

В. Б. Бубликов, А. А. Ясинский, Л. Н. Сыропоршнев*, Д. С. Козак, Ю. Д. Бачинский

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

*Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАРГАНЦА И СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ, СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНОГО ЧУГУНА

Получены экспериментальные данные о влиянии содержания марганца (0,35-1,3 %) и скорости охлаждения (0,45-8,3 °C/c) на отбел отливок из модифицированного в ковше высокопрочного чугуна. Установлены особенности влияния содержания кремния и ковшового графитизирующего модифицирования на снижение склонности к отбелу, структуру и механические свойства высокопрочного чугуна с различным содержанием марганца.

Отримано експериментальні дані про вплив вмісту марганцю (0,35-1,3 %) і швидкості охолодження (0,45-8,3 °C/c) на відбіл виливків з модифікованого у ковші високоміцного чавуну. Встановлено особливості впливу вмісту кремнію та ковшового графітизуючого модифікування на зниження схильності до відбілу, структуру та механічні властивості високоміцного чавуну з різним вмістом марганцю.

Experimental data about influence of the content of manganese (0,35-1,3 %) and cooling rate (0,45-8,3 °C/c) on castings chilling from the high-strength cast iron modified in a ladle are received. Features of influence of the maintenance of silicon and graphitizing modifyings in a ladle on propensity decrease to chilling, structure and mechanical properties of high-strength cast iron are established. The expediency of reception and application of high-strength iron with the various maintenance of manganese is proved.

Ключевые слова: высокопрочный чугун, марганец, скорость охлаждения, степень отбела, микроструктура, механические свойства.

Постановка проблемы в общем виде.

Наиболее распространенным литым конструкционным материалом является чугун. Повышение качества чугунных отливок имеет первостепенное значение для всех отраслей машиностроения, так как позволяет увеличить срок службы изделий, снизить их металлоемкость, сократить потребность в стальных поковках, сортоном прокате и отливках из стали и цветных металлов. Масса изделий, изготовленных из различных видов чугунов, составляет 65–70 % от производимого в мире литья.

Широкое применение чугуна, по сравнению с другими материалами, например со сталью, связано с его преимуществами (более низкая себестоимость, меньше температура плавления, лучшие литейные свойства и др.). Невысокая прочность изделий из обычного серого чугуна обусловлена остроконечной формой включений графита, которые выступают концентраторами напряжений, способствующими зарождению и распространению трещин. Эти недостатки приводят к увеличению размеров детали при проектировании и, следовательно, увеличению ее массы. Высокопрочный чугун с шаровидной формой графита лишен вышеупомянутых недостатков. Такой чугун получают в результате модифицирования расплава магнием или магниевыми лигатурами, действие последних усиливается введением в их состав кальция, бария и редкоземельных металлов (РЗМ). Объем производимых из высокопрочного чугуна изделий непрерывно увеличивается, что в значительной мере определяется расширением областей применения этого конструкционного материала. Замена стали высокопрочным чугуном обеспечивает снижение массы отливок на 15–30 %, затрат энергии – на 25–40 %, времени на производство – на 15–20 %. Процесс получения тонкостенных отливок из высокопрочного чугуна является

технологически сложным, поскольку в условиях интенсивного теплоотвода возможно образование структурно-свободного цементита [1].

Согласно последним данным, в Украине объем литых изделий, изготовленных из высокопрочного чугуна, составляет 3,8 % от общего объема произведенного литья [2], тогда как в технологически развитых странах этот показатель составляет более 30 % [3]. Механические свойства литых изделий зависят от структуры металла, которая определяется химическим составом и скоростью охлаждения. В высокопрочных чугунах к основным химическим элементам, определяющим структуру, относятся углерод, кремний, марганец и магний.

Анализ последних достижений и публикаций.

