

ВЛИЯНИЕ ТИТАНА НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЧУГУНА

М.О. Матвеева*, О.М. Шаповалова**

*Национальная металлургическая академия Украины

**Физико-технический институт Днепропетровского Национального университета

Введение. Титан всегда присутствует в чугуне, поскольку железные руды имеют его в своем составе, кроме того он попадает в расплав из шихтовых материалов (стальных и чугунных отходов). И практически весь находится в виде соединений типа карбида TiC, карбонитрида Ti (C,N) или оксикарбонитрида Ti (C,N,O) [1]. Все эти соединения изоморфны, образуют непрерывный ряд твердых растворов, обладают очень высокой микротвердостью (свыше HV 2500).

Анализ состояния вопроса. Микродозы титана в жидком чугуне способствуют его графитизации, поскольку включения TiC оказывают зародышевое действие на графитообразование, однако установлен и термодинамический эффект. В работах Н.Г.Гиршовича [2] приводится следующий пример благоприятного влияния титана на графитизацию (табл.1).

Таблица 1

Ti, %	0	0,05	0,10	0,1
C _{св.} (при 1,7% Si), %	0,8	0,8	0,8	0,6
C _{св.} (> 0,9% Si), %	1,0	0,9	0,9	0,8

В количествах 0,03 – 0,1% титан вводят в специальные конструкционные серые чугуны. Образовавшиеся карбиды или карбонитриды равномерно распределены в матрице. Включения Ti (C,N) повышают износостойкость тормозных дисков и барабанов, даже при наличии в структуре чугуна повышенного количества феррита [3].

Титан как основной легирующий элемент для легирования белых износостойких чугунов пока не применяется. Однако в работе [4] отмечается, что исключительно высокая твердость карбида титана (HV 3200), а также его изоморфность с карбидом ванадия, его доступность определяют перспективность использования и как основного карбидообразующего элемента в белых износостойких чугунах. Препятствием к реализации титановых износостойких чугунов являются трудности выплавки и разливки высокоуглеродистых сплавов с титаном из-за взаимодействия расплава с газами атмосферы и огнеупорным материалом футеровки.

Повышенные добавки титана вызывают отбел. Так, в работе [5], приводятся данные, что титан, присаживаемый в чугунный валковый расплав в количестве 0,1%, действует как достаточно сильный карбидообразующий элемент, увеличивая глубину отбеленного слоя и частично его твердость. Каждые 0,04% присадки титана увеличивают глубину отбела на 1 мм. При введении в расплав перед заливкой до 0,10% титана повышается вязкость отбеленного слоя даже при высокой твердости. Присадка титана при отливке прокатных валков носит ограниченный характер и обычно не превышает 0,2%. В этой работе также отмечается роль титана, как активного раскислителя. Образующиеся оксиды являются центрами графитизации и малые присадки титана (до 0,1%) вместо отбеливающего действия могут вызвать уменьшение глубины отбела.

Титан несколько снижает прочность чугуна. Ниже приведены значения σ_b для чугунов одинакового базового химического состава (табл.2) с различным содержанием титана [1]. Такое действие титана связано с тем, что он нейтрализует (связывает) азот, повышающий прочность чугуна.

Таблица 2

Ti, %	0,01 – 0,03	0,03 – 0,05
σ_b , МПа	250 – 300	230 – 260

Титан, будучи модификатором измельчает первичные зерна, повышает дисперсность структуры и антикоррозионные свойства.

В настоящей работе продолжены исследования по разработке экономнолегированных сплавов со специальными свойствами [6,7]. Титан перспективен для них, как элемент способный повышать износостойкость, коррозионную стойкость, является одним из лучших раскислителей и модификаторов. Поэтому *актуальность исследования* влияния введения малых количеств титана на структуру и свойства чугуна очевидна.

