

УДК 669-142+620.186

Канд. техн. наук В. Г. Иванов

Запорізький національний технічний університет, м. Запоріжжя

РОЗПОДІЛ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ У СТРУКТУРІ ВИСОКОМІЦНОГО ЧАВУНУ ДЛЯ МАСЛОТНИХ ЗАГОТОВОК ПОРШНЕВИХ КІЛЕЦЬ

Досліджено розподіл елементів хімічного складу високоміцного чавуну, що отриманий модифікуванням нікель-магнієвою лігатурою, між його структурними складовими.

Мікрорентгеноспектральним аналізом підтверджено, що елементи, які присутні у високоміцних чавунах, нерівномірно розподіляються між металевою основою та графітною фазою. У графітних вкрапленнях кулястої форми спостерігається підвищена концентрація магнію та кисню. Наявність цих елементів сприяє утворенню графіту кулястої форми.

Ключові слова: високоміцний чавун, кулястий графіт, хімічний склад, магній, кисень.

Вступ

Термін служби, потужність та економічність сучасних двигунів визначаються властивостями матеріалів, з яких складаються ці агрегати. Одними з відповідальних деталей двигунів є поршневі кільця. Все частіше для виготовлення поршневих кілець застосовують високоміцний чавун [1, 2], висока міцність, пластичність, зносостійкість, опір тертю і корозії якого досягаються специфічністю морфології графітних вкраплень, що мають кулясту форму. Тому дослідження морфології графітних вкраплень, механізму їх утворення та формування є актуальним для сучасного двигунобудування.

Постановка задачі

Вивчали розподіл елементів хімічного складу та модифікаторів у високоміцному чавуні, що використовується для виготовлення поршневих кілець, з метою з'ясування можливого механізму утворення та формування кулястого графіту.

Огляд літератури

Виготовляють поршневі кільця двома способами лиття: з індивідуальних заготовок та з циліндричних заготовок – маслот. У масовому виробництві поршневих кілець діаметром до 500 мм переважно використовують відцентровий спосіб лиття маслот, який забезпечує економічність процесу та дозволяє отримати достатньо високий рівень фізико-механічних властивостей [1].

Високоміцний чавун для поршневих кілець, як правило має евтектичний або заевтектичний склад (наприклад, ВЧ 500-2 згідно ДСТУ 3925-99). У зв'язку з компактною формою кулястих вкраплень графіту при відцентровому литті очікується

їх полегшена сегрегація і концентрація у внутрішніх зонах [3]. Крім того, звичайно відцентрова сила буде вносити певні особливості у зародження та формування графітових кулястих вкраплень. Слід відзначити, що відомості про вплив відцентрових сил на утворення графіту у чавунах досить обмежені у науковій літературі [2, 4].

І взагалі механізм утворення кулястого графіту у високоміцних чавунах є предметом палких дискусій серед ливарників та матеріалознавців, починаючи з часів, коли цей матеріал та технологія його виробництва були винайдені. С тих часів і до сьогодні запропоновано багато гіпотез та теорій, огляд яких досить широко представлений у науковій літературі [4–24], але жодна з яких не стала єдиною загальноприйнятною. Це мабуть пояснюється дуже великою складністю цього процесу. Напевно ця проблема буде вирішена при отриманні більш глибокої інформації про формування кулястого графіту з використанням новітнього лабораторного обладнання з можливостями досліджень на нанорівні.

У вітчизняній та закордонній науковій літературі існує багато розрізної інформації про будову кулястого графіту та розподіл елементів хімічного складу чавуну між металевою матрицею та графітною фазою [25–30]. Але даних по високоміцному чавуну, що був отриманий відцентровим литтям майже відсутні.

У цій роботі наводяться дані мікрорентгеноспектрального аналізу про розподіл хімічних елементів у структурних складових високоміцного чавуну маслотних заготовок, які отримують відцентровим литтям.

Матеріали і методи

Високоміцний чавун марки ВЧ 500-2 (ДСТУ 3925-99) виплавляли у високочастотній індукційній печі з кислото футерівкою місткістю 30 кг. У якості шихти використовували переробний чавун марки ПЛ-2, чавунний та сталевий брухт. Для отримання кулястого графіту на дно нагрітого ковша давали нікель-магнієву лігатуру (15% Mg, 0,6% Ce), що попередньо виготовляли з електролітичного нікелю (Н-1, ГОСТ 849-97), первинного магнію (Mg 95, ГОСТ 804-93) та фероцерію (МЦ50Ж3 (Ж6) ТУ 48-4-280-91) під барієвим флюсом (ТУ 1714-462-05785388-2010). Зверху лігатуру вкривали шаром феросилікобарію ФС65Ба4. Кількість добавок складала 1,0% від маси рідкого металу.