Марганец оказывает на структуру высокопрочного чугуна влияние, противоположное влиянию кремния. Уменьшая активность углерода и число зародышей в расплаве, он тормозит графитизацию чугуна в процессе кристаллизации и способствует образованию отбела. С повышением содержания марганца увеличиваются количество и дисперсность перлита в структуре, повышаются прочность, твердость и снижается пластичность высокопрочного чугуна. Содержание марганца в чугуне с ферритной металлической основой рекомендуется на уровне $\leq 0,3$ % [4]. Марганец снижает порог хладноломкости, поэтому в деталях, испытывающих ударные нагрузки и работающих при отрицательных температурах, его содержание должно быть минимальным. Марганец повышает устойчивость цементита в составе перлита, затрудняет его распад при отжиге отливок. С целью увеличения количества перлита в металлической основе, прочности и твердости высокопрочного чугуна содержание марганца в нем повышают до уровня 0,7–0,9 %. Для большей износостойкости содержание марганца в высокопрочном чугуне рекомендуется увеличить до 1,0–1,4 % [5].

Применение марганца в качестве элемента, повышающего степень перлитизации металлической основы высокопрочного чугуна, значительно дешевле по сравнению с другими известными перлитизирующими элементами — медью, никелем, оловом. Однако в отличие от последних марганец повышает склонность тонкостенных отливок к отбелу, что требует соответствующей корректировки технологических параметров для получения отливок без отбела.

Снижение склонности высокопрочного чугуна к отбелу достигается применением качественных шихтовых материалов с содержанием серы $< 0,015$ %, что позволяет минимизировать количество вводимого в расплав магния путем оптимизации химического состава чугуна, в частности, повышением содержания кремния, проведением (наряду со сфероидизирующим) графитизирующего модифицирования ферросилицием или сплавами на его основе, содержащими активные модифицирующие элементы [1, 5-7].

Содержание марганца относится к основным факторам, обеспечивающих предотвращение отбела тонкостенных отливок, регулирование соотношения перлит /феррит в металлической основе и уровня прочностных показателей нелегированного высокопрочного чугуна.

Выделение нерешенной части проблемы.

В настоящее время предприятия Украины, производящие высокопрочный чугун методом ковшового модифицирования, с одной стороны, для обеспечения необходимой рентабельности используют шихтовые материалы обычного качества с содержанием 0,03–0,04 % S и часто с повышенным содержанием марганца (до 1 %), а с другой стороны, стараются не применять дорогостоящие легирующие элементы — медь и никель, более дешевым заменителем которых во многих случаях может являться марганец. В такой технологической ситуации предприятия имеют проблемы с получением тонкостенных отливок без отбела и с требуемым уровнем механических свойств. Для разложения структурно-свободного цементита термической обработкой требуются значительные дополнительные затраты, а многие небольшие предприятия вообще не имеют термических печей для графитизирующего отжига отливок из высокопрочного чугуна.

Поэтому очевидна актуальность исследования особенностей влияния марганца в зависимости от скорости охлаждения на кристаллизацию, структурообразование и механические свойства модифицированного в ковше высокопрочного чугуна.

Цель и методика исследований.

Цель работы заключалась в исследовании влияния марганца в зависимости от скорости охлаждения, содержания кремния, применения графитизирующего модифицирования на степень отбела, структурообразование и механические свойства высокопрочного чугуна.

В качестве шихты применяли передельный литейный чушковый чугун марки ПЛ2 следующего химического состава (%мас.): 4,1 С; 0,75 Si; 0,35 Mn; 0,06 Cr; 0,035 S; 0,08 P. Для получения планируемого содержания марганца в конце плавки в индукционную печь вводили расчетное количество ферромарганца ФМн75. Для получения в структуре отливок шаровидной формы графита расплав модифицировали в ковше лигатурой ЖКМК-4Р в количестве 2,5 % от массы расплава.

Содержание кремния в высокопрочном чугуне в основной серии опытов составляло $2,5 \pm 0,25$ %. В одной из серий опытов (при содержании марганца 1 %) варьировали содержание кремния в чугуне в пределах 2,0–3,5 %. В другой серии опытов проводили графитизирующее модифицирование ферросилицием ФС75. Ферросилиций в количестве 0,5 % от массы модифицируемого в ковше расплава вводили совместно с лигатурой ЖКМК-4Р.

Аналогично методике, изложенной в работе [6], в каждом опыте в сырой песчаной форме отливали два комплекта пластин толщиной 5, 10, 15, 20 мм, шириной 40 мм и высотой 200 мм. Для расширения исследуемого диапазона скоростей охлаждения пластины одного из комплектов отливали с применением вертикального чугунного холодильника, который контактировал с меньшими гранями отливок. Скорости охлаждения ($V_{\text{охл}}$) пластин представлены в табл. 1.

