

**Б. Г. Зеленый, В. Б. Бубликов, А. А. Ясинский,  
Л. А. Зеленая**

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

## **ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ СОХРАНЕНИЯ ЭФФЕКТА СФЕРОИДИЗИРУЮЩЕГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ В ЧУГУНЕ**

*Исследовано влияние модификаторов (ЖКМК2Р, ФСМг7, Ni-Mg и др.) на длительность сохранения их сфероидизирующего эффекта в процессе выдержки и разливки модифицированного чугуна. Скорость удаления магния из расплава изменяется в процессе выдержки и определяется составом модификатора, степенью насыщения чугуна магнием при модифицирующей обработке. Более продолжительным сфероидизирующим действием характеризуются модификаторы, содержащие наряду с магнием кальций и РЗМ*

**Ключевые слова:** чугун, модификатор, магний, графит, степень сфероидизации, скорость удаления.

*Досліджено вплив модифікаторів (ЖКМК2Р, ФСМг7, Ni-Mg та інш.) на тривалість зберігання сфероїдируючого ефекту в процесі витримки та розливання модифікованого чавуну. Швидкість вилучення магнію з розплаву змінюється в процесі витримки та визначається складом модифікатора, ступенем насичення чавуну магнієм при модифікуючій обробці. Більш тривалою сфероїдируючою дією характеризуються модифікатори, які мають в своєму складі окрім магнію кальцій та РЗМ.*

**Ключові слова:** чавун, модифікатор, магній, графіт, ступінь сфероїдизації, швидкість вилучення.

*Influence of modifiers (FeSiMgCa2REM, Mg7-FeSi, Ni-Mg et al.) on the duration of saving their spheroidizing effect during modified cast iron holding and casting is researched. Magnesium removal rate from the melt is defined by the modifier composition, cast iron magnesium saturation rate at modifying treatment and it changes during holding. Modifiers that contain calcium and REM along with magnesium are characterized more prolonged spheroidizing action.*

**Keywords:** cast iron, modifier, magnesium, graphite, spheroidizing degree, removal rate.

Эффективность процесса модифицирования жидкого чугуна с целью получения высокой степени сфероидизации графита (ССГ) и требуемой структуры металлической основы является одним из основных факторов, определяющих высокие механические и служебные свойства высокопрочного чугуна в отливках. Кроме металлургических и технологических факторов (тип плавильного агрегата, качество шихтовых материалов, химический состав исходного расплава, температура перегрева, предварительная обработка жидкого чугуна и др.) существенное влияние на эффективность модифицирования оказывают состав и количество (расход) модификатора, длительность сохранения его сфероидизирующего эффекта – от момента ввода в жидкий чугун до заливки литейных форм, что особенно важно при обработке большой массы металла и длительной его разливке. Для большинства модификаторов максимальный эффект сфероидизации графита достигается непосредственно после завершения модифицирующей обработки расплава чугуна. С течением времени он уменьшается и после определенной выдержки модифицированного жидкого чугуна (при открытой поверхности расплава) исчезает. Обработка чугуна в ковше модификаторами, содержащими такие малорастворимые в жидком железе и быстроиспаряющиеся элементы, как магний, церий, лантан, иттрий, кальций и др., а также длительная последующая выдержка модифицированного чугуна в ковше перед разливкой и в процессе разливки приводят к уменьшению остаточного