На відцентровому верстаті отримували циліндричні маслотної заготовки із зовнішнім діаметром 65 мм та довжиною 175 мм. Також відливали стандартні проби у сухі піщані форми для контролю хімічного складу чавуну.

З циліндричних заготовок вирізали зразки для металографічного та мікрорентгеноспектрального аналізу. Шліфи готували за загальноприйнятою методикою. Металографічний аналіз проводили з використанням мікроскопів МИМ-7 і «Zeiss. Ерітур-2». Оцінку кулястого графіту згідно з ГОСТ 3443 здійснювали за допомогою програмно-апаратного комплексу «ВидеоТест. Структура 5.0». Металографічному аналізу піддавали середню частину маслотної заготовки, з якої вирізають поршневі кільця.

Мікрорентгеноспектральний аналіз проводили за допомогою електронних растрових мікроскопів SUPRA 40 WDS (Karl Zeiss) та JSM-6360 з приставками INCA 350 Oxford Instrumentals та JED 2300 відповідно.

Зразки для дослідження вирізали з литого металу та після термічної обробки – відпалу (при температурі 850–950 °С протягом 4 – 6 годин та охолодження разом з піччю до температури 500 °С з наступним охолодженням на повітрі). Відпал є обов'язковою технологічною операцією для отримання чорнової заготовки, з якої безпосередньо вирізають поршневі кільця.

Результати

Типові мікроструктури чавуну у литому стані та після відпалу наведені на рис. 1.

Результати мікрорентгеноспектрального аналізу литого металу, що відображують розподіл елементів вздовж відрізка прямої лінії у перерізі графітного включення наведені на рис. 2 та 3. На рис. 4 наведені результати мікрорентгеноспектрального аналізу високоміцного чавуну після термічної обробки – відпалу.

У табл. 1 наведені результати локального точкового мікрозондового аналізу за хімічними еле-

ментами, що присутні у високоміцному чавуні (рис. 5).

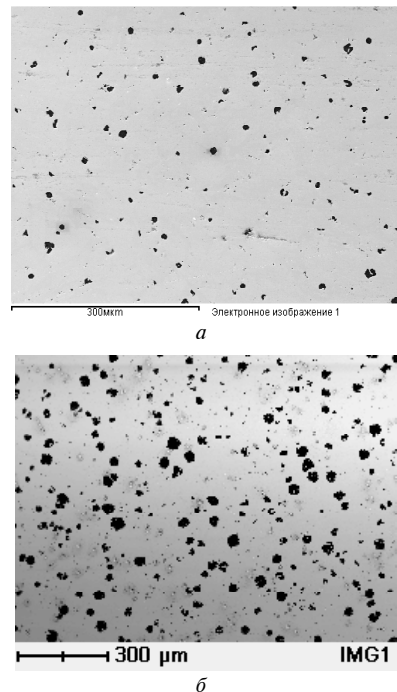


Рис. 1. Типові мікроструктури чавуну ВЧ 500-2 у литому стані (а) та після відпалу (б)

Обговорення

Як видно з рис. 1. морфологія графітних включень дещо відрізняється у литому та термообробленому стані. Графітні включення мають переважно неправильну кулясту форму (ШГф4). У термообробленому стані біля 25–30 відсотків графітних вкраплень також мають зірчоподібну форму (ШГф2). Діаметр кулястих вкраплень у литому стані не перевищує 15 мкм (ШГд15), у термообробленому стані кулясті вкраплення мають більший розмір (ШГд25, ШГд45). Загальна частка графіту у литому стані не перевищує 6% (ШГ6), після термічної обробки – 10% (ШГ10). Менша кількість графіту та менші розміри його вкраплень можна пояснити половинчастою структурою металевієї основи, що утворилася після модифікування нікель-магнієвою лігатурою. Тобто кристалізація металевієї основи відбулася частково і за метастабільною системою з утворенням ледебуриту. Після відпалу структура переважно перлітна. Ферит був присутній у вигляді оболонок, навколо графітних вкраплень.

Як видно з наведених рис. 2–5 будова графітного включення є гетерогенною. Відцентрові сили при отриманні виливка суттєво впливають на морфологію графітних вкраплень. Розподілення графіту у металевій матриці рівномірне. Включення графіту внаслідок порушення умов кри-

талізації під впливом відцентрових сил мають спотворену кулясту форму: у вигляді коми або інших неправильних куль. Кристалізація у металевій формі сприяє також швидкому твердінню, подрібненню структурних складових і ізотропності будови.

