

В. А. Кривошеев /к. т. н./, В. Т. Калинин /д. т. н./, Национальная металлургическая академия
 Е. В. Меняйло /к. т. н./, В. Е. Хрычиков /д. т. н./ Украины, г. Днепро, Украина
 e-mail: litpro@rambler.ru

Технологические особенности производства отливок металлургического назначения повышенной эксплуатационной стойкости с использованием рафинированного доменного чугуна и нанодисперсных модификаторов

V. A. Krivosheev /Cand. Sci. (Tech.)/,
 V. T. Kalinin /Dr. Sci. (Tech.)/,
 E. V. Menyaylo /Cand. Sci. (Tech.)/,
 V. E. Khrychikov /Dr. Sci. (Tech.)/

National Metallurgical Academy of Ukraine,
 Dnieper
 e-mail: litpro@rambler.ru

Technological features of casting production in the metallurgical use of high operational stability with the use of refined pig iron and nanodispersed modifiers

Цель. Обобщение результатов исследований литейщиков Приднепровского региона, направленных на повышение эксплуатационной стойкости отливок металлургического назначения.

Методика. Используются стандартные методы термического и химического анализов, металлографических исследований, определения твердости, микротвердости и физико-механических свойств металла.

Результаты. Применение рафинированного магнием литейного доменного чушкового чугуна при производстве отбелено-магниевого вала уменьшило брак по «черным пятнам» и повысило чистоту отбеленного рабочего слоя.

Рекомендовано оптимальное содержание легирующих элементов Nb или W в хромоникелевом вальковом чугуне для снижения брака по холодным трещинам. Применение наночастиц на основе TiCN и SiC позволило измельчить структуру, уменьшить транскристалличность рабочего слоя, ликвацию и повысить термоустойчивость. Эксплуатационная стойкость сталеразливочных изложниц повышена на 30–45 %, мелющих шаров – на 22–27 %. Разработана методика предупреждения возникновения горячих трещин у выступающей части литейной формы.

Научная новизна. Впервые предложено предотвращать горячие трещины за счет формирования мелкозернистой макроструктуры сплава только в поверхностном слое отливки, вогнутом во внутрь неё. Ранее задачу уменьшения брака по горячим трещинам пытались решать только за счет увеличения теплоаккумулирующей способности выступающей части литейной формы, применяя хромамагнетитовые смеси. Введение ультрадисперсных модификаторов только на поверхность выступающей части литейной формы обеспечит измельчение микроструктуры и большую прочность только в заданном участке затвердевающей отливки по сравнению с участком отливки, который затвердел на плоской поверхности и имеет большую толщину.

Практическая значимость. Полученные данные могут быть применены при разработке и освоении технологических процессов рафинирования, легирования и наномодифицирования чугуна для отливок металлургического назначения, уменьшения брака по горячим и холодным трещинам. (Библиогр.: 10 назв.)

Ключевые слова: доменный чугун, литейный расплав, мероприятия, рафинирование, изложница, мелющие шары, нанодисперсный порошок.

Постановка проблемы. Получение отливок металлургического назначения (прокатных валков, изложниц, мелющих шаров и другого ремонтного литья) во многом зависит от наслед-

ственных свойств исходной шихты, в том числе от качества доменного чушкового чугуна. Однако технологические процессы рафинирования, легирования и наномодифицирования чугуна

для получения отливок металлургического назначения изучены недостаточно.

Цель работы – обобщение результатов исследований литейщиков Приднепровского региона, направленных на повышенной эксплуатационной стойкости отливок металлургического назначения.

Изложение основного материала исследования. При производстве прокатных валков, изложниц, мелющих шаров и др. целесообразно рассматривать возможность применения комплексной технологии, включающей следующие этапы:

1. Производство литейного чушкового чугуна, рафинированного магнием в ковшах по технологии Института черной металлургии НАНУ [1–2], и использование чушек как компонента шихты при литье заготовок.

2. Легирование валковых литейных расплавов Nb, В, Ti, W и др. элементами, исследование их влияния на процессы структурообразования при охлаждении отливки, механические характеристики и определение оптимальных присадок [3–4].

