

Л.Х. Іванова, д-р техн. наук, проф., проф. каф., e-mail: ivanovalitvo@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5997-610X>

Є.В. Колотило, канд. техн. наук, доц., e-mail: evgenlitvo@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6964-6801>

О.Ю. Хитько, канд. техн. наук, доц., доц. каф., e-mail: hitko@gmail.com

В.О. Терехін, зав. лаб., e-mail: terehin@gmail.com

Український державний університет науки і технологій (Дніпро, Україна)

Вплив комплексних модифікаторів на структуру чавунів з різним вмістом сірки

Наведено результати дослідження і уточнення технології застосування комплексних модифікаторів у вальцеливарному виробництві. Цим дослідженням передувало вивчення особливостей модифікуючого впливу окремих рідкісноземельних металів на параметри кристалізації і структуроутворення валкових чавунів при різних швидкостях охолодження, що мають місце у реальній валковій формі. Встановлено, що мінімальна необхідна кількість модифікатора, що дозволяла досягти максимального зниження температури початку евтектичної кристалізації, залежала від швидкості охолодження. Підвищення швидкості охолодження призводило до зміщення цієї кількості модифікатора у бік менших концентрацій.

Дослідження проводили у лабораторних умовах на чавунах з різним вмістом сірки (0,031 та 0,092 %). Після розплавлення і нагрівання чавуну в силітовій печі в розплав вводили розрахункову кількість комплексного модифікатора і феросиліцію. Піч вимикали і проводили охолодження зразка з піччю ($V_{\text{охол}} = 10^\circ\text{C/хв}$). Таким чином, хімічний склад чавуну до модифікування був постійним. Зі зменшенням величини присадки комплексного модифікатора кількість кремнію, що додавалася, зменшувалася, і тому разом з чавуном в кварцовий тигель завантажували розрахункову кількість феросиліцію з таким розрахунком, щоб кількість кремнію в чавуні була постійною. Після охолодження зразки розрізали і на половині радіуса досліджували структуру і форму графітних включень. Для модифікування застосовували два різних комплексних модифікатори на основі рідкісноземельних металів, які одержували алюмотермічним методом. Дослідили діапазон концентрацій модифікаторів 1,75–3,0 %мас. Результати проведених кількісного і металографічного аналізів показали, що комплексні модифікатори на основі рідкісноземельних металів можуть забезпечити одержання високоміцного чавуну з кулястим графітом при використанні для модифікування розплавів з підвищеним вмістом сірки. Встановлено інтервал залишкових вмістів (величин присадок), які забезпечували одержання чавуну з кулястою і компактною формами графітних включень. При модифікуванні валкового чавуну з підвищеним вмістом сірки комплексні модифікатори не забезпечували одержання чавуну з кулястою формою графітних включень. Для посилення сфероїдизувального впливу модифікатора до його складу необхідно додавати магній. Встановлено інтервали вмістів рідкісноземельних металів при модифікуванні комплексними модифікаторами, які забезпечували одержання високоміцного чавуну з кулястою формою графітних включень.

Ключові слова: валковий чавун, графіт, комплексний модифікатор, рідкісноземельний метал, структура, фактор форми.

Постановка і аналіз проблеми. Перспективним способом істотного поліпшення властивостей литих виробів є модифікування розплавів. Вибір модифікатора і методу модифікування залежить від поставленого завдання і умов виробництва. Стосовно умов вальцеливарного виробництва завдання ускладнюється тим, що необхідно отримувати робочий шар з білого або половинчастого чавуну, а осер-

дя – з сірого чавуну з кулястим або вермикулярним графітом [1–3]. При розробці оптимальних складів комплексних модифікаторів (КМ) необхідно враховувати особливості впливу елементів, що входять до їх складу, у тому числі рідкісноземельних металів (РЗМ) на процеси кристалізації і структуроутворення. Вирішення цих питань окрім теоретичного інтересу є важливим з практичної точки зору, оскільки приведе

до створення надійних модифікаторів і технології виробництва чавунних прокатних валків.

Питання про склад КМ нині залишається дискусійним.

Метою роботи було дослідження і уточнення технології застосування КМ у вальцеливарному виробництві.

Методика дослідження. Дослідження впливу комплексних модифікаторів на структуру чавунів проводили в лабораторних умовах на чавунах, виплавлених на постійній шихті в індукційній печі ЛПЗ-57.

