

**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.

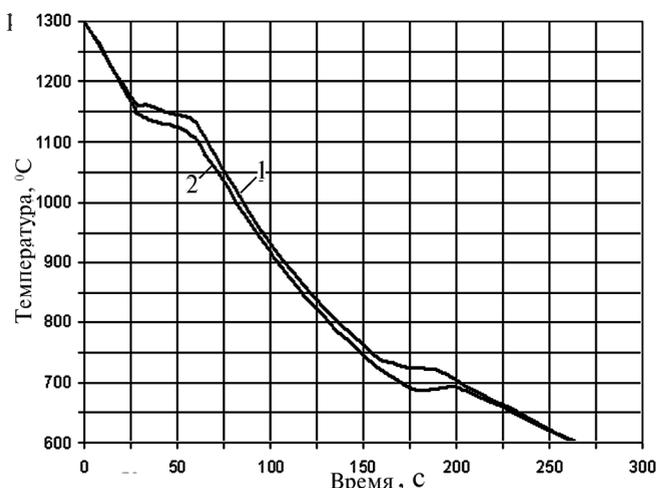


Рис. 1. Охлаждение образцов высокопрочного чугуна, содержащего 0,35 % Mn (1) и 1,0 % Mn (2)

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

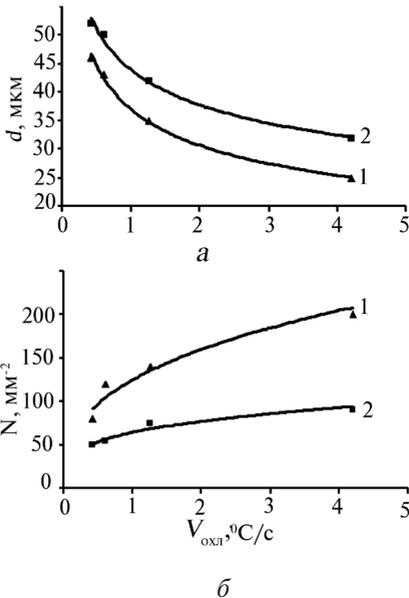


Рис. 3. Влияние скорости охлаждения на диаметр  $d$  (а) и количество  $N$  (б) включений шаровидного графита в структуре отливок из высокопрочного чугуна при содержании 0,35 (1) и 1,0 % (2) Mn

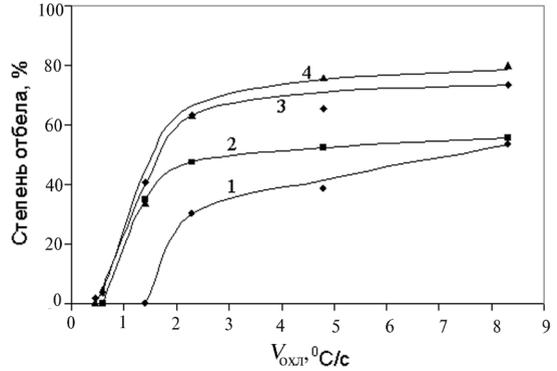


Рис. 2. Влияние содержания марганца (при 2,5 % Si) и скорости охлаждения отливок на степень отбела, Mn (%): 1 - 0,35; 2 - 0,55; 3 - 0,75; 4 - 1,0

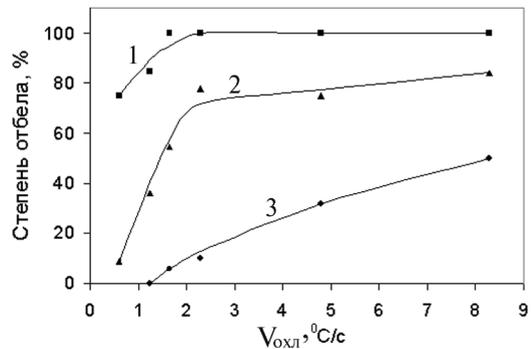


Рис. 4. Влияние содержания кремния (при 1,0 % Mn) и скорости охлаждения отливок на степень отбела: 1 - 2,0; 2 - 2,5; 3 - 3,0 % Si

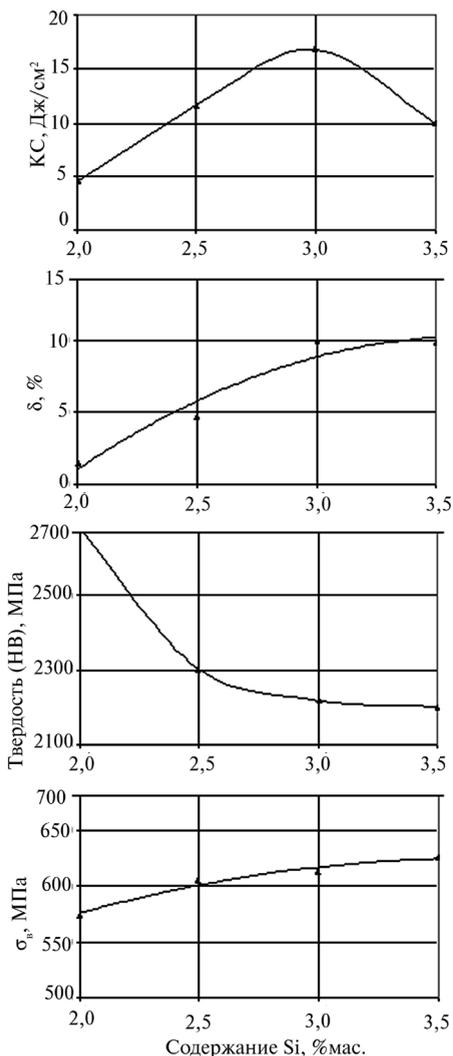


Рис. 5. Влияние кремния на механические свойства высокопрочного чугуна, содержащего 1,0 % Mn

