

Панов А.Г., Цепелев В.С., Конашков В.В. Исследование возможности повышения качества центробежнолитых чугуновых заготовок обработкой расплавов карбонатами ЩЗМ // М: Известия Высших Учебных Заведений. Чёрная Металлургия, 2016, № 59(1). – С. 43-48:

УДК 669.15, 54.143

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА
ЦЕНТРОБЕЖНОЛИТЫХ ЧУГУННЫХ ЗАГОТОВОК ОБРАБОТКОЙ
РАСПЛАВОВ КАРБОНАТАМИ ЩЗМ**

Панов А.Г., Цепелев В.С., Конашков В.В.

Аннотация: Показано, что одной из причин образования дефектов структуры центробежнолитых чугуновых заготовок, изготовленных из современных шихтовых материалов, является непредсказуемая микронеоднородность расплавов. Исследована возможность устранения указанной нестабильности с помощью обработки чугуновых расплавов рафинирующе-модифицирующими материалами типа БСК на основе карбонатов бария и стронция.

Ключевые слова: отливка, чугун, расплав, структура, модифицирование, однородность

Abstract: It is shown that the unpredictable micro heterogeneous of cast iron melts is a reason structural defect of the billets, manufactured by centrifugal casting. Investigated the possibility of eliminating of this reason by treatment of БСК-type materials, based alkaline earth metal carbonates.

Keywords: casting, cast iron, melt, structure, modifying, homogeneity

Как известно, чугун обладает широким диапазоном свойств в зависимости от структурного состояния углерода, имеющегося в его составе. В то же время, несмотря на многочисленные исследования, до настоящего времени не разработано теории формообразования содержащих углерод фаз чугуна [1], в связи с чем остаётся проблема разработки технологии стабильного получения чугуновых отливок с прогнозируемыми свойствами.

Структурообразование промышленных чугунов определяется

многочисленными факторами. К наиболее существенным относят термодинамическое и термокинетическое влияние химических элементов, и прежде всего, углерода – элемента с широчайшим комплексом структур и свойств [2]. Благодаря способности создавать связи sp -, sp^2 -, sp^3 -гибридизации, углерод имеет большое количество аллотропных модификаций (графит, алмаз, лонсдейлит, аморфный углерод, карбин, чаоит, фуллерены, фуллериты, нанотрубки, графены и т.д.). Об открытии большинства из этих материалов было заявлено лишь во второй половине XX века, они малоизучены, а имеющаяся информация о них неоднозначна и порой противоречива. Кроме широко известных и недавно открытых модификаций углерода существует множество других углеродных материалов, микроструктура которых зависит от способов их приготовления, которые отличаются большим разнообразием и поэтому даже с трудом поддаются чёткой классификации [3].

В литейном материаловедении чугуна известны также весьма многочисленные фазы как свободного углерода, так и фазы, содержащие углерод в растворённом и связанном состоянии. Наиболее подробно изучен свободный углерод в виде пластинчатого, спелевого, вермикулярного, вырожденного (чанки) и шаровидного графита, связанный – в виде феррита (α -феррит, δ -феррит, ε -феррит, Видманштетт), мартенсита, аустенита и цементита. При этом физико-химическое состояние растворённого углерода точно неизвестно даже в железе. Принято считать, что углерод в нём преимущественно находится в атомарном состоянии, причём он может быть связан с железом псевдометаллическими связями, а при более низких температурах допускают образование углерода в полиатомарном состоянии в форме гексагональных колец.

Установлено [4], что полиморфные превращения в железе (при 911°C – переход из неплотной ОЦК α -модификации в плотную кубическую γ -фазу; при 1392°C – переход из плотной кубической γ -фазы в ОЦК δ -фазу; при 1538°C – переход в плотную ε -модификацию; при 1700°C – переход к статистически плотной упаковке шаров с понижением плотности при повышении температуры перегрева) приводят к изменению внешней электронной конфигурации свободных атомов железа ($3d^64s^2$). При полиморфных превращениях дискретный $4s^2$ -уровень

расщепляется в широкую энергетическую полосу, а α -орбитали меняют свою протяжённость и, как следствие, химическую активность, что может приводить к образованию различных соединений с углеродом в расплаве.