Високий вміст сірки одержували шляхом присадки її в тигель печі разом з шихтою. Після розплавлення і доводки металу за хімічним складом і температурою чавун розливали у 17-ти міліметрові кварцові трубки. Одержані чавунні стрижні різали на зразки масою ~ 70 г, які потім переплавляли в силітовій печі. Після розплавлення і нагрівання чавуну в силітовій печі до 1450 °С метал витримували протягом 5 хв, потім вводили розрахункову кількість КМ і феросиліцію. Піч вимикали і проводили охолодження зразка з піччю ($V_{\text{охол}} = 10 \text{ }^\circ\text{C/хв}$). Таким чином, хімічний склад чавуну до модифікування був постійним. Зі зменшенням величини присадки КМ кількість кремнію, що додавалася, зменшувалася, і тому разом з чавуном в кварцову пробірку завантажували розрахункову кількість феросиліцію з таким розрахунком, щоб кількість кремнію в чавуні була постійною. Після охолодження зразки розрізали і на половині радіуса металографічним аналізом досліджували кількісний склад, структуру і форму графітних включень за шкалою [4].

Результати дослідження. Для дослідження був обраний чавун такого складу, %мас.: вуглець 3,23; кремній 2,0; марганець 0,54; фосфор 0,092; сірка 0,031 та 0,092.

Структура вихідного немодифікованого чавуну була перліто-графітною з невеликою кількістю фериту (табл. 1). Графітні включення мали пластинчасту форму.

Для модифікування застосовували комплексні модифікатори на основі рідкісноземельних металів, які одержували алюмотермічним методом. Хімічний склад модифікаторів наведено в табл. 2.

За результатами роботи [2] оптимальна присадка КМ була 1,5–2,0 % для чавуну з вмістом сірки 0,02–0,06 %. Тому дослідили діапазон концентрацій модифікатора 1,75–3,0 %, через те, що подальше збільшення присадки КМ економічно та технологічно недоцільне.

Узагальнені дані дослідження впливу КМ на структуру низькосірчистого чавуну з вмістом сірки 0,031 % наведено в табл. 3.

При модифікуванні низькосірчистого чавуну (див. табл. 3) КМ-1 в кількості 1,75 % (розрахунковий вміст $\Sigma\text{PЗМ}$ 0,296 %) структура чавуну залишалася перліто-графітною з графітними включеннями компактною та кулястою форми. Середній фактор форми графіту склав $\Phi = 0,75$. Подальше підвищення залишкових вмістів модифікаторів не призводило до значних змін форми графітних включень і структурних складників чавуну. За залишкового вмісту $\Sigma\text{PЗМ}$ понад 0,33 % в структурі чавуну виділявся структурно вільний цементит.

Модифікування чавуну присадками 1,75 та 2,0 % комплексного модифікатора КМ-2 (залишковий вміст $\Sigma\text{PЗМ}$ 0,185 та 0,225 % і сліди магнію) не дозволило одержати графітні включення кулястою форми. Графітні включення характеризувалися фактором форми $\Phi = 0,5$ та поряд з ними в структурі було до 20 % графітних включень вермикулярної форми. Структура чавуну була перліто-графітною з невеликою кількістю фериту.

Зі збільшенням залишкового вмісту $\Sigma\text{PЗМ}$ форма графітних включень поліпшувалася і характеризувалася балом $\Phi = 0,7$ за вмісту 0,241 % $\Sigma\text{PЗМ}$.

При модифікуванні 2,75 % КМ-2 (залишковий вміст $\Sigma\text{PЗМ}$ 0,25 %) було одержано високоміцний чавун з кулястою формою графітних включень. Графітні включення характеризувалися фактором форми $\Phi = 0,85$. Збільшення кількості модифікатора призводило до зменшення кількості графітного складника структури та виділення цементиту.

Узагальнені дані дослідження впливу КМ на структуру високосірчистого чавуну з вмістом сірки 0,092 % наведено в табл. 4.

Таблиця 1

Металографічний аналіз вихідного чавуну

Кількість структурних складників, %				Фактор форми графіту
перліт	ферит	графіт	цементит	
86,4	3,1	10,5	–	–

Таблиця 2

Хімічний склад модифікаторів

Тип модифікатора	Вміст хімічних елементів, %					
	РЗМ	в тому числі ітрій	алюміній	кремній	магній	залізо
КМ-1	30–35	–	до 1,0	50–55	–	решта
КМ-2	18–20	–	до 1,0	50–55	до 2,0	решта

Таблиця 3

Результати модифікування низькосірчистого чавуну ($S = 0,031 \%$)

Номер плавки	Модифікатор			Кількість структурних складників, %				Фактор форми графіту Φ
	тип	присадка, %	$\Sigma P3M$, %	перліт	ферит	графіт	цементит	
1	KM-1	1,75	0,296	86,1	4,2	9,7	–	0,75
2		2,0	0,316	89,6	1,3	0,1	–	0,78
3		2,5	0,335	87,0	–	8,5	4,5	0,71
4	KM-2	1,75	0,185	83,7	4,8	11,5	–	0,5
5		2,0	0,225	85,4	3,5	11,1	–	0,51
6		2,5	0,241	86,1	3,7	10,2	–	0,7
7		2,75	0,25	87,1	–	9,4	3,5	0,85

