

## **МОДИФИЦИРОВАНИЕ СЕРЫХ И ВЫСОКОПРОЧНЫХ ЧУГУНОВ. СРАВНЕНИЕ ЦЕНТРОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГРАФИТА И НЕКОТОРЫЕ ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО МОДИФИЦИРОВАНИЮ.**

Свейн Оддвар Олсен (Svein Oddvar Olsen)\*, Торбьёрн Скаланд (Torbjørn Skaland)\*, Катрин Хартунг (Cathrine Hartung)\*

\*Управление литейных ферросплавов компании ELKEM ASA, Норвегия

### **АННОТАЦИЯ**

Целью настоящей работы является обзор некоторых важных аспектов, связанных с модифицированием литейных чугунов. Рассмотрены важные особенности при производстве литейных чугунов. На примерах микроструктур и механических свойств показаны различия между модифицированными и немодифицированными чугунами.

Описаны механизмы графитизирующего модифицирования и процесса формирования включений графита в серых и высокопрочных чугунах. Данные были получены путем проведения исследования включений, играющих роль гетерогенных центров образования графита, методом электронной микроскопии. Приведено объяснение влияния ряда легирующих элементов (таких, как: кальций, барий, стронций и алюминий) на процесс образования включений графита, а также решающей роли кислорода и серы в этом процессе [1].

Приведено объяснение механизма «старения» модифицирующего эффекта и даны некоторые практические рекомендации по обеспечению оптимального и воспроизводимого процесса графитизирующего модифицирования.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Процесс модифицирования играет важнейшую роль при производстве качественных чугунных отливок. При сравнении немодифицированных и модифицированных чугунов легко выявить различия в их микроструктуре, что, в свою очередь, существенно влияет на механические свойства отливки. Посредством модифицирования можно управлять процессом формирования включений графита, степенью эвтектического переохлаждения чугуна, что позволяет обеспечить требуемые эксплуатационные характеристики отливок.

### **ЧТО ТАКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ?**

Под термином «модифицирования» понимается процесс, позволяющий контролировать и улучшать микроструктуру и механические свойства чугуна. В результате модифицирования в расплаве формируется достаточное количество неметаллических включений (потенциальных центров кристаллизации графита), на которых растворенный в чугуне углерод осаждается в виде графита, а не в виде карбидов (цементита). Наиболее распространенными графитизирующими модификаторами являются сплавы на основе ферросилиция, содержащие небольшие и строго контролируемые количества кальция, бария, стронция, циркония, РЗМ или алюминия. Примеры микроструктуры немодифицированных и модифицированных чугунов приведены на рис. 1, а влияние модифицирования на механические свойства чугунов показано на рис. 2. В результате модифицирования серых и высокопрочных чугунов улучшается механическая обрабатываемость отливок, повышается прочность и пластичность, снижается твердость и чувствительность микроструктуры к толщине стенок, формируется более однородная микроструктура. Кроме того, графитизирующее модифицирование, как правило, снижает склонность чугуна к усадке при его кристаллизации.

### **ГРАФИТИЗИРУЮЩЕЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ СЕРЫХ ЧУГУНОВ**

Микроструктура серого чугуна определяется составом базового чугуна, скоростью охлаждения при кристаллизации и способом графитизирующего модифицирования. На рис. 3 показаны типы микроструктур серого чугуна, формирующиеся в процессе кристаллизации при различных степенях переохлаждения. Контроль за степенью переохлаждения позволяет получать необходимый в большинстве случаев графит типа «А», характеризующийся включениями пластинчатого графита, равномерно распределенными в полностью перлитной матрице. Задачей модифицирования является обеспечение формирования достаточного количества центров кристаллизации графита, активных при малых степенях переохлаждения, способствуя, таким образом, образованию требуемых структур с графитом типа «А». Таким образом, модифицирование является средством преобразования нежелательных форм графита в требуемые.

Установлено, что баланс марганца и серы имеет большое значение для обеспечения хорошей обрабатываемости отливок из серого чугуна. Производственный опыт также позволил сформулировать рекомендации по оптимальному соотношению содержаний марганца и серы. Содержание марганца следует поддерживать на уровне, позволяющем компенсировать остаточное содержание серы в соответствии со следующим соотношением:

$$\%Mn = \%S \times 1.7 + 0.3 \quad (1)$$

Таблица 1 иллюстрирует влияние соотношения Mn/S на количество эвтектических ячеек и склонность к отбелу для немодифицированных чугунов. Это соотношение также предполагает, что включения сульфида марганца могут выступать в роли центров кристаллизации графита. Кристаллические решетки сульфида марганца (кубическая) и графита (гексагональная) в значительной степени подобны. Также известно, что при содержании серы менее 0.03 %, даже при правильном выборе соотношения Mn/S, количество включений сульфида марганца будет недостаточным для обеспечения эффективного протекания процесса образования включений пластинчатого графита типа «А».