Одной из главных составляющих указанной проблемы является отсутствие чётких представлений о строении расплавов чугунов в термо-временных условиях литейного производства. Анализ эволюции моделей, описывающих строение чугунных расплавов (таблица 1 [1]) показывает, что за последние полвека у специалистов появилась определённость лишь в том, что чугунные расплавы микронеоднородны. Микронеоднородность при этом обуславливается различными структурными составляющими, унаследованными из шихтовых материалов. Природа большинства описываемых структур носит дискуссионный характер и инструментально не определена. Из производственной практики известно, что, помимо указанных в таблице, промышленные чугунные расплавы содержат различные случайные или специальные неметаллические включения, а также физико-химические связи поверхностно-активных элементов, таких как кислород и сера [5].

До сих пор остаются дискуссионными вопросы, что является графитным зародышем и как происходит рост графита различной формы, поскольку они экспериментально точно не установлены. На уровне гипотез зародышами графита в расплаве рассматриваются: пластинки, составленные из базисных слоёв (плоских макромолекул), фуллериты, карбиды, различные неметаллические включения и газовые пузырьки. В зависимости от состояния расплава и условий его охлаждения, рост зародыша приводит к образованию графитных включений разной формы.

Таблица 1.

Эволюция моделей, описывающих строение чугунных расплавов [1]

Дата	Структурные элементы расплавов	Авторы, источники
1960-е, 1970-е	Истинный раствор Fe-C (углерод и железо в атомарном состоянии)	Богачёв И.Н., Бунин К.П. и др.
1972	Зародыш графита представляет собой пластинку, составленную из базисных слоёв (плоских макромолекул)	Бунин К.П.

1960-е, 1970-е	Коллоид, в котором содержатся микрочастицы кристаллического графита, жидкости ОЦК и ГЦК	Иванов Д.П., Вертман А.А., Самарин А.М.
1979	Углерод в свободном виде, в растворе Fe ОЦК и ГЦК, а также в виде Fe ₃ C с постепенным разрушением связей при нагреве	Шумихин В.С.
1988	ЭСР с ближним порядком по типу цементита Fe ₃ C	Романова А.В.
1960-е, 1970-е, 2002	Субмикрорегетерогенный расплав на основе углеродных комплексов, образующихся в результате поэтапной полимеризации углерода в бесконечные иерархические структуры	Жуков А.А., Давыдов С.В.
2007	Наличие в расплаве δ-фазы, γ-фазы, L _δ , L _γ	Кимстач Г.М.
2007	Субмикрорегетерогенный расплав с ЭСР типа Fe ₃ C	Барышев Е.Е.
2007	Три эвтектических расплава (L _ц , L _г и ₁ L _γ), один монотектический (L _{м1} (Fe ₃ C)) и один, получающийся при нагреве перестроением ₁ L _γ -расплава в ₂ L _γ , перестраивающийся, в свою очередь, при дальнейшем нагреве в статистическую (атомарную) жидкость	Белов Б.Н.
1980-е, 2010-е	Двухфазная дисперсная система из 2%-го раствора углерода в γ-Fe и цементита. Свободный графит неустойчив	Залкин В.М.
2012	Нестабильная аустенитно-цементитная и аустенитно-графитная дисперсные системы с большим временем живучести	Макаренко К.В.

В последние десятилетия в практике отечественного литейного производства резко изменились структура шихты и качество её отдельных составляющих, а именно – резко увеличилась степень синтетичности за счёт внедрения электропечной плавки, увеличения доли относительно дешёвых стального лома и науглероживателей, содержащих нерегламентированные примеси и микроструктуры [5]. Учитывая вышеизложенное, это сказалось на усложнении и непредсказуемости строения расплавов в термовременных условиях чугунолитейного производства, что сопровождается ростом дефектности структуры отливок, увеличением доли возврата собственного производства с "плохой наследственностью" и, как следствие, снижением эффективности производства.