Положительное влияние на окалиностойкость и ростоустойчивость серого чугуна оказывают небольшие (0,1 – 0,5%) добавки Ti, V и Nb. Поскольку их влияние на свойства чугунов при повышенных и высоких температурах примерно одинаково, а ванадий и ниобий достаточно дорогостоящие и дефицитные в Украине элементы, этим еще раз подтверждается целесообразность использования именно титана.

Целью настоящего исследования являлось установление влияния малых количеств титана (до 0,05%) на процессы структурообразования в чугунах.

Методики исследования. Опытные плавки проведены на высокочастотной установке ВЧИ10-10/0,44. Масса единовременной загрузки 0,2±0,01 кг. Время плавки в разогретом тигле 100±10 секунд. Температуру металла в печи определяли термопарой Pt/Pt с записью на потенциометре КСП-4.

Химический состав исследуемого чугуна определяли при помощи оптического эмиссионного спектрометра с микропроцессорной системой управления и измерения «Поливак Е2000».

Микроструктуру чугуна опытных плавков исследовали с помощью оптического микроскопа МИМ-8 (№ 59200) при увеличениях x150, x300, применяя травление в 5%-ном спиртовом растворе азотной кислоты и в реактиве Марбле. Количество структурных составляющих определяли точечным методом Глаголева А.А. Окуляр Гюйгенса 7^x с квадратной сеткой (289 узловых точек), 25 полей зрения при увеличении x420. Абсолютная погрешность ±1 при доверительной вероятности P=0,5.

Микротвердость перлита измеряли на приборе ПМТ-3 (№ 59586) при нагрузке 0,49Н и увеличении x485. Величину микротвердости определяли по результатам 51 замера, точность замера диагонали отпечатка индентора $\pm 0,07$ мкм.

Твердость образцов исследовали методом Роквелла по глубине отпечатка, оставленного при вдавливании алмазного конуса с углом при вершине 120° . За единицу твердости принята условная величина, соответствующая осевому перемещению наконечника на 0,002 мм.

Для оценки случайных величин, какими являются любые экспериментальные данные, использовали методы статистической обработки результатов, описанные авторами в предыдущих работах [6].

Для выявления структуры совокупности изучаемых данных, в качестве меры рассеивания, был использован размах вариации, то есть разница между наибольшим и наименьшим значениями признака.

Результаты исследования. В серии плавок по исследованию влияния титана на структуру и свойства чугуна в навеску исходного чугуна помещали возрастающее количество титана (не менее 5 плавок с каждым содержанием титана), далее металл расплавляли в печи, выдерживая температуру перегрева $1390-1410^\circ\text{C}$. Результаты химического анализа чугуна опытных плавок приведены в табл.3.

Таблица 3

Результаты химического анализа металла опытных плавок
(железо остальное)

№№ п/п	C	Si	Mn	S	P	Ti
Исходный чугун	3,8	2,10	0,71	0,03	0,05	-
1	3,7	1,79	0,31	0,02	0,05	0,017-0,019
2	3,6	2,15	0,60	0,03	0,04	0,022-0,024
3	3,8	1,80	0,73	0,02	0,04	0,030-0,032
4	3,5	1,72	0,67	0,02	0,04	0,041-0,044

Для проведения металлографических исследований слиток разрезали в продольном направлении. На нетравленных микрошлифах исследовали форму, длину и распределение включений графита, а также методами количественной металлографии определяли его количество (табл.4).

Присадка 0,017-0,019% титана увеличила количество включений графита на 3,8% ($\approx 28\%$), дальнейшее увеличение содержания титана до 0,041-0,044% ведет к незначительному уменьшению числа графитных включений (рис.1, табл.4).

