



УКРАЇНА

(19) UA (11) 6171 (13) C1

(51) C 21 C 1/00

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ГРАФІТИЗУЮЧОЇ ОБРОБКИ ЧАВУНУ

1

- (21) 93100979
(22) 23.03.93
(31) 5056971
(32) 28.07.92
(33) RU
(46) 29.12.94 Бюл. № 8-1
(56) 1 Авторское свидетельство СССР № 318627, С 21 С 1/10, 1971.
2. Леви Л.И. "Азот в чугунах для отливок", М., Машиностроение, 1964, с. 228.
3. Худокормов Д.Н. "Роль примесей в процессе графитизации чугунов", Минск, "Наука и техника", 1968, с. 152.
4. Гиршович Н.Г. "Кристаллизация и свойства чугуна в отливках", М.-Л., Машиностроение, 1966, с. 562.
5. Авторское свидетельство СССР № 1239153, С 21 С 5/52, 1986.
6. Авторское свидетельство СССР № 551371, С 21 С 1/00, 1977 (прототип).
(71) Донецкий научно-исследовательский институт черной металлургии, Керченский металлургический завод им. Войкова

2

- (72) Краузе Людмила Александрівна, Лісовий Віктор Васильович, Жигай Віктор Володимирович, Кінаш Олександр Олександрович, Михайленко Віктор Іванович, Федорко Олександр Олександрович, Тімченко Анатолій Федорович, Єгоров Валентин Олександрович, Городецький Віктор Спіридонович, Тоцький Микола Григорович, Махлін Володимир Яковлевич, Шищук Станіслав Юхимович
(73) Керченський металургійний завод ім. Войкова (UA)
(57) Спосіб графітизуючої обробки чугуна, включаючий ввід в жидкий расплав азота, о т л и ч а ю щ и й с я т е м , ч т о одновременно с азотом в расплав вводят алюминий на 0,2...0,3% больше стехиометрического соотношения, обеспечивающего получение нитрида алюминия, при этом продолжительность выдержки расплава после ввода реагентов составляет 5-15 мин.

Изобретение относится к литейному производству, а именно к модифицированию и легированию литейных сплавов, и может быть применено в машиностроении и металлургии при производстве чугуна.

Известен способ модифицирования и легирования чугуна азотом [1], позволяющий повысить его механические свойства. Однако параллельно с этим повышается склонность чугуна к отбелу, т.е. атомарный азот, растворенный в металле, препятствует графитизации и способствует образованию

цементита. В то же время известно, что ввод в расплав активного азота совместно с нитридообразующими элементами (например Al, Ti, B) вызывает обратный эффект [2, 3]. При этом в расплаве образуется тонкодисперсная "нитридная муть", которая в процессе кристаллизации представляет собой многочисленные центры графитизации. Такой чугун можно рассматривать как частный случай коллоидной микрогетерогенной системы, где дисперсная фаза вследствие малого размера частиц имеет очень большую поверхность. Увеличение числа центров гра-

(19) UA (11) 6171 (13) C1

фитизации с развитой поверхностью способствует увеличению степени графитизации, измельчению зерна, подавляет склонность к междендритной ориентации графита, уменьшает склонность к переохлаждению [4], что улучшает качество чугуна, особенно при отливке деталей, работающих в сложных условиях термоциклических нагрузок.

Известен способ модифицирующей обработки расплава азотом совместно с алюминием и титаном [5]. Однако в данном способе не учтено стехиометрическое соотношение для получения нитридов. В результате этого избыток активного азота связывается в карбонитриды или, растворяясь в матрице, препятствует графитизации.

Наиболее близким к предлагаемому по достигаемым результатам является способ модифицирования серого чугуна [6]. По известному способу графитизирующий эффект достигается одновременным вводом в расплав азота и бора в стехиометрическом соотношении, обеспечивающем образование нитрида бора. В данном случае совместный ввод элементов, по отдельности увеличивающих отбел, в стехиометрическом соотношении позволяет полностью связать их в прочные нитриды и получить графитизирующий эффект. Избыток того или иного элемента и нарушение стехиометрического соотношения, что в производственных условиях вполне возможно, влечет за собой уменьшение степени графитизации, т.к. при этом проявляется прямое действие избыточного бора или азота, заключающееся в повышении склонности чугуна к отбелу.

В основу изобретения поставлена задача усовершенствовать способ графитизирующей обработки чугуна за счет суммарного графитизирующего действия нитридов алюминия, образующихся при взаимодействии азота и алюминия в стехиометрическом соотношении, а также избыточного алюминия, что приведет к увеличению степени графитизации и уменьшению склонности чугуна к отбелу.

Согласно изобретению одновременно с азотом в расплав вводят алюминий на 0,2...0,3% больше стехиометрического соотношения, обеспечивающего получение нитрида алюминия, при этом продолжительность выдержки расплава после ввода реагентов составляет 5...15 мин.