3. Модифицирование расплавов перед заливкой и внутри формы тугоплавкими нанодисперсными порошками на основе SiC, TiCN и др. для создания дополнительных центров кристаллизации при затвердевании отливок [5–6].

На первом технологическом этапе решался вопрос получения качественного доменного чушкового чугуна, рафинированного магнием. На МК «Азовсталь» из железорудного сырья Криворожского месторождения выплавляли чугуны, который рафинировали гранулированным магнием. Низкое содержание серы ($\leq 0,005\%$) и чистота по неметаллическим включениям делает чушковый рафинированный чугун перспективным материалом для применения в шихте при производстве заготовок из высокопрочного чугуна, ответственных отливок из серого чугуна, чувствительных к наследственным свойствам доменного чугуна. Технические условия предусматривают поставку рафинированного чугуна с повышенными требованиями [2]:

- серы не более 0,01 %;
- гарантированное пониженное на 0,1 % содержание углерода;
- отсутствие спели и низкое содержание микропримесей: Cr до 0,04 %; Ti до 0,05 %; сумма Cr, Ti, V, Al и Pb не более 0,15 %.

Такой чугун, благодаря высокой чистоте по неметаллическим включениям, спели и газам, обеспечивает хорошую отбеливаемость чушек и может быть использован в вальцелитейном производстве. Опробование его было проведено на Днепропетровском и Лутугинском заводах прокатных валков при выплавке металла для

отбеленных и отбеленно-магниевых прокатных валков [3–4]. В опытных плавках шихта состояла из низкокремнистого рафинированного магнием чугуна и лома валков. Все отлитые валки имели требуемую глубину и хорошее качество отбеленного рабочего слоя. Брак по «черным пятнам» уменьшился на 4,0–5,0 %.

При шихтовке литейщики должны учитывать наследственные свойства всех компонентов шихты. Доменные чугуны в количестве не менее 30 % являются освежающими добавками в ломе возврата и отходах собственного производства. Поэтому при повышении качества доменного чугуна необходимо уделять должное внимание вопросам его наследственных свойств. Это продиктовано тем, что доменные чушковые чугуны обладают различной макро- и микроструктурой, так как выплавляются из руды разных месторождений и других дополнительных компонентов. Анализ показал, что чушковые доменные чугуны имеют различное содержание микропримесей, газов, неметаллических включений, микропримесей, которые не контролируются обычным химическим анализом. Поэтому при производстве отливок примеси из чушкового чугуна в значительной степени сохраняются и создают устойчивую зародышевую фазу, оказывающую определенное влияние на структуру отливки, ее механические и эксплуатационные свойства.

В последние годы в литейных цехах осуществлена замена вагранок, пламенных и мартеновских печей на индукционные и дуговые электрические печи, в которых технологически возможен процесс рафинирования жидкого чугуна при использовании основной футеровки. Эксплуатационная стойкость такой футеровки низкая, а цена высокая по сравнению с кислой. Поэтому большая часть цехов использует в печах кислую футеровку, а повышение качества отливок литейщики обеспечивают более тщательным подбором шихтовых компонентов с минимальным содержанием вредных ингредиентов и хорошими наследственными свойствами.

Кроме того, становятся более актуальными процессы комплексного легирования, в том числе РЗМ, и модифицирования расплава брикетированными нанодисперсными порошками на основе тугоплавких соединений.

Вопросы легирования чугуновых расплавов Nb, В, Ti, W и др. для отливки деталей металлургического оборудования, в том числе для прокатных валков, освещены в [3; 4; 7]. Однако в валках из Cr-Ni чугунов, имеющих высокопрочную структуру бейнитно-мартенситного класса, повышение физико-механических свойств было незначительным. Поэтому основное внимание

было уделено исследованию процессов перекристаллизации, в частности определению температур начала, конца и скорости фазовых превращений в интервале температур 600–200 °С. При этих температурах во время охлаждения отливки в форме возможно зарождение и развитие «волосовидных трещин», что может привести к браку отливок. Полученные данные о влиянии перечисленных легирующих элементов на кинетику перекристаллизации могут позволить корректировать эти процессы путем легирования с целью повышения температуры начала и уменьшения скорости превращения, происходящих с приростом объема. Рекомендовано легирование валков $\approx 0,2\%$ W или $\approx 0,2\%$ Nb, способствующих протеканию процесса перекристаллизации при температурах 400–500 °С.