Таблица 4

Характеристика графита в чугуне с возрастающим количеством титана (ГОСТ 3443-87)

№№ п/п	%, титана	Количество графита, %	А форма включений графита	Б длина включений, мкм	В распреде- ление включений графита
Исх. чугун	-	9,6	ПГф1 - 67,6 ПГф2 - 32,4	ПГд90 - 23,5 ПГд180 - 76,5	ПГр1 - 35,3 ПГр2 - 11,8 ПГр3 - 17,6 ПГр9 - 35,3
1	0,017- 0,019	13,4	ПГф1 - 95,5 ПГф2 - 4,5	ПГд 25 - 36,7 ПГд 90 - 26,7 ПГд 180 - 36,6	ПГр1 - 46,7 ПГр3 - 40,0 ПГр6 - 6,7 ПГр8 - 6,6
2	0,022- 0,024	11,8	ПГф1 - 67,0 ПГф2 - 33,0	ПГд 15 - 9,4 ПГд 90 - 28,1 ПГд 180 - 62,5	ПГр3 - 93,7 ПГр4 - 6,3
3	0,030- 0,032	12,0	ПГф1 - 10,0 ПГф2 - 90,0	ПГд 15 - 5,6 ПГд 45 - 22,2 ПГд 90 - 38,9 ПГд 180 - 44,4	ПГр3 - 55,6 ПГр8 - 11,1 ПГр9 - 33,3
4	0,041- 0,044	12,0	ПГф1 - 3,0 ПГф2 - 97,0	ПГ 15 - 13,3 ПГ 90 - 53,3 ПГ 180 - 33,3	ПГр3 - 23,3 ПГр8 - 13,3 ПГр9 - 63,4

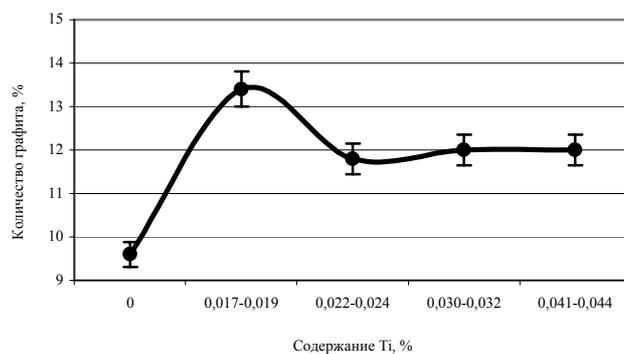


Рис.1. Зависимость количества графита от содержания титана.