В данном случае имеет место как-бы двойной графитизирующий эффект: образование "нитридной мути" и графитизирующее действие избыточного алюминия, поскольку любое замутнение расплава иными частицами стимулирует графитиза-

цию. Кроме того, важно присутствие в расплаве примесей, повышающих термодинамическую активность углерода и создающих условия для быстрого развития отдельных групп графитных комплексов. Алюминий и азот в стехиометрическом соотношении вступают во взаимодействие и образуют нитриды AlN . Избыток Al , превышающий на 0,2...0,3% то содержание, которое необходимо для образования AlN , растворяется в расплаве и повышает термодинамическую активность углерода. Это повышает стабильность процесса и графитизирующий эффект как-бы удваивается.

Таким образом, обработка чугуна по предлагаемому варианту позволяет максимально снизить склонность чугуна к отбелу, что важно при использовании в качестве сырья доменного передельного чугуна или при литье в кокиль тонкостенных деталей. Присутствие в расплаве нитридов алюминия способствует измельчению зерна и позволяет повысить плотность металла, что повышает как прочностные, так и литейные свойства чугуна. Кроме того, наличие нитридов алюминия тормозит рост зерен аустенита при нагревании, повышая тем самым жаростойкость, что важно при производстве отливок, работающих в условиях термоциклических нагрузок. Избыточный алюминий, кроме графитизирующего воздействия, раскисляет расплав, способствует образованию прочных сплошных окисных защитных плен на границе графит-металл, что повышает окалинотойкость и ростоустойчивость чугуна.

Вместе с тем, в процессе выдержки расплава после ввода реагентов нитриды AlN способны вырастать до больших размеров (~10 микрон). Тогда они чаще всего располагаются по границам зерен и не служат центрами кристаллизации. Этим объясняется ограничение продолжительности выдержки расплава после ввода реагентов. При определении пределов по содержанию азота и алюминия в чугуне учитывали стехиометрическое соотношение их, обеспечивающее получение нитрида алюминия, т.е. $Al/N \approx 2,0$. Избыточное содержание алюминия над соответствующим стехиометрическому колеблется в пределах 0,2...0,3%. При содержании меньше 0,2% практически весь Al избыток расходуется на раскисление и влияние его на термодинамическую активность углерода недостаточно. При содержании избыточного алюминия больше 0,3% не обнаруживается заметное увеличение графитизирующего эффекта, но проявляются недостатки, присущие алюминиевому чугуну — повышенное шлакообразование и

склонность к ликвации, ухудшение литейных свойств, образование газовой пористости, появление гнездообразного графита, увеличение размера зерна и степени его неоднородности, понижение механических свойств.

Верхний предел по времени выдержки расплава после ввода реагентов по предлагаемому способу объясняется способностью нитридов к росту, когда они не служат центрами графитизации. Опытами установлено, что при выдержке расплава после ввода реагентов более 15 минут графитизирующий эффект снижается. Кроме того, выдержка расплава более 15 минут способствует нежелательному снижению температуры металла. Нижний предел по времени выдержки ограничен 5 минутами, которые необходимы для образования нитридов во всем объеме металла. При выдержке расплава менее 5 минут графитизирующий эффект снижается. Кроме того, ограничение по нижнему пределу вызвано технологической необходимостью.

Оптимальный вариант предлагаемого способа следующий. Жидкий чугун обрабатывают смесью азотсодержащего вещества и алюминия до получения в нем остаточного содержания азота - 0,015% и алюминия 0,23...0,33%. Для этого чугун при температуре 1400°C выпускают из плавильного агрегата в разогретый разливочный ковш, на дно которого предварительно укладывают металлические пакеты с расчетным количеством порошка вторичного алюминиевого сплава и азотсодержащего вещества (например, карбамида). Обработанный таким образом чугун выдерживают в течение 5...15 минут и разливают в формы.

Пример. В индукционной печи получили чугун следующего состава, вес. %: С 3,8; Si 1,5; Mn 0,7; S 0,03; P 0,08 и разлили его на 7 порций. Каждую порцию чугуна обработали расчетным количеством смеси алюминия и карбамида и получили сплавы с одинаковым содержанием азота 0,015% и с

содержанием алюминия соответственно, вес. %: 0,02; 0,03; 0,15; 0,23; 0,28; 0,33; 0,37. Параллельно с этим заливали пробу в соответствии со способом-прототипом. Степень графитизирующего эффекта оценивали по склонности чугуна к отбелу (глубина отбела, мм); количеству свободного углерода $C_{граф}$; размеру графитовых включений, мкм. Для этого из чугуна с различным соотношением Al и N заливали клиновые кокильные пробы размером 100 x 50 x 20 мм, один из торцов которых охлаждался массивным стальным холодильником. Кроме того, на опытных пробах исследовали размер зерна и твердость. Результаты исследования представлены в табл. 1. Установили, что максимальный графитизирующий эффект получен в чугуне, содержащем 0,015% азота и 0,23...0,33% алюминия. Этот чугун характеризуется также самым однородным мелким зерном, однородной микроструктурой и наибольшей однородностью по показателям твердости.