Але розподіл елементів, що присутні у чавунах є досить неоднорідним. Кремній, марганець, нікель переважно розташовані у металевій основі, а у графітових вкрапленнях ці елементи майже відсутні. У графітових вкрапленнях спостерігається наявність магнію, кисню та заліза. Особливу зацікавленість викликає розподіл головного сфероїдизатора графіту – магнію. Головним чином, магній розташовується у графітних вкрапленнях. Але в одному випадку розподіл може бути майже рівномірним

(рис. 2, е), в іншому випадку у центрі графітного вкраплення може спостерігатися концентраційний пік (рис. 3, е). Часто у науковій літературі це пояснюють утворенням зародків графіту на неметалевих вкрапленнях – переважно сульфідах магнію. А наявність чи відсутність концентраційних піків магнію у центрі графітового вкраплення трактують місцем проходження рентгенівського струменю за його перерізом. Якщо переріз проходить по максимальному діаметру вкраплення – спостерігається пік, якщо переріз проходить нижче – такий пік відсутній. Але така картина розподілу магнію спостерігається і у високоміцних чавунах, які виплавляють на чистих за домішками шихтових матеріалах у вакуумних печах. Тому таке стверд-

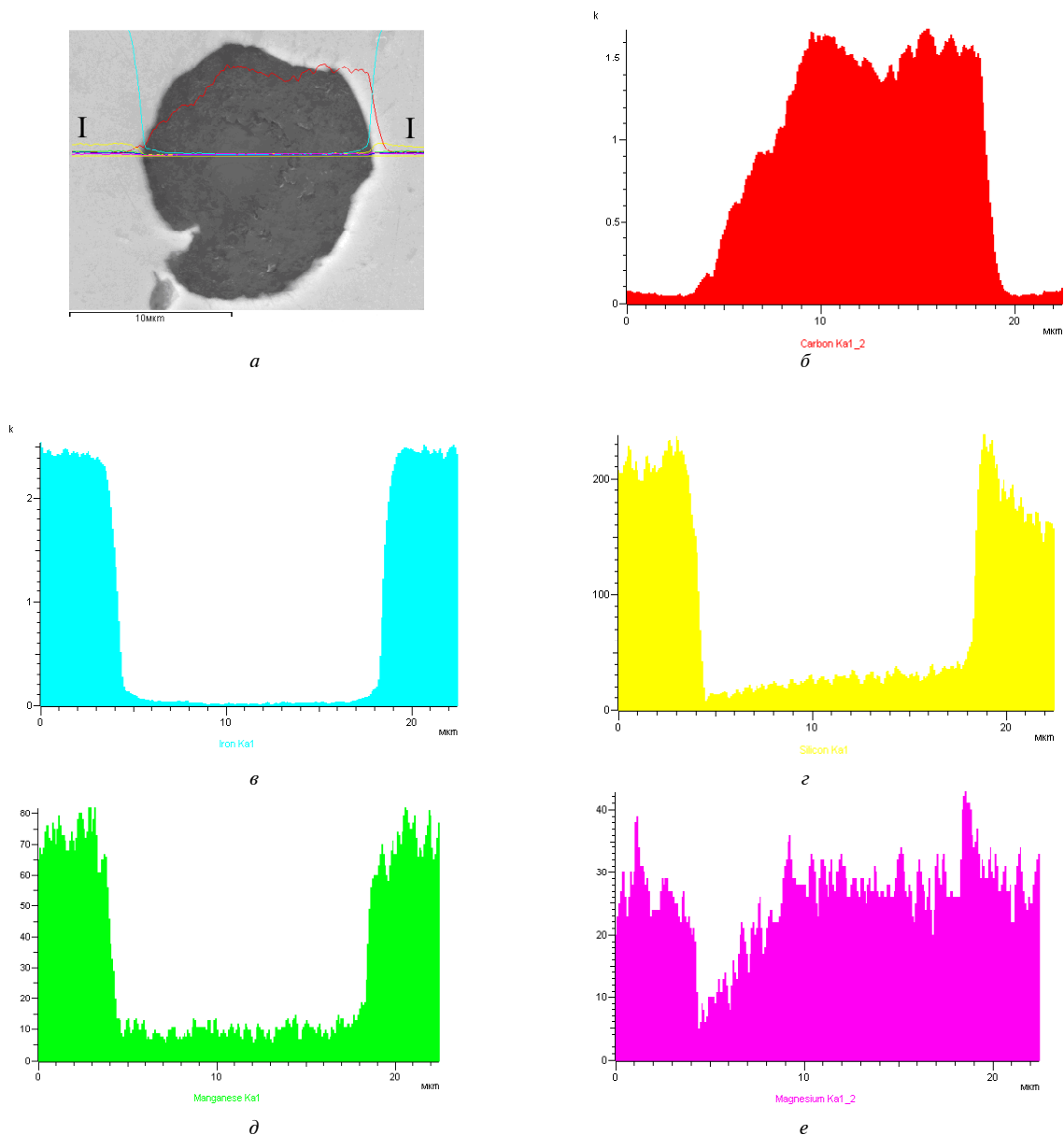


Рис. 2. Вкраплення кулястого графіту (у вигляді коми) у високоміцному чавуні (а) та концентраційні спектрограми розподілу у ньому вуглецю (б), заліза (в), кремнію (г); марганцю (д), магнію (е): I-I – лінія пересування мікрозонду

ження не завжди є справедливим.

На наш погляд, відсутність концентраційних піків та рівномірне розподілення магнію (з невеликою амплітудою коливання) за об'ємом графітного вкраплення може підтверджувати гіпотезу утворення кулястого графіту у газових бульбашках та порах. Тобто газоподібні речовини, що вступають в реакцію — магній та окис вуглецю утворюють тверді продукти реакції — графіт та окис магнію, що рівномірно розташовуються у об'ємі бульбашки. Остання при подальшій кристалізації чавуну повністю або частково заповнюється графітом. А концентраційний пік магнію може пояснюватися розташуванням каналу живлення, де власне відбувається реакція та че-

рез який у бульбашку дифундує CO та інші гази. Дуже часто в центрі таких вкраплень спостерігаються концентраційні піки не тільки магнію, а і кальцію, заліза, кремнію (рис. 3, *в*), марганцю (рис. 3, *з*), сірки (рис. 4, *ж*), фосфору (рис. 4, *з*) та інших елементів.

Утворення графітних вкраплень кулястої форми при додаванні магнію супроводжується бурхливою реакцією з окисом вуглецю [31]. Вірогідно, в умовах дефіциту кисню у чавунах можуть утворюватися метастабільні субокисли нестехіометричного складу, насамперед магнію, а також кальцію, кремнію, заліза та ін. елементів.