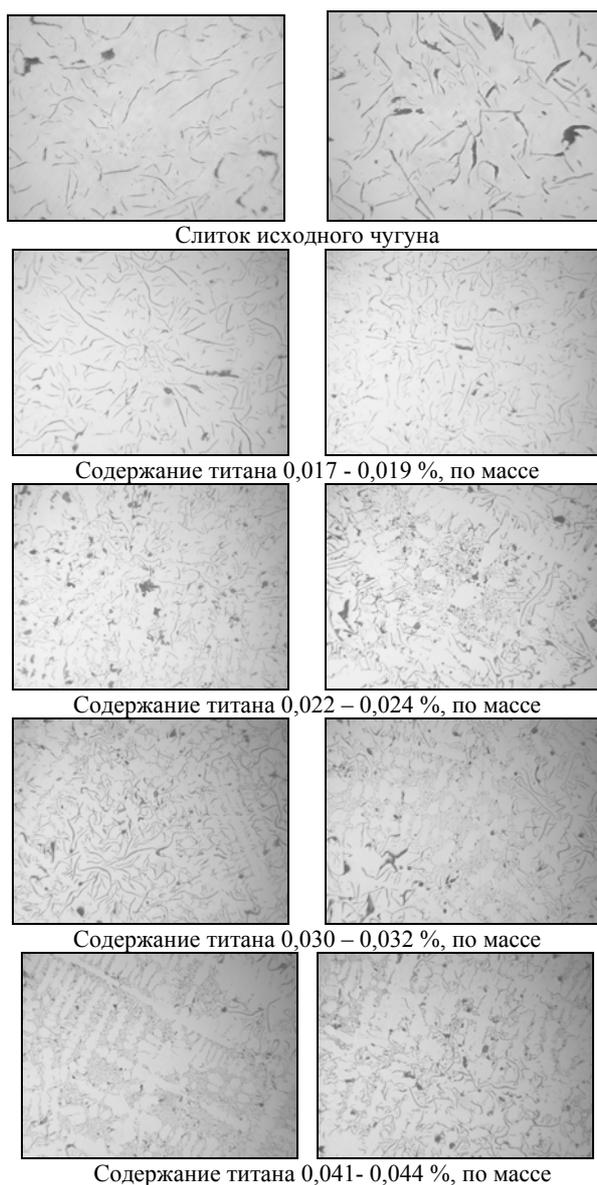


Рис.2. Характерные структуры нетравленного металла опытных плавок с разным содержанием титана, увеличение x 150.

Увеличение содержания титана влияет на изменение формы, распределения и длины включений графита. На рис.2 приведены характерные структуры. При анализе формы графита (рис.3) установлено образование в слитке исходного чугуна в основном пластинчатого прямолинейного графита (67,6%). При содержании титана 0,017-0,019% образец почти полностью состоит из пластинчатого прямолинейного (ПГф1) графита, пластинчатый завихренный (ПГф2) встречается в отдельных участках (4,5%). При дальнейшем увеличении содержания титана – количество графита завихренной формы увеличивается и при 0,041-0,044% титана его количество составляет 97% (табл.4).

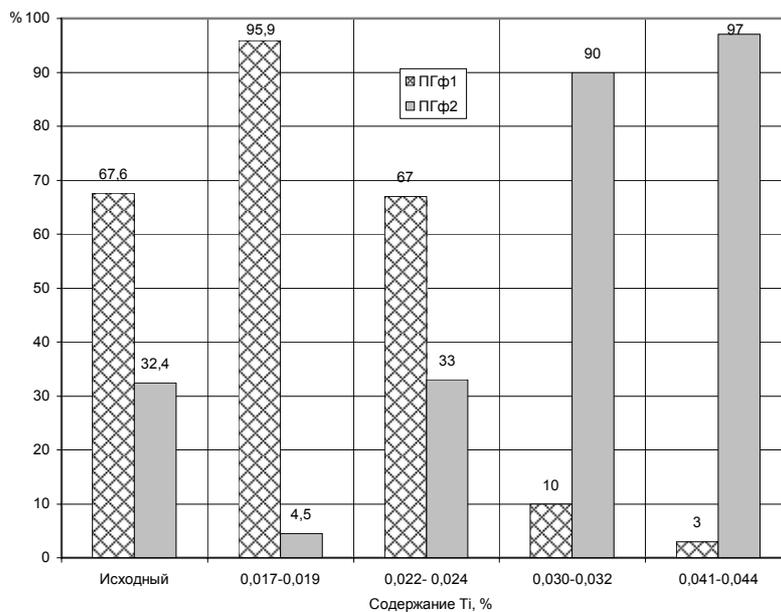


Рис.3. Анализ форм включений графита по ГОСТ 3443-87, в % от общей площади слитка.

Длина включений графита в слитках опытного чугуна была от ПГд15 до ПГд180. Если в исходном чугуне в основном преобладали включения графита размером ПГд180, то при вводе исследуемых количеств титана в каждом образце наблюдается сочетание включений графита различной длины (рис.4, табл.4), но в общем имеется тенденция к уменьшению длины пластин графита.

Анализ полученных данных позволяет заключить, что введение титана способствует графитизации чугуна и измельчению графитных включений, что обычно улучшает пластические и вязкие свойства отливок.