Одним из решений указанной проблемы является активно развивающаяся обработка чугуновых расплавов рафинирующе-модифицирующими материалами на основе барий-стронциевых карбонатов [6-8]. Новую технологическую операцию в настоящее время уже постоянно применяют литейные производства автомобилестроения (КАМАЗ, АВТОВАЗ, УАЗ и др.) при изготовлении отливок в песчано-глинистые формы. Исследовали влияние обработки чугуновых расплавов карбонатами ЩЗМ (модификатор Р-20) при изготовлении отливок "гильза" в металлические формы центробежным способом. Для этого анализировали макро и микроструктуры поперечного сечения брусков, продольно вырезанных из отливок, полученных без обработки (стандартный вариант) и с обработкой модификатором Р20 (опытный вариант) с модифицированием ФС65Ба4 в обоих вариантах.

Визуальный осмотр образцов показал, что они отличаются по качеству внутренней поверхности. Опытные отливки имели наиболее гладкую и ровную поверхность, что соответствует наибольшей жидкотекучести расплава. Отливки стандартной технологии имели шероховатую поверхность, требующую припуск на механическую обработку большой на $\sim 0,5...1$ мм ($\sim 5\%$ металлоёмкости отливки). Характерные микроструктуры чугунов представлены на рисунке, результаты исследования микроструктуры и механических свойств – в таблице 2.

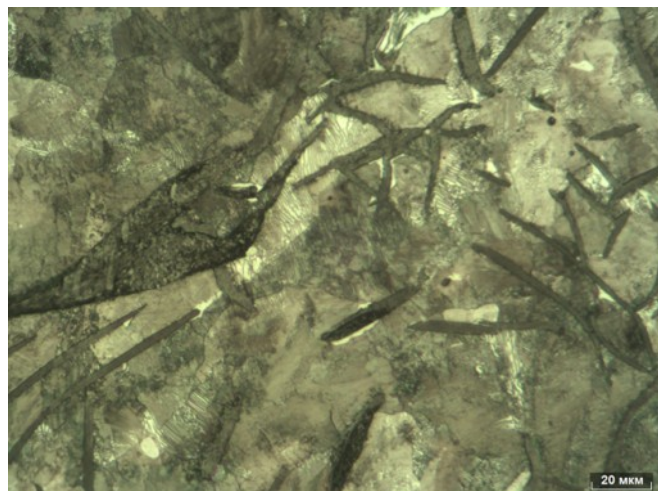
Микроструктура чугуна стандартного варианта – равномерно распределённый с небольшим количеством колоний пластинчатый графит, преимущественно прямолинейный с длиной включений 45-90 мкм, у внутреннего рабочего края до 200 мкм, в количестве 12%. Металлическая основа: перлит пластинчатый в количестве 96-98% с межпластинчатым расстоянием 0,3 мкм; фосфидная эвтектика в виде отдельных включений площадью не более 2000. По обоим краям на глубину 1,0-1,2 мм присутствует феррит \approx до 8%.

Микроструктура чугуна опытного варианта – так же равномерно распределённый с небольшим количеством колоний пластинчатый графит практически полностью прямолинейного с увеличением доли завихренного, с длиной включений 45-90 мкм, но у внутреннего рабочего края до 180 мкм и в количестве 10-12%. Крупного прямолинейного графита значительно меньше, чем в стандартном чугуне. Металлическая основа: 100% перлит пластинчатый с

