

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ УПРАВЛЕНИЯ СТРУКТУРНОЙ НАСЛЕДСТВЕННОСТЬЮ ЧУГУННЫХ ОТЛИВОК.

А. Г. Панов

ООО "Исследовательский центр Модификатор", Набережночелнинский институт (филиал) ФГАОУ ВО КФУ, (пр-т. Вахитова, д.46/93 кв. 131, г. Набережные Челны, 423816, Россия) panov.ag@mail.ru

Аннотация. В статье представлены современные данные о явлении структурной наследственности чугуновых отливок. Показано, что благодаря росту требований к свойствам чугуна в отливках и одновременному снижению доли чушкового чугуна в шихте снизилась управляемость процессом структурообразования чугуна. Для решения проблемы предложено осуществить возврат к использованию чушкового чугуна, но имеющего регламентированную структуру. Для получения такого чугуна предложено воспользоваться опытом обработки чугуновых расплавов в вагранках БСК-модификаторами, нейтрализующими негативную структурную наследственность чугуна.

Ключевые слова: чушковый чугун, отливка, нейтрализация структурной наследственности, БСК-модификатор.

Abstract. Modern data on the phenomenon of structural heredity of cast-iron castings are provided in article. It is shown that due to increase of requirements to properties of cast iron in castings and simultaneous reduction of share of cast iron in charge, controllability of process of cast iron structuring is reduced. In order to solve the problem, it is proposed to return to the use of the pig-iron having a regulated structure. In order to obtain such pig-iron, it is proposed to take advantage of the experience of processing cast iron melts in cupolas by BSC-modifiers neutralizing negative structural heredity of cast iron.

Keywords: pig-iron, casting, structural heredity neutralization, BSC-modifier.

Явление структурной наследственности чугуновых отливок.

Чугунные заготовки в настоящее время широко применяются для изготовления различных промышленных изделий, являются основными среди литых заготовок и, как отмечено в работе специализированной конференции, посвящённой рассматриваемой тематике [1], они ещё долгие годы будут иметь лидирующую роль в машиностроении и других отраслях, даже несмотря на активно разрабатываемые в последние десятилетия альтернативные материалы. Сохранение лидирующей роли чугунных заготовок происходит благодаря постоянному совершенствованию их физико-механических и других потребительских свойств, причём практически без изменения основных химических элементов в составах чугунов, а за счёт управления их микроструктурой физико-химическими методами [2]. При этом микроструктура современных чугунов весьма и весьма разнообразна. Современное материаловедение рассматривает в структуре чугуна в твёрдом состоянии весьма разнообразные формы свободного углерода (графита пластинчатого, шаровидного, вермикулярного, вырожденного, «чанки», в свою очередь каждого имеющего большое разнообразие, а также форм графита, ещё не имеющих места в современной классификации). Фазы, содержащие растворённый углерод, также весьма разнообразны: феррит (α -, δ -, ϵ -, бейнитный, видманштеттовский, мартенситный), аустенит с широким диапазоном содержания углерода. Фазы, содержащие углерод в химически связанном состоянии – цементит, продукты распада аустенита в виде механической смеси цементита и феррита различной дисперсности, ледебурит (механическая смесь цементита и аустенита, в том числе распавшегося).

Такое разнообразие микроструктур чугуна в твёрдом состоянии обусловлено, прежде всего, широким полиморфизмом железа, кремния и углерода – его основных химических элементов, а также разнообразием случайных и специальных микропримесей [2]. Исключительную роль при этом имеет углерод. Как известно, атомы углерода могут создавать между собой связи sp -, sp^2 -, sp^3 -гибридизации, обеспечивая, как говорят специалисты в области материаловедения углерода, бесконечное разнообразие аллотропных форм углеродных материалов (рис. 1.). На сегодняшний день список открытых форм существования углерода

включает: алмаз, графит, карбин, графен, фуллерен, фуллерит, нанотрубка, астрален, аморфный углерод, лонсдейлит, чаоит и др. Причём многие из них открыты совсем недавно, а достаточно большая часть из них обладает специфической структурой, зависящей от способа приготовления материала и не поддающейся современной классификации.

