

6
A-61
0.0.0.0

АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛОРУССКОЙ ССР
Отделение физико-технических наук

На правах рукописи

Аспирант В.А. БАУМАТ

ВЛИЯНИЕ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ НА ПРОЦЕСС ПЕРВИЧНОЙ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ
ЖЕЛЕЗА

Диссертация написана на русском языке
Специальность 05.323. Литейное производство

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Г.Минск, 1971 г.

АКАДЕМИИ НАУК БЕЛОРУССКОЙ ССР
Отделение физико-технических наук

На правах рукописи

Аспирант В.А. БАХМАТ

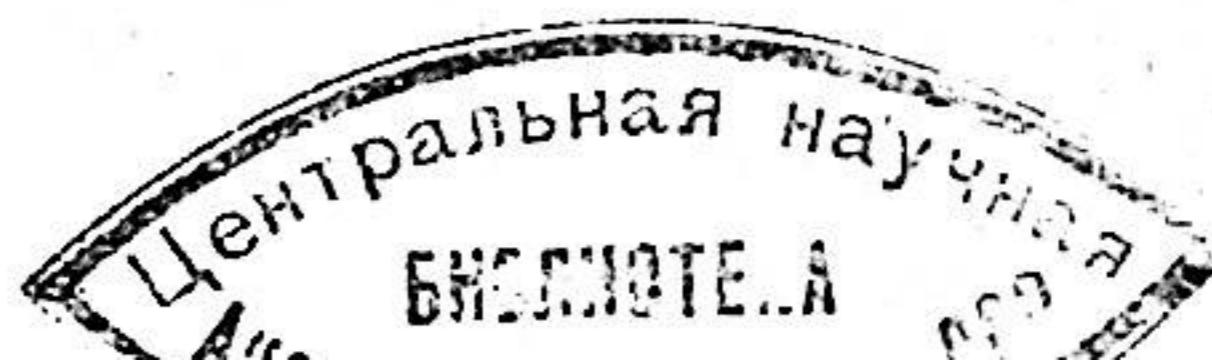
ВЛИЯНИЕ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ НА ПРОЦЕСС ПЕРВИЧНОЙ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ
ЖЕЛЕЗА

Диссертация написана на русском языке
Специальность 05.323. Литейное производство

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

г.Минск, 1971 г.



2174
Работа выполнена на кафедре литейного производства черных и цветных металлов Белорусского ордена Трудового Красного Знамени политехнического института.

Научный руководитель - доктор технических наук, профессор Д.Н. ХУДОКОРМОВ.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор А.М. ПЕТРИЧЕНКО;

кандидат технических наук, ст. науч - ный сотрудник Л.А. ШЕВЧУК.

Ведущее предприятие - Минский ордена Ленина автомобильный завод.

Автореферат разослан "2" ноября 1971 г.

Защита диссертации состоится "8" декабря 1971 г. на заседании Ученого Совета по механике, машиностроению и металлургии Физико-технического отделения АН БССР.

Отзывы просим направлять по адресу: г. Минск, 72, ул. Подлесная, 25, Физико-технический институт АН БССР, Ученому секретарю Совета.

Ученый секретарь Совета - кандидат технических наук

Т.В. КАЛИНОВСКАЯ

В современном машиностроении чугуны являются наиболее распространенным литейным сплавом ввиду его исключительной дешевизны и технологичности, нечувствительности к внешним надрезам, высокой демпфирующей способности и хороших антифрикционных свойств, обусловленных наличием графита. Решение задач технического прогресса, связанных с уменьшением веса машин, повышением их надежности и долговечности, предъявляет к чугуну все более высокие требования по физико-механическим и эксплуатационным свойствам.

Свойства чугуна в значительной степени определяются его первичной структурой, важнейшим этапом формирования которой является процесс затвердевания. Наилучшим образом этот процесс оценивается параметрами первичной кристаллизации. Последние претерпевают существенные изменения при микролегировании чугунов различными добавками. Выяснение механизма и кинетики этого процесса определяет возможность управления им в широких пределах и позволяет получать отливки высокого качества с заданными свойствами.

Работами советских и зарубежных исследователей внесены большой вклад в развитие теории кристаллизации высокоуглеродистых сплавов железа. Установлено, что примеси, содержащиеся в чугуне даже в ничтожно малых количествах, оказывают существенное влияние на форму и распределение графита, структуру и свойства чугуна.

Положительное влияние специальных микродобавок, вводимых в жидкий металл перед заливкой, на качество чугунов привело к широкому внедрению процесса микролегирования в практику литейного производства. Анализ работы ведущих чугунолитейных цехов автотракторного машиностроения убедительно показал высокую эффективность операции микролегирования для повышения прочностных характеристик всех видов чугунов.

Однако на ряде заводов этой операции не уделяют должного внимания. Основной причиной последнего следует считать недостаточную изученность влияния примесей на механизм и кинетику кристаллизации чугунов, отличающиеся сложностью и многообразием явлений. Поэтому уточнение ряда теоретических вопросов, связанных с микролегированием высокоуглеродистых сплавов железа, является актуальной и важной задачей литейного производства.

В последние годы советскими учеными установлено, что наиболее высокоуглеродистые сплавы железа представляют собой не истинные раст-

ворн, а микрогетерогенные коллоидные системы на основе истинных растворов. В связи с этим даже тысячные доли процента поверхностно-активных примесей должны оказывать существенное влияние на строение и свойства жидкого чугуна и, следовательно, на параметры и кинетику превращений в процессе его кристаллизации, что в конечном итоге предопределяет формирование структуры и свойств получаемых изделий. Кроме того, характер и скорость протекающих в этих системах реакций при введении микродобавок должны определиться температурно-временными условиями процесса микролегирования и скоростью охлаждения в интервале температур жидко-твердого состояния.