Наявність високого вмісту кисню у графіт-

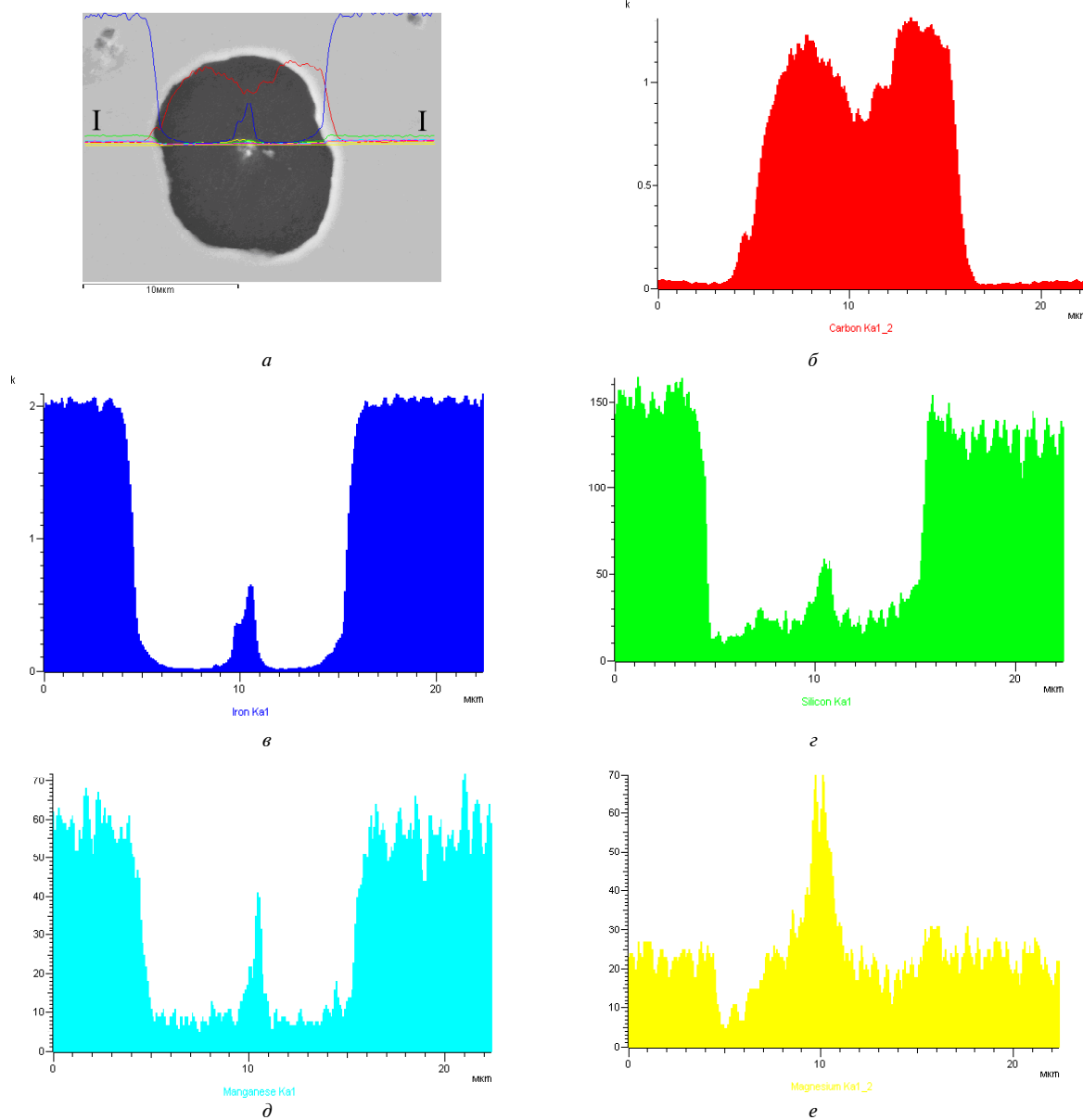


Рис. 3. Вкраплення кулястого графіту неправильної форми у високоміцному чавуні (*а*) та концентраційні спектрограми розподілу у ньому вуглецю (*б*), заліза (*в*), кремнію (*г*); марганцю (*д*), магнію (*е*): I-I — лінія пересування мікрозонду

них глобулях пояснюють [32] високою адсорбційною здатністю графіту. Також це може пояснюється наявністю нестехіометричних з'єднань елементів з високою спорідненістю до кисню: алюмінію, магнію, кальцію, а також наявністю CO, що дифундує у глобуль графіту та не встигає розпастися на вуглець та CO₂ [31]. Найбільшу спорідненість до магнію має кисень та сірка. Роз-

поділ цих елементів у графітному глобулі аналогічний магнію (рис. 4, ж, та табл. 1).

Після відпалу графітні вкраплення дещо збільшуються у своїх розмірах, що пояснюється розпадом цементиту і відкладанням вуглецю переважно на вже утворених вкрапленнях. Розподіл хімічних елементів у графітних вкрапленнях не змінюється. У центрі деяких вкраплень спостерігаються концентраційні піки магнію, сірки та ін. (рис. 4). В інших вкрапленнях графіту кулястої форми в