содержания сфероидизирующих элементов в чугунах и потере модифицирующего (сфероидизирующего графит) эффекта. Опыт производства высокопрочного чугуна показывает, что время разлива 1 т жидкого чугуна, обработанного магнием, Ni-Mg, Cu-Mg, Fe-Si-Mg и другими магниевыми лигатурами, не должно превышать 10-12 мин [1, 2, 3]. Увеличение продолжительности выдержки жидкого чугуна ведет к потере сфероидизирующего действия модификатора в связи с резким уменьшением количества остаточного магния в чугуне. Совместная обработка чугуна магнием и редкоземельными металлами способствует уменьшению темпа удаления магния из чугуна и увеличению длительности сфероидизирующего действия [4]. Для этой цели рекомендуется также применять защитные флюсы [5] и другие меры, предотвращающие интенсивное удаление магния из расплава, или периодически вводить в чугун дополнительные дозы модификатора для поддержания необходимого уровня остаточного магния в чугуне (например, из порошковой проволоки), применять многостадийное модифицирование и др. [2]. Разрабатываются модификаторы и способы обработки чугуна со сроком сфероидизирующего действия 25 мин и более [6, 7]. Во всех случаях, независимо от типа сфероидизирующего модификатора и способа его ввода, необходимо сокращать время от момента ввода модификатора (с целью уменьшения расхода) до заливки чугуна в формы. С этой точки зрения предпочтение следует отдавать «позднему» модифицированию в реакционной камере литейной формы или в струе металла, заливаемого в форму, литниковой чаше и др. Применение рекомендуемых способов во многих случаях производства часто затруднено, технологически и экономически нецелесообразно, так как для обеспечения стабильности процесса модифицирования необходимо соблюдение дополнительных требований к качеству шихтовых материалов, модификаторов, контролю и т. д.

Исследовали продолжительность сохранения сфероидизирующего действия наиболее применяемых в промышленном производстве лигатур – Ni-Mg (12,2 % Mg; 0,5 % Ce), ФСМг7 (7,64 % Mg; 0,2 % РЗМ), ЖКМК2 (7,89 % Mg; 10,3 % Ca), ЖКМК2Р (7,2 % Mg; 9,2 % Ca; 2,59 % РЗМ). За показатель сфероидизирующего действия модификаторов выбрана степень сфероидизации графита (ССГ) в структуре отливок, залитых после различной временной выдержки модифицированного чугуна в ковше без применения защитных флюсов. Плавка исходного чугуна проводилась дуплекс-процессом (вагранка – дуговая электропечь с основной футеровкой) с использованием в шихте жидкого ваграночного чугуна и высечки электротехнической стали. После десульфурации, доводки по химическому составу и перегрева в электропечи до 1450-1480 °С модифицирование расплава осуществлялось в барабанных раздаточных ковшах вместимостью 1,5 т. Расход комплексных модификаторов (ЖКМК2Р, ЖКМК2, ФСМг7) составлял 2,2 % от массы обрабатываемого металла, Ni-Mg-РЗМ и Cu-Mg-лигатур – 1,3-1,5 %, последние вводились совместно с 0,8 % ферросилиция ФС75. Химический состав исходного (до модифицирования) чугуна, в %мас.: 3,2-3,6 С; 1,4-1,8 Si; ≤ 0,5 Mn; < 0,02 S; ≤ 0,1 P; ≤ 0,1 Cr. В реальных условиях производства отливок при выдержке модифицированного жидкого чугуна в ковше происходит непрерывное снижение его температуры, что также влияет на структуру высокопрочного чугуна в отливках.

После завершения процесса модифицирования и выдержки в ковше 1,5 т чугуна в течение 30 мин температура металла снизилась с 1400-1420 до 1280 °С (скорость падения температуры была наибольшей в начале и наименьшей в конце выдержки). В результате изучения изменения формы графитных включений под воздействием этих факторов (времени выдержки и снижения температуры) получены зависимости, представленные на рис. 1. Характерным для всех изучаемых модификаторов является отсутствие пропорциональности между продолжительностью выдержки модифицированного чугуна в жидком состоянии и величиной ССГ, что особенно характерно для отливок сечением более 30 мм.