Исследования модифицированных и немодифицированных чугунов с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) показали, что количество включений сульфида марганца в обоих видах чугунов примерно одинаково, однако распределены эти включения различным образом. В немодифицированных чугунах включения MnS располагаются преимущественно между первичными дендритами аустенита, в то время как в модифицированных чугунах их распределение в матрице носит более равномерный характер. Это позволяет предположить, что модифицирование оказывает влияние на последовательность формирования включений сульфида марганца в процессе охлаждения и кристаллизации чугуна. На рис. 4 приведено включение сульфида марганца, которое послужило подложкой для роста пластинчатого графита. На рисунке показано распределение различных элементов (результаты рентгеноструктурного анализа), входящих в состав включения. Из рисунка видно, что включение Mn(X)S с ядром из оксидов кальция и алюминия представляет собой подложку для кристаллизации включения графита. Дальнейшие исследования показали, что роль алюминия и кальция так же могут выполнять барий и стронций. Это означает, что активные компоненты модификатора (Ca, Ba, Sr, Al), первоначально образуют стабильные оксиды, которые могут выступать в роли ядер для формирования включений типа Mn(X)S. Сформировавшееся включение сульфида, в свою очередь, является предпочтительным (наиболее вероятным) центром для роста пластинчатого графита в процессе кристаллизации чугуна. Таким образом, в процессе производства литейного чугуна весьма важно поддерживать оптимальную величину соотношения Mn/S. Кроме того, необходимо обеспечить содержание кислорода в расплаве, достаточное для протекания реакции окисления модифицирующих элементов [3, 6, 7, 8].

## ВТОРИЧНОЕ ГРАФИТИЗИРУЮЩЕЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ЧУГУНОВ

На рис. 5 приведены образцы микроструктур немодифицированных и модифицированных высокопрочных чугунов. Высокая степень отбела (карбиды) в немодифицированном состоянии резко ухудшает механические свойства таких чугунов, а отливки, изготовленные из немодифицированных чугунов, практически не поддаются механической обработке. Следовательно, вторичное графитизирующее модифицирование является необходимым условием производства отливок из высокопрочных чугунов, хотя бы для того, чтобы получать отливки с достаточной обрабатываемостью.

При производстве высокопрочных чугунов первичная сфероидизирующая обработка расплава Mg содержащим модификатором оказывает влияние на эффективность вторичного графитизирующего модифицирования, поэтому весьма важен правильный выбор технологии сфероидизирующей обработки и состава магнийсодержащего модификатора. Формирование большого количества неметаллических включений малых размеров в процессе обработки чугуна магнием является благоприятным фактором. На рис. 6 показано, каким образом сфероидизирующая обработка создает основу для последующего эффективного вторичного графитизирующего модифицирования. Кроме того, рис. 7 иллюстрирует, как изучение указанных включений при различных степенях увеличения привело к выявлению центров образования включений глобулярного графита в высокопрочных чугунах. В ходе сфероидизирующей обработки формируется множество включений с сульфидным ядром и оболочкой, состоящей из сложных силикатов магния. Эти включения, однако, не могут служить центрами кристаллизации графита, поскольку кристаллическая решетка силиката магния существенно отличается от кристаллической решетки графита. Однако, после вторичного графитизирующего модифицирования сплавом на основе ферросилиция с добавками кальция, стронция или бария, поверхность включений силиката магния изменяется – на ней образуются новые слои из сложных силикатов Ca, Sr или Ba (см. рис. 8). Эти силикаты имеют гексагональную кристаллическую решетку, подобную решетке графита, и, благодаря этому, они начинают выступать в роли эффективных центров образования включений шаровидного графита и их роста в процессе кристаллизации чугуна [1].

## «СТАРЕНИЕ» МОДИФИЦИРУЮЩЕГО ЭФФЕКТА

Постепенное «старение» (или снижение) модифицирующего эффекта при длительной выдержке модифицированного металла хорошо известно литейщикам. Данный эффект «старения» при длительной выдержке чугуна перед заливкой форм постепенно приводит к формированию карбидов и ухудшению структуры чугуна. **Причиной «старения» является укрупнение и рост полученных в результате модифицирования включений, называемое также эффектом Оствальда–Рипайнинга.** Движущей силой такого укрупнения является уменьшение удельной поверхности включений, ввиду того, что любая система стремится к снижению своей полной энергии. Объемная доля неметаллических включений при этом, однако, остается неизменной из-за высокой стабильности фазы [10]. Эффект «старения» протекает очень быстро и начинается сразу же после проведения модифицирования, когда расстояние между включениями невелико, и оказывает значительно более сильное влияние на свойства чугуна, по сравнению со «старением», вызванным снижением остаточного содержания магния. Рис. 9 и 10 иллюстрируют «старение» модифицирующего эффекта за счет укрупнения включений и уменьшения количества потенциальных центров кристаллизации графита с течением времени. Скорость «старения» модифицирующего эффекта напрямую связана со скоростью диффузии элементов-модификаторов в жидком металле.

## МЕТОДЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ

Требуемая величина навески графитизирующего модификатора в значительной мере зависит от того, где и когда производится его ввод в расплав. На рис. 11 показано, как значительно снижаются навески модификатора при переходе от обработки в транспортировочном или в заливочном ковше на ранней стадии к поздней обработке в струе металла при заливке форм. При обработке в передаточном ковше расход модификатора может достигать до 1.0 % мас., в то время как при обработке в струе расход может составлять всего 0.1 % мас. и менее, обеспечивая при этом более эффективное модифицирование. Это связано с тем, что при поздней обработке в струе металла на протекание процессов укрупнения включений и «старение» модифицирующего эффекта остается гораздо меньше времени [2, 4, 5].

## МОДИФИЦИРУЮЩИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Главным результатом изучения включений, играющих роль центров кристаллизации графита стало выявление основных модифицирующих элементов в составе графитизирующих модификаторов. Ими оказались: кальций, барий, стронций и алюминий. Ферросилиций сам по себе является лишь сплавом-переносчиком этих активных элементов в чугун, но в то же время он необходим для обеспечения надлежащей концентрации модифицирующих элементов и их успешного растворения с целью достижения оптимального протекания процесса модифицирования.

## СРАВНЕНИЕ АКТИВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Было обнаружено, что в серых чугунах мелкие частицы оксидов выступают в роли ядер или центров включений типа  $Mn(X)S$ , которые, в свою очередь, являются основными центрами кристаллизации включений пластинчатого графита при небольших степенях переохлаждения.

В высокопрочных же чугунах, напротив, оказалось, что на стабильных сульфидных ядрах (центрах) формируются включения сложных силикатов, которые, после изменения в результате взаимодействия с активными модифицирующими элементами, становятся потенциальными центрами кристаллизации графита.

Тем не менее, и для серых, и для высокопрочных чугунов используются одни и те же графитизирующие модификаторы на основе ферросилиция. Основной причиной этого является то, что перечисленные выше модифицирующие элементы обладают высокой химической активностью и способны образовывать целый ряд включений различного типа, некоторые из которых становятся благоприятными центрами образования и роста графита в процессе кристаллизации расплава.

## ВЫВОДЫ

Механизмы процессов модифицирования серых и высокопрочных чугунов в значительной степени различаются между собой. В серых чугунах стабильные оксиды являются первичными ядрами для образования на них сульфидов марганца, которые, в свою очередь, становятся центрами кристаллизации включений пластинчатого графита типа «А». В высокопрочных чугунах, сульфиды становятся ядрами сложных силикатов, которые, в свою очередь, играют роль центров кристаллизации и роста шаровидного графита. Для модифицирования обоих видов чугунов можно использовать одни и те же графитизирующие модификаторы, поскольку основные модифицирующие элементы, такие как:

кальций, барий, стронций и алюминий, являются сильными оксидо-, сульфидо- и силикатобразующими элементами как в серых, так и в высокопрочных чугунах.

«Старение» модифицирующего эффекта связано со скоростью диффузии модифицирующих элементов, ростом, укрупнением и снижением общего количества включений, являющихся центрами кристаллизации графита.

Для обеспечения высокого качества чугуна и воспроизводимого процесса производства качественных отливок необходимо тщательно контролировать ряд ключевых параметров процесса модифицирования. При производстве серых чугунов следует обратить особое внимание на следующие факторы:

1. Величина отношения Mn/S должна поддерживаться на постоянном уровне при содержании серы не менее 0.05 %.
2. Обнаружено, что алюминий играет важную роль в формировании ядер включений - центров кристаллизации графита, поэтому его содержание необходимо постоянно контролировать. Для обеспечения наилучших результатов от проведения графитизирующего модифицирования остаточное содержание алюминия в чугуне следует поддерживать в пределах 0.005 – 0.01 %.
3. В жидком базовом чугуне после выплавки необходимо поддерживать определенный уровень содержания кислорода. Этого можно достичь путем добавления в шихту некоторого количества ржавых шихтовых материалов, окатышей.
4. Период времени между модифицированием и заливкой должен быть минимальным с целью предотвращения «старения» модифицирующего эффекта.
5. Необходимо использовать модификаторы с жестко контролируемым химическим составом и размером фракции.

