

УДК 621.74

П.А. Слузов, В.К. Седунов

**ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ
И МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ ЧУГУНА**

ОАО «ЛМЗ», г. Семенов Нижегородской области

Проведен анализ процессов модифицирования и микролегирования чугуна с позиции природы, возможностей и воздействия на расплав. Приведены исследования по эффективности обработки расплава карбонатами бария, стронция и кальция. Рассмотрен вопрос микролегирования хромистых чугунов ванадием и молибденом.

Ключевые слова: модифицирование, микролегирование, расплав, чугун, карбонаты, графит, структура, свойства.

В настоящее время для повышения качества и механических свойств чугунов очень часто используют технологические приемы модифицирования и микролегирования. «Под модифицированием понимается процесс активного регулирования первичной кристаллизации или (и) изменения степени дисперсности кристаллизующихся фаз путем введения в расплав малых добавок отдельных элементов или их соединений. Эффективность воздействия модификаторов может быть оценена по изменению ими поверхностного натяжения на границе жидкой и твердой фаз, а так же по устойчивости такого изменения во времени (термовременного эффекта)» [1].

Микролегирование – введение в расплав небольшого количества (до 0,1% его массы) добавок легирующих элементов для изменения его свойств в нужном направлении, например хладостойкости, жаропрочности и т.д.

Часто в понятие «микролегирование» ошибочно включают процессы раскисления и модифицирования, отличающихся механизмом влияния на структуру и свойства сплавов. Роль малых добавок при микролегировании проявляется преимущественно в результате их воздействия на твердое состояние металла (образование твердого раствора внедрения или замещения; размер вторичных зерен; дисперсность, форму и распределение неметаллических включений: строение границ и тонкую структуру зерен; снижение отрицательного влияния вредных примесей).

Эффективность модифицирования и микролегирования можно значительно расширить, применяя сложные модификаторы: составные и комплексные [2]. Составные модификаторы получают из обычных однотипных модификаторов. Комплексные включают в себя добавки, проявляющие различное по характеру влияние на кристаллизацию чугуна. Использование составных модификаторов позволяет улучшить модифицирующий эффект единичных модификаторов, так как повышается уровень графитизации чугуна, который определяется характером зародышевой фазы в расплаве. Сложные по составу модификаторы эффективнее уменьшают отбел, измельчают эвтектическое зерно, улучшают механические свойства чугуна. Эффект модифицирования графитизирующими добавками зависит от склонности исходного расплава к переохлаждению. Так, *при увеличении перегрева и выдержки* жидкого чугуна число зародышей *уменьшается*, что ведет к увеличению переохлаждения. *При увеличении скорости охлаждения* отливки *увеличивается переохлаждение и число зародышей графита*. Однако при модифицировании чугунов с высоким углеродным эквивалентом C_3 данные методы модифицирования малоэффективны.

Была высказана идея [2,3], что способность ряда легирующих элементов увеличивать переохлаждение, можно использовать для регулирования структуры и свойств чугуна с высоким C_3 . Небольшие добавки таких легирующих элементов, как Cr, Mn, Mg, Sb и др. по-

верхностно-активные элементы (ПАЭ) совместно с графитизирующими модификаторами могут создавать условия такого глубокого переохлаждения сплава, что он кристаллизуется мелкозернистым, при этом расширяются возможности регулирования структуры и повышения механических свойств чугуна.

Исследовано комплексное модифицирование (КМ) чугуна сильнодействующими графитизирующими присадками с антиграфитизирующими добавками. Модификаторы-антиподы взаимно усиливают положительные эффекты модифицирования. ПАЭ обладают отбеливающим действием по отношению к графитной фазе, что проявляется в осаждении этих элементов на поверхности графитных включений и их блокированием. В результате центры графитизации дезактивируются и не перерастают в зародыши сверхкритического размера. Одновременно эти элементы препятствуют их растворению в расплаве, в результате чего происходит их консервация. Центры кристаллизации графита освобождаются от адсорбированного слоя атомов (ионов) ПАЭ при вводе в чугун графитизирующих модификаторов.