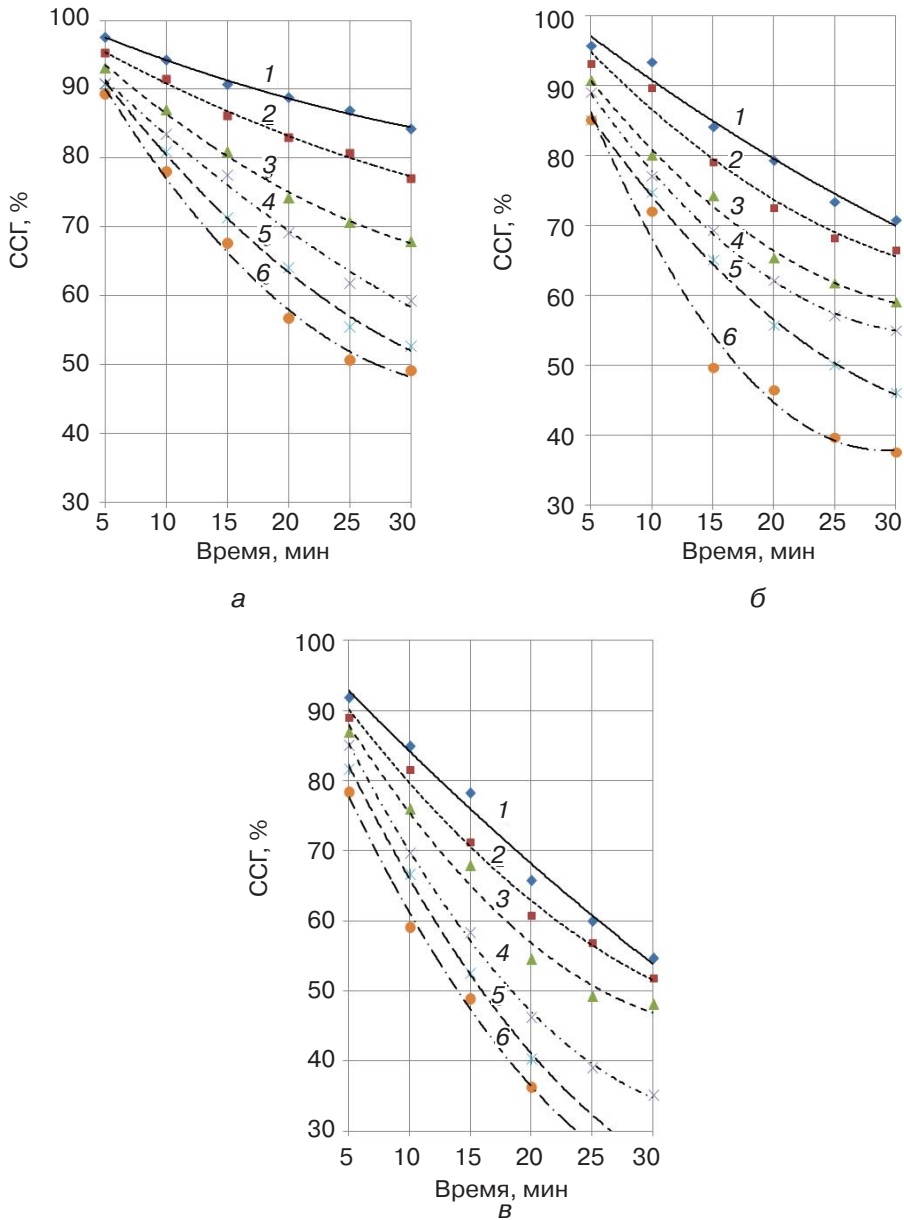


Рис. 1. Влияние продолжительности выдержки модифицированного ЖКМК2Р (а), ФСМг7 (б), Ni-Mg (в) жидкого чугуна в ковше на степень сфероидизации графита (ССГ) в образцах  $\varnothing$ , мм: 10 (1), 20 (2), 30 (3), 60 (4), 90 (5), 120 (6)