В связи с этим в работе изучено влияние микродобавок на параметры и кинетику первичной кристаллизации высокоуглеродистых сплавов железа наряду с уточнением механизма действия примесей на формирование структуры и свойств чугуна и исследовано влияние температурно-временных условий и скорости охлаждения на эффект микролегирования чугуна. Необходимость изучения последнего вопроса приобретает особую остроту в связи с намеченным Директивами XXIV съезда КПСС расширением электроплавки чугуна, позволяющей регулировать температурный режим микролегирования в широких пределах, и с тенденцией перехода на тонкостенное и кокильное литье. Решение поставленных задач предусматривало постановку экспериментов с использованием сплавов, приготовленных из чистых и особо чистых материалов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИКРОДОБАВОК НА ПАРАМЕТРЫ И КИНЕТИКУ ПЕРВИЧНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЧУГУНА И ЧИСТЫХ Fe-C-Si - СПЛАВОВ

Исследование проводилось по специально разработанной методике, исключающей влияние теплоотвода и позволяющей с высокой точностью фиксировать разность температур на всех этапах синхронной кристаллизации исходного и микролегированного сплавов. За основу была принята дифференциальная схема записи кривых охлаждения с использованием фоторегистрирующего пирометра Курякова (ФПК-59). Идентичные условия теплоотвода при кристаллизации исходного и микролегированного сплавов обеспечивались также соответствующей конструкцией силитовой печи.

Образцы одинакового состава и веса (70 г) помещали в кварцевые пробирки, которые через специальные два отверстия в своде устанавливали симметрично внутри жаровой трубы разогретой до заданной

температуры (1420°C) печи. После выдержки в одну из пробирок вводили микролегирующую присадку определенного веса и устанавливали дифференциальную вольфрам-молибденовую термопару таким образом, чтобы горячий спай находился на середине высоты столба жидкого металла. После отключения печи производили запись кривых охлаждения исследуемых сплавов. Максимальная погрешность записи дифференциальной кривой не превышала $1,5^{\circ}\text{C}$.

В работе исследовалось влияние микродобавок Al, Bi, Sb, S и Se на параметры и кинетику кристаллизации первичного аустенита и эвтектики. Для изучения кристаллизации первичного аустенита применяли доэвтектический серый чугун с широким интервалом кристаллизации следующего химического состава: 2,79% C; 2,07% Si; 0,63% Mn; 0,98% Cr; 0,08% P; 0,08% S. Влияние примесей на эвтектическое превращение изучалось на чугуне, близком по составу к эвтектическому, и чистом сплаве Fe-C-Si с одинаковым углеродным эквивалентом (4,23%). Состав чугуна был следующим: 3,87% C; 0,99% Si; 0,20% Mn; 0,043% S; 0,085% P; 0,11% Cr. Чистый Fe-C-Si - сплав содержал 3,9% C и 1,0% Si.

Исходными материалами для получения чистого сплава Fe-C-Si служили особо чистое карбонильное железо марки ВЗ с общей суммой примесей 0,0102%, реакторный графит и полупроводниковый кремний марки КДБ-0,045. Смесь шихтовых материалов в виде порошка фракции до 0,1 мм прессовали под давлением 7 т/см^2 в цилиндрической стальной прессформе. Полученные прессовки диаметром 16 мм подвергали спеканию в вакуумной печи при разрежении 10^{-4} мм рт.ст. и температуре 980°C в течение трех часов.

Нагрев и расплавление спеченных образцов производили в вакууме (10^{-2} мм рт.ст.), а дальнейший перегрев, микролегирование и последующее охлаждение - в атмосфере технически чистого аргона марки "А" (N_2 - до 0,01%; O_2 - до 0,003%).

Дифференциальная кривая служила для оценки разности температур кристаллизации первичного аустенита и эвтектики в исходном и микролегированном сплавах, а по абсолютным кривым охлаждения определялось изменение продолжительности этих превращений под действием изучаемых микродобавок, вводимых в количествах до 0,4% (Se - до 0,6%). Количественной и качественной оценке подлежало изменение дисперсности дендритов первичного аустенита, размера и распределения графитных включений и числа эвтектических зерен, приходящихся на 1 см^2 плоскости травленого шлифа.

Для количественной оценки влияния микродобавок на кинетику первичной кристаллизации чугуна определяли скорость нарастания твердой фазы в интервале температур ликвидус-солидус и в процессе эвтектического превращения. С этой целью процесс медленного охлаждения исходного и микролегированного чугунов прерывали на различных этапах кристаллизации путем их одновременной закалки в 10-процентном растворе NaCl . После травления шлифов в 10-процентном растворе HNO_3 определяли количество твердой фазы путем измерения площади шлифа, занятой первичным аустенитом и графито-аустенитной эвтектикой, выделившихся к моменту закалки.

Алюминий. С увеличением добавки алюминия существенно возрастает температура зарождения первичного аустенита и сокращается продолжительность его кристаллизации в интервале ликвидус-солидус. Следовательно, присадка алюминия интенсифицирует как зарождение, так и рост дендритов первичного аустенита при затвердевании чугуна. Последнее подтверждается непосредственно результатами закалочных экспериментов. В структуре микролегированного чугуна отмечено появление междендритного графита.

Добавки алюминия вызывают повышение начальной и средней температуры кристаллизации эвтектики и сокращение продолжительности превращения. Закалочные опыты в эвтектическом интервале показали, что выделение твердой фазы эвтектического состава в чугуне при наличии алюминия происходит быстрее и завершается раньше, чем в чугуне без добавки. Интенсификация процесса кристаллизации эвтектики чугуна с повышением добавки алюминия происходит в основном за счет ускорения роста графитных колоний, о чем свидетельствует увеличение длины и толщины включений графита. Изменение числа эвтектических зерен при этом носит сложный характер: при добавках до 0,1+0,2% число зерен уменьшается, а затем несколько возрастает.

В чистом сплаве Fe-C-Si фиксируемая в опытах температура кристаллизации эвтектики изменяется по кривой с максимумом, соответствующим добавке 0,1%. Следует отметить, что в чистом сплаве добавки алюминия оказывают не такое заметное влияние на температуру эвтектической кристаллизации, как в чугуне. Однако время полной и эвтектической кристаллизации при этом существенно сокращается. Следовательно, и в чистых сплавах добавки алюминия способствуют ускорению кристаллизации эвтектики. Вместе с тем в чистых сплавах присадки алюминия вызывают резкое измельчение графитных включений и появление междендритного графита, относительное количество которо-

го изменяется по кривой с максимумом, наблюдаемым в интервале добавок от 0,05 до 0,1%.