Такое комплексное модифицирование получило название «встречное». Рассмотрим влияние различных модифицирующих и микролегирующих элементов на структуру и свойства чугунов. Кальций и барий образуют в чугуне устойчивые соединения с кислородом, серой, азотом, и водородом. Они химически очень активны, не образуют соединений с железом и устойчивых карбидов, но обладают повышенной сорбционной склонностью [4]. Они широко используются для рафинирования и модифицирования чугуна. Данные элементы очень часто вводятся в состав комплексных модификаторов типа Fe-Si – Mg-Ba. Наличие РЗМ позволяет не только снизить содержание магния в комплексном модификаторе и нейтрализовать, вредное действие демодифицирующих элементов, но так же увеличивает продолжительность сохранения в чугуне при его выдержке в ковше графита шаровидной формы. Наличие кальция более 2,5% в составе комплексного модификатора: типа Fe-Si – Mg-Ba также вызывает повышение графитизирующей способности. Число графитных включений резко, возрастает, что способствует уменьшению усадочных дефектов и повышению выхода годного [6].

Хром способствует значительному уменьшению количества графитовых включений и их измельчению, увеличению отбела. При содержании до 1% хром стабилизирует цементит и измельчает перлит в чугуне, повышая его прочность [7]. Для подавления сильного карбидообразующего действия хрома вместе с ним в расплав вводят никель в соотношении Ni:Cr=1:2. Растворение хрома в феррите практически не вызывает искажения кристаллической решетки и не снижает пластичность чугуна, так как кристаллические параметры и атомные радиусы хрома и α -Fe практически равны. Присадка хрома повышает твердость чугуна не только за счет увеличения количества карбидов, но и в результате увеличения твердости феррита [8].

Молибден способствует повышению временного сопротивления чугуна на 40-70 Мпа при содержании 0,5...0,6%, а также увеличивает его прокаливаемость. При повышенных температурах влияние молибдена на прочность чугуна проявляется более заметно. Так, при температуре 600⁰С чугун, легированный 0,78% молибдена, имеет в два раза более высокие показатели прочности, чем нелегированный [9]. При содержании 0,2...0,5% молибдена несколько повышается износостойкость чугуна без проявления отбела [10].

Марганец повышает растворимость углерода в аустените, тем самым способствуя уменьшению количества графита. Марганец повышает количество перлита в матрице чугуна, что снижает его пластичность и вязкость, но повышает прочность и твердость. Он увеличивает прокаливаемость чугуна и его склонность к отбелу при содержании более 0,5%. Марганец в количестве 1,2% полностью подавляет формирование феррита в тонких частях отливок, охлаждаемых со скоростью 0,25...1,3 ⁰С/с [11]. Марганец образует с серой прочный сульфид, который устраняет красноточность деталей. При этом необходимое для связывания серы количество марганца рассчитывается из соотношения %Mn / %S = 4 – 5 [12].

Ванадий способствует измельчению графитовых пластин, завихрению их ориентации. При содержании более 0,12% ванадия вызывает образование междендритного графита и, в целом, уменьшение его количества [13]. Отбеливающее действие ванадия вдвое сильнее графитизирующего воздействия кремния. При введении 0,15–0,25% V резко увеличивается количество перлита и его дисперсность в металлической основе, измельчаются пластинки графита, что значительно увеличивает прочность чугуна. При содержании более 0,5% V в структуре появляются крупные включения цементита, значительно снижающего механические свойства чугуна [14]. При этом, ванадий способствует повышению структурной стабильности чугуна при высоких температурах. Повышение эффективности происходит при вводе в исходный расплав чугуна кремнистых модификаторов, содержащих такие активные элементы, как кальций, стронций, барий, РЗМ, последние вступают в реакцию с компонентами чугуна и образуют оксиды, сульфиды и карбиды.

Термодинамический анализ реакций взаимодействия, например бария при температурах расплава, показывает наибольшее сродство бария к кислороду, затем к сере и далее к углероду [15]. Графитизирующий эффект активных элементов очевидно связан с тем, что после введения в жидкий чугун частиц ферросплава, по мере их растворения в непосредственной близости, образуются локальные зоны расплава с повышенным содержанием кремния и пониженным кислорода. Это стимулирует в этих микрообъемах активацию имеющихся и самопроизвольное зарождение новых зародышей, на основе которых при последующей эвтектической кристаллизации образуется вермикулярный графит (ВГ).

Авторами проанализированы результаты модифицирования и микролегирования чугуновых отливок. Для реализации комплексного модифицирования чугуна предложены модификаторы на основе карбонатов бария, стронция и кальция. При вводе в исходный расплав группы карбонатов будет идти реакция диссоциации. Например, при использовании карбоната кальция CaCO_3 в жидком металле происходит термическая диссоциация с образованием большого количества рафинирующих высокодисперсных газовых пузырьков CO_2 .