Значительное влияние на изменение ССГ в отливках различного сечения оказывает состав применяемого модификатора. Выдержка модифицированного чугуна в ковше в течение 30 мин привела к уменьшению ССГ при применении ЖКМК2Р на 15-40, ФСМг7 – на 20-50, Ni-Mg-лигатуры – на 35-60 % (меньшие значения диаметра для отливки – 10 мм, большие – 120). Комплексный модификатор ЖКМК2Р меньше влияет на ухудшение формы графита в чугуне (при его выдержке в ковше) в сравнении с Ni-Mg-лигатурой, позволяет гарантировать получение шаровидного графита в отливках при более длительном времени разливки модифицированного чугуна (рис. 2). Продолжительность модифицирующего действия ЖКМК2Р в 1,5-2 раза больше, чем Ni-Mg-лигатуры. Сфероидизирующее действие ФСМг7 превышает по продолжительности действие Ni-Mg-лигатуры, но меньшее чем у ЖКМК2Р. Микроструктура чугуна

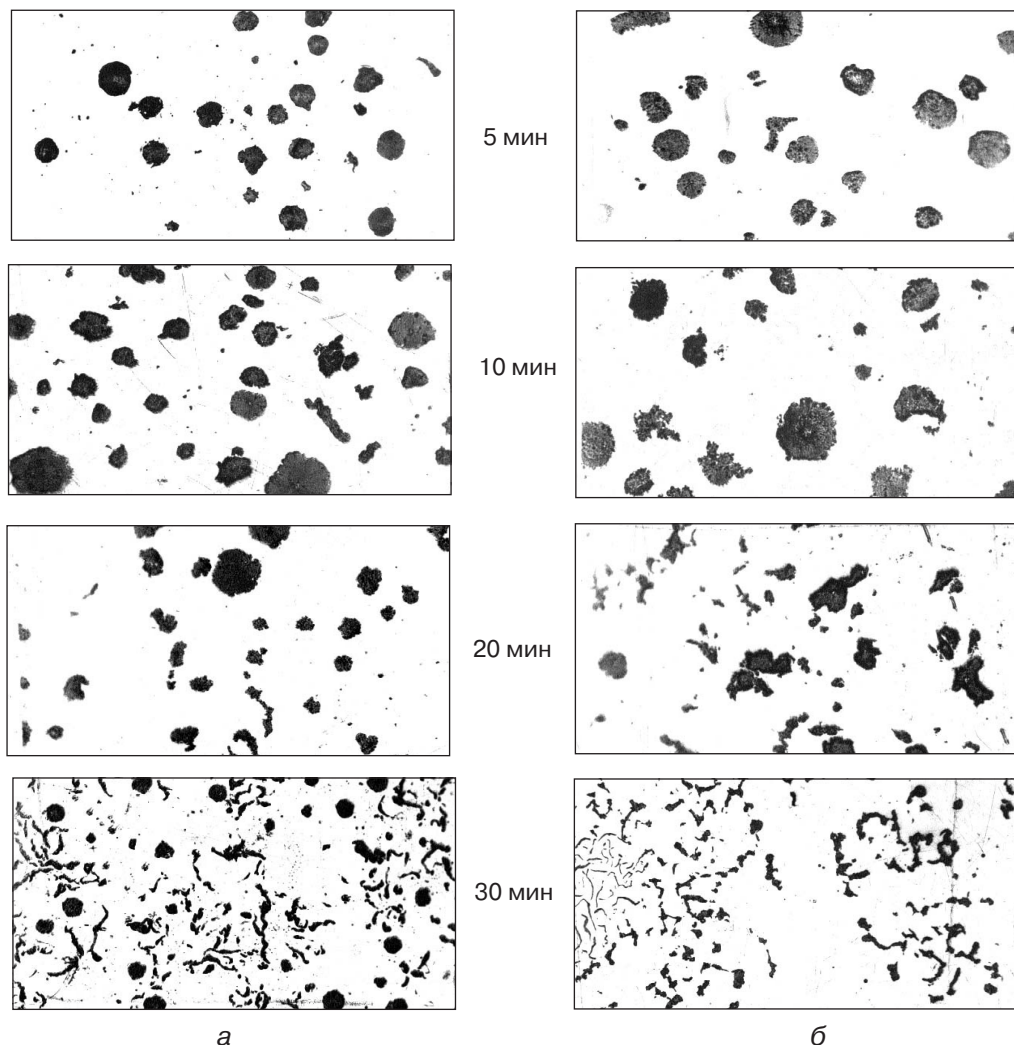


Рис. 2. Влияние времени выдержки в ковше (от 5 до 30 мин) на изменение формы графита в модифицированном ЖКМК-2Р (а) и Ni-Mg (б) чугуне. Сечение отливок 30 мм, X100

