

УДК 621.746.393

Г.А. Баглюк, д-р техн. наук, проф., член-кор. НАН України,
в. о. директора Інституту проблем матеріалознавства НАН України,
завідувач відділу; e-mail: gbag@ukr.net

А.І. Троцан, д-р техн. наук, проф., гол. наук. співроб.;
e-mail: don1945@ukr.net

Н.О. Уськова, канд. техн. наук, ст. наук. співроб.;
e-mail: nusk1905@ukr.net

А.А. Мамонова, канд. техн. наук, ст. наук. співроб.;
e-mail: amamonova@ukr.net

Г.М. Молчановська, наук. співроб.; e-mail: galina_mm@ukr.net

Інститут проблем матеріалознавства НАН України (Київ, Україна)

ВЛАСТИВОСТІ ТА СТРУКТУРА ЧАВУНУ, МОДИФІКОВАНОГО ЛГМ-ТЕХНОЛОГІЄЮ

Вивчено вплив комплексних модифікаторів, що містять магній, РЗМ, TiN_2 – TiC , на структуру та якість чавунних виливків, які отримують методом лиття за моделями, що газифікуються (ЛГМ). Дослідженнями встановлено, що такий метод модифікування металу в ливарній формі є прогресивним і перспективним для розвитку технології виробництва якісних виливків із високміцного чавуну з кулястим графітом, що практично унеможливорює окиснення модифікаторів киснем повітря. При цьому внутрішньоформеневе модифікування характеризується низкою технологічних переваг: значним підвищенням фізико-механічних властивостей і загалом якістю виливків, а також зниженням собівартості їх виробництва. Визначено співвідношення між використовуваними елементами, що забезпечують підвищений ресурс роботи литих виробів із модифікованого чавуну. Фазовий склад модифікованих чавунів трохи відрізняється від чавунів, отриманих без модифікування, і представлений головним чином основною фазою α -Fe, слабкими піками карбідних фаз — цементиту Fe_3C , карбіду кремнію SiC , а також вільного вуглецю. Встановлено незначне збільшення параметра решітки модифікованих чавунів, зумовлене розчиненням елементів модифікаторів в α -Fe, що також сприяє зміцненню металевої основи — матриці. Вуглець на рентгеновських спектрах модифікованих чавунів фіксується дещо інакше, ніж на рентгенограмі вихідного зразка (не модифікованого), не у вигляді чіткого рефлексу, а серією слабких розмитих піків, характерних для дисперсних структур, що свідчить про кулясту форму вуглецю в модифікованих чавунах.

Ключові слова: чавун, лиття за моделями, модифікування, ливарні форми, кулястий графіт, якість виливків, структура, фазовий склад, параметр кристалічної решітки.

Відомо, що введення в сірий чавун модифікуючих добавок у вигляді нанодисперсних частинок карбіду титану, отриманих методом саморозповсюдженого високотемпературного синтезу в поєднанні з механохімічною обробкою, дає змогу зменшити розмір зерна у 6–8 разів за рахунок виникнення додаткових центрів кристалізації та зменшення швидкості дифузії до кристалів, що зростають [1].

Модифікуючі нанорозмірні тугоплавкі частинки, можуть, по-перше, служити центрами зародкоутворення й кристалізації, тим самим збільшуючи їх кількість, по-друге, блокувати дифузію відповідних атомів до зерен, що зароджуються та зростають, сповільнюючи їх ріст [2–3]. Експериментально встановлено, що чим більше зародків в одиниці об'єму розплаву, тим більше кристалів утворюється, тим вони менші і тим вищі механічні властивості отриманого сплаву. У цьому й полягає основний принцип модифікації сплавів [4–5].

Мета роботи — дослідити вплив модифікуючих добавок (магнію, РЗМ, $\text{TiN}_2\text{-TiC}$) на утворення кулястого графіту для збільшення терміну служби деталей, отриманих методом лиття за ЛГМ.

Модифікуючу здатність брикетів при внутрішньоформному модифікуванні в земляні форми з горизонтальним роз'ємом вивчали, обробляючи брикетами розплав чавуну складу (% мас): 3,64 С, 2,1 Si, 0,45 Mn, 0,01 S, 0,01 P. Вихідний чавун плавили в індукційній печі, масою металу 150 кг. Температура розплаву — 1450 °С.

Модифікуючі брикети виготовляли методом порошкової металургії. Брикети кожного складу були виконані у вигляді «втулки» масою 75 і 100 г.

