

УДК 621.74.

Графитизирующее модифицирование чугуна

Студент гр.104326 Сергеев В.Н.
Научный руководитель – Крутилин А.Н.
Белорусский национальный технический университет
г.Минск

Одним из наиболее эффективных методов воздействия на кристаллизацию, с целью получения оптимальной структуры графита и матрицы, а, следовательно, и на физико-механические свойства заготовок, является модифицирование. Механизм графитизирующего модифицирования чугуна заключается в воздействии на зарождение и рост кристаллов, и на кристаллизацию графита при эвтектической температуре. Эффект модифицирования определяется числом активных дополнительных центров кристаллизации. Элементы, входящие в состав графитизирующих модификаторов, взаимодействуя с серой и газами, связывают их в химические соединения, устраняя тем самым их карбидостабилизирующее действие. В процессе графитизации происходит диффузия углерода в расплаве и кристаллизация углерода в виде графита на имеющихся зародышах. В качестве кристаллических

зародышей могут выступать оксиды, сульфиды, нитриды, карбиды и т.д., имеющие структурное и размерное соответствие кристаллических решеток соответствующего металла или выпадающей фазы. Критериями степени эффективности графитизирующих модификаторов, является уменьшение склонности чугуна к отбелу, снижение величины переохлаждения при эвтектической кристаллизации, измельчение и улучшение формы эвтектических зерен, продолжительность действия модифицирующего эффекта.

Основная цель графитизирующего модифицирования заключается в стимулировании выделения углеродсодержащих фаз, повышении устойчивости активных центров кристаллизации.

Практикой литейного производства найдены общие закономерности, определяющие наиболее универсальные составы комплексных модификаторов. В различных странах мира используют большое количество различных составов графитизирующих комплексных модификаторов, полученных преимущественно на основе ферросилиция. Высокая эффективность действия модификаторов на основе кремния, обусловлена возникновением локальных химических и тепловых неоднородностей при растворении модификатора в расплаве. В зонах с высокой концентрацией кремния растворимость углерода уменьшается, в результате выделяется избыточный углерод, образующий микрогруппировки, которые могут являться потенциальными зародышами графита при кристаллизации. С течением времени группировки становятся термодинамически неустойчивыми, происходит дезактивация потенциальных зародышей кристаллизации графитовых включений, что определяет термовременной характер модифицирующего эффекта. Анализ известных теоретических и практических данных показывает, чем интенсивнее влияние модификатора в начальный момент после модифицирования, тем быстрее оно затухает во времени. С понижением температуры расплава продолжительность модифицирующего эффекта возрастает, а эффективность модифицирования, вследствие ухудшения усвоения модификаторов, падает.

Применяемые модификаторы разнообразны по химическому составу, к сожалению, точные данные по их сравнительной эффективности отсутствуют, т. к. не существует шкалы эффективности модификаторов по отношению к получаемым свойствам чугуна. В зарубежной практике наибольшее распространение получили - Инокулин, Суперсид, Эскалой, Суперсиликон OGRC – 6 и др. В странах СНГ разработаны аналоги этих модификаторов, однако, несмотря на соответствие по химическому составу эти модификаторы не нашли широкого промышленного применения.

Согласно многочисленным исследованиям наличие Ca, Sr, Zr, Ba, PЗМ в графитизирующих модификаторах увеличивает длительность действия модификаторов, снижает вредное влияние Pb, As, Sb, Bi, Ti и других десфероидизирующих элементов. Большинство специалистов считает, что основное действие PЗМ направлено на нейтрализацию влияния элементов, раскисляющее и десульфуризирующее воздействие на расплав чугуна. Рекомендуемое содержание PЗМ в модификаторах не более 10%.

В последние годы широкое распространение получают модификаторы, содержащие барий, эффективно подавляющие карбидообразование в тонкостенных отливках. Термодинамический анализ реакций взаимодействия бария с компонентами чугуна при температурах расплава показывает наибольшее сродство бария, в первую очередь, к кислороду, затем к сере и углероду. Обобщая литературные данные можно сказать, что механизм действия бариевого модификатора сводится к переводу микрочастиц графита находящихся в расплаве в активированное состояние, вследствие удаления из жидкого чугуна кислорода, находящегося в основном в свободном состоянии. Повышение концентрации кремния и пониженная концентрация кислорода в локальных зонах обеспечивают повышение активности углерода, тем самым создаются благоприятные условия для стимулирования процесса зародышеобразования и кристаллизации графита. Длительность действия графитизирующего модифицирования силикобарием сохраняется в течение 15-25 мин. Комплексные модификаторы с барием хорошо растворяются в чугуне, их расход, по сравнению с кальцийсодержащими комплексными модификаторами, значительно меньше. Исследования, подтвержденные практикой их применения, показали, что наибольший интерес представляет FeSi с добавкой 2-4% Ba, имеющий наибольший модифицирующий эффект и являющийся технологичным с точки зрения его производства.

При производстве тонкостенных чугунных отливок, в состав комплексных на основе ферросилиция, вводят стронций, обладающий практически одинаковой с кальцием активностью по отношению к кислороду и сере. Влияние циркония на процесс зародышеобразования и на характер кристаллизации, до конца не выяснено, однако, обработка чугунов модификаторами FeSiZr, FeSiMnZr является благоприятной, с точки зрения улучшения структуры чугунов и повышения уровня их механических свойств. Температурный диапазон взаимодействия FeSiZr с расплавом составляет 1105-1540°C, FeSiMnZr 1105-1290 °C, при этом последний быстрее взаимодействует с расплавом и при более низких температурах, что объясняется различным видом связи циркония в модификаторах. В модификаторе FeSiMnZr цирконий всегда связан с марганцем в виде Mn₂Zr, в то время как в FeSiZr в виде ZrSi₂, или в виде силицида (Fe,Zr)₅Si₃ для растворения которого требуется более высокая температура расплава. Кривые охлаждения серого чугуна, обработанного обоими модификаторами, показали, что модифицирование значительно снижает переохлаждение, необходимое для зарождения кристаллов. Выбор оптимального графитизирующего модификатора должен осуществляться в соответствии с используемым способом модифицирования применительно к конкретной технологии изготовления отливки.