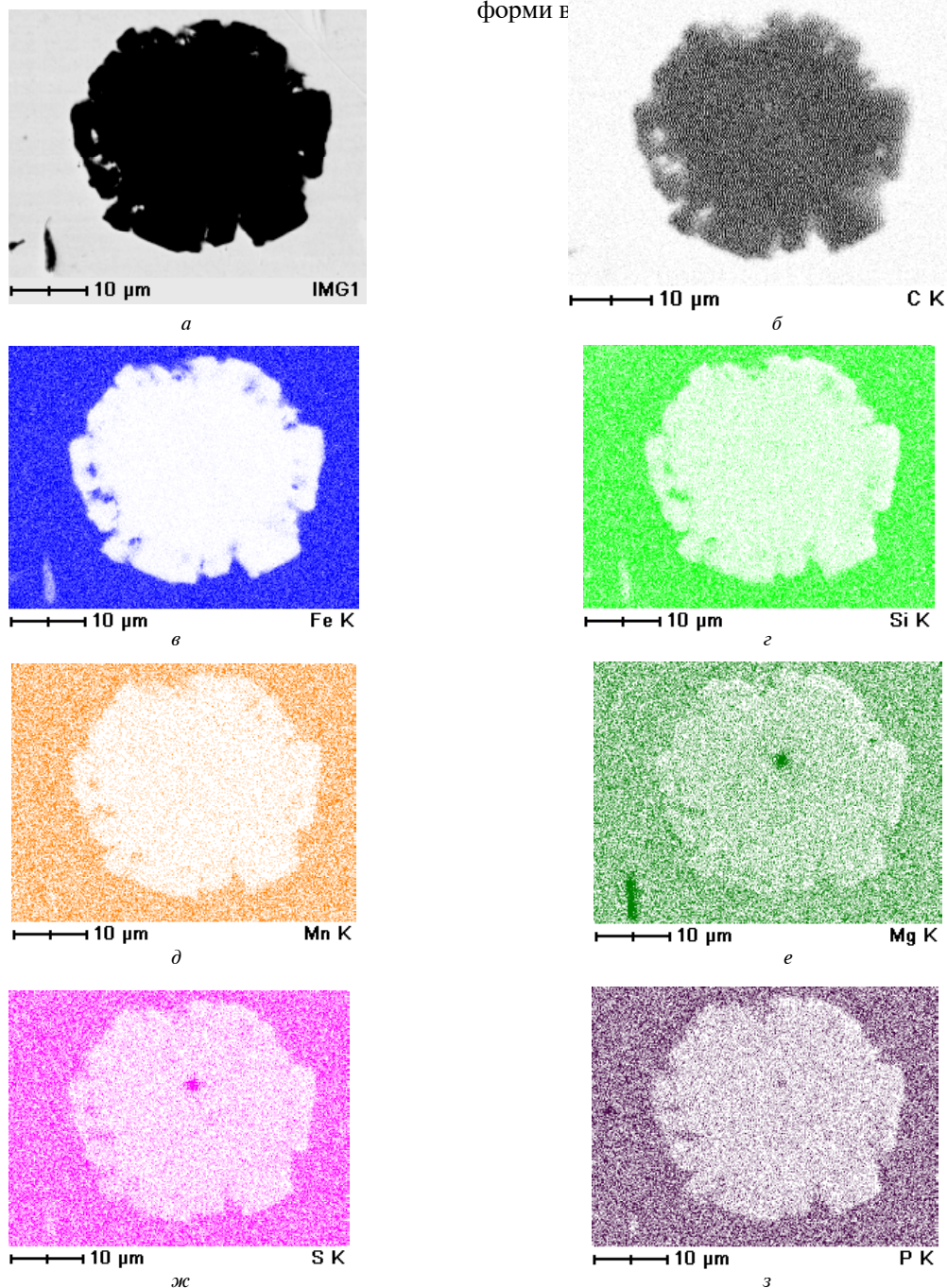


Рис. 4. Вкраплення кулястого графіту (РЕМ) у високоміцному чавуні після відпалу (а) та характер розподілу у ньому вуглецю (б), заліза (в), кремнію (г); марганцю (д), магнію (е), сірки (ж), фосфору (з): інтенсивність зафарблення вказує на підвищення концентрації

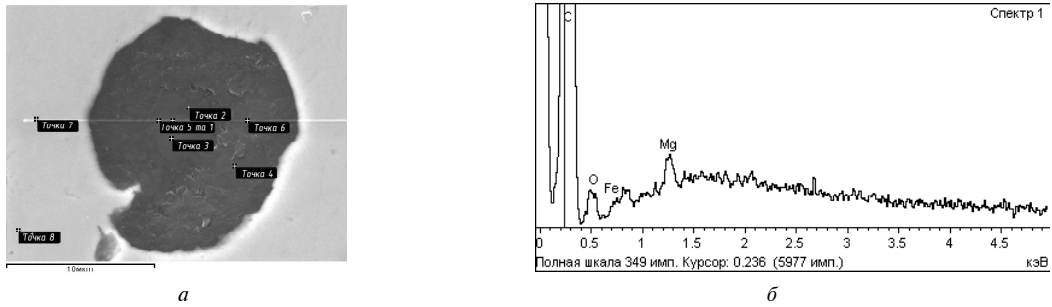


Рис. 5. Мікроструктура високоміцного чавуну (а) та спектральна крива розподілу елементів для точки 1 (б)

Таблиця 1 – Результати локального мікрорентгеноспектрального аналізу (відповідно рис. 5)

Місце аналізу	Вміст елементів, мас. частка, %							
	C	O	Mg	Si	Mn	Fe	Ni	Всього
1	96,05	2,68	0,26	-	-	1,00	-	100,00
2	95,79	2,97	0,21	-	-	1,02	-	100,00
3	96,11	2,89	0,14	-	-	0,85	-	100,00
4	89,97	7,17	-	-	-	2,86	-	100,00
5	96,41	2,41	0,17	-	-	1,00	-	100,00
6	93,27	5,22	-	-	-	1,51	-	100,00
7	11,80	-	-	2,86	1,01	82,57	1,75	100,00
8	4,69	-	-	3,13	0,83	89,44	1,91	100,00

Висновки

На основі мікрорентгеноспектрального аналізу високоміцного чавуну встановлено, що у графітових вкрапленнях спостерігається підвищений вміст магнію та кисню. Розподілення магнію та кисню за об'ємом графітного вкраплення є майже рівномірним. В деяких випадках у центрі графітного вкраплення спостерігаються концентраційні піки вмісту магнію, а також заліза, кремнію, марганцю. Опосередковано, це може підтверджувати бульбашкову теорію утворення графіту кулястої форми при обробці рідкого чавуну магнієм.