в отливках, залитых после 5, 15 и 25 мин выдержки в ковше модифицированного ЖКМК2Р металла показана на рис. 3. При использовании модификатора ФСМг7 (7,64 % Mg) и выдержке жидкого модифицированного чугуна до разливки 15 мин в структуре образцов  $\varnothing$  30 мм наблюдали графит смешанной формы. При увеличении выдержки до 20 мин графит в образцах с таким же сечением – преимущественно компактный и вермикулярный утонченный.

Изменение ССГ в отливках в процессе выдержки жидкого модифицированного металла объясняется, в первую очередь, испарением магния из расплава. Установлено, что скорость удаления магния из расплава зависит от состава применяемого модификатора, первоначальной степени насыщения чугуна магнием (массовой доли  $Mg_{ост}$  в чугуне после обработки) и изменяется в процессе выдержки. Результаты опытов по изучению изменения содержания  $Mg_{ост}$  в модифицированном чугуне в процессе выдержки после обработки его модификаторами в ковше и тигле индукционной печи приведены в таблице. **Ni-Mg-лигатура непосредственно после модифицирования**, как правило, обеспечивает наибольшую степень усвоения Mg чугуном в сравнении с другими модификаторами, но после 10 мин выдержки количество  $Mg_{ост}$  в чугуне, обработанном различными модификаторами, примерно одинаково. Более продолжительная выдержка приводит к значительному уменьшению