При производстве высокопрочных чугунов необходимо уделять внимание следующим факторам:

1. Реакционная способность процесса обработки магнием должна контролироваться и, по возможности, минимизироваться. Чрезмерная реакционная способность обработки магнием приведет к снижению количества центров кристаллизации и создаст неблагоприятные условия для последующего графитизирующего модифицирования.
2. В жидком базовом чугуне после выплавки необходимо поддерживать определенный уровень содержания кислорода. Этого можно достичь путем добавления в шихту некоторого количества ржавых шихтовых материалов, окатышей.
3. Содержание серы необходимо поддерживать на постоянном, достаточно низком уровне. Рекомендуемый интервал для высокопрочных чугунов – 0.005 – 0.015 % S в базовом чугуне.
4. Период времени между модифицированием и заливкой должен быть минимальным с целью предотвращения развития «старения» модифицирующего эффекта.
5. Необходимо использовать модификаторы с жестко контролируемым химическим составом и размером фракции.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. T.SKALAND – A model for graphite formation in ductile iron. Ph.D – Thesis 1992 : 33, The Norwegian Institute of Technology, Norway (1992)
2. R.ELLIOTT – Cast Iron Technology, 1988, London, UK, Butterworths
3. I.RIPOSAN, M.CHISAMERA, S.STAN, T.SKALAND, M.ONSOIEN – Analysis of possible nucleation sites in Ca/Sr over-inoculated grey irons. AFS Transactions vol. 109, 2001, pp. 1151-1162
4. S.I.KARSAY – Ductile Iron Production, QIT, 1976
5. Elkem Technical Information Sheets No. 1 – 34
6. I.RIPOSAN, M.CHISAMERA, S.STAN, T.SKALAND – Graphite nucleants (micro-inclusions) characterization in Ca/Sr inoculated grey irons. SPCI 7 – Science and Processing of Cast Iron International Conference, Barcelona, Spain, 2002
7. J.K.SOLBERG, M.ONSOIEN – Nuclei for heterogeneous formation of graphite spheroids in ductile cast iron. Material Science and Technology, vol 17, October 2001, pp. 1238
8. F.NEUMANN – Theorien über das Impfen. Giesserei, No.14, July 1996, pp.
9. ASM Metals Handbook, vol 1, tenth edition, 1990, pp. 6
10. J.D.VERHOEVEN, Fundamentals of Physical Metallurgy, Chapter 8 and 10,
11. John Wiley & Son, Inc, 1975

### Типичные микроструктуры чугунов

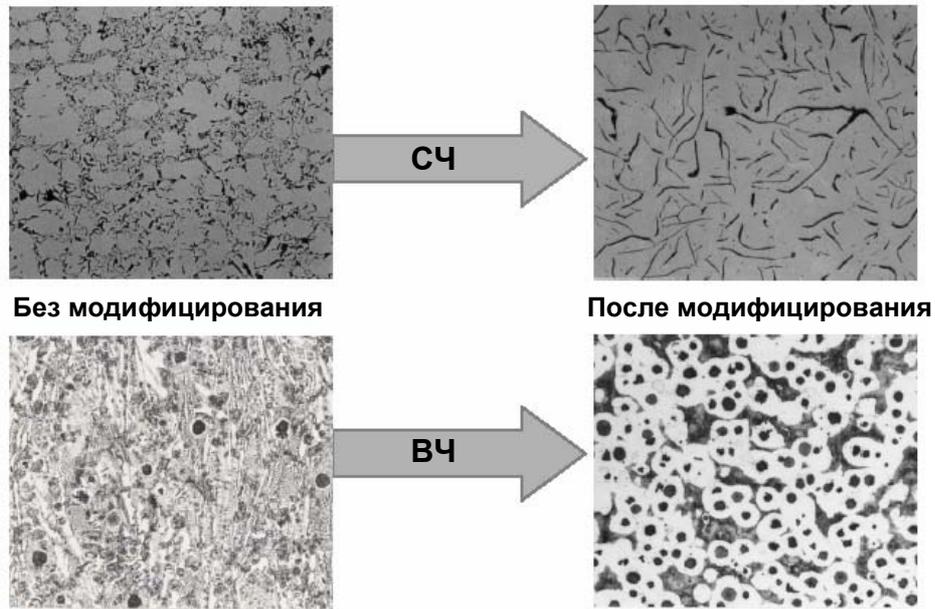
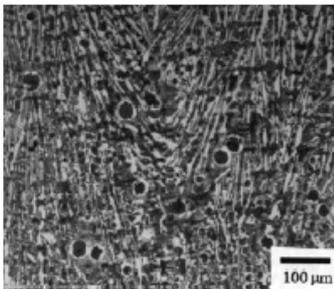