Сравнительный анализ влияния добавок алюминия на кристаллизацию серого чугуна и чистого сплава Fe-C-Si показывает, что эффект графитизирующего действия алюминия связан с его высокой химической активностью. Алюминий в чугуне нейтрализует влияние кислорода и азота и образует окислы и нитриды. Последние, активируясь графитовыми комплексами, имеющимися в жидком чугуне, служат дополнительными центрами кристаллизации графита при затвердевании чугуна. В результате повышается температура и темп эвтектического превращения чугуна при всех исследованных добавках алюминия. Повышенные добавки алюминия вызывают измельчение графитных включений и появление междендритного графита в доэвтектическом чугуне и особенно в чистом сплаве Fe-C-Si вследствие интенсификации зарождения и роста дендритов первичного аустенита, а также ввиду проявления "избыточным" алюминием свойств поверхностно-активного элемента.

Висмут и сурьма. Добавки висмута вызывают в чугуне сравнительно небольшое снижение температуры начала кристаллизации первичного аустенита, но довольно значительное увеличение продолжительности превращения. Причем абсолютная величина этих параметров слабо зависит от количества вводимой добавки. Очевидно, висмут, вследствие низкой растворимости в железе, накапливается перед фронтом кристаллизации дендритов аустенита, препятствуя их росту. Последнее наряду с переохлаждением, наблюдаемым в начале превращения, приводит к измельчению дендритов аустенита.

Присадки висмута снижают начальную и среднюю температуру кристаллизации эвтектики чугуна, увеличивая продолжительность превращения. Включения графита при этом измельчаются. Число зерен эвтектики при введении в чугун до 0,05% висмута возрастает, но по мере дальнейшего роста добавки уменьшается почти в два раза против исходного значения.

Очевидно, малые добавки висмута вследствие адсорбции последнего на возникающих зародышах графита уменьшают скорость роста эвтектических колоний, вызывая сильное переохлаждение. Это в свою очередь приводит к уменьшению критического радиуса графитных зародышей, как следствие, к увеличению дисперсности зерен эвтектики. С увеличением же присадки висмут полностью блокирует образующиеся зародыши графита, дезактивируя их. В результате снижается число эвтектических зерен. Результаты опытов по закалке свидетельствуют о тормозя-

щем действии висмута на кристаллизацию эвтектики при затвердевании чугуна.

Аналогичное действие присадки висмута оказывают и на параметры первичной кристаллизации чистого Fe-C-Si -сплава: снижают начальную и среднюю температуру и увеличивают продолжительность эвтектического превращения. В структуре появляется междендритный графит, количество которого с ростом добавки изменяется по кривой с максимумом, соответствующим величине присадки, равной 0,2%. Появление междендритного графита, очевидно, обусловлено сильным переохлаждением жидкой фазы эвтектического состава, вызванного ухудшением условий зарождения и роста графита.

Добавки сурьмы в чугуне приводят к снижению начальной температуры и увеличению продолжительности кристаллизации первичного аустенита. Средняя температура превращения при этом не претерпевает существенных изменений. Следовательно, присадки сурьмы препятствуют зарождению дендритов первичного аустенита и незначительно тормозят их рост в процессе затвердевания чугуна. Последнее подтверждается также результатами закалочных опытов в интервале температур ликвидус-солидус. Однако в конечном итоге сурьма, в отличие от висмута, не оказывает влияния на степень дисперсности аустенитных дендритов.

При микролегировании чугуна сурьмой наблюдается повышение устойчивости раствора эвтектической концентрации. При этом не замечается существенных изменений продолжительности эвтектического превращения и размеров включений графита. Следует заметить, что наряду с некоторым укорочением пластин графита наблюдается их утолщение. С увеличением добавки сурьмы возрастает число эвтектических зерен, что связано, очевидно, с переохлаждением жидкого чугуна. Присадки сурьмы не вызывают существенного торможения роста эвтектических колоний, что хорошо подтверждается результатами закалочных опытов.

В процессе кристаллизации чистого сплава Fe-C-Si присадки сурьмы так же, как и в чугуне, снижают начальную и среднюю температуру кристаллизации эвтектики и незначительно увеличивают продолжительность процесса. Причем в чистом сплаве более четко заметна тенденция к образованию графита компактной формы. Это явление, видимо, вызвано уменьшением анизотропии роста пластин графита под действием добавок сурьмы.

Как видно, в процессе первичной кристаллизации чугунов, микро-

легированных висмутом и сурьмой, имеется много общего. Существенное различие заключается лишь в характере влияния этих элементов на формирование графитных включений в процессе кристаллизации эвтектики. Висмут, вследствие нерастворимости в железе, в процессе затвердевания чугуна оттесняется к зародышам и комплексам графита и адсорбируется на них, препятствуя тем самым росту графитных включений. В результате значительно увеличивается продолжительность эвтектического превращения. Сурьма же не вызывает заметного увеличения продолжительности кристаллизации эвтектики, поскольку она, обладая большой растворимостью в железе, не оказывает существенного влияния на скорость роста графитных колоний.

Сера и селен. В процессе затвердевания чугуна добавки серы резко снижают температуру начала кристаллизации первичного аустенита, т.е. препятствуют зарождению аустенитных дендритов. Наблюдаемое снижение средней температуры превращения в интервале ликвидус-солидус наряду с некоторым увеличением его продолжительности дают основание полагать, что сера тормозит дальнейший рост аустенитных дендритов. Результатом действия исследованных добавок серы является измельчение дендритов аустенита. Тормозящее действие серы на кристаллизацию первичного аустенита хорошо подтверждается результатами закалочных опытов в интервале ликвидус-солидус. Кроме того, добавки серы приводят к уменьшению количества междендритного графита в структуре чугуна.

