита.

Комплексное модифицирование РЗМ и магнием обеспечивает изменение преимущественно количества графитных включений. Заметное изменение структуры матрицы и формы включений имеет место при содержании 0,07% Σ РЗМ_{ост.} и не менее 0,01% магния. Вместо пластинчатого графита в структуре образуется – вермикулярный, с большим количеством шаровидных и компактных включений. Преимущественно шаровидные и компактные включения графита получены при содержании 0,01-0,25% магния и 0,105% Σ РЗМ_{ост.}

Литература:

1. Применение шлакообразующих смесей при производстве и реновации изделий. Скобло Т.С., Сідашенко О.І., Мартыненко А.Д., Пасько Н.С., Ридный Р.В., Автухов А.К. Монография. Х.: «Полосатая типография», 2016.
2. Пузырьков-Уваров О.В. Особенности структуры кокильного литья из синтетического магниевого чугуна. в сб.: Индукционная плавка чугуна. Киев, 1976, с. 75-79.
3. Cylindres de laminoirs «Usinor». Paris. 1979.

Summary

Skoblo T.S., Grynchenko A.S., Pasko N. S., Plugatarev A.V. Influence of modification by a complex modifier on the conditions of crystallization, structure and properties of high-strength cast iron

The influence of various modifying additives on the structure formation in castings with different thicknesses of their cross sections is considered. By research, the optimal composition of complex modifiers and the number of such additives that provide the optimal structure and shape of graphite at different rates of crystallization of castings are determined.

Keywords: high-strength cast iron, complex modifiers, structure, graphite shape, microhardness, rate of crystallization.

References

1. Primenenie shlakoobrazuyushchih smesey pri proizvodstve i renovacii izdelij. Skoblo T.S., Sidashenko O.I., Martynenko A.D., Pas'ko N.S., Ridnyj R.V., Avtuhov A.K. Monografiya. H.: «Polosataya tipografiya», 2016.
2. Puzyr'kov-Uvarov O.V. Osobennosti struktury kokil'nogo lit'ya iz sinteticheskogo magnievogo chuguna. v sb.: Indukcionnaya plavka chuguna. Kiev, 1976, s. 75-79.
3. Cylindres de laminoirs «Usinor». Paris.1979.