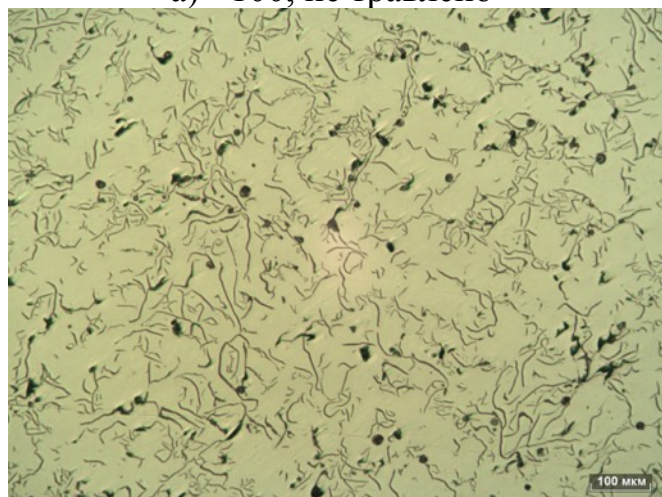
межпластинчатый расстоянием 0,3 мкм; фосфидная эвтектика в виде отдельных включений площадью не более 2000. По обоим краям так же присутствует феррит \approx до 8%, но на меньшую глубину 0,7-0,8 мм.



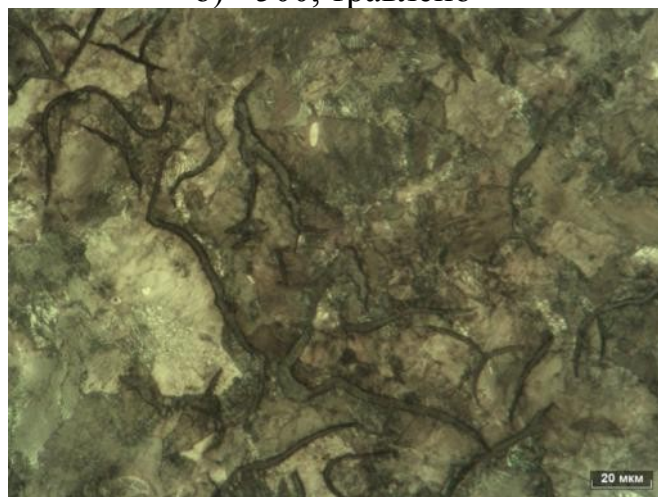
а) $\times 100$, не травлено



б) $\times 500$, травлено



в) $\times 100$, не травлено



г) $\times 500$, травлено

Рисунок. Микроструктура отливок "gильза" из экспериментальных чугунов: а,б) стандартных, в,г) опытных

Таблица 2.

Микроструктура и механические свойства экспериментальных чугунов

Вариант	Графит	Матрица	σ_b	НВ
Стандарт	ПГф1(2) ПГр1,3 ПГд45-90 по рабочему краю 180-200 ПГ12 максимальное кол-во выкрашивающегося графита.	Пт1 П98(Ф2) Пд0,3 ФЭр1 ФЭп2000.	232	207
Опытный	ПГф1,2 ПГр1,3(9) ПГд45-90 по рабочему краю 180 ПГ10-12 кол-во выкрашивающегося графита незначительное.	Пт1 П(Ф0)	245	217
		Пд0,3 ФЭр1 ФЭп2000.	- 260	- 241

Таким образом, обработка рафинирующе-модифицирующим материалом P20 приводит к улучшению качества внутренней поверхности отливок (позволяет уменьшить припуски на механическую обработку), значительному увеличению стабильности аустенита и, как следствие, увеличению доли перлита, увеличению твёрдости, увеличению прочности, уменьшает обезуглероживание матрицы (уменьшает долю феррита) на поверхности отливки. Обработка P20 приводит также к некоторому завихрению графита, уменьшает долю графита, снижает количество крупного выкрашивающегося графита.

На основании результатов экспериментальных работ было принято решение о проведении недельных промышленных испытаний. Начиная с третьего дня испытаний, в шихте использовался возврат собственного производства, прошедший обработку модификатором P20. Во время испытаний выявлено постепенное полное исчезновение в микроструктуре матрицы феррита, значительное уменьшение выкрашивающегося графита, увеличение уровня и стабильности прочности и твёрдости чугуна. Динамика изменения механических свойств чугуна отливок представлена в таблице 2.