Таблица 1. Скорость охлаждения ($V_{\text{охл}}$) пластин в зависимости от их толщины

Характеристика отливок	Пластины, отлитые без холодильника, толщиной, мм				Пластины, отлитые с холодильником, толщиной, мм			
	5	10	15	20	5	10	15	20
$V_{\text{охл}}, ^\circ\text{C}/\text{с}$	4,20	1,25	0,6	0,45	8,3	4,8	2,3	1,53

Макроструктуру оценивали по изломам пластин на середине их высоты. Картину изломов изображали в виде схемы расположения площадей структур серого, белого и половинчатого чугунов в плоскости поперечного сечения отливок. Степень отбела определяли как долю (%) площади, занятой отбелом, + 0,5 площади, занятой половинчатой структурой.

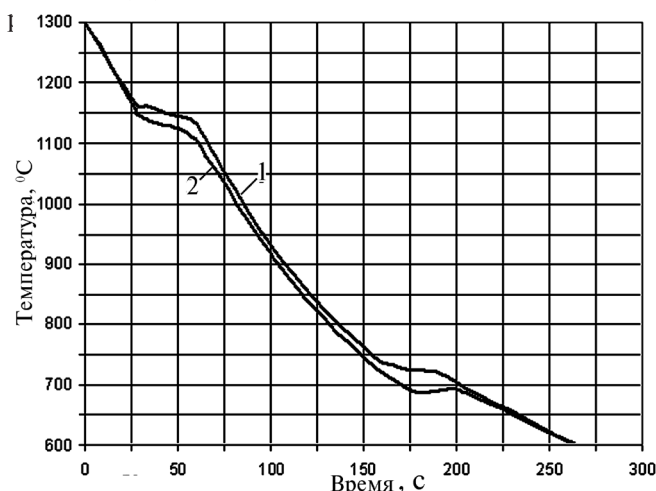


Рис. 1. Охлаждение образцов высокопрочного чугуна, содержащего 0,35 % Mn (1) и 1,0 % Mn (2)

и механических свойств высокопрочного чугуна в каждом опыте отливали стандартные клиновидные пробы с толщиной у основания 25 мм (ДСТУ 3925–99).

Анализ полученных данных, обоснование научных результатов.

Из графиков (рис. 1), описывающих термокINETические параметры охлаждения и фазовых превращений, полученных на образцах диаметром 20 мм, высотой ~ 30 мм и массой ~ 70 г, отлитых в алундовые тигли, следует, что увеличение содержания марганца в высокопрочном чугуне с 0,35

Кристаллизация и структурообразование сплавов

до 1,0 % снижает температуру эвтектического превращения на 20–30 °С, температуру эвтектоидного превращения - на 40–50 °С. Следствием столь значительного переохлаждения расплава перед кристаллизацией в результате повышения содержания марганца до 1 % является повышение склонности высокопрочного чугуна к частичному затвердеванию по метастабильному варианту диаграммы состояния Fe–C с образованием цементитной фазы. Значительное снижение температуры эвтектоидного превращения способствует превращению аустенита преимущественно в перлит.

Установлены количественные закономерности, характеризующие влияние содержания марганца и скорости охлаждения на степень отбела высокопрочного чугуна (рис. 2). В опытах с содержанием 0,35 % Mn в чугуне при кристаллизации отливок пластин происходит образование отбела, начиная со скорости охлаждения 1,5 °С/с, а при скоростях охлаждения более 2,0 °С/с степень отбела структуры достигает 30–60 %, причем из комплекта пластин, отливаемых без холодильника, отбел образуется только в пластинах толщиной 5 мм. В отливках пластин при содержании в чугуне 0,55–1,0 % Mn образование отбела начинается при скорости охлаждения 0,5 °С/с, при скорости более 5,0 °С/с степень отбела практически перестает увеличиваться, достигнув отметки 55 % для 0,55 % Mn и 70–80 % - для 0,75–1,00 % Mn. Полученные экспериментальные данные позволяют количественно оценить, какое значительное влияние оказывает содержание марганца на увеличение степени отбела высокопрочного чугуна.