Дополнительное легирование увеличивает себестоимость, что обусловило необходимость проведения исследований по поиску новых технологий для эффективного воздействия на качество отливок. С этой целью исследовано влияние нанодисперсных модификаторов на основе тугоплавких соединений типа TiCN, SiC и др. на процессы зарождения и формирования микроструктуры чугуна при затвердевании.

Введенные в расплав тугоплавкие наночастицы (<100 нм) могут рассматриваться как центры кристаллизации, если на их поверхности происходит зарождение первичной фазы, зависящей от размеров и свойств частицы, а также от ее взаимодействия с расплавом. Такое образование (частица – твердая фаза – расплав) будет устойчиво только в том случае, если свободная энергия системы уменьшается или же зависимость $\Delta F = f(r_0)$ имеет минимум, где r_0 – радиус наночастицы твердой фазы вокруг частицы.

Чем больше термодинамическая устойчивость инокулирующего наномодификатора и чем больше разница температур плавления частиц и Fe-C расплава, тем выше эффективность модифицирования. Также имеет значение электронное сродство модификатора и расплава – нерастворимые тугоплавкие частицы должны обладать металлическим типом проводимости. В обобщенном виде для эффективного наномодифицирования необходимы такие тугоплавкие соединения, которые имеют следующие свойства [6]:

- энтальпия образования модифицирующих соединений должна превышать энтальпию образования расплава;
- температура плавления частиц должна быть выше температуры плавления Fe-C расплава;
- наночастицы должны быть нерастворимы в расплаве и иметь металлический тип проводимости;

– тугоплавкие частицы должны быть соразмерны с величиной центров кристаллизации.

– параметры решетки тугоплавких частиц [8] должны соответствовать параметрам решетки кристаллизующейся фазы.

Этим требованиям удовлетворяют в большей степени тугоплавкие соединения карбонитрида титана – TiCN. Карбид кремния (SiC) относится к разлагаемым соединениям ($\text{SiC} + \text{Fe} \rightarrow \text{FeSi} + \text{C}$) и может быть использован как графитизирующий модификатор либо самостоятельно, либо в комплексе с инокулирующими добавками.

В области нанодисперсного диапазона (10...100 нм) удельная поверхностная энергия нанодисперсной системы максимальна, частицы обладают высокой адсорбционной активностью, и зарождение кристаллизующейся фазы (нанооболочки) на их поверхности имеет высокую вероятность. Если же частица не обладает свойствами тугоплавкого модификатора, то нанооболочка твердой фазы не будет образовываться. Система «частица – твердая фаза – расплав» будет устойчивой только в случае уменьшения свободной энергии.

Зарождение первичной фазы (нанооболочки) на наночастицах облегчено и идет с уменьшением суммарной свободной энергии за счет изменения соотношения объемной и поверхностной составляющей свободной энергии, в то время как образование зародыша в немодифицированном расплаве требует затрат энергии, и только после достижения критического размера рост твердой фазы становится энергетически выгодным. Наличие большой удельной поверхности наночастицы делает процесс зарождения твердой фазы термодинамически выгодным: он идет с выделением энергии – скрытой теплоты кристаллизации.

Твердая фаза, образовавшаяся в расплаве на поверхности частицы, находится в энергетически выгодном состоянии, и условие к распаду у таких образований (нанооболочек) отсутствует. Такие участки твердой фазы при дальнейшем охлаждении выигрывают в конкурентной борьбе у спонтанно или гетерогенно возникших зародышей. Эти образования достаточно большие, чтобы поглощать друг друга, поэтому размер дендритов (зерен) в отливке из модифицированного наносоединениями Fe-C сплава определяется количеством частиц: чем их больше, тем мельче дендриты первичного аустенита [9].