Рис.1 Образцы микроструктур немодифицированных и модифицированных чугунов [5]

#### Немодифицированный чугун



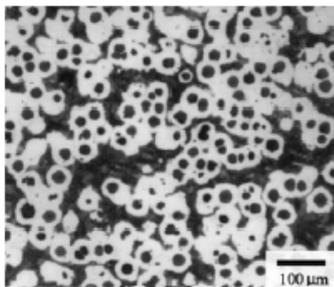
**Пример:**

Предел прочности: 200 МПа

Удлинение: 0%

Твердость: 700 НВ

#### Модифицированный чугун



**Пример:**

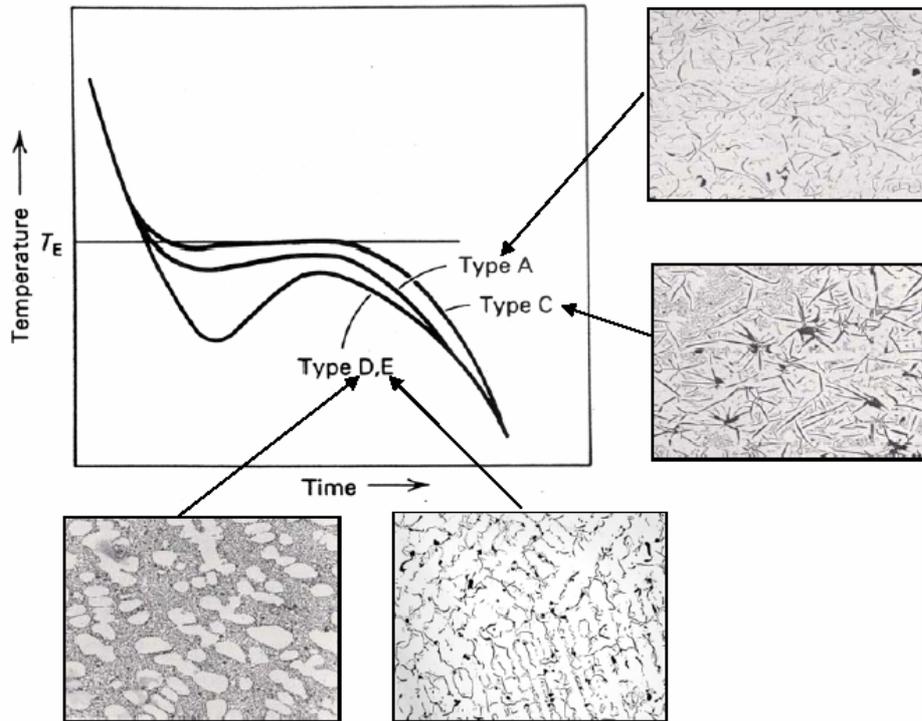
Предел прочности: 450 МПа

Удлинение: 10%

Твердость: 180 НВ

**Контроль за структурой и свойствами отливки посредством снижения степени переохлаждения расплава и увеличения центров кристаллизации графита во время кристаллизации расплава**

Рис. 2. Влияние модифицирования на механические свойства высокопрочного чугуна [5]