Для исследования влияния времени выдержки расплава с содержанием азота 0,015% и алюминия 0,28% выдерживали в печи при температуре 1400°C до заливки в формы соответственно, мин: 2, 5, 10, 15, 18. Исследовали те же параметры, что и в предыдущем опыте (табл. 2). Установили, что при выдержке расплава менее 5 и более 15 минут графитизирующий эффект снижается, появляется отбел, укрупняется зерно, повышается неоднородность по показателям твердости.

Таким образом, предлагаемый способ графитизирующей обработки чугуна позволяет по сравнению с известными повысить графитизирующий эффект, заключающийся в увеличении на 15% количества свободного углерода, уменьшении на 60% отбела, укрупнении на 40% графитовых включений. Увеличивается степень однородности макро- и микроструктуры чугуна, измельчается зерно.

Характеристика чугуна опытных проб

| Содержание в чугуне Al, % | Соотношение Al и N | Содержа- ние C _{граф.} в чугуне, % | Глубина отбела, мм | Длина графитовых включений, мкм | | | | Размер зерна, мм | Твердость, HB | | | |
|---------------------------------|--|--|--------------------------|---|-----|-----|-----|------------------------|---|-----|-----|-----|
| | | | | среднее значе- ние из 100 за- меров | max | min | Δ | | среднее значе- ние из 6 заме- ров | max | min | Δ |
| 0,02 | Меньше стехиомет- рического (стех.) | 2,2 | 4,0 | 150 | 250 | 80 | 170 | 2,0...4,0 | 195 | 270 | 105 | 165 |
| 0,03 | (стех.) | 2,6 | 2,0 | 320 | 350 | 300 | 50 | 1,0 | 168 | 200 | 142 | 58 |
| 0,15 | (стех. + 0,12 Al) | 2,65 | 2,0 | 240 | 250 | 100 | 150 | 1,0 | 163 | 190 | 132 | 58 |
| 0,23 | (стех. + 0,20 Al) | 3,0 | 1,0 | 470 | 500 | 460 | 40 | 1,0 | 175 | 180 | 166 | 14 |
| 0,28 | (стех. + 0,25 Al) | 3,2 | Нет | 520 | 550 | 505 | 45 | 1,0 | 170 | 173 | 167 | 6 |
| 0,33 | (стех. + 0,30 Al) | 3,25 | Нет | 550 | 580 | 540 | 40 | 1,0 | 170 | 174 | 165 | 9 |
| 0,37 | (стех. + 0,34 Al) | 3,25 | Нет | 570 | 680 | 500 | 180 | 1,0...4,0 | 135 | 142 | 115 | 27 |
| B - 0,037% N - 0,035% | известный стех. | 2,5 | 2,5 | 280 | 310 | 235 | 75 | 1,5...2,0 | 155 | 190 | 135 | 55 |

* Содержание азота во всех пробах составляет 0,015%, прочих элементов, мас. %: углерод - 3,7; кремний - 1,5; сера - 0,03; фосфор - 0,08.

Таблица 2

Влияние времени выдержки расплава после модифицирования на графитизацию*

| Время выдержки, мин | Содержание $S_{\text{граф.}}$ в чугуна, % | Глубина отбела, мм | Длина графитовых включений, мкм | | | | Размер зерна, мм | Твердость, HB | | | |
|---------------------|---|--------------------|---------------------------------|-----|-----|----------|------------------|-------------------------------|-----|-----|----------|
| | | | средняя 100 замеров | max | min | Δ | | среднее значение из 6 замеров | max | min | Δ |
| 2 | 2,6 | 2,0 | 360 | 400 | 310 | 90 | 1,0...3,0 | 169 | 200 | 140 | 60 |
| 5 | 3,2 | нет | 525 | 550 | 510 | 40 | 1,0 | 170 | 176 | 166 | 10 |
| 10 | 3,2 | нет | 520 | 550 | 505 | 45 | 1,0 | 170 | 173 | 167 | 6 |
| 15 | 3,1 | 1,0 | 500 | 590 | 530 | 60 | 1,0 | 165 | 175 | 159 | 16 |
| 18 | 2,8 | 2,5 | 375 | 410 | 290 | 120 | 2,0...3,0 | 152 | 220 | 130 | 90 |

* Исследовали чугун, содержащий 0,015% азота, 0,28% алюминия (стех. + 0,25%)

| | | | | | |
|-----------|----------|--------|-------------|----------|-----------|
| Упорядник | А. Буток | Техред | М.Моргентал | Коректор | В. Петраш |
|-----------|----------|--------|-------------|----------|-----------|

| | | |
|--|-------|----------|
| Замовлення 624 | Тираж | Підписне |
| Державне патентне відомство України, 254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8 | | |

Виробничо-видавничий комбінат "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101