При масі оброблюваного металу 5 кг це забезпечувало введення 1,5 % і 2 % модифікатора відповідно. До складу брикетів входили відходи пилоподібної лігатури ФСМg, порошки магнію, заліза, флюс, РЗМ, $\text{TiN}_2\text{-TiC}$ (табл. 1).

Таблиця 1

Хімічний склад модифікуючих брикетів

Партія №	Хімічний склад модифікуючих брикетів, % мас.					
	Mg	ФСБ-4	CaF_2	ФС30РЗМ	$\text{TiN}_2\text{-TiC}$	Fe
1	10	50	2	—	—	38
2	10	40	2	10	—	38
3	10	50	2	—	1	37

На рис. 1 представлена схема внутрішньоформного модифікування чавуну, а на рис. 2 — модульний блок у зборі з полістиролу.

Брикетований модифікатор 2 у вигляді втулки встановлюється в канал 4 ливникової системи, і під час заливання вже перші порції чавуну, проходячи крізь отвір брикету, піддаються модифікуванню.

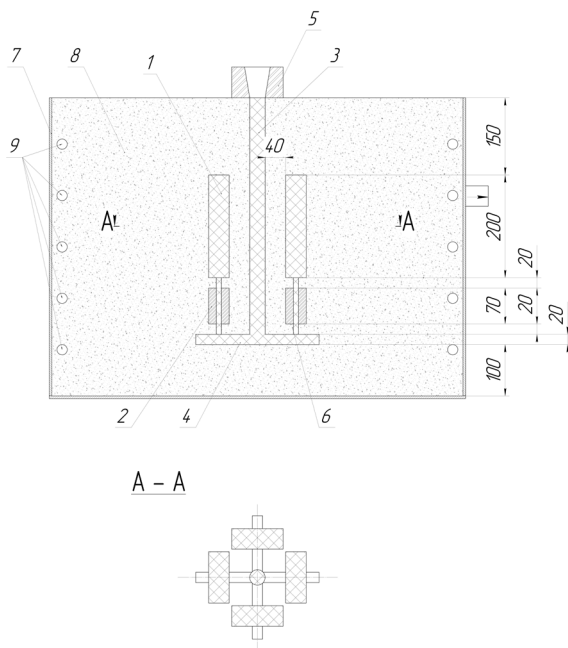


Рис. 1. Схема формування: 1 — ливарна модель із пінополістиролу; 2 — модифікований брикет; 3 — стояк; 4 — ливник; 5 — ливникова чаша; 6 — живильник; 7 — модельний ящик; 8 — кварцовий пісок; 9 — вакуумпровід

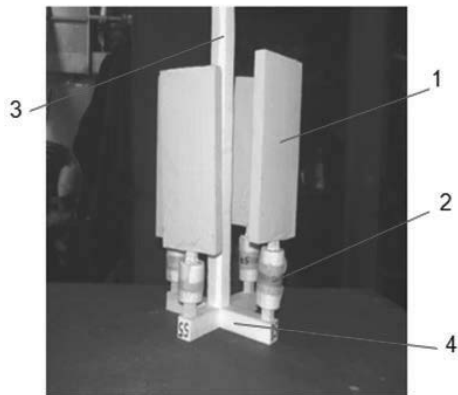


Рис. 2. Модельний блок у зборі з полістиролу: 1 — ливарна модель; 2 — модифікувальний брикет; 3 — стояк; 4 — ливник

У конструкцію ливникових систем виливків входила реакційна камера прямокутної форми, розташована під ливниковим каналом, що з'єднує стояк зі шлаковловлювачем симетрично осі цього каналу. Об'єм реакційної камери визначали за умови розміщення в ній максимальної для запланованої в експерименті кількості комплексного модифікатора 2.

Мікроструктуру зразків досліджували на оптичному мікроскопі XJL-17. Особливості морфології структури досліджували на мікроаналізаторі Superprobe-733 фірми JEOL. Рентгенівські спектри досліджуваних зразків отримували з використанням дифрактометра ДРОН-3 в $\text{Co-K}\alpha$ випромінюванні. Для проведення РФА зйомку дифрактограм проводили в діапазоні кутів $20^\circ - 130^\circ$. Вивчення фазового складу проводили за допомогою традиційних методик рентгенівської дифрактометрії шляхом аналізу положення, інтенсивності та форми профілів дифракційних рефлексів. Для розшифрування рентгенограм використовувалася база даних International Centre for Diffraction Data (ICDD). Механічні випробування зразків проводили на універсальній розривній машині УММ-10.