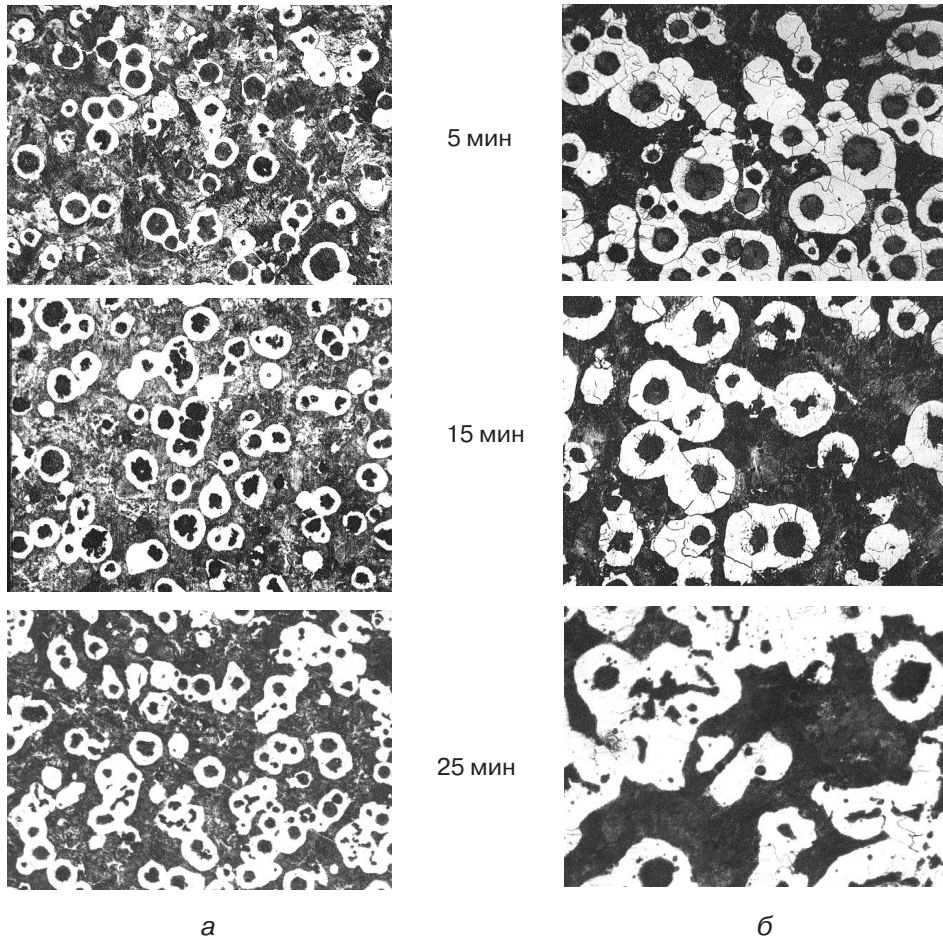


Рис. 3. Влияние времени выдержки модифицированного ЖКМК-2Р чугуна в ковше (от 5 до 25 мин) на микроструктуру отливок с толщиной стенки, мм: 10 мм (а) и 90 мм (б), Х100

**Влияние времени выдержки модифицированного чугуна в ковше и печи на содержание магния ( $Mg_{ост}$ , %мас.)**

Продолжительность выдержки после модифицирования, мин	Марка модификатора									
	Ni-Mg	ФСМг7	ЖКМК2	ЖКМК2Р	Ni-Mg	ФСМг7	ЖКМК2	ЖКМК2Р	Cu-Mg	
	массовая доля $Mg_{ост}$ (%) при обработке в ковше				массовая доля $Mg_{ост}$ (%) при обработке в печи					
исходный	0,081	0,064	0,051	0,061	0,094	0,057	0,064	0,064	0,100	
5	0,052	0,059	0,045	0,057	0,056	0,041	0,053	0,052	0,078	
10	0,043	0,040	0,037	0,045	0,046	0,038	0,035	0,042	0,041	
15	0,031	0,032	0,033	0,041	0,021	0,026	0,033	0,035	0,032	
20	0,020	0,021	0,030	0,040	0,017	0,012	0,031	0,027	0,013	
25	0,010	0,015	0,021	0,032	–	–	–	0,022	–	
30	сл.	–	–	0,020	–	–	–	–	–	

**Примечание:** при обработке в печи модификатор вводился порциями в колокольчике; после 10 мин выдержки модифицированного чугуна в печи производили подогрев расплава; масса металла в ковше 1,5 т, в печи 120 кг; расход модификатора составлял 1,3 % (Ni-Mg; Cu-Mg-лигатуры) и 2,2 % (ЖКМК2Р, ЖКМК2, ФСМг7).

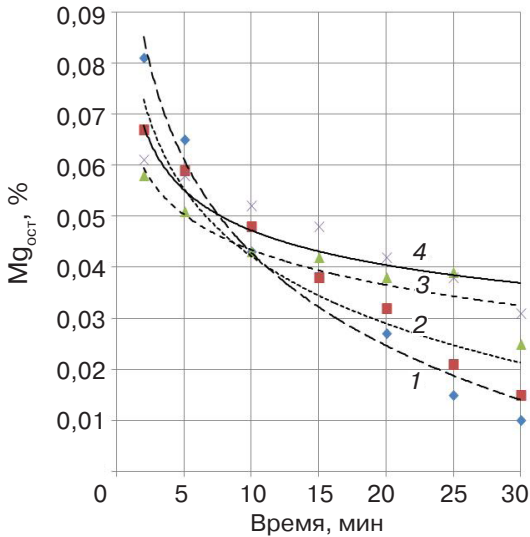


Рис. 4. Изменение содержания  $Mg_{ост}$  в модифицированном лигатурами Ni-Mg (1), ФСМг7 (2), ЖКМК2 (3), ЖКМК2Р (4) чугуна при его выдержке в ковше (масса металла 1,5 т)