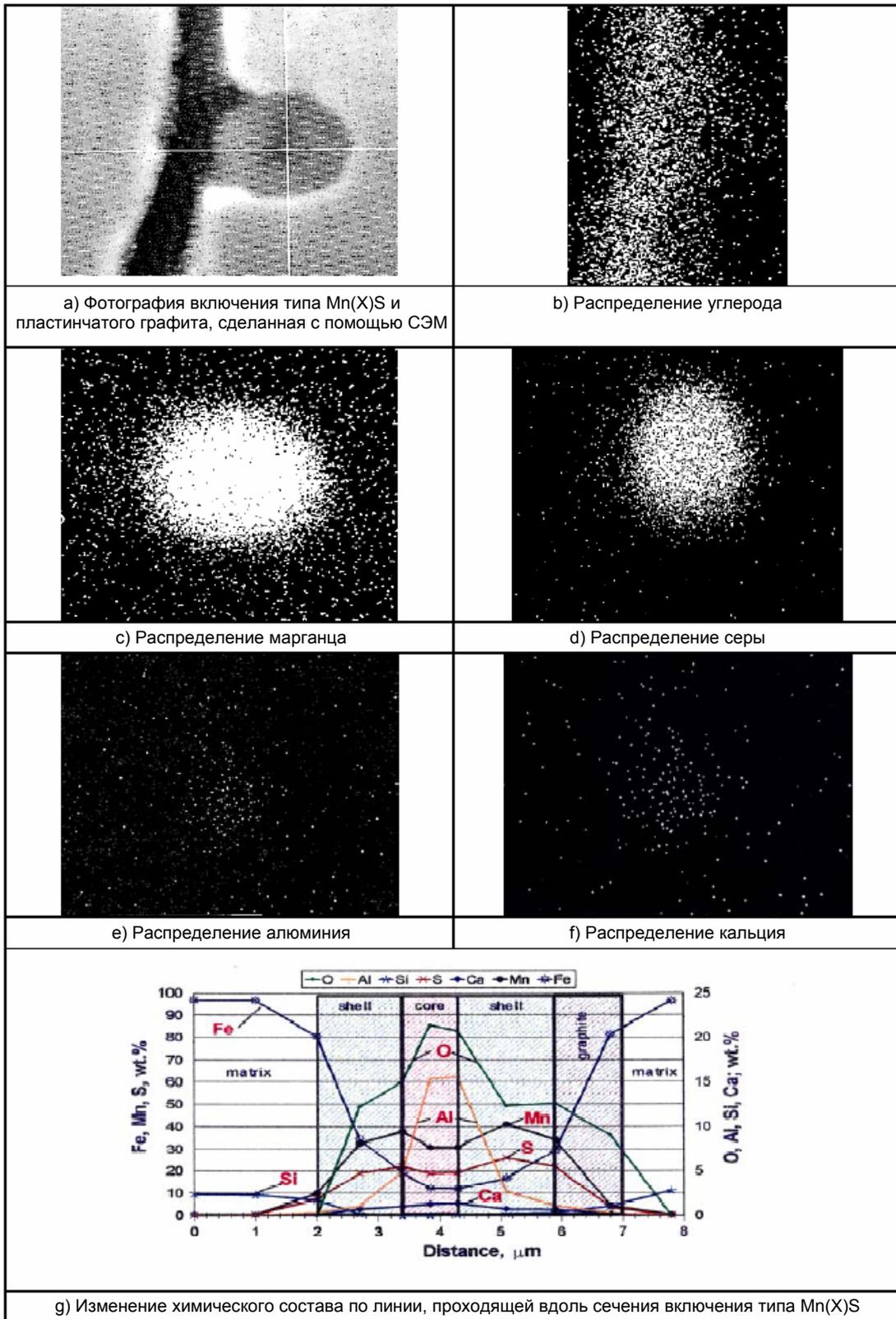


- Type A** – Графит типа «А» (Графит пластинчатый, прямолинейной формы с равномерным распределением)
- Type C** – Графит типа «С» (Первичный графит (спель) с неравномерным распределением)
- Type D** – Графит типа «D» (Переохлажденный пластинчатый графит)
- Type E** – Графит типа «Е» (Пластинчатый графит с междендритным распределением)
- Time** – Время
- Temperature** – Температура
- $T_E$**  – Температура эвтектического превращения

**Рис. 3.** Структура графита в серых чугунах в зависимости от степени эвтектического переохлаждения

**Таблица 1.** Экспериментальные данные о влиянии содержания марганца и серы и соотношения Mn/S на количество эвтектических ячеек в структуре и степень отбела в серых чугунах

%Mn	%S	Mn/S	Число ячеек	Отбел, мм
0,8	0,012	67	15	13
1,0	0,022	46	15	10
0,8	0,065	12	21	7
0,3	0,20	1,5	69	23



**Shell** – Тело включения  
**Core** – Ядро  
**Matrix** – Матрица  
**Graphite** – Графит  
**Distance** – Расстояние, мкм

**Рис. 4.** Результаты рентгеновского микроструктурного анализа состава микровключения, играющего роль центра кристаллизации пластинчатого графита в сером чугуне [3,6]



Свойство		Немодифицированный	Модифицированный
Условный предел текучести	$R_{p0.2}$	Не определялся	200 – 400 МПа
Предел прочности при растяжении	$R_m$	< 300 МПа	350 – 800 МПа
Удлинение	$A_5$	Не определялось	3 – 30 %
Твердость по Бринелю	НВ	> 600	140 – 300
Количество глобулей графита	Сечение 10 мм	< 50 шт. на 1 мм <sup>2</sup>	> 150 шт. на 1 мм <sup>2</sup>
Микроструктура	Классификация ASTM	Карбидная	Ферритная и/или перлитная

Рис. 5. Образцы микроструктуры и механические свойства немодифицированных и модифицированных высокопрочных чугунов [5]