Структура вихідного чавуну характеризується пластинчастим графітом, розмір якого становить 9–90 мкм (рис. 3). Введення в чавун модифікаторів впливає на розмір і форму графітових включень.

Вплив витрати модифікатора досліджували в межах 1,5–2,0 % (за масою) чавуну, що заливається у форму.

При введенні модифікатора в кількості 1,5 %–2 % у всіх складах чавуну утворюється кулястий графіт (рис. 4). Введення РЗМ збільшує кількість центрів кристалізації та сприяє утворенню в структурі більш дрібних включень кулястого графіту (рис. 4, б). В усіх досліджених матеріалах мікроструктура металевої основи складається з пластинчастого перліту та фериту.

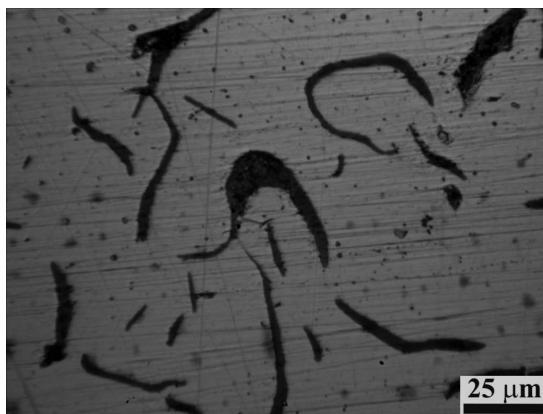


Рис. 3. Структура вихідного чавуну

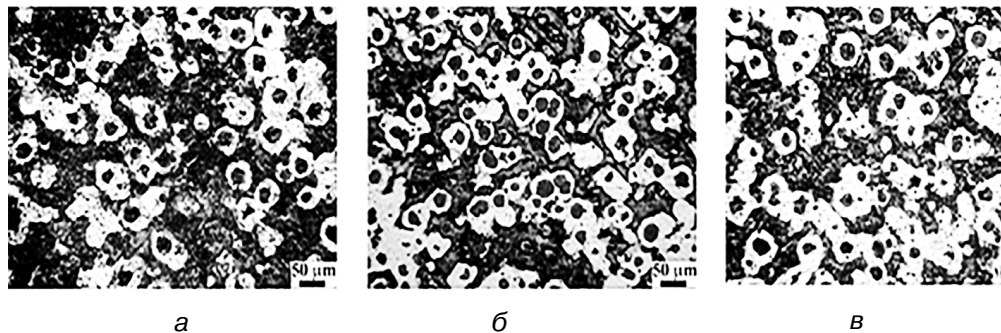


Рис. 4. Мікроструктура чавуну з кулястим графітом: а — 1; б — 2; в — 3 (1, 2, 3 — хімічний склад зразків, див. табл. 1)

Таким чином, при витраті модифікатора 1,5–2 %, мас. чавуну, що заливається у форму, було забезпечено ефективне модифікування всього металу при достатній глибині проникнення рідкого металу в модифікатор.

На рис. 5 представлено дифрактограми вихідного немодифікованого чавуну (рис. 5, а) і чавуну, модифікованого: ФСБ-4 (рис. 5, б), РЗМ (рис. 5, в) і $\text{TiN}_2\text{-TiC}$ (рис. 5, г).

Результати рентгенофазового аналізу сплавів свідчать про їх багатофазовий склад. Рентгенівський спектр немодифікованого чавуну представлений зміцнювальними карбідними фазами: SiC , Fe_3C , C , $\alpha\text{-Fe}$, а також складним карбідом FeSiC (рис. 5, а). Основною фазою є ферит $\alpha\text{-Fe}$ з параметром решітки $a = 0,2862$ нм, дещо меншим за параметр решітки $\alpha\text{-Fe}$ $a = 0,2866$ нм, що зумовлено, очевидно,