$Mg_{ост}$  в чугуне, обработанном Ni-Mg-лигатурой и модификатором ФСМг7. Темп (скорость) удаления магния из модифицированного чугуна наибольший – при обработке Ni-Mg-лигатурой, а наименьший – при обработке ЖКМК2Р (рис. 4). В проведенных опытах средняя скорость удаления магния из модифицированного чугуна (на протяжении 20 мин выдержки в ковше) составляла, в % Mg/мин: при использовании Ni-Mg-лигатуры – 0,0031-0,0039; ФСМг7 – 0,002-0,0022; ЖКМК2 – 0,001-0,0015; ЖКМК2Р – 0,0008-0,00125. Следует отметить, что для всех типов исследованных модификаторов характерным является значительное снижение содержания магния на протяжении 5-10 мин выдержки чугуна после обработки. Причем, чем выше содержание  $Mg_{ост}$  в чугуне после окончания процесса модифицирования (исходное содержание), тем большая скорость уда-

ления магния из чугуна. В чугуне, обработанном Ni-Mg-лигатурой, с исходной массовой долей  $Mg_{ост}$  0,091, 0,081 и 0,072 % скорость уменьшения магния (за 5 мин) составила 0,0102; 0,006 и 0,0052 % Mg/мин соответственно. Использование модификаторов ЖКМК2Р и ФСМг, как правило, обеспечивает при модифицировании в ковше более низкие исходные значения остаточного магния в чугуне, что связано с меньшим усвоением модификатора. В этой связи и скорость удаления магния из чугуна в начале выдержки (5 мин) в 2-5 раз меньше по сравнению с Ni-Mg-лигатурой. При использовании ЖКМК2Р и начальной массовой доли  $Mg_{ост}$  0,064, 0,061 и 0,056 % скорость удаления магния из чугуна составила 0,0024, 0,0008 и 0,001 % Mg/мин соответственно. Аналогичные (близкие по значению) показатели получены и при анализе результатов исследований кинетики удаления магния из чугуна обработанного ФСМг7 и ЖКМК2. Эффективность применения Cu-Mg-лигатур для сфероидизации графита близка по своему действию к Ni-Mg-лигатуре.

Приведенные результаты исследований получены при использовании исходного чугуна с менее 0,02 % мас. серы. При повышенной массовой доле серы в исходном чугуне (до 0,037 %) темп удаления магния из модифицированного металла увеличивается. Однако наблюдается такая же закономерность по влиянию состава применяемых модификаторов. Для чугуна с массовой долей серы 0,037 % скорость удаления магния составляет в случае применения для модифицирования Ni-Mg-лигатуры - 0,0045, ФСМг7 – 0,003 и ЖКМК2Р – 0,002 % Mg/мин.

Эффективность процесса модифицирования доменного чугуна массой 67-72 т комплексными модификаторами ЖКМК (6,0-8,23 % Mg; 9,0-12,0 % Ca; 53,0-55,0 % Si; Fe – ост.) была проверена в условиях Магнитогорского металлургического комбината. Химический состав исходного (до модифицирования) чугуна (%): 4,2-4,4 C; 0,67-0,86 Si; 0,16-0,20 Mn; 0,024-0,032 S; 0,08-0,096 P. Дробленый модификатор (фракция 30-40 мм) в смеси с плавиковым шпатом загружался в разогретый ковш-отстойник и пригружался чугунной решеткой. Модифицирование осуществлялось в процессе перелива доменного чугуна из чугуновозного ковша в ковш-отстойник. Температура при переливе (модифицирования) чугуна – 1380-1400 °С. Длительность активного взаимодействия расплава с модификатором – 5-7 мин, после чего модифицированный чугун выдерживался в ковше-отстойнике до слива в разливочные