Установлено, что размер частицы критических зародышей аустенита при переохлаждении расплава на 10...40 °С составляет 40...10 нм, а для графита – 305...55 нм.

В модифицированном наносоединениями чугуне образование оболочки твердой фазы

на наночастице, имеющей большую удельную поверхность, высокую адсорбционную активность и обладающей качествами тугоплавкого модификатора, облегчено и идет с уменьшением суммарной свободной энергии за счет изменения соотношения объемной и поверхностной энергии в пользу объемной. Следовательно, роль наночастиц сводится к созданию при кристаллизации расплава, кроме естественных дополнительно искусственных центров кристаллизации. Они должны быть соразмерными с критическими зародышами, параметры их решетки должны соответствовать параметрам кристаллической решетки кристаллизующейся фазы, и их должно быть достаточное количество для получения в отливке субмикроскопической структуры.

При кристаллизации отливок часто возникает дефект литой структуры «горячая трещина». Горячая трещина формируется на поверхности отливки в интервале температур ликвидус-солидус в твердожидкой части отливки.

Причиной этого может быть торможение линейной (объемной) усадки или меньшая толщина затвердевшего слоя металла на выступающей части литейной формы по сравнению с остальной частью отливки. Последнее обусловлено замедлением теплоотвода через выступающую часть литейной формы. Кроме того, острый угол является концентратором напряжений. Поэтому во всех отливках технологи выполняют радиусы скругления, но устранить образование горячих трещин не всегда удается. Для предупреждения формирования горячей трещины выступающую часть формы выполняют из хромагнетитовой формовочной смеси, которая имеет большую теплоаккумулирующую способность по сравнению с песчано-глинистой сухой формой. Вероятность образования горячих трещин снижается, но полностью устранить этот вид брака не удается.

Поэтому для предупреждения возникновения горячих трещин на выступающей части литейной формы необходимо создавать мелкозернистую макроструктуру сплава только в поверхностном слое этой части литого изделия. Достаточно использовать поверхностное внутрiformенное модифицирование ультрадисперсными частицами, применяя для этого пасты и припылы рабочих поверхностей формы, на которых возможно появление горячих трещин в отливках. Несмотря на меньшую толщину затвердевшего металла у выступающей части литейной формы, мелкозернистая макроструктура будет иметь большую прочность по сравнению с участком отливки, который затвердел на плоской поверхности и имеет большую тол-

щину. Учитывая высокую стоимость ультрадисперсных модификаторов, которые производят в высокочастотных плазмохимических установках, минимальный их расход при нанесении в виде припыла на поверхность формы позволит внедрить эту технологию при производстве фасонных отливок.

Опытно-промышленная проверка комплексных технологических мероприятий для повышения качества доменного литейного чугуна и его расплавов при производстве отливок металлургического назначения показала, что эксплуатационная стойкость сталеразливочных изложниц повышается на 30–45 % [6], мелющих шаров – на 22–27 % [10].

Выводы

1. Выполнена опытно-промышленная проверка технологии применения рафинированного магнием литейного доменного чушкового чугуна при производстве отбелено-магниевого валков, которая показала уменьшение брака по «черным пятнам» на 4–5 % и повышение чистоты отбеленного рабочего слоя.

2. Рекомендовано оптимальное содержание легирующих элементов в хромоникелевом валковом чугуне $\approx 0,2$ % Nb или $\approx 0,2$ % W для стабилизации его качества и регулирования процесса перекристаллизации при охлаждении отливок в форме для снижения брака по холодным трещинам.

3. Установлено, что роль наночастиц на основе TiCN и SiC сводится к созданию дополнительных центров кристаллизации, позволяющих измельчить структуру, уменьшить транскристалличность рабочего слоя, ликвацию и повысить термоизносостойкость.

4. Опытно-промышленная проверка комплексных технологических мероприятий для повышения качества доменного литейного чугуна и его расплавов при производстве отливок металлургического назначения показала, что эксплуатационная стойкость сталеразливочных изложниц повышается на 30–45 %, мелющих шаров – на 22–27 %.