Список літератури

1. Справочник по чугунному литью [Текст] / под ред. Н. Г. Гиршовича. – Л. : Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1978. – 758 с.
2. Сильман Г. И. Изготовление и применение поршневых колец из высокопрочного чугуна / Сильман Г. И., Тарасов А. А. // Вклад ученых и специалистов в национальную экономику. – Брянск : Изд-во БГИТА, 2000. – Т. 2. – С. 8–9.
3. Бунин К. П. Основы металлографии чугуна / К. П. Бунин, Я. Н. Малиночка, Ю. Н. Таран. – М. : Металлургия. – 1969. – 414 с.
4. Жижкина Н. А. Структурообразование высоколегированного чугуна в поле действия центробежных сил / Жижкина Н. А. // Металл и литье Украины. – 2012. – № 12. – С. 11–13.
5. Справочник по изготовлению отливок из высокопрочного чугуна / [А. А. Горшков,

М. В. Волощенко, В. В. Дубров, О. Ю. Крамаренко] ; под общ. ред. А. А. Горшкова. – М.-К. : Машгиз, 1961. – 300 с.

6. Неижко И. Г. О теориях образования шаровидного графита [Текст] / И. Г. Неижко // Кристаллизация, структурообразование и свойства модифицированного чугуна : Сб. – К. : ИПЛ АН УССР, 1982. – С. 3–14.
7. Жуков А. А. Теориям сплавов с шаровидным графитом 50 лет. Но в них еще много тайн / А. А. Жуков // Литейное производство. – 1998. – № 11. – С. 5–6.
8. Баранов А. А. К теории образования в чугуне шаровидного графита / А. А. Баранов, Д. А. Баранов // Металл и литье Украины. – 2003. – № 9–10. – С. 42–45.
9. Соценко О. В. Особенности агрегативного механизма формирования структуры шаровидного и вермикулярного графита в модифицированных чугуна / О. В. Соценко // Металл и литье Украины. – 2012. – № 12 (235). – С. 3–10.
10. Найдек В. Л. Шаровидный графит в чугунах / В. Л. Найдек, И. Г. Неижко, В. П. Гаврилюк // Процессы литья. – 2012. – № 5. – С. 33–42.
11. Роговский А. Н. О современных теориях и гипотезах формирования шаровидного графита в литой структуре чугунов / А. Н. Роговский, А. А. Шипельников // Литейное производство. – 2014. – № 4. – С. 5–7.
12. Stefanescu D. M. Theory of solidification and graphite growth in ductile iron // Ductile iron handbook, American Foundrymen's Soc. Inc., 1992. – P. 1–19.