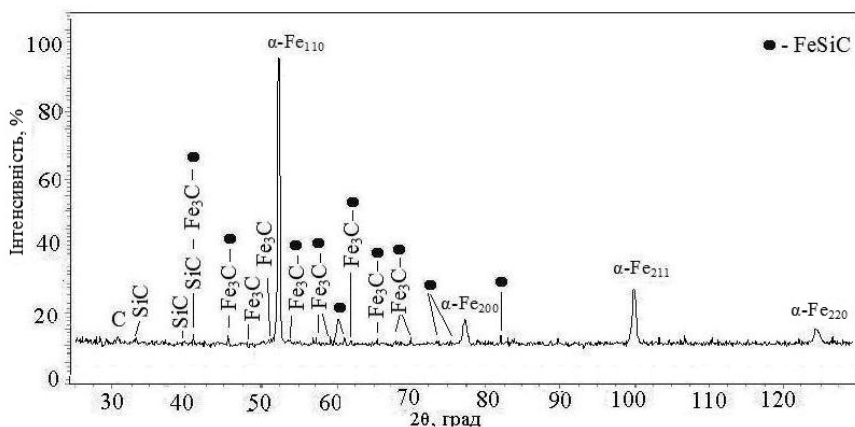


Рис. 5, а. Дифрактограма, отримана з немодифікованого зразка

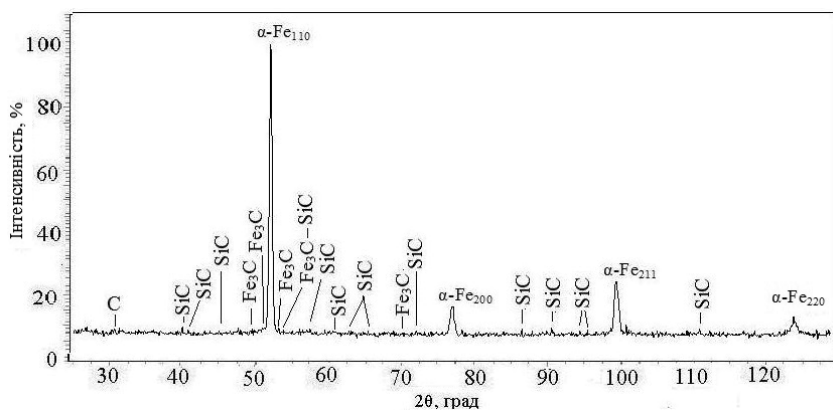


Рис. 5, б. Дифрактограма, отримана з модифікованого ФСБ-4 зразка

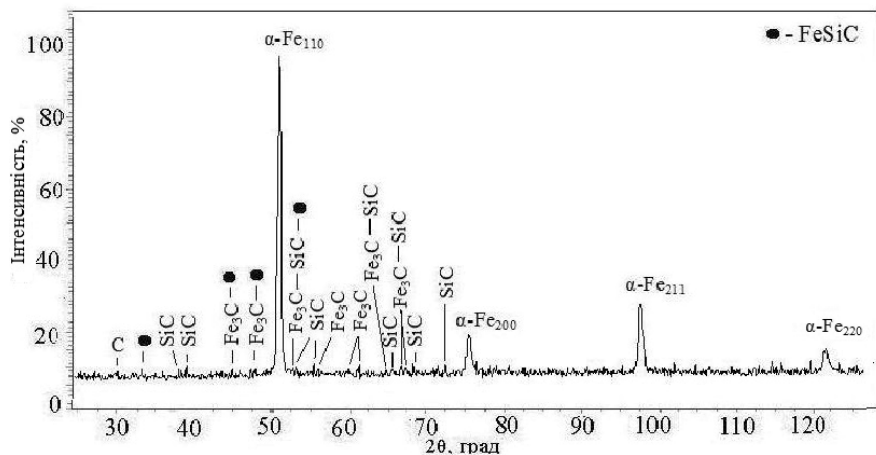


Рис. 5, в. Дифрактограма, отримана з модифікованого РЗМ зразка

заміщенням у решітці фериту атомів заліза на елементи з меншим атомним радіусом, наприклад, марганцем — $r_{\text{Fe}} = 1,26 \text{ \AA}$, $r_{\text{Mn}} = 1,12 \text{ \AA}$.

Фазовий склад чавуну модифікованого складу ФСБ-4 представлений фазами SiC, Fe₃C, α-Fe (рис. 5, б). Слід зазначити, що вуглець на рентгенівських спектрах фіксується серією слабких розмитих піків, характерних для дисперсних структур. Згідно