Диссоциация карбоната кальция протекает по реакции



$$\Delta Z = 162340 - 140,81T,$$

где ΔZ – изменение изобарно – изотермического потенциала; Дж / моль; T – температура, К.

Графитизирующий эффект рассмотренных карбонатов, очевидно, связан с тем, что после введения в жидкий чугун в результате диссоциации карбонатов идет эффективная обработка металла с образованием соответственно локальных зон расплава с изменившейся концентрацией кремния и кислорода, что стимулирует в этих зонах активизацию образования графитовых включений.

Это подтверждается опытом обработки ваграночного чугуна карбонатами бария, стронция и кальция. В качестве базового расплава использовался серый ваграночный чугун марки Сч 20 ГОСТ 1412 – 85. Модифицирующая обработка осуществлялась в ковше путем введения модификатора в реакционную камеру.

1. Введение в ковш 0,5 % BaCO_3 .

- а. Емкость ковша – 150 кг.
- б. Количество модификатора – 0,75 кг.
- с. Параметры металла (табл.1).
- д. Механические свойства образцов:
Образец № 1 – 1560 кгс / 19,86 кг/мм² – 194,6 Мпа - до модифицирования.
Образец № 2 – 1970 кгс / 21,01 кг/мм² – 205,9 Мпа - после модифицирования.
- е. Микроструктура образцов (рис. 1).

Таблица 1

Содержание химических элементов, %					Температура заливки	Твердость
C	Si	Mn	S	Cr	°C	НВ
3,45	2,43	0,68	0,14	0,05	1345	201

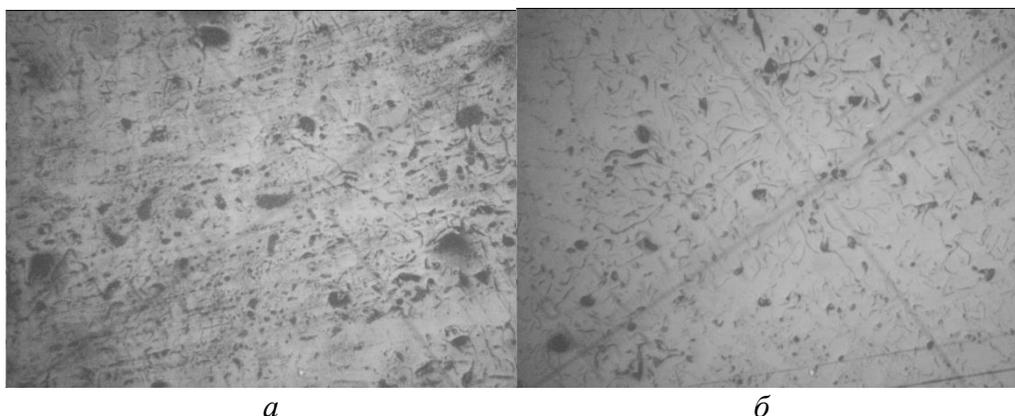


Рис. 1. Влияние карбоната бария на микроструктуру отливок:
a – до модифицирования; *б* – после модифицирования

2. Введение в ковш 0,5 % SrCO₃.

- Емкость ковша – 150 кг.
- Количество модификатора – 0,75 кг.
- Параметры металла (табл. 2).

Таблица 2

Содержание химических элементов, %					Температура заливки	Твердость
C	Si	Mn	S	Cr	°C	НВ
3,39	2,24	0,88	0,10	0,04	1340	207

- Механические свойства образцов:
 Образец № 3 – 2510 кгс / 31.96 кг/мм² – 313,2 МПа- до модифицирования.
 Образец № 4 – 1850 кгс / 23.55 кг/мм² – 230,2 МПа- после модифицирования.
- Микроструктура образцов (рис. 2).