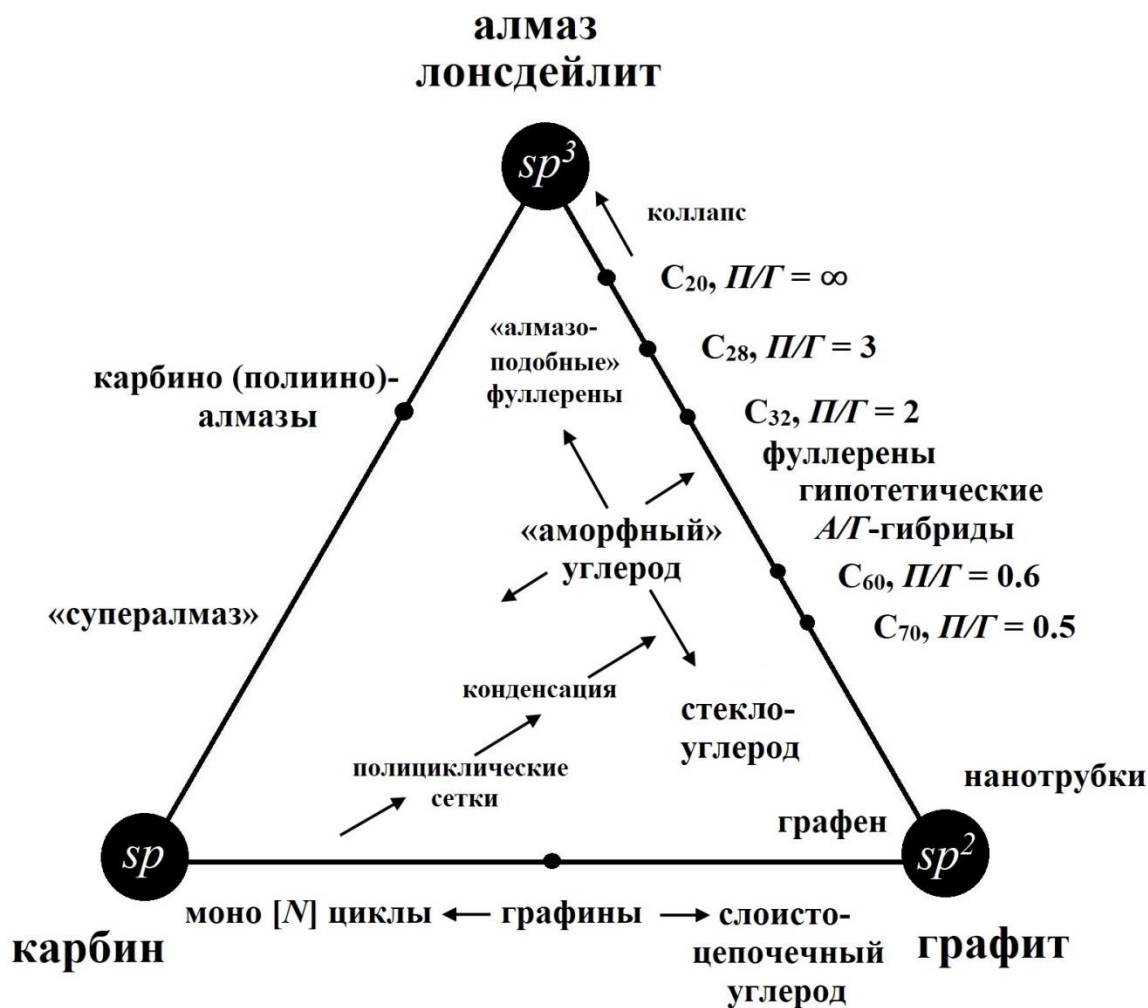


Рис. 1. Классификационная схема аллотропных форм углерода [3].

П/Г - соотношение пента- и гексагонов, А/Г – алмазо-графитные гибриды.

Вопросы объективного описания структурных элементов железо-углеродистых и чугуновых расплавов до сих пор остаются дискуссионными. Однако, несмотря на это, эволюция моделей их строения (табл. 1) на сегодняшний день привела к практически единодушному мнению среди специалистов о том, что в области относительно небольших перегревов расплавов относительно ликвидуса они являются структурно неоднородными, что проявляется на широте значений

структурно чувствительных свойств расплавов одного состава при температурах литья и затвердевания чугунных отливок [4,5].