Возрастающие добавки серы снижают начальную и среднюю температуру и увеличивают продолжительность кристаллизации эвтектики чугуна. Следовательно, сера препятствует зарождению и росту эвтектических колоний, что подтверждается также результатами закалочных опытов в интервале эвтектического превращения чугуна. Причем продолжительность превращения заметно увеличивается при добавке серы свыше 0,2%. Изменение величины графитных включений и числа эвтектических зерен носит экстремальный характер. С ростом добавки до 0,05% происходит укорочение пластин графита и увеличение числа зерен эвтектики. Добавки серы свыше 0,1% вызывают обратный эффект. Снижение числа эвтектических зерен против исходной величины начинается лишь при добавке серы свыше 0,2%.

Измельчение эвтектического зерна при введении малых добавок (до 0,1%) серы нельзя объяснить зародышевым действием образующихся неметаллических включений сульфида марганца, поскольку появление дополнительных зародышей графита должно вызвать повышение началь-

ной температуры кристаллизации эвтектики, чего не происходит в действительности. Влияние серы, очевидно, надо рассматривать как действие поверхностно-активного элемента, адсорбирующегося на относительно крупных графитных частицах.

Примерно аналогичное действие серы проявляется при эвтектической кристаллизации чистого сплава Fe-C-Si, в котором отсутствует марганец. Все присадки серы переохлаждают расплав эвтектического состава, а продолжительность эвтектического превращения начинает увеличиваться лишь при добавках серы свыше 0,1%. Наблюдается тенденция к образованию графита компактной формы, что свидетельствует о слабом изменении анизотропии свойств графита под действием серы. Характерно, что несмотря на значительное переохлаждение чистого сплава, в его структуре не обнаруживается междендритный графит. Очевидно, появление междендритного графита в большей степени определяется влиянием элементов на облегчение роста дендритов первичного аустенита, чем на увеличение переохлаждения расплава.

Число эвтектических зерен в чистом сплаве, как и в чугунах, изменяется по кривой с максимумом. Это сходство свидетельствует о том, что сера увеличивает число зерен в чугунах не за счет образования дополнительных центров в виде сульфидов марганца, а за счет поверхностной активности. Смещение максимума в сторону меньших концентраций связано с большей чувствительностью чистого сплава к примесям и свидетельствует о том, что в обычном чугуне часть серы расходуется на связи с другими элементами. Образующиеся сульфиды, видимо, отшлаковываются, не принимая активного участия в зародышеобразовании эвтектических колоний. В чугунах сера сама по себе, препятствуя зарождению графита, в некоторой мере способствует графитизации вследствие связывания марганца, снижающего термодинамическую активность углерода. В большей степени сера, очевидно, тормозит рост одной из составляющих фаз графито-аустенитной эвтектики - аустенита.

Следует особо отметить, что чрезмерное удаление серы из расплава (ниже 0,05%), практикуемое при получении высококачественного чугуна, может вызвать появление междендритного графита и уменьшение числа центров графитизации при затвердевании.

Присадки церия при затвердевании чугуна повышают температуру начала кристаллизации аустенита и способствуют более раннему началу выделения дендритов, чем в исходном чугуне. Следовательно, церий способствует зарождению дендритов первичного аустенита при за-

твердевании чугуна. Это в конечном итоге приводит к сильному измельчению дендритных образований. Наблюдаемое сокращение продолжительности превращения в интервале ликвидус-солидус наряду с некоторым повышением его средней температуры свидетельствует об увеличении интенсивности кристаллизации аустенита под действием возрастающих доз церия. Это непосредственно подтверждается результатами закалочных опытов в интервале ликвидус-солидус.

При эвтектическом превращении чугуна характер действия церия зависит от величины добавки. Небольшие добавки (до 0,3%), полностью расходуемые на взаимодействие с серой и газами, оказывают графитизирующее действие, вызывая повышение температуры и сокращение продолжительности кристаллизации эвтектики. Образующиеся при этом дисперсные тугоплавкие соединения церия служат дополнительными центрами кристаллизации графита. В результате значительно возрастает число эвтектических зерен. При этом резко уменьшается длина графитных включений с одновременным их утолщением. При повышенных добавках (свыше 0,3%), сфероидизирующих графитные включения, церий переохлаждает расплав и увеличивает продолжительность эвтектического превращения ввиду торможения роста эвтектических колоний. О тормозящем действии повышенных добавок церия на выделение твердой фазы эвтектического состава свидетельствуют непосредственно результаты закалочных опытов в эвтектическом интервале.

В чистом сплаве Fe-C-Si снижение температур и увеличение продолжительности эвтектического превращения начинается при добавках церия более 0,05%, т.е. при значительно меньшей добавке, чем в чугунах. Последнее связано с большим расходом церия в чугунах на взаимодействие с примесями. Число графитных включений шаровидной формы в чистом сплаве меньше, чем в чугунах ввиду "замутненности" последнего неметаллическими включениями.

Очевидно, при наличии в чугунах несвязанного церия проявляется его действие как поверхностно-активного элемента, который, скапливаясь у растущих кристаллов графита, тормозит рост эвтектических колоний. Образование при этом шаровидного графита объясняется тем, что церий, вероятно, уменьшает анизотропию теплопроводности графита. Причем опытами с применением чистых сплавов, выплавленных в атмосфере аргона, установлено, что естественной формой графита в высокоуглеродистых сплавах железа является пластинчатая.

Наблюдаемое при чрезмерно больших добавках церия явление "перемодифицирования" связано, по-видимому, с "пересыщением" графита де-

рием, приводящим к кристаллизации пластинчатого графита, который размельчается вследствие глубокого переохлаждения.

Таким образом, процесс первичной кристаллизации чугуна определяется кинетикой образования первичных фаз, которая в свою очередь зависит от характера действия примесей.