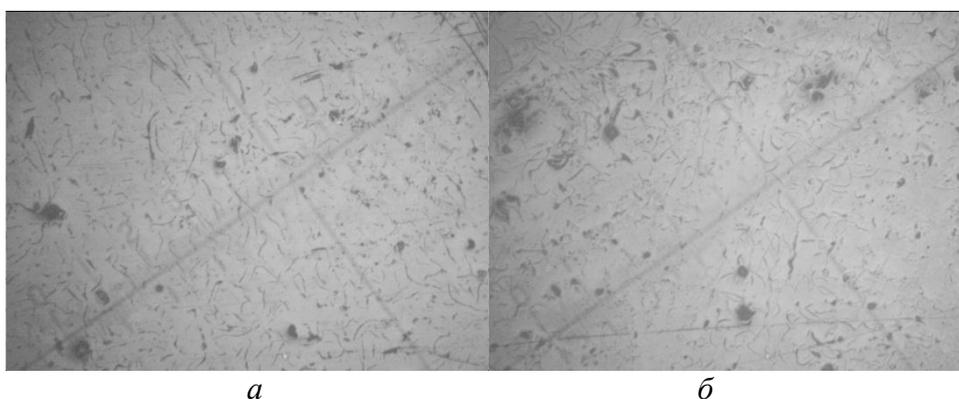


Рис. 2. Влияние карбоната стронция на микроструктуру отливок:
a – до модифицирования; *б* – после модифицирования

3. Введение в ковш 0,5 % CaCO₃.

- а. Емкость ковша – 150 кг.
- б. Количество модификатора – 0,75 кг.
- с. Параметры металла (табл. 3).

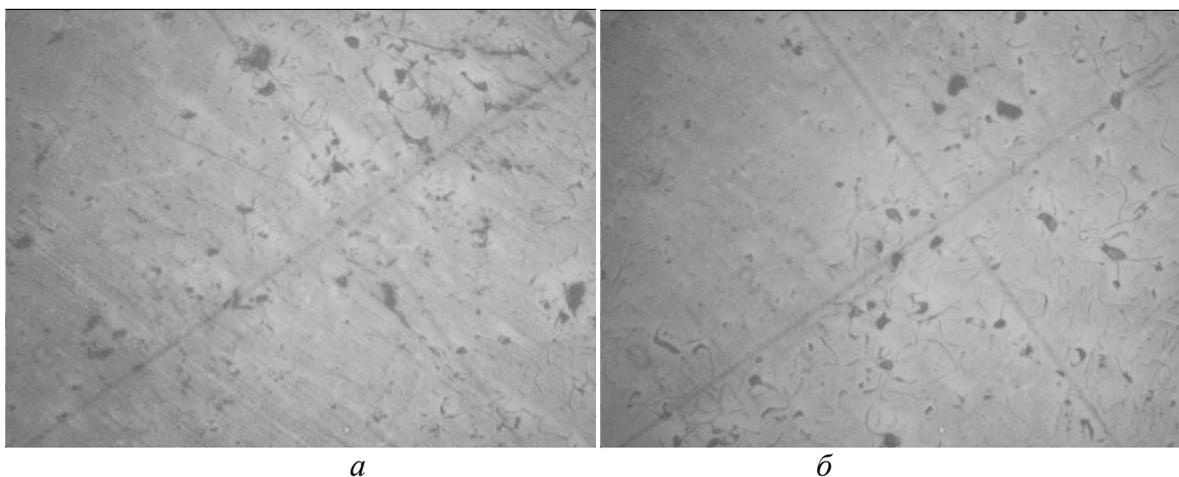
Таблица 3

Содержание химических элементов, %					Температура заливки	Твердость
С	Si	Mn	S	Cr	°С	НВ
3,37	2,05	0,5	0,13	0,05	1340	229

d. Механические свойства образцов:

Образец № 5 – 1600 кгс / 20.37 кг/мм² – 199,6 МПа- до модифицирования

Образец № 6 – 2350 кгс / 29.92 кг/мм² – 293, 2 МПа - после модифицирования

e. Микроструктура образцов (рис. 3).**Рис. 3. Влияние карбоната кальция на микроструктуру отливок:**

а – до модифицирования; *б* – после модифицирования

4. Введение в ковш 0,5 % BaCO₃ +0.5 % CaCO₃.

- а. Емкость ковша – 150 кг.
- б. Количество модификатора – 0,75кг.
- с. Параметры металла (табл. 4).

Таблица 4

Содержание химических элементов, %					Температура заливки	Твердость
С	Si	Mn	S	Cr	°С	НВ
3,31	2,59	0,56	0,13	0,05	1348	217

d. Механические свойства образцов:

Образец № 7 – 2100 кгс / 26.74 кг/мм² – 262,1 МПа- до модифицирования.

Образец № 8 – 2250 кгс / 28.65 кг/мм² – 280,7 МПа - после модифицирования.

e. Микроструктура образцов (рис. 4).