Таблица 1

Эволюция моделей строения чугунных расплавов [5]

Дата	Модели чугунных расплавов	Авторы
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 в жидком чугуне 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 чугуна на основе углеродных комплексов, образующихся в результате поэтапной полимеризации углерода в бесконечные иерархические структуры	Жуков А.А., Давыдов С.В.
2007	В расплаве синтетического чугуна предполагается наличие δ-фазы, γ-фазы, L _δ , L _γ ,	Кимстач Г.М.
2007	Субмикрорегетерогенный расплав чугуна с ЭСР типа Fe _x C, где x~3	Барышев Е.Е.
2007	Три эвтектических (L _ц (цементитная), L _г (графитовая) и ¹ L _γ , один монотектический (L _м (Fe ₃ C)) расплав 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, 2012	Двухфазная дисперсная система из 2%-го раствора углерода в γ-Fe и цементита. Свободный графит неустойчив.	Залкин В.М., Крапошин В.С.
2012	Нестабильная аустенитно-цементитная и аустенитно-графитная дисперсные системы с большим временем живучести.	Сильман Г.И., Макаренко К.В.

В связи с исключительным многообразием и усложнением требований к строению чугуна в отливках, а также резким сокращением в последние десятилетия в составе шихты относительно стабильных по строению доменных чушковых передельных и литейных чугунов возросли проблемы управления структурой чугунных изделий, в результате чего чугунолитейщикам в своей практике приходится периодически сталкиваться с «непонятно откуда приходящими и также непонятно по каким причинам уходящими» дефектами структуры, чаще всего такими как «отбел», усадочная раковина, усадочная пористость, рыхлота, а иногда

и графитовая пористость, спелевой графит и др. Такая ситуация, как оказалось, обусловлена явлением структурной наследственности (ЯСН) литых сплавов, сутью которого является наследственная связь микроструктуры и определяемых ею различных свойств конечного изделия с микроструктурами исходных основных и вспомогательных шихтовых материалов [6,7]. Причём некоторые дефекты микроструктуры («отбел», графитовая пористость и др.) благодаря этому явлению формируются «напрямую по микроструктурной связи», а некоторые дефекты микроструктуры и дефекты макроструктуры (спаи, усадочные раковины, рыхлоты, усадочная пористость, неоднородность, ликвация, газовая пористость и др.) формируются опосредованно через влияние на процессы кристаллизации отливок структурно-чувствительных свойств чугунных расплавов (табл. 2).

Таблица 2.

Свойства расплава, определяющие дефекты структуры отливок

Виды дефектов	Модели расчёта процессов	Свойства*
Недоливы, спай. Усадочная пористость. Неоднородность кристаллического строения.	<ul style="list-style-type: none"> • теплогидродинамика, • затвердевание. 	λ, c, ρ, ν
Пригар. Газоусадочная пористость.	<ul style="list-style-type: none"> • теплогидродинамика, • затвердевание, • фильтрация. 	λ, c, ρ, ν
Зональная и дендритная ликвация.	<ul style="list-style-type: none"> • теплогидродинамика, • затвердевание, • фильтрация • массоперенос 	λ, c, ρ, ν, D
Газовая пористость. Неметаллические включения.	<ul style="list-style-type: none"> • гидродинамика (флотация) 	ρ, ν

* Структурно-чувствительные физические свойства: λ – теплопроводность, c – удельная теплоёмкость, ρ – плотность, ν – кинематическая вязкость, D – коэффициент диффузии.

Опыт нейтрализации наследственных структур при изготовлении чугунных отливок.

В соответствии с основными закономерностями ЯСН процесс получения требуемой конечной микроструктуры начинается с первоначальной «закладки» оп-

тимальных регламентированных микроструктур исходных материалов и их последующих передачи и трансформации (модифицирования, в том числе нейтрализации негативных структур) в литею заготовку посредством проведения различных металлургических операций. С развитием понимания ЯСН в литейном производстве в настоящее время уже достаточно прочно в повседневную практику на подавляющем большинстве предприятий вошла операция графитизирующего и сфероидизирующего модифицирования [2], в ряде случаев обеспечивающая необходимую структуру и свойства чугуновых отливок. Однако при изготовлении особо ответственных изделий этого модифицирования оказалось недостаточно для предотвращения ранее указанных дефектов, особенно кромочного «отбела», усадочной пористости, графитовой пористости и др.