5. Для предупреждения возникновения горячих трещин у выступающей части литейной формы рекомендовано наносить припылы или пасты из ультрадисперсных наночастиц, которые обеспечат формирование мелкозернистой структуры сплава только в поверхностном слое этой части литого изделия по сравнению с участком отливки, который затвердел на плоской поверхности и имеет большую толщину.

Библиографический список / References

1. Шевченко А. Ф. Изучение закономерностей вдувания гранулированного магния в

жидкий чугун через фурмы погружения с различным профилем канала / А. Ф. Шевченко, А. Н. Мальков, В. А. Кривошеев // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 1982. – № 31. – С. 11–12.

Shevchenko A. F., Mal'kov A. N., Krivosheev V. A. *Izuchenie zakonornostey vduvaniya granulirovannogo magniya v zhidkiy chugun cherez furmy pogruzheniya s razlichnym profilem kanala*. Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost'. 1982, no. 31, pp. 11-12.

2. Воронова Н. А. Качество доменного литейного чугуна и пути его повышения / Н. А. Воронова, О. А. Могилевцев, Г. Н. Штейн. – Киев: УНИИ НТИ, 1972.

Voronova N. A., Mogilevtsev O. A., Shteyn G. N. *Kachestvo domennogo liteynogo chuguna i puti ego povysheniya*. Kiev, UNII NTI, 1972.

3. Рудницкий Л. С. Рациональное использование доменных чугунов при литье прокатных валков / Л. С. Рудницкий, В. А. Кривошеев, В. Т. Калинин, А. Н. Филипчик // *Литейное производство*. – 1990. – № 8. – С. 3–4.

Rudnitskiy L. S., Krivosheev V. A., Kalinin V. T., Filipchik A. N. *Ratsional'noe ispol'zovanie domennykh chugunov pri lit'e prokatnykh valkov*. Liteynoe proizvodstvo. 1990, no. 8, pp. 3-4.

4. Кривошеев В. А. Сравнительное исследование качественных показателей специальных доменных чугунов, используемых в вальцелитейном производстве / В. А. Кривошеев, Л. С. Рудницкий, В. Т. Калинин, Г. С. Петров // *Теория и практика металлургии*. – 2000. – № 6. – С. 24–25.

Krivosheev V. A., Rudnitskiy L. S., Kalinin V. T., Petrov G. S. *Sravnitel'noe issledovanie kachestvennykh pokazateley spetsial'nykh domennykh chugunov, ispol'zuemykh v val'tseliteynom proizvodstve*. Teoriya i praktika metallurgii. 2000, no. 6, pp. 24-25.

5. Калинин В. Т. Перспективы применения ультра- и нанодисперсных модификаторов для повышения качества чугунолития / В. Т. Калинин, В. Е. Хрычиков, В. А. Кривошеев // *Процессы литья*. – Киев: ФТИМиС, 2005. – № 1. – С. 29–33.

Kalinin V. T., Khrychikov V. E., Krivosheev V. A. *Perspektivy primeneniya ul'tra - i nanodispersnykh modifikatorov dlya povysheniya kachestva chugunnogo lit'ya*. Protsessy lit'ya. Kiev, FTIMiS. 2005, no. 1, pp. 29-33.

6. Калинин В. Т. Прогрессивные технологии комплексного легирования и модифицирования чугунов для литья деталей горно-металлургического оборудования / В. Т. Калинин, В. Е. Хрычиков, В. А. Кривошеев, В. Ю. Селиверстов, Ю. В. Доценко, А. А. Кондрат // *Метал-*

лургическая и горнорудная промышленность. – 2010. – № 1. – С. 51–54.

Kalinin V. T., Khrychikov V. E., Krivosheev V. A., Seliverstov V. Yu., Dotsenko Yu. V., Kondrat A. A. *Progressivnye tekhnologii kompleksnogo legirovaniya i modifitsirovaniya chugunov dlya lit'ya detaley gorno-metallurgicheskogo oborudovaniya*. Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost'. 2010, no. 1, pp. 51-54.