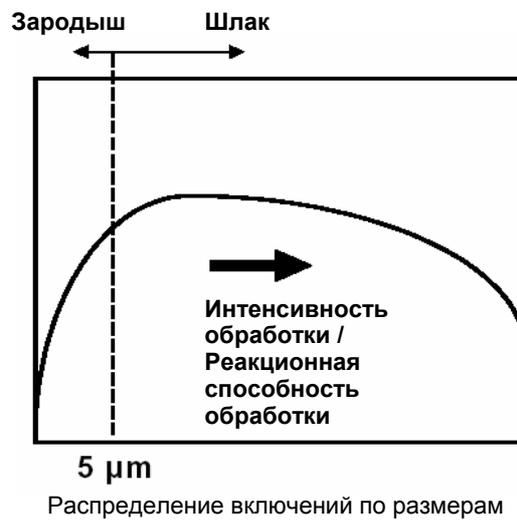
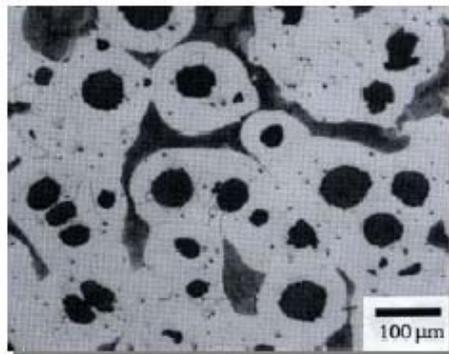
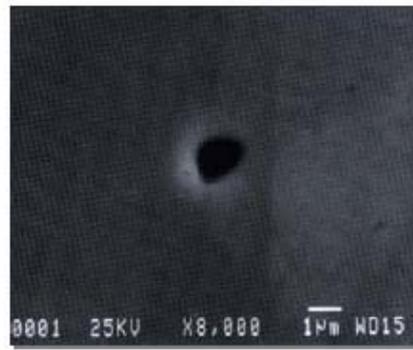


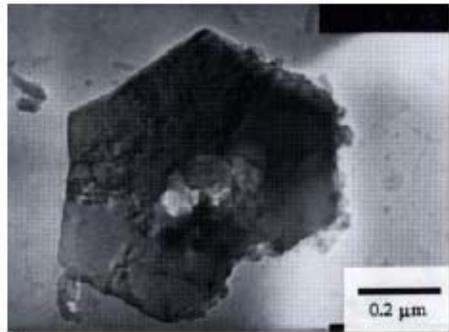
Рис. 6. Схематическое представление распределения включений по размерам в высокопрочном чугуне после модифицирования – формирующиеся включения могут играть роль как центров кристаллизации графита (зародыши), так и шлаковых включений



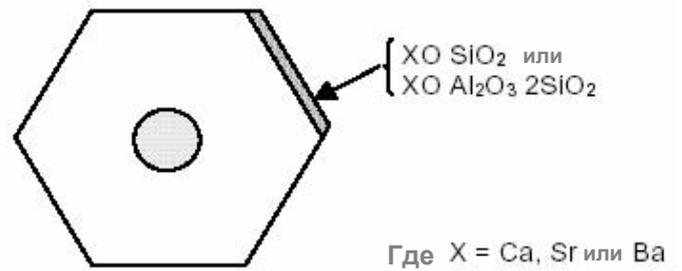
а) 100x (оптический микроскоп)



б) 1000x (сканирующий электронный микроскоп)



с) 70000x (просвечивающий электронный микроскоп)



д) Схематическое представление

Рис. 7. Микровключение в высокопрочном чугуне при различных степенях увеличения и схематическое представление центра кристаллизации включений графита [1]

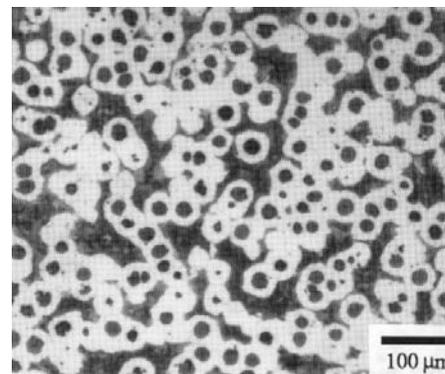
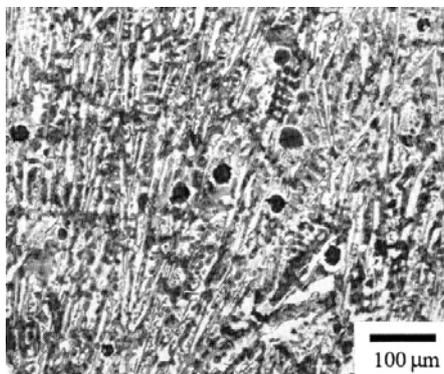
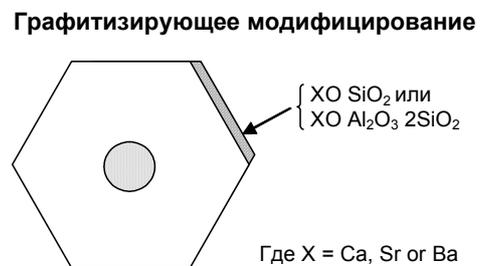
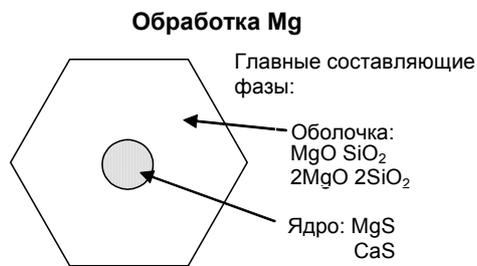