Таблиця 4

Результати модифікування високосірчистого чавуну ($S = 0,092 \%$)

Номер плавки	Модифікатор			Кількість структурних складників, %				Фактор форми графіту Φ
	тип	присадка, %	$\Sigma P3M$, %	перліт	ферит	графіт	цементит	
8	KM-1	1,75	0,211	86,4	3,1	10,5	–	0,63
9		2,0	0,258	88,1	2,0	2,4	0,5	0,7
10		2,5	0,291	87,3	–	2,0	3,7	0,7
11	KM-2	1,75	0,19	84,1	5,4	10,5	–	0,45
12		2,0	0,21	84,19	5,8	10,41	–	0,43
13		2,5	0,23	87,1	3,1	9,8	–	0,71
14		2,75	0,25	85,5	2,0	9,4	3,1	0,8
15		3,0	0,31	84,8	1,8	8,9	4,5	0,85

Модифікування високосірчистого чавуну комплексними модифікаторами на основі P3M дозволило одержати високоміцний чавун з кулястою та компактною формами графітних включень.

При модифікуванні 1,75 % KM-1 (залишковий вміст $\Sigma P3M$ 0,211 %) в чавуні були одержані графітні включення компактної і вермикулярної форми, середній фактор форми яких $\Phi = 0,63$. Збільшення залишкових вмістів P3M до 0,238–291 % при модифікуванні чавуну KM-1 призводило до поліпшення форми графітних включень, які кристалізувалися з фактором форми $\Phi = 0,7$.

Підвищення величини присадки більше за 2,0 % призводило до виділення в структурі вільного цементиту.

При модифікуванні високосірчистого чавуну комплексним модифікатором KM-2, до складу якого входив магній, одержано високоміцний чавун з кулястим графітом з фактором форми $\Phi = 0,85$. Однак, такий чавун був одержаний за дуже великої витрати модифікатора – 3,0 %, що у промислових умовах економічно і технологічно недоцільно, через те, що потребує виплавлення вихідного чавуну з дуже низьким

вмістом кремнію. За менших присадок модифікатора в чавуні виділялися графітні включення вермикулярної і компактної форми. Так, за присадок модифікатора 2,0–2,5 % (залишковий вміст $\Sigma P3M$ 0,21 і 0,23 %) одержали чавун з вермикулярним графітом, серед якого зустрічалися окремі включення компактного графіту. За збільшення присадки KM-2 до 2,75 % (залишковий вміст $\Sigma P3M$ 0,31 %) графіт кристалізувався компактним $\Phi = 0,8$.

Обговорення результатів. Результати проведеного металографічного аналізу показали, що комплексні модифікатори на основі P3M можуть забезпечити одержання високоміцного чавуну з кулястим графітом при використанні для модифікування розплавів з підвищеним до 0,04 % вмістом сірки.

Для досліджуваної швидкості охолодження встановлено інтервал залишкових вмістів (величин присадок) $\Sigma P3M$, які забезпечували одержання чавуну з кулястою і компактною формами графітних включень. При модифікуванні високосірчистого чавуну модифікатор типу KM1 не забезпечував одержання чавуну з повністю кулястою формою графітних включень. Для посилення сфероїдизувального впливу модифі-

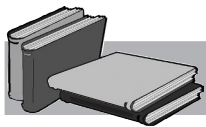
катора до його складу необхідно додати магній. Встановлено інтервали вмістів Σ РЗМ при модифікуванні КМ-2, які забезпечують одержання високоміцного чавуну з кулястою формою графітних включень.

Висновки

1. Дослідженнями впливу двох комплексних модифікаторів з різним вмістом рідкісноземельних металів на валкові чавуни з різним вмістом сірки встановлено інтервали залишкових вмістів РЗМ (величин присадок модифікаторів), які забезпечували одержання чавуну з кулястою і компактною формами графітних включень.

2. Результати проведених кількісного і металографічного аналізів показали, що комплексні модифікатори на основі рідкісноземельних металів можуть забезпечити одержання високоміцного чавуну з кулястим графітом при використанні для модифікування розплавів з підвищеним вмістом сірки.

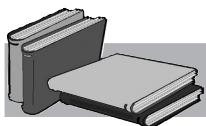
3. При модифікуванні високосірчистого чавуну комплексним модифікатором зі зниженим вмістом рідкісноземельних металів одержали високоміцний чавун з кулястим графітом з фактором форми $\Phi = 0,85$ за присадки 3,0 %мас.