Содержание марганца в высокопрочном чугуне и скорость охлаждения оказывают влияние и на параметры графитной фазы в структуре отливок (рис. 3). С увеличением содержания марганца с 0,35 до 1,0 % количество включений шаровидного графита в структуре пластин, отлитых без холодильника, уменьшается в среднем в два раза, а их диаметр становится больше. Это объясняется тем, что в расплаве марганец связывает углерод в малоподвижные комплексы карбидного типа, снижая его термодинамическую активность. В результате уменьшения количества активных зародышей графита увеличивается скорость их роста, так как общая объемная скорость

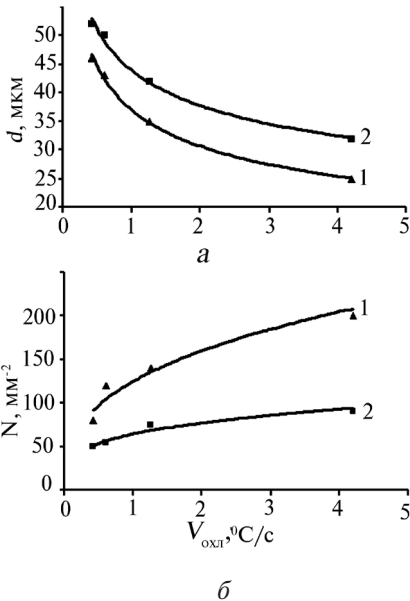


Рис. 3. Влияние скорости охлаждения на диаметр d (а) и количество N (б) включений шаровидного графита в структуре отливок из высокопрочного чугуна при содержании 0,35 (1) и 1,0 % (2) Mn

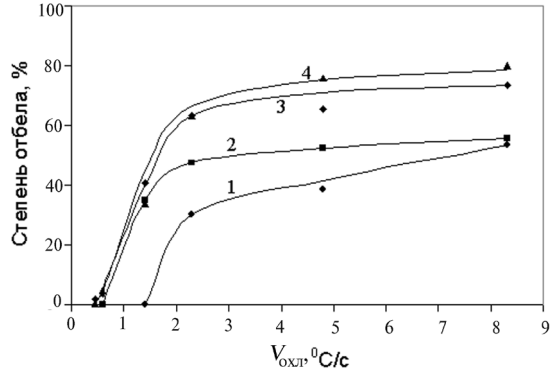


Рис. 2. Влияние содержания марганца (при 2,5 % Si) и скорости охлаждения отливок на степень отбела, Mn (%): 1 - 0,35; 2 - 0,55; 3 - 0,75; 4 - 1,0

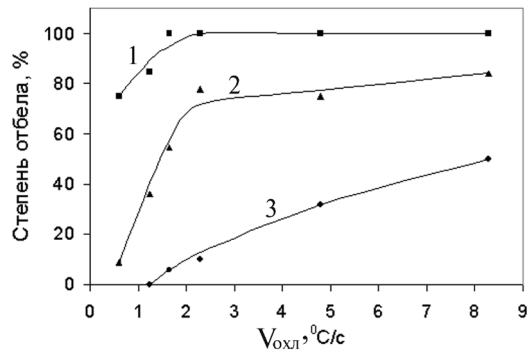


Рис. 4. Влияние содержания кремния (при 1,0 % Mn) и скорости охлаждения отливок на степень отбела: 1 - 2,0; 2 - 2,5; 3 - 3,0 % Si