Изменение параметров эвтектической кристаллизации при микролегировании чугуна в большой степени определяется влиянием примесей на процесс зарождения и роста графитных включений. Элементы, облегчающие условия зарождения и роста ведущей фазы эвтектической кристаллизации — графита (алюминий, небольшие добавки церия), сокращают продолжительность и повышают температуру превращения. Элементы, препятствующие зарождению и росту графита (висмут), приводят к противоположному эффекту. В случае отсутствия заметного влияния примесей на кристаллизацию графита (сурьма, небольшие добавки серы) не наблюдается и изменения продолжительности эвтектического превращения. Следовательно, скорость кристаллизации эвтектики определяется не только теплоотводом, но и характером влияния примесей на процесс зарождения и роста графитных включений.

Продолжительность кристаллизации эвтектики определяется преимущественно скоростью роста графита, а температура превращения — кинетикой кристаллизации обеих фаз — графита (в первую очередь) и аустенита.

Воздействие примесей на кристаллизацию первичного аустенита во многом определяет характер распределения графита в чугуне. Это хорошо видно на примере изучения микродобавок алюминия и серы. Установлено также, что примеси, способствующие интенсификации кристаллизации первичного аустенита, повышают температуру процесса и сокращают его продолжительность.

Следовательно, процесс первичной кристаллизации чугуна, подчиняясь в целом условиям теплоотвода, в значительной мере определяется характером влияния примесей на кинетику образования первичных фаз чугуна. Элементы, способствующие интенсификации процесса зарождения и роста последних, вызывают повышение температуры и сокращение продолжительности соответствующих превращений.

Процесс графитизации при затвердевании определяется условиями взаимодействия имеющихся в жидкой фазе графитных комплексов с инородными частицами. Следовательно, замутнение жидкого чугуна инородными частицами способно интенсифицировать этот процесс. Для проверки этого положения по описанной выше методике снимались кривые ох-

лаждения чистого сплава Fe-C-Si с добавками следующих тугоплавких соединений: Al_2O_3 , CaO_2 , CaO , MgO , Ce_2S_3 , CeS , Zr_2S_3 . Оказалось, что все перечисленные добавки (кроме двух последних, не оказывающих существенного влияния) вызывают повышение температуры начала эвтектического превращения без значительного изменения его продолжительности, т.е. облегчают процесс графитообразования при затвердевании сплава.

Следовательно, графитизирующее действие элемента зависит от его химической активности и способности образовывать тугоплавкие частицы. Это положение убедительно подтверждается сравнительным анализом действия примесей на кристаллизацию обычного чугуна и чистого сплава Fe-C-Si, выплавленного в атмосфере аргона.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА

Эффективность процесса микролегирования зависит от совокупности многих факторов, важнейшим из которых в свете последних представлений о природе жидкой фазы высокоуглеродистых сплавов железа как микрогетерогенной коллоидной системы на базе истинного раствора следует считать технологический режим ввода присадок. Температурно-временными условиями процесса микролегирования определяется, во-первых, скорость и полнота протекания в расплаве химических реакций в зависимости от типа добавки и, во-вторых, направление и кинетика процессов, связанных с наличием в жидкой фазе мельчайших графитных частиц.

В качестве объекта исследования в работе использовался чугун СЧ21-40 одной плавки. Перековка чугуна производилась в индукционной печи ИТ-0,06 с кислой футеровкой. Влияние температурно-временного режима на эффект микролегирования проверялось на ряде известных графитизирующих присадок: 0,1% ферроцерия; 0,2% силикокальция; 0,2% ферросилиция (Si75); 0,1% алюминия; 0,1% порошкового черного графита; 0,1% комплексной присадки (15% циркония, 15% церия, 25% кальция, 30% кремния).

Во всех опытах оставалась постоянной как величина вводимых присадок, так и температура перегрева ($1500^{\circ}C$) и заливки ($1320^{\circ}C$). В первой серии опытов изменялась только температура ввода присадок (в ковш под струю), во второй серии изменялась продолжительность

изотермической выдержки микролегированного чугуна в печи при различных температурах. Температура микролегирования изменялась в интервале 1320–1600°C, а максимальная длительность выдержки составляла 15 минут.

Во всех опытах заливались пробы на отбел и стандартные образцы диаметром 30 мм. Проба на отбел представляет собой сухую форму со сквозной щелью, устанавливаемую на массивную стальную плиту с полированной поверхностью. Глубина отбела измерялась от охлаждаемого торца в изломе образца. Стандартные образцы служили для оценки механических свойств (прочность при изгибе и растяжении и твердость) и структуры чугуна. При этом количественной оценке подлежали длина графитных включений и число эвтектических зерен.

Проведенные исследования показали, что эффективность действия присадок в значительной мере зависит от температуры их ввода. Характер изменения изучаемых свойств чугуна в зависимости от температурного режима процесса микролегирования определяется видом присадок. Последнее обусловлено различной физико-химической природой образующихся в расплаве тугоплавких неметаллических включений и микротетерогенным строением жидкой фазы высокоуглеродистых сплавов железа. Поэтому максимальный эффект действия различных видов присадок соответствует определенным температурам их ввода, при которых наблюдается повышение прочности на 25–30% и в 5–6 раз уменьшается склонность чугуна к отбелу при незначительном изменении твердости. При этом установлено, что основным критерием прочности чугуна является дисперсность эвтектических зерен, а не длина графитных включений. Последняя является показателем графитизирующего влияния присадки наряду с величиной отбела чугуна. Если в качестве основного критерия, ответственного за качество чугунолития, принять изменение величины отбела и прочности чугуна, то исследование присадки по степени их влияния можно расположить в следующий убывающий ряд: ферроцерий, графит, комплексная присадка, алюминий, силикокальций, ферросилиций. При этом установлено, что для графита, алюминия и ферросилиция оптимальной является низкая температура их ввода – 1340–1400°C; для силикокальция – 1400°C; для ферроцерия – 1500°C; для комплексной присадки – 1600°C. Причем эффект действия присадок графита почти не зависит от температуры их ввода в отличие от остальных видов присадок.

Изотермическая выдержка микролегированного расплава при указанных температурах, как правило, приводит к снижению эффекта. При

использовании присадок графита, ферросилиция и алюминия влияние выдержки на снижение эффекта проявляется в наименьшей степени.