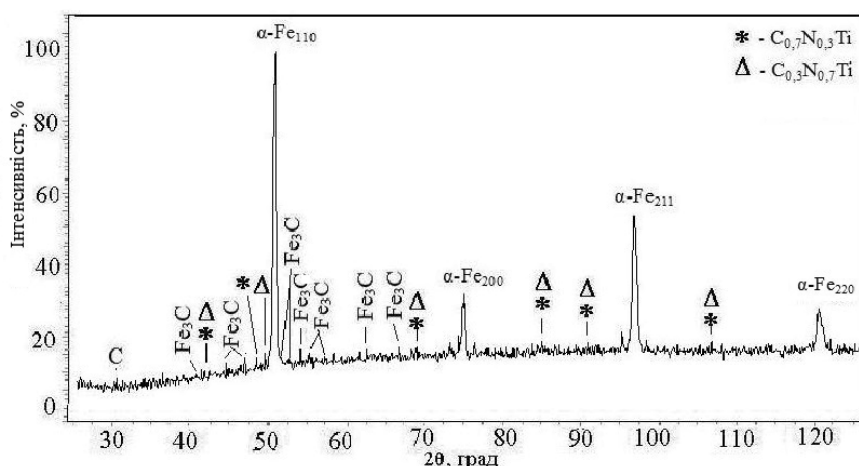


Рис. 5, г. Дифрактограма, отримана з модифікованого TiN_2 -TiC зразка

з [5], кулястий графіт являє собою тонкодисперсний полікристал, отже, вуглець у модифікованих чавунах має кульову форму.

Фазовий склад чавуну, модифікованого складом РЗМ (рис. 5, в), представлений основною фазою α -Fe, карбідами Fe_3C , SiC. Характерною особливістю сплаву є формування фази FeSiC . Отже, в даному випадку кремній, що звільнився під час дисоціації, пішов в основному на утворення фази FeSiC . Вуглець фіксується серією слабких ліній у діапазоні та найвищої інтенсивності лінії 002. Можливо, вуглець перебуває в різній формі та у нерівноважному стані. Помітного твердорозчинного впливу матриці на міцнісні властивості сплаву не відзначено, оскільки параметр решітки матриці збільшився незначно — з 0,2862 нм до 0,2864 нм.

Зміна хімічного складу модифікатора (Mg , ФСБ-4, CaF_2) за рахунок додавання до порошкової суміші (брикетів) 1 % TiN_2 -TiC спричинила зміну структури та набору фаз у досліджуваному матеріалі (рис. 5, г). Згідно з даними рентгенофазового аналізу, поряд із фазами C, SiC, Fe_3C , α -Fe утворюються складні карбіди титану на основі TiC, де частина вуглецю заміщується азотом із утворенням сполук $\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3}\text{Ti}$ і $\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7}\text{Ti}$, що свідчить про більшу інтенсивність процесів контактної взаємодії порошкової суміші брикету зі сплавом, порівняно з модифікаторами складу № 1 і № 2. Ці карбіди дисперсні та їх наявність спричинює підвищення твердості, порівняно з немодифікованим чавуном.

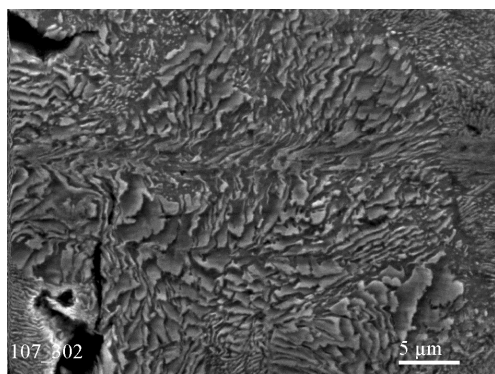
Збільшення параметра кристалічної решітки з $a = 0,2862$ нм до $a = 0,2868$ нм позначає утворення твердого розчину на базі α -Fe внаслідок розчинення елементів модифікатора, що сприяє, хоч і незначною мірою, дислокаційному механізму зміцнення. Кремній і магній мають атомний радіус, який перевищує радіус заліза, і можуть бути легуючими елементами.

За параметром решітки матриці, що дорівнює $a = 0,2862$ нм, твердорозчинне зміцнення не спостерігається.

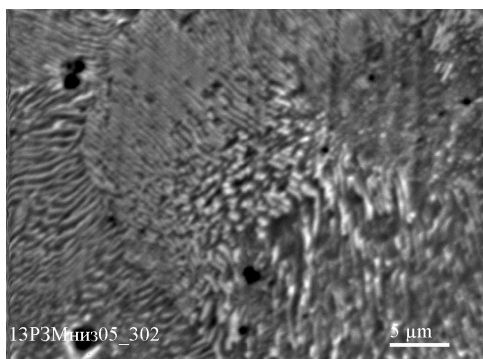
Як показали дослідження мікроструктури немодифікованого чавуну й чавуну, модифікованого ФСБ-4 методом мікрозондового аналізу, після перетворення немодифікований чавун має структуру грубопластинчастого перліту, який складається з пластин фериту та цементиту, що чергуються (рис. 6, а).