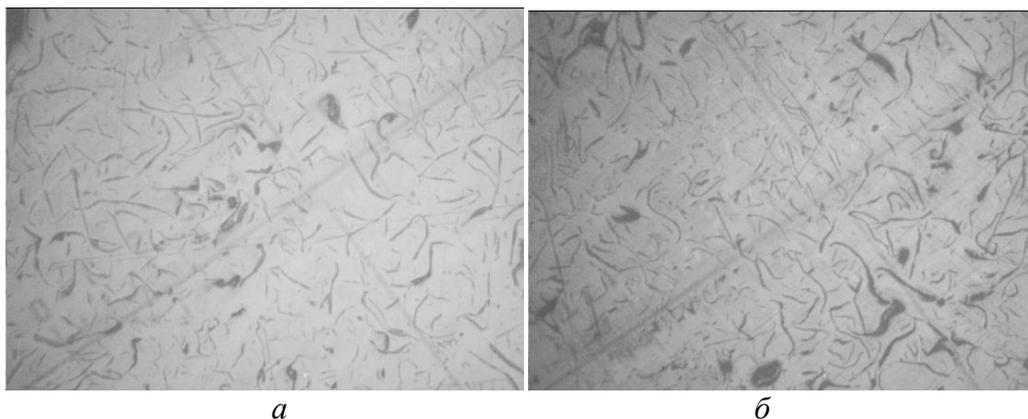


Рис. 4. Влияние составных модификаторов (0,5 % BaCO₃ + 0,5 % CaCO₃) на микроструктуру отливок:
a – до модифицирования; *б* – после модифицирования

5. Введение в ковш 0,5 % SrCO₃ + 0,5 % CaCO₃.

- a. Емкость ковша – 150 кг.
- b. Количество модификатора – 0,75 кг.
- c. Параметры металла (табл. 5)

Таблица 5

Содержание химических элементов, %					Температура заливки	Твердость
C	Si	Mn	S	Cr	°C	НВ
3,42	2,46	0,48	0,13	0,04	1350	197

- d. Механические свойства образцов:
 Образец № 9 – 2270 кгс / 28.9 кг/мм² – 283,2 МПа - до модифицирования.
 Образец № 10 – 2000 кгс / 25.46 кг/мм² – 249,5 МПа - после модифицирования.
- e. Микроструктура образцов (рис. 5).

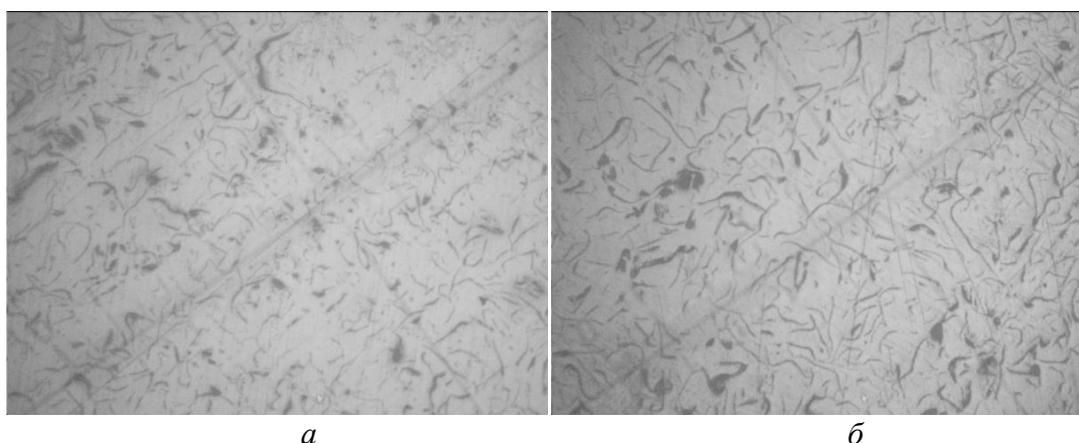


Рис. 5. Влияние составных модификаторов (0,5 % SrCO₃ + 0,5 % CaCO₃) на микроструктуру отливок:
a – до модифицирования; *б* – после модифицирования

Микролегирование является мощным фактором, влияющим на изменение условий кристаллизации, строение пограничных зон и объема зерна, получение однородной структуры и повышение физико – механических свойств.

Микролегирование высокохромистых чугунов (ЧХ16) ванадием и молибденом раздельно или в комплексных добавках в количестве по 0,1% каждого элемента приводит к получению мелкозернистой структуры с равномерным распределением составляющих. Ввод 0,1 – 0,25% V и 0,1 – 0,3% Mo размельчает структуру ледебурита и повышает износостойкость и ударопрочность отливок.