ЛІТЕРАТУРА

1. Kolotilo E.V., Ivanova L.Kh. Vermicular graphite iron. A promising mill roll material. *Soviet castings technology*. 1989. № 6. P. 3–4.
2. Ivanova L.Kh., Kolotilo E.V., Maimur Y.S., Mukha D.V. Improving the service properties of cast iron rolls by modifying the melts with rare-earth metals. *Metallurgical and mining industry*. 2012. Vol. 1. № 1. P. 17–18.
3. Иванова Л.Х. Теоретические основы и практические методы получения литых прокатных валков из комплексно-модифицированных чугунов: дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.04; защищена 07.02.2008; утв. 02.07.2008. Днепропетровск, 2008. 608 с.
4. Бунина Ю.К., Пузырьков-Уваров О.В., Ермолин И.Г., Бородулина В.В. Оценка формы графита в массивных отливках из высокопрочного чугуна. *Литейное производство*. 1977. № 5. С. 25.

Надійшла 21.03.2022



REFERENCES

1. Kolotilo, E.V., Ivanova, L.Kh. (1989). Vermicular graphite iron. A promising mill roll material. *Soviet castings technology*, no. 6, pp. 3–4.
2. Ivanova, L.Kh., Kolotilo, E.V., Maimur, Y.S., Mukha, D.V. (2012). Improving the service properties of cast iron rolls by modifying the melts with rare-earth metals. *Metallurgical and mining industry*, vol. 1, no. 1, pp. 17–18.
3. Ivanova, L.Kh. (2008). Theoretical foundations and practical methods for producing cast rolling rolls from complex modified cast irons: doctoral thesis: 05.16.04; zashchishchena 07.02.2008; utv. 02.07.2008. Dnepropetrovsk, 608 p. [in Russian].
4. Bunina, Yu.K., Puzyr'kov-Uvarov, O.V., Yermolin, I.G., Borodulina, V.V. (1977). Evaluation of the shape of graphite in massive castings from ductile iron. *Liteynoe proizvodstvo*, no. 5, p. 25 [in Russian].

Received 21.03.2022

Summary

L.Kh. Ivanova, Dr. Sci. (Engin.), Prof., Professor at the Department,
e-mail: ivanovalitvo@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5997-610X>

Ye.V. Kolotilo, PhD (Engin.), Assistant Professor,
e-mail: evgenlitvo@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6964-6801>

O.Yu. Hitko, PhD (Engin.), Assistant Professor, Associate Professor at the
Department, e-mail: hitko@gmail.com

V.O. Terehin, Head of the Laboratory, e-mail: terehin@gmail.com

Ukrainian State University of Science and Technologies (Dnipro, Ukraine)

Effect of complex modifiers on the structure of cast iron with different sulfur content

The results of research and refinement of the technology of application of complex modifiers in rolling mill production are given. This study was preceded by a study of the features of the modifying effect of individual rare earth metals on the parameters of crystallization and structure formation of cast iron at different cooling rates that occur in the real roll form. It was found that the minimum required amount of modifier to achieve the maximum level of temperature reduction of the beginning of eutectic crystallization depended on the cooling rate. Increasing the cooling rate led to a shift of this amount of modifier towards lower concentrations.

The study was performed in the laboratory on cast iron with different sulfur content (0.031 and 0.092 %). After melting and heating cast iron in a silite furnace, the calculated amount of complex modifier and ferrosilicon was introduced into the melt. The oven was turned off and the sample was cooled with the oven ($V_{cool} = 10^\circ\text{C}/\text{min}$). Thus, the chemical composition of cast iron before modification was constant. As the value of the additive of the complex modifier decreased, the amount of silicon added decreased, and therefore together with cast iron the calculated amount of ferrosilicon was loaded in the quartz crucible, so that the amount of silicon in cast iron was constant. After cooling, the samples were cut and the structure and shape of graphite inclusions were examined at half radius. For modification, two different complex modifiers based on rare earth metals were used, which were obtained by the aluminothermic method. The range of concentrations of modifiers 1.75–3.0 wt% was investigated. The results of quantitative and metallographic analyzes showed that complex modifiers based on rare earth metals can provide high-strength cast iron with spherical graphite when used to modify melts with high sulfur content. The interval of residual contents (additive values) was established, which ensured the production of cast iron with spherical and compact forms of graphite inclusions. When modifying high-sulfur roll iron, complex modifiers did not provide spherical cast iron with graphite inclusions. To enhance the spheroidizing effect of the modifier, magnesium must be added to its composition. The intervals of contents of rare earth metals at modification by complex modifiers which provided reception of high-strength cast iron with spherical form of graphite inclusions are established.

Keywords

Cast iron, graphite, complex modifier, rare earth metal, structure, shape factor.