Как уже упоминалось выше, в последнее время произошли принципиальные изменения в качестве основных шихтовых материалов отечественного чугунолитейного производства. Резко увеличилась доля синтетического чугуна, выплавляемого с применением разнообразного стального лома и науглероживателей сильно разнообразного качества. В соответствии с закономерностями ЯСН это привело к снижению управляемости процессами структурообразования чугуновых отливок и к росту их дефектности. Таким образом возникла необходимость нивелирования снижения качества шихты нейтрализацией в чугуновых расплавах практически неуправляемых унаследованных из шихты структур технологическими средствами до проведения уже традиционных операций графитизирующего и сфероидизирующего модифицирования [8].

Одним из решений указанной проблемы является активно развивающаяся в последние два десятилетия *обработка чугуновых расплавов рафинирующе-модифицирующими материалами-модификаторами на основе барий-стронциевых карбонатов* (БСК, торговая марка L-CAST™, компания ЗАО МТП, г. Иркутск) [9]. БСК-модификаторы имеют природное происхождение и являются по своей природе комплексными физико-химическими соединениями, включающими в качестве основных рабочих компонентов карбонаты бария и стронция, а также в

качестве вспомогательных компонентов – карбонаты кальция и в незначительных количествах карбонаты натрия и калия. Попадая в расплав чугуна карбонаты бария и стронция, в отличие от карбонатов остальных элементов, не сразу начинают разлагаться, а проходят предварительное расплавление при температурах порядка 1000 °С. Разложение же карбонатов бария и стронция происходит позже и в достаточно широком диапазоне температур порядка 1100...1400 °С. Таким образом аналогично операции кипения стальных расплавов организуется «химическое кипение» чугунного расплава, при котором разрываются межатомные связи унаследованных из шихты структур, т.е. нейтрализуется структурная наследственность. Эффективность нейтрализации так же, как и при кипении стальных расплавов, обеспечивается плавностью образования большого количества небольших пузырьков $\{CO+CO_2\}$ [9].

Новую технологическую операцию в настоящее время уже успешно применяют для повышения стабильности результатов графитизирующего и сфероидизирующего модифицирования, а также для увеличения жидкотекучести расплавов, обеспечивающих повышение однородности структуры и свойств одновременно с уменьшением поверхностных и объёмных макродефектов отливок, несколько десятков отечественных предприятий, в том числе такие ведущие литейные производства машиностроения как КАМАЗа и АВТОВАЗа. Дополнительно к указанным эффектам оксиды щелочноземельных металлов, высвобождающиеся при разложении карбонатов, значительно разжижают шлаки при печной обработке, активируя диффузионные процессы. Технология используется в различных вариантах в зависимости от условий производства в виде ковшевой или печной обработки. Уже получен большой практический опыт печной обработки в индукционных печах, дуговых печах и вагранках [2].

О необходимости расширения производства и применения доменного литейного чугуна с регламентированной микроструктурой.

Несмотря на технический успех решения нейтрализации негативной структурной наследственности чугунных расплавов, использование некачественной

шихты чугунолитейными производствами сохраняет ряд недостатков организационных (затягивание времени плавки и потеря производительности плавильного агрегата), экологических (повышенное образование шлака и дыма) и коммерческих (необходимость дополнительного контроля качества расплава, повышенный износ футеровки, расход энергоносителей, амортизация оборудования и др.). Поэтому для повышения стабильности литейного процесса и снижения указанных недостатков представляется целесообразным осуществить возврат литейного производства от работы на разнообразных ломах и науглероживателях к работе на доменных чушковых чугунах или паспортной шихтовой заготовке (ПШЗ). А, учитывая значительное разнообразие структур так называемого возврата собственного производства (ВСП), включающего отбелённый скрап, обогащённые ликватами прибыли, обогащённые различными дефектами бракованные отливки и т.п., его также исключить из шихты литейного производства, а переплавлять на паспортную шихтовую заготовку.