Дополнительное микролегирование ванадием и молибденом низкохромистого чугуна (Cr – 3,0 – 5,0%) позволяет получить в его структуре эвтектическую составляющую на базе карбидов Me_3C_3 , так как ванадий растворяется в карбидах и значительно снижает их скорость растворения в процессе перлитно – эвтектической реакции. Такие карбиды обладают аномально высокой пластичностью при нормальной температуре, они могут деформироваться и фрагментироваться под действием нагрузки без трещинообразования. Наблюдаемый эффект позволяет значительно увеличить прочностные характеристики чугуна.

Таким образом, расширение спектра модифицирующих и микролегирующих элементов и установление их влияния на расплав в различных соотношениях является одной из важных задач при металлургической обработке расплавов. Приведенные рекомендации можно брать за основу при разработке технологии модифицирования и микролегирования.

Библиографический список

1. **Гольдштейн, Я.Е.** Модифицирование и микролегирование чугуна и стали / Я.Е. Гольдштейн, В.Г. Мизин. – М.: Металлургия, 1986. – 272 с.
2. **Шевчук, Л.А.** Структура и свойства чугуна / Л.А. Шевчук. – М.: Наука и техника. 1978. – 216 с.
3. **Шевчук, Л.А.** Эвтектическая кристаллизация и структура модифицированного чугуна / Л.А. Шевчук, Л.З. Писаренко // Литейное производство. 1979. №8. С. 3–5.
4. Высококачественные чугуны для отливок / под ред. Н.Н. Александрова. – М.: Машиностроение, 1982. – 222 с.
5. **Ланда, А.Ф.** Основы получения чугуна повышенного качества / А.Ф. Ланда – М.: Машгиз, 1960. – 166 с.
6. **Волощенко, М. В.** Барий содержащие комплексные модификаторы для получения высокопрочного чугуна / М. В. Волощенко, Г. Н. Хубенов // Литейное производство. 1981. №12. С. 7–9
7. **Гуляев, А. П.** Металловедение / А.П. Гуляев. – М.: Машиностроение 1977. – 648 с.
8. **Сомин, В.З.** Производство отливок из сложнолегированного чугуна с высокими параметрами специальных свойств / В.З. Сомин, А.Д. Андреев, В.И. Куликов // Литейное производство. – 2002. №11. С. 16–25.
9. **Болдырев Д.А.** Комбинированное влияние технологических параметров модифицирования и микролегирования на структуру и свойства конструкционных чугунов: дисс... . докт. техн. наук / Д.А. Болдырев. – М., 2009. – 294 с.
10. **Носкова, Е.В.** Повышение износостойкости тормозных дисков легковых автомобилей / Е.В. Носкова, Л.А. Солнцев, Н.М. Журавлев // Автомобильная промышленность. 1983. №6. С. 28–29.
11. **Литовка, В.И.** Структура и свойства легированного высокопрочного чугуна в отливках / В.И. Литовка, Н.И. Щеглюк // Металловедение и термическая обработка металлов. 1989. №4. С. 17–20.
12. Литейные сплавы и технология их плавки в машиностроении: учеб. пособие / В.М. Воздвиженский, В.А. Грачев, В.В. Спасский. – М.: Машиностроение, 1984. – 432 с.
13. **Асташкевич, Б.М.** Прочность и износостойкость чугуна для втулок цилиндров двигателей / Б.М. Асташкевич // Металловедение и термическая обработка металлов. 1987. №7. С. 31–34.

-
14. Довгопол, В.И. Эффективность использования ванадийсодержащих чугуновых отливок / В.И. Довгопол [и др.] // Литейное производство. 1981. №5. С. 6–7.
15. Андреев, В.В. Роль активных элементов в повышении эффективности графитизирующих модификаторов / В.В. Андреев, Л.С. Капустина // Литейное производство. 2006. №4. С. 18–20.

*Дата поступления
в редакцию 16.04.2015*

P.A. Sluzov, V.K. Sedunov

**ABOUT THE EFFECTIVENESS OF MODIFICATION AND
MICROALLOYING OF IRON**

JSC "LMZ", Semyonov (Nizhny Novgorod region)

There was conducted the analysis of processes of inoculation and micro alloying of cast irons as far as nature, opportunities and impact on the alloy are concerned. Researches on efficiency of processing of alloy by barium carbonate, strontium and calcium are presented. The question of micro alloying of chromic irons by vanadium and molybdenum is considered.

Key words: inoculation, micro alloying, alloy, cast iron, carbonates, graphite, structure, behavior.