Рис. 8. Схематическое представление состава микровключения в обработанном магнием высокопрочном чугуне до и после проведения вторичного графитизирующего модифицирования [1]

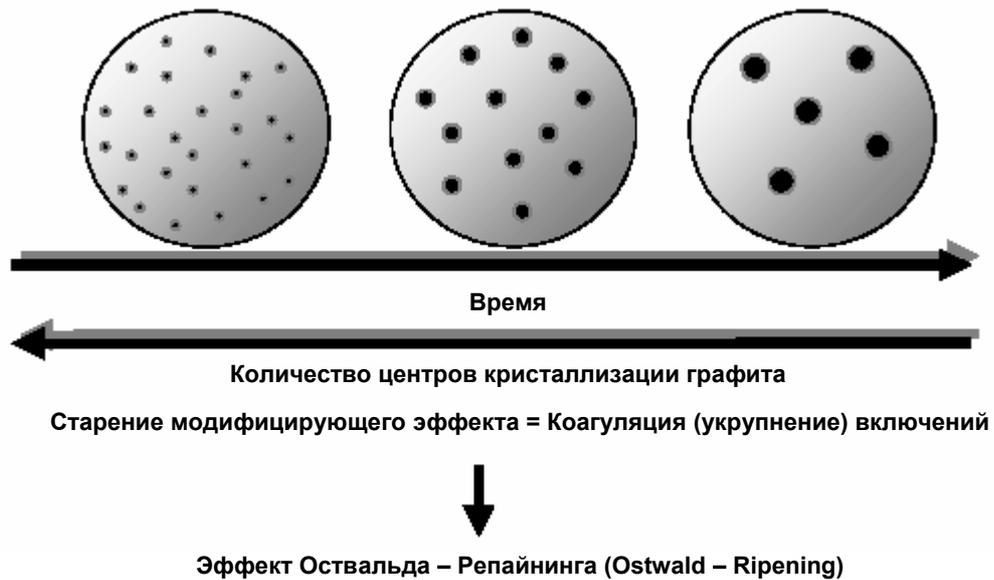
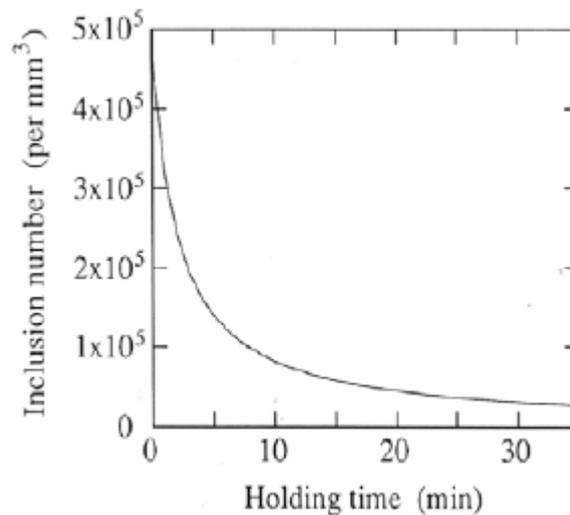


Рис. 9. Старение модифицирующего эффекта, вызванное эффектом коагуляции потенциальных центров кристаллизации графита, что ведёт к уменьшению их количества в расплаве



**Inclusion number** – Число включений, шт. в 1 мм<sup>3</sup>  
**Holding time** – Время выдержки, мин

Рис. 10. Расчетное уменьшение количества центров кристаллизации графита как функция от времени выдержки расплава после проведения вторичного графитизирующего модифицирования [1]



**Примеры:**

Позиция	1	2	3	4
Величина навески [% вес.]	0.3 – 1.0	0.3 – 0.5	0.05 – 0.2	0.04 – 0.2
Размер фракции [мм]	0.5 – 15	0.5 – 10	0.2 – 1	0.5 – 5

**Рис. 11.** Схематическое представление различных способов ввода графитизирующих модификаторов в расплав – в передаточный ковш, в заливочный ковш, на струю металла и в форму