В то же время, из практики литейного производства известно, что традиционный доменный чушковый чугун не лишён микроструктурных недостатков и, по мнению авторов [10], «по своим свойствам чушковые чугуны доменной плавки вообще малопригодны для литейного производства» именно благодаря хаосу в микроструктуре, а также в микропримесях чугунных чушек. В этой связи для доменного производства представляют интерес результаты применения БСК для печной обработки чугунных расплавов в вагранках, имеющих ряд аналогий в протекающих в них металлургических процессах. В работе [9] исследовали влияние БСК-2 (L-CAST 5.1, фракция 40 ... 70 мм) на ход плавки и характеристики качества чугуна марки СЧ25, получаемого в вагранке производительностью 3,5 т из 100% чугунного лома. БСК подавался в калошу совместно с коксом в количестве порядка 1% от металлической шихты. Исследование однородности механических свойств проводили на стандартных заготовках образцов диаметром 30 мм и длиной 300 мм по ГОСТ 24648. Испытание на растяжение проводили на образцах чертёж №1 ГОСТ 24648 с рабочей частью диаметром $18,2 \pm 0,5$ мм (тол-

стый образец). После разрыва этих образцов из верхних и нижних половинок вытаскивали образцы №6 ГОСТ 1497 с рабочей частью диаметром $10,0 \pm 0,1$ мм (верх и низ тонкой сердцевин) и проводили повторные испытания. Твёрдость измеряли методом Бринелля в центре специально отобранных от литой пробы цилиндрах высотой 20...25 мм и диаметром 20...25 мм. Результаты измерений в виде диаграммы представлены на рис. 2.

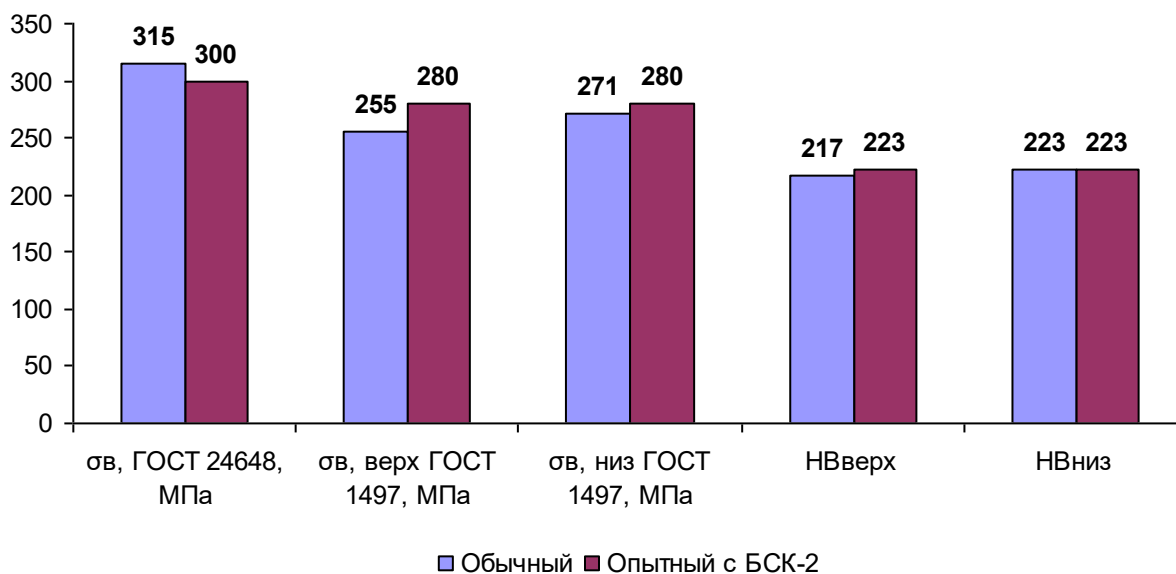


Рис. 2. Сравнение механических свойств стандартного и обработанного БСК ваграночного чугуна

Как следует из данных рис. 2, стандартный металл (несмотря на более низкое содержание углерода на 0,07% и более высокое содержание хрома на 0,07% [9]) показал незначительно более высокий результат только по прочности на толстом образце и оказался значительно менее прочным в сердцевине, особенно в верхней её части, как по сравнению со «средней прочностью» себя же на толстом образце, так и по сравнению с сердцевиной обработанного БСК чугуна. Такое поведение объясняется высокой ликвацией чугуна, связанной с более высокой структурной неоднородностью стандартного расплава, в результате которой более прочный и твёрдый чугун находится на периферии заготовки образца, особенно в области литейной корки и менее прочный – в середине и, особенно, се-

редине верхней части образца, кристаллизирующейся в последнюю очередь. В обработанном БСК расплаве наблюдается гораздо более высокая однородность как прочности, так и твёрдости как по высоте, так и по диаметру толстого образца.