Для присадок алюминия обнаружена экстремальная зависимость изменения изучаемых свойств чугуна при увеличении выдержки микролегированного расплава: небольшая выдержка способствует нарастанию эффекта, который с дальнейшим увеличением выдержки начинает снижаться. Те же зависимости установлены при низкотемпературном микролегировании ферроцерием. Снижение температуры ввода присадок ферроцерия способствует, кроме того, более длительному сохранению эффекта микролегирования. Это явление обусловлено микротетерогенным строением жидкой фазы высокоуглеродистых сплавов железа и особенностями физико-химической природы образующихся в расплаве неметаллических включений.

Данное положение хорошо подтверждается исследованием кинетики графитизирующего эффекта церия при постановке более тонких экспериментов с использованием сверхчистых материалов. Образцы изготавливались по описанной выше методике из смесей порошков особо чистого карбонильного железа марки ВЗ, реакторного графита и полупроводникового кремния из расчета 3,8% С₃ (3,5% С; 0,9% Si). Плавка осуществлялась в атмосфере технически чистого аргона марки "А" в кварцевых просирках, помещаемых в силитовую печь, нагретую до 1500°C. После 5-минутной выдержки сплав охлаждался до заданной температуры, при которой вводились добавки с последующей изотермической выдержкой расплава. Первая серия опытов проводилась при температуре 1450°C; вторая – при 1400°C. В процессе выдержки производился отбор порций металла методом всасывания с помощью кварцевой трубки диаметром 5 мм. Полученные слитки подвергались макро- и микроанализу. Количественной оценке подлежала средняя длина графитных включений, площадь, занятая графитом, и площадь, занятая цементитом. В качестве добавок использовались чистое сернистое железо из расчета 0,1% серы и металлический церий в количестве 0,05% к весу металла.

В сплаве без добавок в изломе слитков наблюдался отсер. Присадки к сплаву сернистого железа, как и присадки церия, приводили к кристаллизации белого чугуна без следов отсера, т.е. подавляли графитизацию. Совместная присадка этих элементов вызывала кристаллизацию серого чугуна, т.е. активизация процесса графитизации в чистых сплавах происходит в результате образования сульфидов церия.

Присадка церия в сплав Fe-C-Si-S при 1450°C сразу после ее ввода вызывает интенсивную кристаллизацию графита. Однако в процессе изотермической выдержки расплава происходит заметное снижение

графитизирующего эффекта. Совершенно иной характер изменения графитизирующего эффекта наблюдается при снижении температуры процесса. Добавка церия при 1400°C в первый момент менее эффективна, чем при более высокой температуре. Однако некоторая выдержка (до 1,5 мин) микролегированного расплава при этой температуре способствует нарастанию графитизирующего эффекта, поскольку в этот период происходит образование сульфидных частиц с их активацией имеющимися в расплаве пинакоидами графита. Дальнейшее увеличение выдержки приводит к дезактивации зародышей, в результате чего наблюдается резкое увеличение количества цементита. Причем в данном случае графитизирующий эффект сохраняется дольше, чем при более высокой температуре, в связи с более медленным всплыванием сульфидных частиц из-за повышенной вязкости расплава.

Таким образом, эффект действия присадок определяется температурно-временными условиями процесса микролегирования в зависимости от физико-химической природы образующихся при этом инородных частиц.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ВОПРОСОВ ПРИКЛАДНОГО ХАРАКТЕРА

За последнее время в производстве отливок из серого чугуна наметилась определенная тенденция перехода на тонкостенное и кокильное литье наряду с расширением применения легированных чугунов. При этом зачастую в отливках наблюдается появление аномальных структур и снижение механических свойств ввиду значительного переохлаждения жидкой фазы эвтектического состава при первичной кристаллизации чугунов. Последнее обусловлено ускоренным охлаждением отливок и наличием в составе чугуна карбидообразующих элементов. В связи с этим в работе исследовано влияние скорости охлаждения на эффект микролегирования серого чугуна, а также разработаны оптимальные технологические режимы микролегирования антифрикционных легированных чугунов при изготовлении быстроохлаждаемых отливок.

В первой части этих исследований чугун марки СЧ21-40 подвергался микролегированию по методике, описанной в предыдущей главе. При этом в сырые формы в горизонтальном положении отливались ступенчатые плиты с толщиной ступенек 6, 12 и 25 мм. Такая комбинированная отливка позволяет с наибольшей достоверностью оценить влияние скорости охлаждения, поскольку обеспечивает идентичные

условия по остальным переменным факторам. Ступеньки разрезались на бруски шириной 25 мм, которые использовались для определения твердости и предела прочности при изгибе. Кроме того, оценивалось число эвтектических зерен и длина графитных включений.

При использовании присадки ферроцерия прослеживается определенная тенденция к повышению прочности чугуна с ростом скорости охлаждения в результате образования прочного каркаса из мелких аустенитных дендритов наряду с высокодисперсной эвтектикой при равномерном неориентированном распределении мелких включений графита. Вместе с тем в структуре тонкостенных плит (6 мм) наблюдается появление незначительного количества структурно свободного цементита, что вызывает повышение твердости. Использование присадок ферроцерия целесообразно для быстроохлаждаемых отливок из серого чугуна с толщиной стенок от 6 до 12 мм. При этом обеспечивается резкое повышение прочности чугуна без значительного изменения твердости.

При микролегировании алюминием увеличение скорости охлаждения отливок приводит к снижению прочности чугуна, поскольку повышается вероятность появления междендритного графита под действием присадок алюминия. При этом закономерно возрастает твердость как следствие облегчения условий образования карбидных фаз. Следовательно, присадки алюминия наиболее эффективны при изготовлении толстостенных чугунных отливок. При этом обеспечивается заметное повышение прочности и некоторое увеличение твердости чугуна.