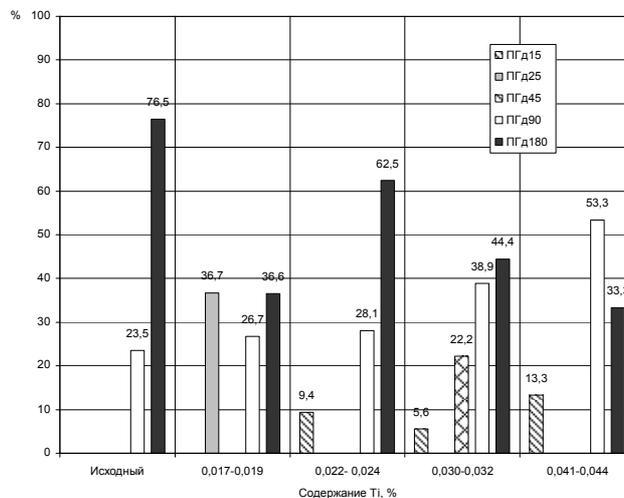


Рис.4. Анализ длины включений графита по ГОСТ 3443-87, в % от общей площади слитка.

Слиток исходного чугуна характеризовался наличием участков с разным распределением графита – большая часть слитка имела равномерное и междендритное пластинчатое распределение графита (табл.4), а в некоторых зонах распределение оказалось неравномерным (рис.5). При содержании 0,017-0,019% титана выявлено сочетание равномерного распределения (46,7%) наряду с колониями пластинчатого графита (40%); в некоторых же участках - сетчатое и междендритное точечное распределение графита (6,6% и 6,7% соответственно). При дальнейшем увеличении содержания титана до 0,041-0,044% доля графита с междендритным пластинчатым распределением становилась преобладающей.

Полученные результаты согласуются с ранее сделанными в работе [2] выводами, о том, что титан усиливает тенденцию к образованию междендритного графита. Распределение графита меньше влияет на прочность и твердость, но существенно – на служебные свойства: износостойкость, стойкость против задигов.

По классификации легирующих элементов в отношении их распределения между структурными составляющими чугуна – титан относится к элементам образующим, главным образом, специальные фазы (карбиды, карбонитриды). Эти фазы служат зародышами для графита, способствуют графитизации, несмотря на то, что Ti является активным

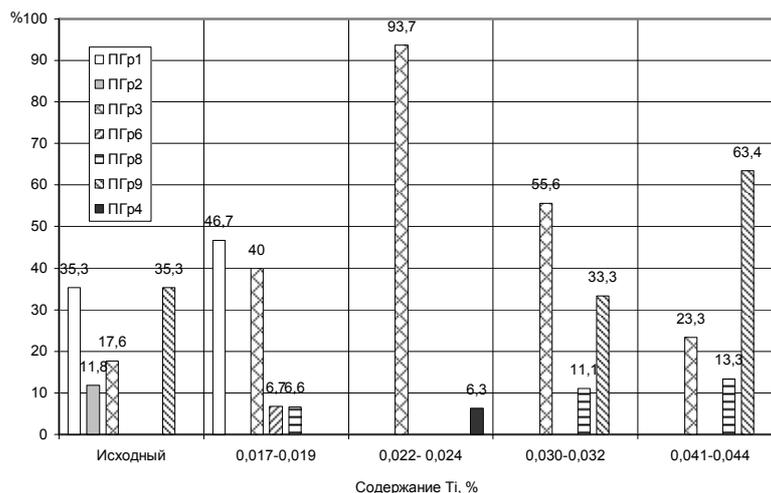


Рис.5. Анализ распределения включений графита по ГОСТ 3443-87, в % от общей площади слитка.

карбидообразующим элементом. В связи с таким механизмом действия титана, его влияние, в основном, проявляется в процессе затвердевания чугуна. Как известно [8], чем сильнее отличие в строении и размерах атомов карбидообразующего элемента от атомов железа, тем меньше степень легированности ими цементита. В равновесных условиях затвердевания титан замещает железо в цементите в тысячных долях процента. Также незначительно его содержание в других структурных составляющих, хотя Ti стабилизирует перлитную структуру чугуна.

После травления все образцы имели перлитную матрицу (рис.6). В металле исходного чугуна находились небольшие фрагменты цементита в количестве не более 1,0%. В образцах с возрастающим количеством титана также обнаружены небольшие включения вторичного цементита, количество которого составило не более 0,5%. Можно сделать вывод, что титан в исследованных пределах способствует образованию перлитной металлической матрицы. Но характер перлита с увеличением содержания титана изменился (рис.6). Он стал грубее, но однороднее, что подтверждается результатами измерения его микротвердости.