Після обробки чавуну модифікаторами, що містять магній, РЗМ, TiN_2 -TiC у кількості 2 % у всіх складах виливків із чавуну формується значно дисперсніша структура тонкопластинчастого перліту, що призводить до істотного зростання міцності чавуну (рис. 6, б, в, г, д).

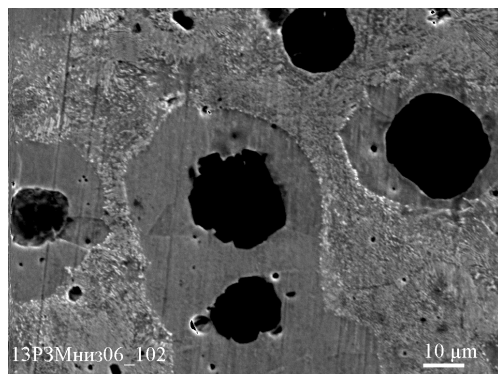
Зростання характеристик міцності при модифікуванні чавуну, що спостерігається, пов'язують, як правило, зі збільшенням дисперсності структури [1]. Це пояснюється тим, що зі зменшенням величини міжкарбідних проміжків у перліті знижується ефек-



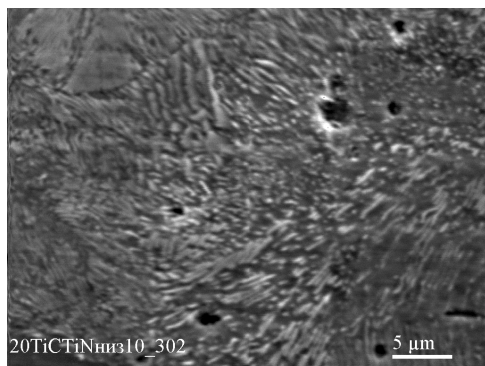
а



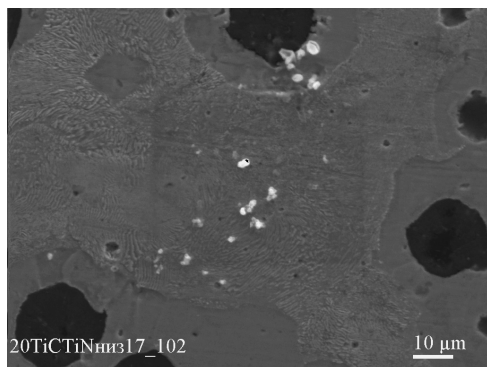
б



в



г



д

Рис. 6. Мікроструктура вихідного немодифікованого чавуну (*а*) і чавуну, модифікованого РЗМ (*б, в*) та TiN_2 — TiC (*г, д*). Мікрофотографії поверхні досліджених матеріалів, отримані у відбитих електронах (Superprobe-733)

тивна довжина площини ковзання, у якій відбувається переміщення та накопичення дислокацій під час деформації. Однак у підвищенні твердості та міцності тонкопланчастого перліту суттєву роль може відігравати не тільки його високодисперсна будова, а також і наявність надрівноважного вмісту вуглецю в α -Fe (твердорозчинне зміцнення) та значної дефектності карбідної складової [2]. Згідно з [3], вміст вуглецю у феритній складовій перліту, що утворилася при 500 °С, може сягати 0,05 мас. %, тоді як у рівноважних умовах при евтектоїдній температурі (723°С) він становить 0,022 мас. % [4]. Цементит у тонкопластинчастому перліті має більше дефектів, ніж цементит високотемпературного перліту, оскільки при низьких температурах перлітного перетворення зростає величина напруг, які виникають на межі перлітної колонії, що зростає. Частина напружень компенсується утворенням у цементиті планарних дефектів, а частина утворенням дислокацій у фериті. Дефектність цементиту

в тонкопластинчастому перліті проявляється в наявності в цементиті дислокацій субструктури [5] та планарних дефектів у вигляді тонких паралельних смуг, які розташовуються всередині цементитних пластин у площинах двох кристалографічних типів: (101_c) , (103_c) . Дефектність може бути також пов'язана з утворенням у цементиті мікродвійників і дефектів пакування, тобто з порушенням порядку чергування щільноупакованих атомних шарів у кристалічній решітці цементиту. Додатковий зміцнювальний ефект тонкопластинчастому перліту може бути забезпечений також за рахунок підвищеного рівня спотворень кристалічної решітки α -Fe.