Присадки графита вызывают резкое увеличение прочности чугуна при незначительном изменении твердости. Причем в толстых и средних сечениях прочность оказывается гораздо выше, чем в тонких. Тем не менее, учитывая высокую эффективность присадок графита в отношении устранения отбела, его можно рекомендовать и для тонкостенного чугунного литья. При этом также обеспечивается повышение прочности чугуна в условиях низких температур процесса микролегирования.

Для присадок ферросилиция влияние скорости охлаждения на механические свойства чугуна проявляется настолько слабо, что им практически можно пренебречь. Тем не менее, улавливается некоторая тенденция к ослаблению упрочняющего эффекта с увеличением скорости охлаждения.

Обработка чугуна комплексной присадкой, содержащей цирконий, церий, кальций и кремний, при установленной оптимальной температуре одинаково эффективна для всех сечений чугунных отливок. При этом обеспечивается значительное повышение прочности без заметного изме-

нения твердости наряду с отмеченным выше явлением резкого снижения склонности чугуна к отбелу.

Таким образом, эффективность процесса микролегирования в значительной мере зависит от скорости охлаждения чугунных отливок. Причем характер влияния скорости охлаждения на изменение изучаемых свойств микролегированного чугуна определяется типом присадок.

Специфика состава легированных чугунов вызывает определенные трудности в отношении получения качественного литья с заданной структурой и механическими свойствами.

В настоящей работе, выполненной по заказу Минского филиала НИИГАвтопром, исследовалась возможность получения качественных отливок гильз автомобильных цилиндров из низколегированного (марганцем и медью) серого чугуна с заданной твердостью (230+250 НВ) и без отбела при литье в металлические водоохлаждаемые тонкооблицованные формы. При этом предусматривалась электроплавка чугуна в индукционных печах.

В качестве исходного использовался серый чугун ваграночной плавки, который в дальнейшем дошихтовывался до требуемых концентраций по меди (1,4%) и марганцу (0,78%). Плавка чугуна производилась в силитовой печи, в графито-шамотном тигле емкостью 10 кг. Температуры перегрева и заливки во всех случаях выдерживались постоянными - 1500 и 1300°C соответственно. Присадки вводились при определенных контролируемых температурах.

С целью создания интенсивного направленного теплоотвода, имитирующего реальные условия охлаждения, чугун заливали в сухие песчаные формы со сквозной щелью, установленные на массивные стальные плиты с полированной поверхностью. В изломе исследуемых образцов измерялась глубина отбела от охлаждаемого торца. Твердость образцов определялась на разном удалении от отбеленного слоя с интервалом 5 мм.

Предварительно было изучено влияние марганца и меди как легирующих элементов на структуру и свойства исходного чугуна. Легирование марганцем способствует значительному увеличению отбела (почти в 1,5 раза) и снижению твердости. Легирование медью приводит к противоположным результатам: отбел уменьшается почти в 1,5 раза, а твердость резко возрастает. Совместное легирование марганцем и медью способствует некоторому снижению отбела, однако твердость при этом достигает высоких значений. Для получения необходимых характеристик этот чугун дополнительно обрабатывался графитизирующи-

ми присадками. В качестве последних использовались алюминий, черный графит и ферроцерий, высокая эффективность которых установлена предыдущими исследованиями, и их комбинации.

Наилучшие результаты в отношении снижения отбела (примерно в 2,7 раза) получены при использовании комбинированной присадки: (0,1% FeSe + 0,05% Al) при 1500°C с последующей добавкой 0,1% графита при 1350°C. Твердость при этом находится в требуемых пределах по всему сечению образца. Так же эффективно снижает отбел двойная присадка: 0,1% ферроцерия при 1500°C с последующей добавкой алюминия при 1350°C. Однако при этом, как и при всех остальных вариантах, твердость чугуна превышает требуемые значения.

Изготовление опытной партии отливок гильз цилиндров на оборудовании заказчика с обработкой жидкого чугуна присадками по разработанному технологическому варианту показало отличные результаты. В отливках полностью отсутствовал отбел. Твердость по сечению всех отливок была постоянной и составляла 235-241 НВ. Излом - серый, мелкозернистый, плотный. Структура чугуна перлитная с равномерно расположенными включениями графита.

В настоящее время разработанная технология микролегирования применяется на Житомирском заводе "Автозапчасть" при изготовлении отливок гильз цилиндров из низколегированного чугуна в постоянные формы.

Использование результатов проведенных исследований позволило решить следующую задачу по просьбе Воронежского механического завода. В условиях чугунолитейного цеха ВМЗ из легированного чугуна марки Х1В, выплаваемого дуплекс-процессом, отливаются маслоты для поршневых колец в центробежные металлические изложницы. Ввиду значительного легирования хромом, марганцем, вольфрамом и высоких скоростей охлаждения отливок в структуре чугуна обычно наблюдается междендритный графит и скопления тройной фосфидной эвтектики. С целью устранения несоответствия микроструктуры чугуна требованиям эталонов в чугунолитейном цехе ВМЗ была отлита опытная партия отливок с использованием микролегирующих присадок. При этом не допускалось снижение твердости чугуна против оговоренной техническими условиями (255-302 НВ).

К положительному результату привела совместная присадка сурьмы с черным графитом. Хорошие результаты были получены также при совместной присадке сурьмы с медью. В обоих случаях наблюдалась полная ликвидация междендритного графита и равномерное распределение (на-

ряду с уменьшением количества) фосфидной эвтектики в структуре чугуна. Твердость чугуна также соответствовала требованиям технических условий.

Для промышленного использования результатов проведенного исследования в условиях чугунолитейного цеха ВМЗ было рекомендовано повышение содержания меди в чугуне марки ХТВ до верхних допустимых пределов и ковшевая обработка расплава совместной присадкой сурьмы и графита.

ВЫВОДЫ

1. Процесс микролегирования оказывает существенное влияние на параметры и кинетику первичной кристаллизации, структуру и свойства высокоуглеродистых сплавов железа в зависимости от вида вносимых в чугун микродобавок.