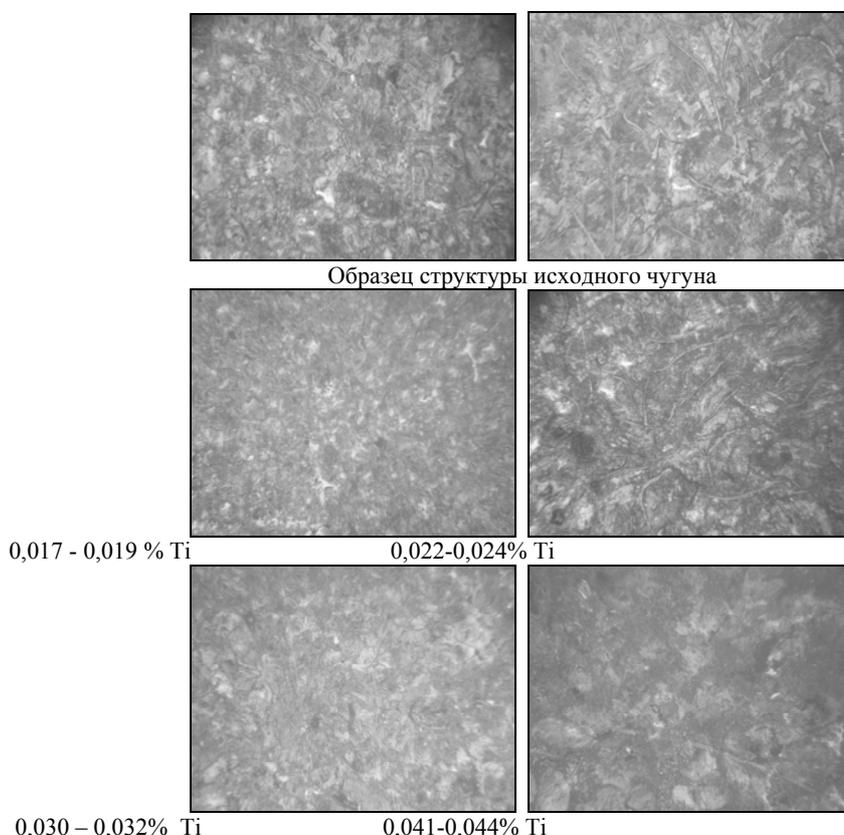


Рис.6. Характерные микроструктуры металлической матрицы чугунов с возрастающим количеством титана, травлено 3%-ным ниталем, увеличение x 300.

Микротвердость перлита растет с увеличением содержания титана (рис.7, табл.5). Причем колебания (размах вариации) значений микротвердости для перлита практически во всем концентрационном интервале содержания титана по сравнению с исходным уменьшился (табл.5, рис.8). За исключением образца с содержанием титана 0,030-0,032% микротвердость перлита в нем колебалась от 321 до 419 кг/мм².

Достоверность полученных результатов подтверждается измерением твердости слитков. С увеличением содержания титана твердость плавно увеличивается (рис.7), что подтверждает образование и увеличение количества карбонитридов титана.

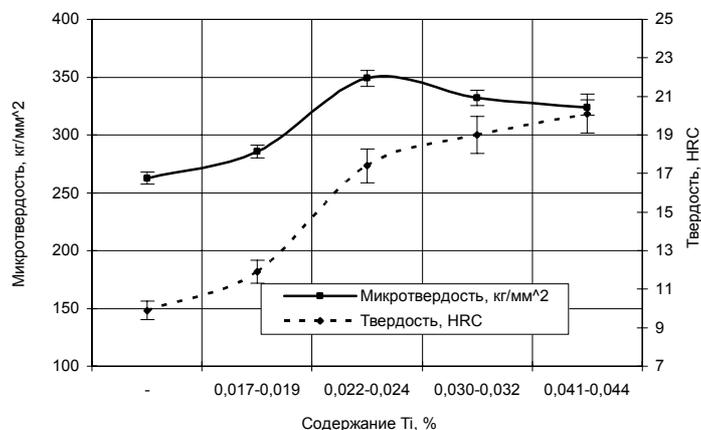


Рис.7. Изменение микротвердости и твердости опытного чугуна в зависимости от содержания титана.