У модифікованому чавуні всіх складів у тонкопластинчастому перліті відбувається часткова сфероїдизація карбідної фази. Процес сфероїдизації цементитних пластин отримує подальший розвиток у разі модифікування чавуну модифікатором TiN_2 -TiC. Однак і в цьому випадку в окремих колоніях перліту зберігається пластинчаста будова. Крім того, у структурі присутні дисперсні карбідні фази $C_{0,7}N_{0,3}Ti$ та $C_{0,3}N_{0,7}Ti$ (рис. 6, д).

Пластиноподібна форма цементиту нестійка в умовах високотемпературної витримки через занадто велику площу міжфазної поверхні ферит-цементит. Рушійною силою сфероїдизації є прагнення системи зменшити енергію поверхні розділу ферит-цементит за рахунок скорочення площі.

Збільшення пластичності перлітної структури чавуну, що спостерігається під час модифікування різними модифікаторами (Mg — 10 %, ФСБ-4 — 50 %, CaF_2 — 2 %, ФС30РЗМ, 1 % TiN_2 — TiC) визначається насамперед зміною форми карбідів від пластинчастої до глобулярної. За наявності сфероїдизованої структури пластична деформація розподіляється більш рівномірно в значно більшому об'ємі матеріалу, що зазнав активного зсуву. Зростанню пластичності сприяє також релаксація внутрішніх мікронапруг у феритній складовій перліту при модифікуванні чавунів.

Властивості зразків чавуну, наведені в табл. 2, показали збільшення твердості на 10 %, міцності в 3–4 рази, збільшення подовження в 10,4 разів, оброблених модифікатором із добавкою ФС30РЗМ і в 17,5–20,5 разів, оброблених модифікаторами з добавкою ФСБ-4 і TiN_2 -TiC порівняно з немодифікованим чавуном.

Таблиця 2

Хімічний та фазовий склад і властивості отриманих модифікованих чавунів

Партія №	Хімічний аналіз зразків				НВ, МПа	Міцність σ , МПа	Подовження δ , %	Параметр решітки α -Fe, нм
	Si	Mn	Mg	Фазовий склад				
1	2,26	0,52	0,04	C, SiC, Fe_3C , α -Fe	229	649	4,90	0,2866
2	2,45	0,55	0,045	C, SiC, Fe_3C , FeSiC, α -Fe	229	576	2,5	0,2864
3	2,72	0,58	0,043	C, SiC, Fe_3C , $C_{0,7}N_{0,3}Ti$, $C_{0,3}N_{0,7}Ti$, α -Fe	229	≥ 630	4,19	0,2868
Немодифікований чавун	2,34	0,59	сліди	C, SiC, Fe_3C , α -Fe, FeSiC	207	191	0,24	0,2862

Висновки

- Обробка чавуну брикетованими порошковими модифікаторами в кількості 1,5–2 % забезпечує в усіх складах чавуну утворення кулястого графіту та сприяє підвищенню твердості чавуну до 229 HB, зумовлюючи хороші міцнісні властивості виливків для різних деталей машин.
- Збільшення параметра кристалічної решітки з $a = 0,2862$ нм до $a = 0,2868$ нм означає утворення твердого розчину на базі α -Fe внаслідок розчинення елементів модифікатора, що робить, хоч і незначною мірою, свій внесок у дислокаційний механізм зміцнення.
- Розроблена технологія модифікування гарантує отримання виливків, що характеризуються стабільністю структури та механічних властивостей.

Список літератури

- 1 Полубояров В.А., Коротаева З.А., Жданюк А.А., Горбунов Ф.К. Модифицирование серого чугуна и стали эффективными составами на основе нанодисперсных порошков карбидов вольфрама и титана. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2018. Т. 26, Вып. 1. С. 43–53.
- 2 Хрычиков В.Е., Калинин В.Т., Кривошеев В.А., Доценко Ю.В., Селивестров В.Ю. Ультрадисперсные модификаторы для повышения качества отливок. *Литейное производство*. 2007. (7). С. 2–5.
- 3 Влас М.И., Калинин В.Т., Хрычиков В.Е., Кривошеев В.А., Меняйло Е.В., Кондрат А.А. Модифицирование износостойких чугунов ультра- и нанодисперсными материалами. *Системные технологии*. 2010. 1 (66). С. 150–162.
- 4 Лоза А.В., Чигарев В.В., Шишкин В.В., Рассохин Д.А. О влиянии кремния и марганца на свойства серого чугуна и стойкость крупных слябинговых изложниц с бандажами. *Вісник Приазовського державного технічного університету*. Серія: Технічні науки. 2011. №2. С. 238–244.
- 5 Неижко И.Г. Графитизация и свойства чугуна. Киев: Наукова думка. 1989. 204 с