2. Небольшие добавки алюминия и церия, облегчающие процесс зарождения и роста графитных включений, вызывают увеличение температуры и сокращение продолжительности кристаллизации эвтектики чугуна. Присадки висмута и повышенные добавки церия приводят к противоположному эффекту. Добавки сурьмы и серы, не оказывающие заметного влияния на рост графитных включений, не приводят к существенному изменению продолжительности эвтектического превращения, но вызывают значительное снижение температуры кристаллизации эвтектики в результате торможения роста аустенитной фазы.

3. Сравнительный анализ действия микродобавок на кристаллизацию обычного чугуна и чистого сплава Fe-C-Si, выплавленного в атмосфере аргона, показал, что графитизирующее действие присадок обусловлено их химической активностью и способностью образовывать тугоплавкие частицы.

4. Распределение графитных включений в высокоуглеродистых сплавах железа определяется влиянием присадок как на величину переохлаждения, так и на характер кристаллизации первичного аустенита. Висмут вызывает появление междендритного графита в результате сильного переохлаждения жидкой фазы, алюминий — ввиду интенсификации дендритов первичного аустенита. Сера устраняет опасность образования междендритного графита, несмотря на переохлаждение, вследствие торможения роста дендритов первичного аустенита.

5. Изменение структуры и свойств чугуна под действием графитизирующих присадок определяется температурно-временными условиями процесса микролегирования в зависимости от вида добавок. Каждому

виду добавки соответствует определенная оптимальная температура ее ввода: для графита, алюминия, ферросилиция — 1340-1400°C; для силикокальция — 1400°C; для ферроцерия — 1600°C и для комплексной присадки (с цирконием) — 1600°C. Действие присадок графита слабо зависит от температурного фактора в отличие от других графитизирующих добавок.

6. Снижение эффекта микролегирования при изотермической выдержке жидкого чугуна в меньшей степени проявляется при использовании присадок графита, алюминия и ферросилиция. При низкотемпературном микролегировании алюминием и ферроцерием обнаружена экстремальная зависимость изменения структуры и свойств чугуна от выдержки микролегированного жидкого чугуна.

7. Исследование кинетики графитизации при первичной кристаллизации с использованием чистых материалов показало, что степень и характер действия графитизирующих присадок как функция температуры и времени обусловлены физико-химической природой образующихся в чугуне тугоплавких соединений.

8. Видом присадок определяется характер влияния скорости охлаждения на изменение механических свойств микролегированного чугуна. Ферроцерий следует рекомендовать для производства тонкостенного литья, присадки графита и алюминия — для средних и толстых стенок, ферросилиций — для толстостенных отливок. Комплексная присадка эффективна для разностенного литья.

9. Исследованные графитизирующие присадки по степени их влияния на снижение отбела и повышение прочности серого чугуна можно расположить в следующий убывающий ряд: ферроцерий, графит, комплексная присадка, алюминий, силикокальций, ферросилиций. Соблюдение установленного технологического режима микролегирования позволяет без дополнительных затрат на 25-30% повысить прочность и в 5-6 раз уменьшить склонность чугуна к отбелу без существенного изменения твердости.

10. Результаты исследований дают возможность управлять структурой и свойствами быстроохлаждаемых отливок из легированных чугунов, что подтверждается производственными испытаниями на Воронежском механическом заводе и в Минском филиале НИИГАвтопром, а также промышленным использованием разработанного технологического процесса микролегирования на Житомирском заводе "Втозапчасть".

Основные результаты диссертации опубликованы автором в следующих работах:

1. Изучение влияния микролегирования на кристаллизацию чугуна с помощью термического анализа. Сб. "Проблемы металловедения и прогрессивная технология термической обработки". Минск, 1968 (соавторы Д.Н. Худокормов, О.С. Комаров).
2. Взаимосвязь параметров кристаллизации чугуна. Сб. "Физико-металлургические основы литейных сплавов". Запорожье, 1969 (соавторы Д.Н. Худокормов, О.С. Комаров).
3. Влияние микролегирующих добавок на кристаллизацию эвтектики серого чугуна. Сб. "Прогрессивная технология литейного производства". Горький, 1969 (соавторы Д.Н. Худокормов, О.С. Комаров).
4. Сера и церий в чугуне. "Промышленность Белоруссии", 1969, № 10 (соавторы Д.Н. Худокормов, О.С. Комаров).
5. К вопросу о кристаллизации чугуна. "Литейное производство", 1970, № 2 (соавтор О.С. Комаров).
6. Комплексное микролегирование серого чугуна. "Промышленность Белоруссии", 1970, № 7 (соавторы Д.Н. Худокормов, В.Р. Ровкач, В.К. Винокуров).
7. Влияние условий ввода присадок на эффект микролегирования серого чугуна. Сб. "Новое в литейном производстве", Минск, 1970 (соавтор Д.Н. Худокормов).

Материалы диссертации доложены:

1. На республиканской научно-методической конференции по механико-технологическим специальностям, Минск, октябрь, 1967.
2. На семинаре "Современные достижения в производстве чугунного литья", Ленинград, сентябрь, 1968.
3. На второй республиканской конференции по металловедению и термической обработке, Минск, октябрь, 1968.
4. На второй областной научно-технической конференции "Физико-металлургические основы литейных сплавов", Запорожье, ноябрь, 1968.
5. На XXIV Всесоюзной конференции литейщиков, Горький, май, 1969.
6. На научно-техническом семинаре "Повышение качества чугуна, надежность и долговечность чугунных деталей", Москва, ноябрь, 1969.
7. На совещании "Технология и оборудование для получения отливок в кокиль", Москва, февраль, 1970.
8. На республиканской конференции "Новое в литейном производстве", Минск, ноябрь, 1970.
9. На XXIV, XXV, XXVI, XXVII научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава БПИ, Минск, 1968-1971 г.г.

АТ 03658 сдано в печать 1. XI. 71г

Подписано к печати 29. X. 71г

Формат 60 x 84 1/16 поч. лист 13

Усл. печ. л. 12 Учетн. изд. л. 11

Тир. 180 Зак. 123 Цена

Отпечатано на ротатристе фундамент.

библиотеки им. Якуба Коласа АН БССР