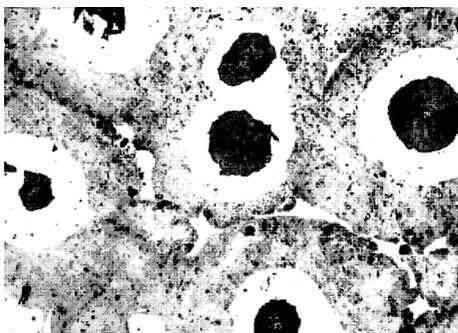


Рис. 6. Микроструктура высокопрочного чугуна, содержащего 1,0 % Mn и 3,0 % Si с включениями межзеренных железомарганцевых карбидов, x200

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 ( $\sigma_b$ ) и пластичность ( $\delta$ ), 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).

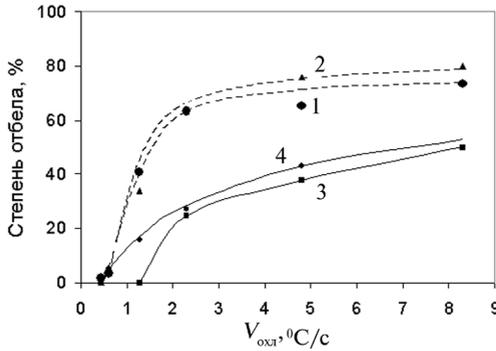


Рис. 7. Влияние содержания марганца, графитизирующего модифицирования в ковше и скорости охлаждения на степень отбела: без графитизирующего модифицирования при содержании марганца 0,75 (1) и 1,0 % (2); при графитизирующем модифицировании (0,5 % ФС75) при содержании марганца 0,75 (3) и 1,0 % (4)

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.

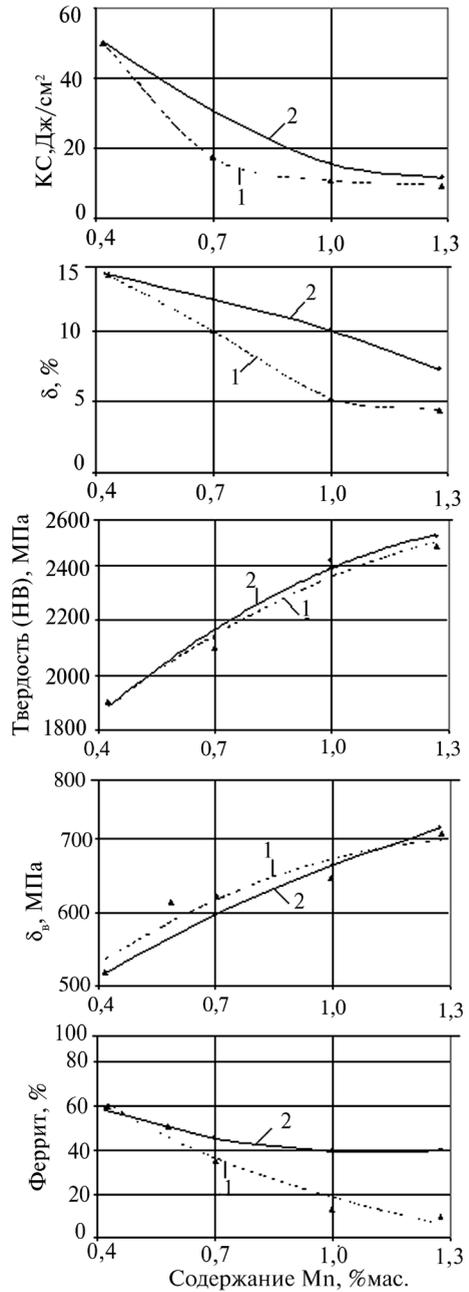


Рис. 8. Влияние марганца на количество феррита и механические свойства исходного высокопрочного чугуна (1) после его графитизирующего ковшового модифицирования ферросилицием ФС75 (2)

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

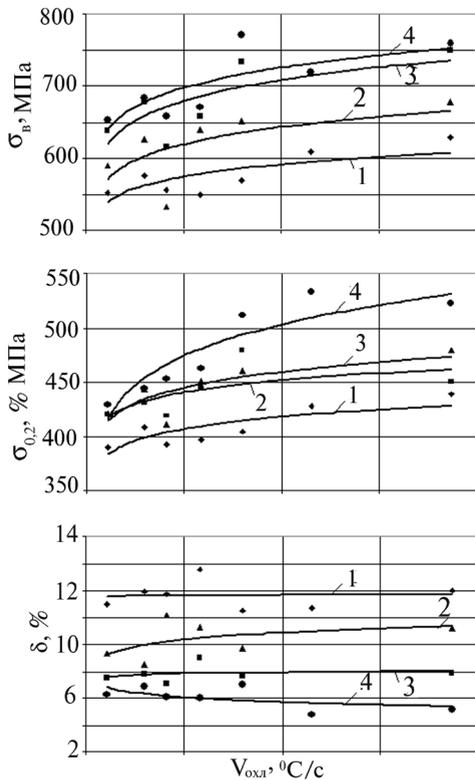


Рис. 9. Влияние скорости охлаждения и содержания марганца на механические свойства высокопрочного чугуна; Мп (%): 1 - 0,42, 2 - 0,75, 3 - 0,85, 4 - 0,91

**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.al. 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