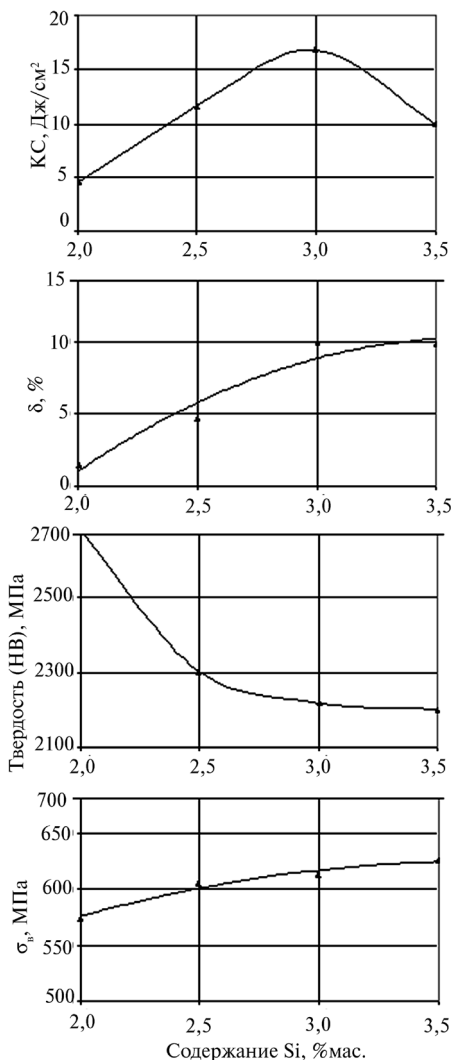


Рис. 5. Влияние кремния на механические свойства высокопрочного чугуна, содержащего 1,0 % Mn

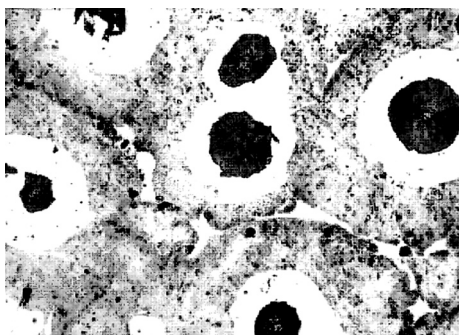


Рис. 6. Микроструктура высокопрочного чугуна, содержащего 1,0 % Mn и 3,0 % Si с включениями межзеренных железомарганцевых карбидов, x200

кристаллизации постоянна в каждый момент и определяется величиной теплоотода [8].

При содержании 0,7–1,0 % Mn в структуре стандартных клиновидных проб толщиной у основания 25 мм и массой 7 кг наблюдаются железомарганцевые карбидные включения (в количестве до 1–2 %), в составе которых, по данным микрорентгеноспектрального анализа, выполненного на микроанализаторе «Камека», находится 5,5–7,4 % Mn. Наличие железомарганцевых карбидов в межзеренном пространстве свидетельствует о ликвации марганца в последние порции затвердевающего расплава, находящегося в междендритном пространстве. Содержание марганца в перлите металлической основы колеблется в пределах 0,75–1,25 %. Микротвердость железомарганцевых карбидов по сравнению с цементитом, более высокая и варьируется в пределах 9800–13400 МПа, микротвердость перлита составляет 3700–4060 МПа. В микроструктуре базового высокопрочного чугуна, содержащего 0,35 % Mn, перлит преимущественно средне- и мелкопластинчатый. При повышении содержания марганца до 1,0 % преобладает крупнопластинчатый перлит.

Исследовано влияние кремния в высокопрочном чугуне, содержащем 1% Mn, на уменьшение степени отбела. Установлено, что при изменении содержания кремния от 2,0 до 3,0 % степень отбела уменьшается в 2,0–2,5 раза (рис. 4). С повышением содержания кремния увеличиваются прочность (σ_b) и пластичность (δ), уменьшается твердость (НВ). Максимальная ударная вязкость (КС) достигается при 3,0 % Si (рис. 5). Необходимо отметить, что при содержании в высокопрочном чугуне 2 % Si и 1 % Mn в структуре стандартных клиновидных проб находилось до 10 % эвтектического цементита, чем и объясняются высокая твердость, пониженная прочность, весьма низкие относительное удлинение и ударная вязкость. При содержании 2,5 % Si в структуре клиновидных проб, из которых изготавливали образцы для механических испытаний, наблюдались ранее упоминаемые отдельные включения карбидной фазы в межзеренном пространстве в количестве 1–2 %. Отдельные межзеренные включения карбидов в количестве до 1 % (рис. 6) образуются в микроструктуре клиновидных проб из высокопрочного чугуна, содержащего 1,0 % Mn, и при содержании кремния в нем 3,0 %.

В результате графитизирующего модифицирования исходного высокопрочного чугуна, содержащего 0,75 и 1,0 % Mn, ферросилицием

ФС75 в количестве 0,5 % от массы жидкого металла степень отбела снижается в 1,5–2,0 раза (рис. 7).