13. Skaland T. Nucleation Mechanisms in Ductile Iron // Processing of the AFS cast iron inoculation conference. 2005. Schaumburg, Illinois, September 20–30. – P. 13–30. (<http://www.elkemfoundry.com.cn/pdf/48f1b39297.pdf>).
14. Development of Theories on Graphite Formation in Ductile Cast Iron. By: Cees van de Velde Last revision : January 15, 2004 [Электронный ресурс] / A New Approach to the Solidification of Cast Iron. – режим доступа: www/URL: <http://www.ceesvandevelde.eu/partone.htm/> – 15.01.2004 г. – Загл. с экрана.
15. Закиричная М. М. Фуллеренная модель структуры железоуглеродистых сплавов / Закиричная М. М. – Препринт Уфа: Изд-во УГНТУ, 1996. – 35 с.
16. Karsay S. I. Ductile Iron Production Practice. Amer Foundry Society Inc, Des Plaines, Illinois, 1987.
17. Yamamoto S. et al. A Proposed Theory of Nodularization of Graphite in Cast Irons // Metal Science. – 1975. – Т. 9. – № 1. – P. 360–369.
18. Hanawa K. et al. Nodular Graphite Formation in P/M Products from Cast Iron Swarf Powder and Fe-Si-C Mixed Powders // Transactions of the Japan Institute of Metals. – 1980. – Т. 21. – № 12. – P. 765–772.
19. Hanawa K. Nodular Graphite Formation in Pore-containing White Cast Iron Sintered by means of Direct Electric Resistance Heating / Hanawa K., Hara Z., Akechi K. // Transactions of the Japan Institute of Metals. – 1981. – Т. 22. – № 7. – P. 449–458.
20. Yamamoto S. et al. Producing Spheroidal Graphite Cast Iron by Suspension of Gas Bubbles in Melts // Transactions of the American Foundrymen's Society. – 1975. – Т. 83.
21. Itofuji H. Proposal of site theory / Itofuji H. // Transactions of the American Foundrymen's Society. – 1996. – Т. 104. – P. 79–87.
22. Itofuji H. The influence of free magnesium on some properties in spheroidal graphite irons / Itofuji H. // International Journal of Cast Metals Research(UK). – 1999. – Т. 12. – № 3. – P. 179–187.
23. Kasperek J. Aspects de la germination du graphite dans des fontes synthétiques élaborées sous vide / Kasperek J., Tellier J. C., Ortiz M. // Fonderie, Fondateur d'Aujourd'hui. – 1991. – № 101. – P. 29–37.
24. Колотило Д. М. Еще одна версия генезиса формы графита в чугунах / Д. М. Колотило // Литейное производство. – 1998. – № 7. – С. 15–16.
25. Гиршович Н. Г. Кристаллизация и свойства чугуна в отливках / Н. Г. Гиршович. – М. : Машиностроение, 1966. – 563 с.
26. Чаус А. С. Особенности внутреннего строения шаровидного графита в высокопрочном чугунах / А. С. Чаус, Я. Сойка, Л. Чаплович // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2013. – № 4. – С. 9–13.
27. Соценко О. В. Распределение магния и церия в отливках из высокопрочного чугуна [Текст] : Материалы юбилейной междунар. науч.-практ. конф. «Литье 2014», 27-29 мая 2014 г. Запорожье / под общ. ред. д.т.н. О. И. Пономаренко. – Запорожье : ЗТПП, 2014. – С. 225–226.
28. Itofuji H. Magnesium Map of the Spheroidal-Graphite Structure in Ductile Cast Irons / Itofuji H. // Cast Metals(UK). – 1992. – Т. 5. – № 1. – P. 6–19.
29. Itofuji H. Detailed study of the site of Mg-halo as detected by CMA // International Journal of Cast Metals Research(UK). – 2001. – Т. 14. – № 1. – P. 15–23.
30. Castro M. et al. Characterization of graphite form in nodular graphite cast iron // International Journal of Cast Metals Research. – 2003. – Т. 16. – № 1. – P. 83–86.
31. Иванов В. Г. О механизме образования шаровидной формы графита / В. Г. Иванов, В. П. Пирожкова // Неметалеві вкраплення і газу у ливарних сплавах : збірник тез XIV Міжнар. науково-технічної конф., Запоріжжя, 6–9 жовтня 2015 р. / відп. ред. В. В. Луньов. – Запоріжжя : ЗНТУ, 2015. – С. 80–83.
32. Леви Л. И. Об образовании шаровидного графита в синтетических сплавах Fe-C-Si / Л. И. Леви, С. А. Гладышев // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1971. – № 5. – С. 155–157.

Поступила в редакцию 27.03.2016

Иванов В.Г. Распределение химических элементов в структуре высокопрочного чугуна для масляных заготовок поршневых колец

Исследовано распределение элементов химического состава высокопрочного чугуна, полученного модифицированием никель-магниевого легирующего сплава, между его структурными составляющими.

Микрорентгеноспектральным анализом подтверждено, что элементы, присутствующие в высокопрочных чугунах, неравномерно распределяются между металлической основой и графитной фазой. В графитовых включениях шаровидной формы наблюдается повышенная концентрация магния и кислорода. Наличие этих элементов способствует образованию графита шаровидной формы.

Ключевые слова: высокопрочный чугун, шаровидный графит, химический состав, магний, кислород.

Ivanov V. Element distribution in ductile cast iron used for billet piston rings

Element distribution between structural components in ductile cast iron produced by modified by nickel-cadmium master alloy was examined.

The non-uniform distribution of elements contained in ductile cast iron have occurs between metal base and graphite phase was confirmed by the results of electron microprobe analysis. Increased concentration of magnesium and oxygen was observed in graphite spherical inclusions. The presence of these elements contributes to the formation of spherical graphite.

Key words: ductile cast iron, spherical graphite, chemical composition, magnesium, oxygen.