Применение БСК способствовало также «более мягкому» ходу плавки, более высокой жидкотекучести как чугунного расплава, так и шлакового расплава. Выявленные в работе технические эффекты могут быть полезны в доменном процессе. При этом представляет интерес изучить влияние БСК на параметры процесса и качество чугуна доменной плавки при подаче его как в завалку совместно с коксом, так и в виде агломерата. При этом в агломерате БСК-модификатор в качестве добавки к основной шихте может проявить дополнительную функцию эффективного связующего уже при температурах порядка 1000 °С с соответствующей экономией энергоносителей.

Заключение

Чугун – уникальный материал, имеющий огромный потенциал потребительских свойств благодаря многообразию возможностей его структурного состояния, служит человечеству и будет служить ему ещё долго. Однако в новейшей отечественной индустриальной истории в последние десятилетия возросла проблема надёжного управления структурой чугунных литых заготовок из-за перехода с чушкового доменного чугуна на стальные лома и науглероживатели, которые, благодаря явлению структурной наследственности, при получении чугунных расплавов формируют их случайное непредсказуемое структурное состояние.

Частично решить проблему удалось активно развивающейся в чугунолитейном производстве последние два десятилетия нейтрализацией негативной структурной наследственности обработкой расплавов БСК-модификаторами природного происхождения на основе карбонатов бария и стронция, расплавляющимися до разложения и разлагающимися в чугунных расплавах в области их технологических температур с плавным образованием большого количества пузырьков $\{CO+CO_2\}$ малых размеров.

В то же время, для повышения эффективности и конкурентоспособности отечественных чугунолитейных производств представляется целесообразным осуществить возврат на использование в качестве основной шихты доменных литейных чугунов, причём на новом уровне их качества, а именно – с регламентированной с учётом явления структурной наследственности микроструктур чушек или паспортных шихтовых заготовок. Для управления микроструктурой чушкового чугуна нового поколения без увеличения его себестоимости, а с прогнозом даже её снижения за счёт снижения себестоимости агломерата и увеличения производительности доменных печей, предлагается исследовать опыт применения БСК-модификаторов в вагранках, имеющих процессы выплавки чугуна, аналогичные доменным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Наука и технологии модифицирования чугуна: тезисы докладов МНТК (Набережные Челны, 15–19 октября 2018 г.) / под ред. А.Г. Панова. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2018. – 105 с.
2. Панов А.Г. Стабильное модифицирование высокопрочных чугунов. Метод, модификаторы, технологии // LAP LAMBERT Academic Publishing. – Saarbrücken, Deutschland, 2013. – 342 с.
3. Хайманн Р.Б. Аллотропия углерода. Хайманн Р.Б., Евсюков С.Е. // Природа. - 2003, № 8. - с. 66.
4. Панов А.Г., Мухаметзянова Г.Ф. О строении чугуновых расплавов // М: Металлургия Машиностроения. 2014, №5, С. 6-12.
5. Панов А.Г., Цепелев В.С., Конашков В.В. Исследование возможности повышения качества центробежнолитых чугуновых заготовок обработкой расплавов карбонатами ШЗМ // М: Известия Высших Учебных Заведений. Чёрная Металлургия, 2016, № 59(1). – С. 43-48.
6. Никитин, В.И. Наследственность в литых сплавах / В.И. Никитин, К.В. Никитин. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение-1, 2005. – 476 с.
7. Панов А.Г. Роль и место модифицирования расплавов чугунов с точки

зрения наследственности сплавов // М: Metallургия Машиностроения, 2006, № 5. – С. 23-27.

8. Панов А.Г., Фарисов Р.Д. Особенности технологии получения машиностроительных отливок переплавом стружки СЧ и ВЧШГ // М: Литейщик России, 2008, № 8. – с. 32-35.

9. Панов А.Г., Чернявский М.С., Пимнев Д.Ю., Корниенко А.Э. Новые возможности подготовки расплавов чугунов для сфероидизирующей обработки // М: Литейщик России, 2010, № 12. – С. 40-42.

10. Курганов В.А., Третьяк А.А. Производство доменных конструкционных чугунов литейного класса с заданными наследственными свойствами, воспроизводимыми в готовых отливках // Наука и технологии модифицирования чугуна: тезисы докладов МНТК (Набережные Челны, 15–19 октября 2018 г.) / под ред. А.Г. Панова. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2018. – С. 79-80.