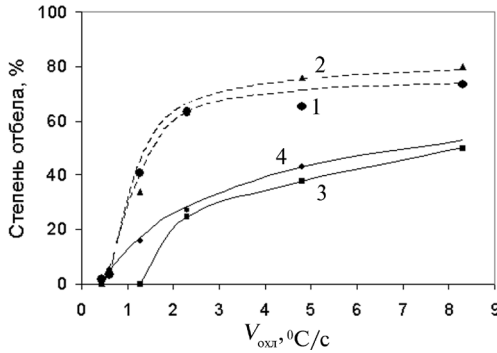


Рис. 7. Влияние содержания марганца, графитизирующего модифицирования в ковше и скорости охлаждения на степень отбела: без графитизирующего модифицирования при содержании марганца 0,75 (1) и 1,0 % (2); при графитизирующем модифицировании (0,5 % ФС75) при содержании марганца 0,75 (3) и 1,0 % (4)

Влияние содержания марганца на микроструктуру и механические свойства исходного высокопрочного чугуна и после его графитизирующего модифицирования также определяли на образцах, вырезанных из стандартных клиновидных проб. При содержании 0,4 % Mn количество феррита в металлической основе было максимальным (60 %) для анализируемой выборки опытов. В результате этого предел прочности при растяжении и твердость имели минимальные значения, а показатели относительного удлинения и ударной вязкости – максимальные (рис. 8). При содержании марганца 0,7 % и выше количество феррита в металлической основе уменьшается вплоть до 10 % при 1,3 % Mn, что сопровождается повышением прочности, твердости и снижением относительного удлинения. Графитизирующее модифицирование способствует увеличению количества ферритной составляющей в металлической основе, повышению относительного удлинения и ударной вязкости.

Исследование влияния содержания марганца в зависимости от скорости охлаждения на механические свойства высокопрочного чугуна проведено с применением специально изготовленного модельного комплекта для получения клиновидных отливок (кильблоков) толщиной от 8 до 45 мм. Скорости охлаждения клиновидных отливок различной толщины представлены в табл. 2.

Полученные экспериментальные закономерности (рис. 9) позволяют прогнозировать влияние содержания марганца на механические свойства высокопрочного чугуна в зависимости от толщины стенок отливки (скорости охлаждения). В целом с повышением содержания марганца растут показатели прочностных свойств высокопрочного чугуна и снижается величина относительного удлинения. Увеличение скорости охлаждения также способствует повышению прочностных свойств, но на величину относительного удлинения влияет незначительно по сравнению с влиянием содержания марганца.

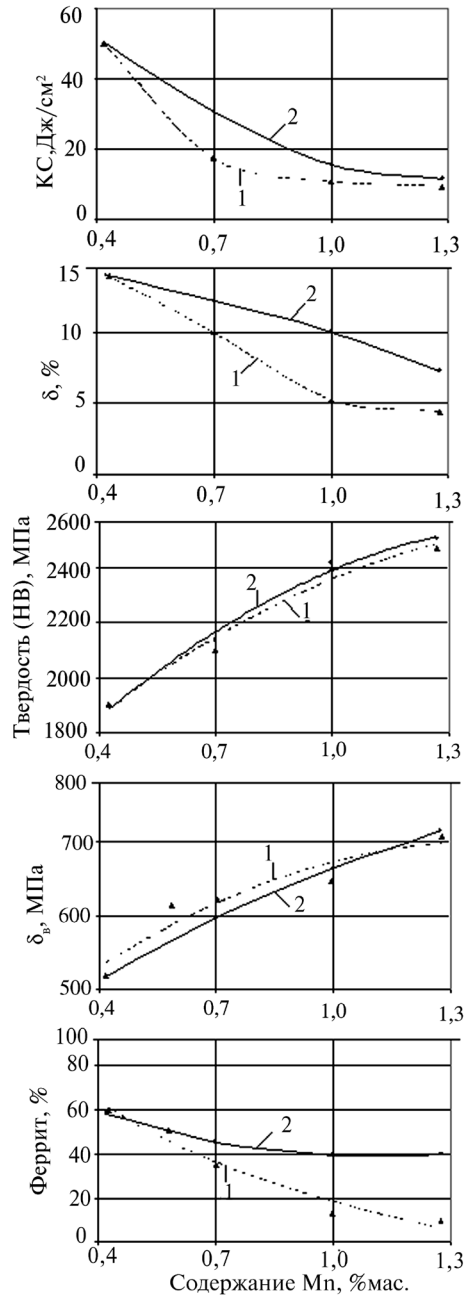


Рис. 8. Влияние марганца на количество феррита и механические свойства исходного высокопрочного чугуна (1) после его графитизирующего ковшового модифицирования ферросилицием ФС75 (2)