стопорные ковши вместимостью 40 т. Общее время от момента модифицирования до окончания разливки чугуна в формы составляло от 2 до 3 часов. Длительность разливки модифицированного металла из одного ковша 18-20 (25) мин. Температура чугуна при выпуске в разливочный ковш составляла 1280-1310 °С, а при заливке в формы 1240-1260. По ходу разливки отбирали пробы и определяли изменения содержания  $Mg_{ост}$  в модифицированном чугуне (рис. 5). Темп удаления магния из модифицированного чугуна в процессе разливки составил не более 0,001 % Mg/мин.

На основании изучения зависимости степени сфероидизации графита от количества остаточного магния в чугуне при ковшевой обработке различными модификаторами определено минимальное содержание  $Mg_{ост}$ , необходимое для обеспечения шаровидной формы графита ( $ССГ \geq 85\%$ ). Для чугуна модифицированного Ni-Mg, Cu-Mg и ФСМг-7-лигатурами остаточная массовая доля магния должно быть  $\geq 0,04\%$  при использовании ЖКМК2Р  $\geq 0,028\%$ . Таким образом, при ковшевом модифицировании более длительным сфероидизирующим действием обладают комплексные модификаторы, содержащие в своем составе наряду с магнием кальций и РЗМ.

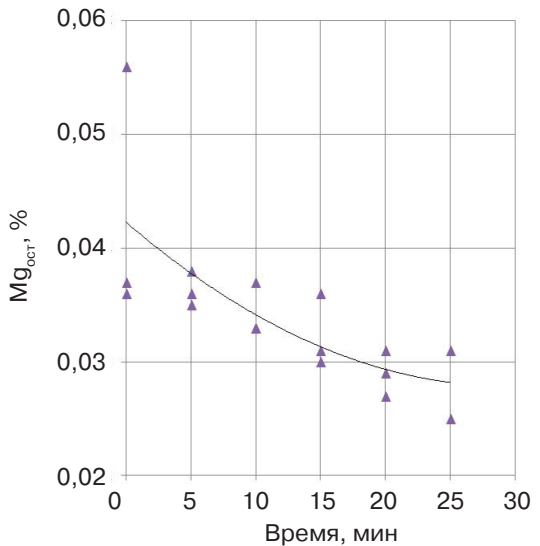


Рис. 5. Изменение содержания  $Mg_{ост}$  в модифицированном ЖКМК доменном чугуне в процессе разливки (масса металла в ковше 40 т)



### Список литературы

1. *Bylund K. Casten, Bark Henry.* La methode ferromag pour la fabricacation de fonte a graphite spheroidal // *Hommes et fonderie.* – 1972. – № 21. – P. 21-25.
2. *Кобелев Н. И., Дибров И. А., Романович А. А.* Повышение качества чугунных отливок модифицированием. – М.: НИИмаш, 1982. – 52 с.
3. *Технология плавки и внепечной обработки серого, ковкого и высокопрочного чугунов.* РТМ2 МТ20-2-82. – М.: ВНИИТЭРМ, 1986. – 140 с.
4. *Rice M. A., Malizio A. B., Brooks H. F.* The use of multiple nodularizing elements in making ductile iron pipe // *Trans. Amer. Foundrymen's Soc.* – 1972. – Vol. 82. Desplaines 14. – P. 15-26.
5. *Ващенко К. И., Софрони Л.* Магниевый чугун. – М. – Киев. – Машгиз, 1960. – 487 с.
6. *Magnesium Treatment processes for s-g iron production* // *Foundry Trade Journal.* – 1987. – Vol. 161. – № 3343 – P. 119-121.
7. *Яковлев М. И., Пестов Е. С., Андреев А. Д.* Хладостойкий чугун с шаровидным графитом. // *Литейн. пр-во.* – 2001. – № 3. – С. 6-7.

Поступила 11.06.2013