7. Кривошеев В. А. Влияние легирующих элементов на кинетику превращения аустенита в хромоникелевых валковых чугунах / В. А. Кривошеев, В. Т. Калинин, Л. Т. Калинина, А. Н. Филипчик // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 1984. – № 7. – С. 58–60.

Krivosheev V. A., Kalinin V. T., Kalinina L. T., Filipchik A. N. *Vliyanie legiruyushchikh elementov na kinetiku prevrashcheniya austenita v khromonikelevykh valkovykh chugunakh*. Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov. 1984, no. 7, pp. 58-60.

8. Котельников Р. Б. Особо тугоплавкие элементы и соединения / Р. Б. Котельников, С. Н. Башлыков. – М.: Металлургия, 1989. – 410 с.

Kotel'nikov R. B., Bashlykov S. N. *Osobo tugoplavkie elementy i soedineniya*. Moscow, Metallurgiya, 1989, 410 p.

9. Гаврилин И. В. Плавление и кристаллизация металлов и сплавов / И. В. Гаврилин. – Владимир: Владимирский гос. ун-т, 2000. – 260 с.

Gavrilin I. V. *Plavlenie i kristallizatsiya metallov i spлавov*. Vladimir, Vladimirskiy gos. un-t, 2000, 260 p.

10. Хрычиков В. Е. Повышение эксплуатационной стойкости мелющих шаров при модифицировании исходного расплава чугуна брикетированными наномодификаторами / В. Е. Хрычиков, В. Т. Калинин, Н. В. Сусло, В. А. Кривошеев, Е. В. Меняйло // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2016. – № 1. – С. 53–56.

Khrychikov V. E., Kalinin V. T., Suslo N. V., Krivosheev V. A., Menyaylo E. V. *Povyshenie ekspluatatsionnoy stoykosti melyushchikh sharov pri modifitsirovanii iskhodnogo raspлава chuguna briketirovannymi nanomodifikatorami*. Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost'. 2016, no. 1, pp. 53-56.

Purpose. Generalization of the results of researches of foundrymen of Pridneprovsky region aimed at the increased operational durability of castings of metallurgical purposes.

Methodology. Standard methods of thermal and chemical analysis, metallographic studies, determination of hardness, microhardness and physical and mechanical properties of metal were used.

Findings. The use of magnesium-refined cast iron blast-furnace pig iron in the production of bleached-

ЛИТЕЙНОЕ ПРОИЗВОДСТВО

magnesium rolls reduced the rejection of “black spots” and increased the cleanliness of the bleached working layer. Recommended optimal content of alloying elements Nb or W in chromium-nickel wrought iron to reduce the rejection of cold fissures. The use of nanoparticles based on TiCN and SiC allowed us to refine the structure, reduce the transcrystallinity of the working layer, segregate and increase thermal resistance. The operational resistance of steel casting molds is increased by 30–45 %, grinding balls – by 22–27 %. A technique for preventing the occurrence of hot cracks on the protruding part of the mold

Originality. For the first time it is proposed to prevent hot cracks due to the formation of a fine-grained macrostructure of the alloy only in the surface layer of the casting, concave into it. Previously, the problem of reducing the defect on hot cracks was tried to solve only by increasing the heat-storage capacity of the protruding part of the mold, using chromomagnesite mixtures. The introduction of ultradispersed modifiers only on the surface of the protruding part of the mold will provide grinding of the microstructure and greater strength only

in a predetermined portion of the hardening casting as compared to the casting section that has hardened on a flat surface and has a large thickness.

Practical value. The obtained data can be applied while developing and mastering the technological processes of refining, alloying and nanomodifying of cast iron for metallurgical castings, and reducing the defect by hot and cold cracks.

Key words: blast-furnace cast iron, foundry melt, measures, refining, mold, grinding balls, nanodispersed powder.

**Рекомендована к публикации
д. т. н. В. Е. Хрычковым**

Поступила 05.04.2017

METAL
JOURNAL

www.metaljournal.com.ua