Таблица 2. Скорость охлаждения ($V_{\text{охл}}$) клиновидных отливок в зависимости от их толщины

Толщина отливки у основания, мм	8	12	16	20	25	30	45
$V_{\text{охл}}$, м/с	0,75	0,46	0,32	0,23	0,17	0,12	0,043

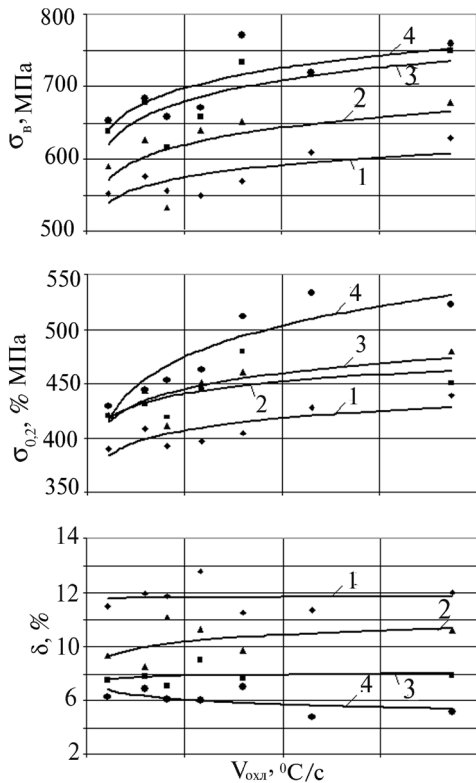


Рис. 9. Влияние скорости охлаждения и содержания марганца на механические свойства высокопрочного чугуна; Мп (%): 1 - 0,42, 2 - 0,75, 3 - 0,85, 4 - 0,91

Выводы

На основе результатов экспериментального исследования получены количественные закономерности, характеризующие влияние содержания марганца и скорости охлаждения на степень отбела оливок, структурообразование и механические свойства высокопрочного чугуна. Показано, что карбидообразующее действие марганца значительно ослабляется при повышении содержания кремния в чугуне до 3,0–3,5 % и в результате применения ковшового графитизирующего модифицирования ферросилицием ФС75. Марганец является эффективным и экономичным средством повышения степени перлитизации металлической основы, увеличения прочностных показателей и износостойкости высокопрочного чугуна. Путем повышения содержания марганца обеспечивается получение высокопрочного чугуна марки ВЧ600–3 (ДСТУ 3925–99), а при соответствующей корректировке технологических параметров можно получить и более высокую прочность при приемлемой величине относительного удлинения без применения дорогостоящего легирования медью или никелем.



Список литературы

1. Берчук Д. Н. Влияние внутрiformенного графитизирующего модифицирования на структурообразование высокопрочного чугуна // Процессы литья. – 2003. – № 3. – С. 39–42.
2. Клименко С. И. Состояние литейного производства в Украине и перспективы его развития // Литейн. пр-во. – 2008. – № 5. – С. 36–37.
3. Мировое производство отливок в 2007 г. // Там же. – 2009. – № 2. – С. 27.
4. Iwo Henych. Trends in Melting and Magnesium Treatment of Ductile Iron. // Word Symposium on Ductile Iron. – 1998. – P. 17–73.
5. Ващенко К. И., Шумихин В. С. Плавка и внепечная обработка чугуна для отливок: Учебн. пособие. – Киев: Вища шк., 1992. – 246 с.
6. Бубликов В. Б. Влияние шихтовых материалов и модификаторов на механические свойства высокопрочного чугуна // Процессы литья. – 2001. – № 3. – С. 24–32.
7. Csonka J. M. et.el. Ductile Iron Trends: reducing costs, Improving Quality // Modern Casting . – 2002. – № 5. – P. 27–29.
8. Гиршович Н. Г. Кристаллизация и свойства чугуна в отливках. – М.: Машгиз, 1966. – 558 с.

Поступила 16.03.2009