Надійшла 26.03.2024

References

- 1 Poluboyarov, V.A., Korotaeva, Z.A., Zhdanyuk, A.A., Gorbunov, F.K. (2018). Modifitsirovanie serogo chuguna i stali effektivnymi sostavami na osnove nanodispersnykh poroshkov karbidov volframa i titana. [Modification of gray cast iron and steel with effective compositions based on nanodispersed powders of tungsten and titanium carbides]. *Chemistry for sustainable development*. 26, 1, P. 43–53 [in Russian].
- 2 Khrychikov, V.E., Kalinin, V.T., Krivosheev, V.A., Dotsenko, Yu.V., Selivestrov, V.Yu. (2007). Ultradispersnye modifikatory dlia povyshenia kachestva otlivok. *Liteynoe proizvodstvo* [Ultrafine modifiers to improve the quality of castings]. P. 7, 2–5 [in Russian].
- 3 Vlas, M.I., Kalinin, V.T., Khrychikov, V.E., Krivosheev, V.A., Menyailo, E.V., Kondrat, A.A. (2010). Modifitsirovanie iznosostoyikikh chugunov ultra- i nanodispersnymi materialami. Sistemnye tekhnologii. [Modification of wear-resistant cast irons with ultra- and nanodisperse materials. *System Technologies*]. 1, 66. P. 150–162 [in Russian].
- 4 Loza, A.V., Chigarev, V.V., Shishkin, V.V., Rassokhin, D.A. (2011). O vliyanii kremniya i margantsa na svoystva serogo chuguna i stoyikost krupnykh slyabingovykh izlozhnits s bandazhami. [On the influence of silicon and manganese on the properties of gray cast iron and the durability of large slab molds with bandages]. *Bulletin of the Azov State Technical University, Series: Technical Sciences*. 2, P. 238–244 [in Russian].

- 5 Neizhko, I.G. (1989). Grafitezatsiya i svoystva chygyna [Graphitization and properties of cast iron]. Kyiv: Naukova Dumka. 204 p. [in Russian].

Received 26.03.2024

G.A. Baglyuk, Dr. Tech. Sciences, prof., member-cor. NAS of Ukraine, acting director of the Institute of Problems of Materials Science of the NAS of Ukraine, head of the department; e-mail: gbag@ukr.net

A.I. Trotsan, Dr. Tech. of Science, Prof.; e-mail: don1945@ukr.net

N.O. Uskova, Sci. (Engin.); e-mail: uskovan945@gmail.com

A.A. Mamonova, Sci. (Engin.); e-mail: amamonova@ukr.net

G.M. Molchanovska, e-mail: galina_mm@ukr.net

Institute for Problem of Materials Science National Academy of Science of Ukraine (Kyiv, Ukraine)

PROPERTIES AND STRUCTURE OF CAST IRON MODIFIED BY LGM TECHNOLOGY

The influence of complex modifiers containing magnesium, REM, TiN_2 -TiC on the structure and quality of cast iron castings produced by the method of casting on gasifiable models (LGM) has been studied. The research has established that this method of metal modification in the casting mold is progressive and promising in the direction of development of technology for production of quality castings from high-strength cast iron with spheroidal graphite, which practically excludes oxidation of modifiers by air oxygen. In this case, in-mold modification is characterized by a number of technological advantages: a significant increase in physical and mechanical properties and overall quality of castings, as well as reducing the cost of their production. The ratio between the used elements providing increased service life of castings made of modified cast iron is determined. The phase composition of modified cast irons is slightly different from cast irons obtained without modification, and is mainly represented by the main α -Fe phase, weak peaks of carbide phases - cementite Fe_3C , silicon carbide SiC , as well as free carbon. A slight increase in the lattice parameter of modified cast irons was established, due to the dissolution of modifier elements in α -Fe, which also contributes to the strengthening of the metal base - the matrix. Carbon in the X-ray spectra of modified cast irons is recorded somewhat differently than in the X-ray image of the original sample (unmodified), not in the form of a clear reflex, but as a series of weak blurred peaks characteristic of dispersed structures, which indicates the spherical shape of carbon in modified cast irons.

Keywords: cast iron, model casting, modification, liqueur forms, hard graphite, villousness, structure, phase composition, crystal lattice parameter.