Таблица 2

Динамика механических свойств чугуна в промышленных испытаниях

Свойство	Порядковый день опытной недели					
	1	2	3	4	5	6
σ_b	251	248	245	245	256	267
НВ	235	241	248	248	248	248

Заключение

Анализ современных представлений о строении чугуновых расплавов и производственной практики показывает, что в термовременных условиях литейного производства расплавы микрогетерогенны, имеют разнообразные изменчивые структурные составляющие, строение которых в настоящее время точно не определено и зависит от исходной структуры шихтовых материалов. Для стабилизации структуры и свойств отливок в таких условиях применяется обработка расплава рафинирующе-модифицирующими материалами типа БСК (P20) на основе карбонатов щелочноземельных металлов.

Исследование влияния такой обработки на качество центробежнолитых чугунных заготовок показало, что она приводит к повышению общей однородности структуры, стабилизации аустенита (измельчению продуктов распада аустенита, подавлению ферритообразования в теле отливки и уменьшению глубины обезуглероженного слоя на поверхности отливки), повышению прочности и твёрдости серого чугуна без увеличения склонности к отбелу.

Выявленные эффекты достигаются без изменения химического состава чугуна и на основании результатов визуального наблюдения процесса обработки, а также в соответствии с квазихимической моделью микронеоднородного строения расплавов и явлением структурной наследственности сплавов объясняются [5]:

- перемешиванием расплава за счёт движения газов, повышающим макрооднородность расплава;
- рафинирующим действием оксидов Ba и Sr;
- дегазирующим действием пузырьков $\{CO_2+CO\}$;
- зародышеобразующим действием оксидов Ba и Sr и продуктов их взаимодействия с не-металлическими включениями в локально переохлаждённых микрообъёмах расплава за счёт диссоциации карбонатов и расширения микропузырьков $\{CO_2+CO\}$;
- разрушающим механическим воздействием микропузырьков $\{CO_2+CO\}$, имеющих размеры порядка 10-ков и 100-тен микрометров, на элементы структуры расплава, за счёт чего повышается его микрооднородность.

Литература

1. **Панов, А.Г.** О строении чугунных расплавов / А.Г. Панов, Г.Ф. Мухаметзянова // М: Metallurgy Машиностроения, 2014. – №5. – С. 6-12.
2. **Давыдов, С.В.** Влияние термокинетических факторов на структурообразование в графитизированных чугунах: дисс. ... докт. тех. наук; 05.16.01 защищена; утв. 05.02.01 / С.В. Давыдов. – Брянск: БГТУ. 2002. – 376 с.
3. **Хайманн, Р.Б.** Аллотропия углерода / Р.Б. Хайманн, С.Е. Евсюков // Природа. 2003. № 8. С. 66.

4. **Григорович, В.К.** Новые данные о диаграмме железо-углерод и влиянии легирующих элементов на графито- и карбидообразование в чугунах // Литейные свойства сплавов: сб. тр. / Киев. Наукова думка. 1968. Ч 1. С. 78–80.
5. **Панов, А.Г.** Стабильное модифицирование высокопрочных чугунов. Метод, модификаторы, технологии // LAP LAMBERT Academic Publishing. – Saarbrücken, Deutschland, 2013. – 342 с.
6. **Панов, А.Г.** Управление кристаллизацией чугуна ваграночной плавки при изготовлении отливок изложниц / А.Г. Панов, Л.М. Бейлис, В.В. Аникеев, В.И. Никитин // М: Литейщик России, 2011, № 6. – С. 25-27.
7. **Панов, А.Г.** Практика обработки карбонатами ЩЗМ расплавов дуговой плавки при изготовлении отливок из высокопрочного чугуна / А.Г. Панов, Д.А. Гуртовой // М: Литейщик России, 2012, № 8. – С. 25-27.
8. **Кулахметов, А.Н.** Опыт применения рафинирующе-модифицирующих материалов БСК-2-УС и Р20 в условиях чугунолитейного производства ОАО «АВТОВАЗ» / А.Н. Кулахметов, А.А. Кузнецов, С.В. Иванов и др. // М: Литейщик России, 2014, № 11. – С. 41-44.