Таблица 5

Результаты измерения твердости и микротвердости опытного чугуна

№№ п/п	%, титана	Микротвердость перлита, кг/мм ²	Размах вариации, ед.	Твердость, HRC
Исх.	-	262,6	67	9,9
1	0,017-0,019	285,6	29	11,9
2	0,022-0,024	349,0	41	17,4
3	0,030-0,032	332,0	98	-
4	0,041-0,044	323,8	43	20,1

Титан, среди других элементов обладает наибольшим сродством к углероду и газообразным элементам, содержащимся в жидком чугуне, поэтому образуя с ними тугоплавкие соединения, почти полностью расходуется перед началом кристаллизации основных структурных составляющих чугуна и, таким образом, принимает участие в процессе структурообразования лишь в качестве раскислителя и модификатора.

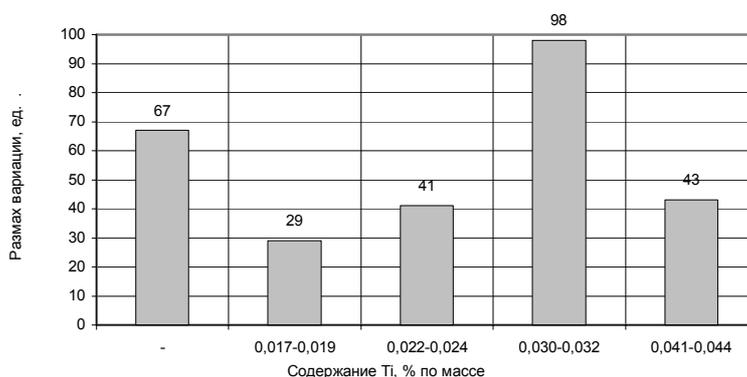


Рис. 8. Размах вариации при измерении микротвердости образцов с различным содержанием титана.

Выводы

1. Титан усиливает тенденцию к образованию междендритного графита и при этом способствует его измельчению.
2. В настоящих исследованиях не выявлено влияние титана на размер эвтектического зерна, что обусловлено его небольшим содержанием.
3. Титан благоприятно действует на структуру чугуна в исследованных пределах его содержания (0,017-0,044%) и выполняет, главным образом, роль раскислителя и модификатора, а не легирующего элемента.

Литература

1. Чугун: Справ. изд./ Под ред. А.Д.Шермана и А.А.Жукова. М.: Металлургия, 1991. – 576 с.
2. Гиршович Н.Г. Чугунное литье. – М.: Metallurgizdat. – 1949. – 562 с.
3. Charman J., Mannion G. Titanium Bearing Cast Irons for Automotive Bracing Application // Foundry Trade Journal 1982. February 25. P.232; 235-237; 239-242; 244-248.
4. Цыпин И.И. Белые износостойкие чугуны.. Структура и свойства. – М.: Металлургия, 1983. – 176 с.
5. Будагьянц Н.А., Карсский В.Е. Литые прокатные валки. – М.: Металлургия, 1983. – 172 с.
6. Шаповалова О.М., Матвеева М.О. Влияние хрома на формирование графита в чугунах/ Ж. «Металловедение и термическая обработка металлов». – 2004. - № 4.- С.24-30.
7. Матвеева М.О., Шаповалова О.М. Влияние содержания хрома на структуру и свойства чугунов / Ж. «Системні технології». – 2005. - № 5. – С.3-13.
8. Бобро Ю.Г. Легированные чугуны. – М.: Металлургия, 1976. – 288 с.